



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE AGUASCALIENTES**

***“Sorción multicomponente de metales pesados  
en agua empleando carbón de hueso”***

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTORA EN CIENCIAS BIOLÓGICAS**

PRESENTA

**M. en C. Didilia Ileana Mendoza Castillo**

TUTORES

**Dr. Juan Jáuregui Rincón**

**Dr. Adrián Bonilla Petriciolet**

ASESORA

**Dra. Iliana Ernestina Medina Ramírez**

**Aguascalientes, Ags., Junio del 2012**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE AGUASCALIENTES**

**CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS**

**DOCTORADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS**

***“Sorción multicomponente de metales pesados  
en agua empleando carbón de hueso”***

**PRESENTA**

**M. en C. Didilia Ileana Mendoza Castillo**

**TUTORES**

**Dr. Juan Jáuregui Rincón**

**Dr. Adrián Bonilla Petriciolet**

**ASESORA**

**Dra. Iliana Ernestina Medina Ramírez**

**SINODALES**

**Dr. Rigoberto Tovar Gómez**

**Dra. Elsa Marcela Ramírez López**

**Dra. Norma Angélica Chávez Vela**

**Aguascalientes, Ags., Junio del 2012**



M. en C. Martha Cristina González Díaz  
Decana del Centro de Ciencias Básicas  
PRESENTE

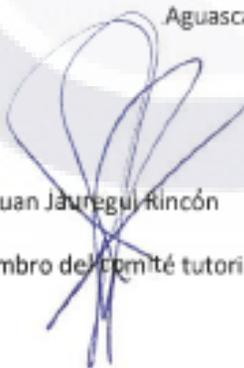
Estimada M. en C. Martha Cristina González Díaz

Por medio de la presente damos el visto bueno a la tesis de doctorado titulada *"Sorción multicomponente de metales pesados en agua empleando carbón de hueso"* de la M. en C. Didilia Ileana Mendoza Castillo, quien es alumna regular del programa de Doctorado en Ciencias Biológicas. Dicho trabajo ya fue revisado por cada uno de los miembros del comité tutorial y Didilia Ileana ya realizó los cambios sugeridos por lo que autorizamos su impresión y presentación del examen de grado.

Sin otro asunto que tratar, no nos resta más que enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

Aguascalientes, Ags. 13 de junio de 2012



Dr. Juan Jáuregui Rincón

Miembro del Comité tutorial



Dr. Adrian Bonilla Petriciolet

Miembro del comité tutorial



Dra. Iliana E. Medina Ramírez

Miembro del Comité tutorial



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE AGUASCALIENTES

Centro de Ciencias Básicas

M. en C. DIDILIA ILEANA MENDOZA CASTILLO  
ALUMNO (A) DEL DOCTORADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS  
PRESENTE.

Estimado (a) alumno (a) Mendoza:

Por medio de este conducto me permito comunicar a Usted que habiendo recibido los votos aprobatorios de los revisores de su trabajo de tesis y/o caso práctico titulado: **"SORCIÓN MULTICOMPONENTE DE METALES PESADOS EN AGUA EMPLEANDO CARBÓN DE HUESO"**, hago de su conocimiento que puede imprimir dicho documento y continuar con los trámites para la presentación de su examen de grado.

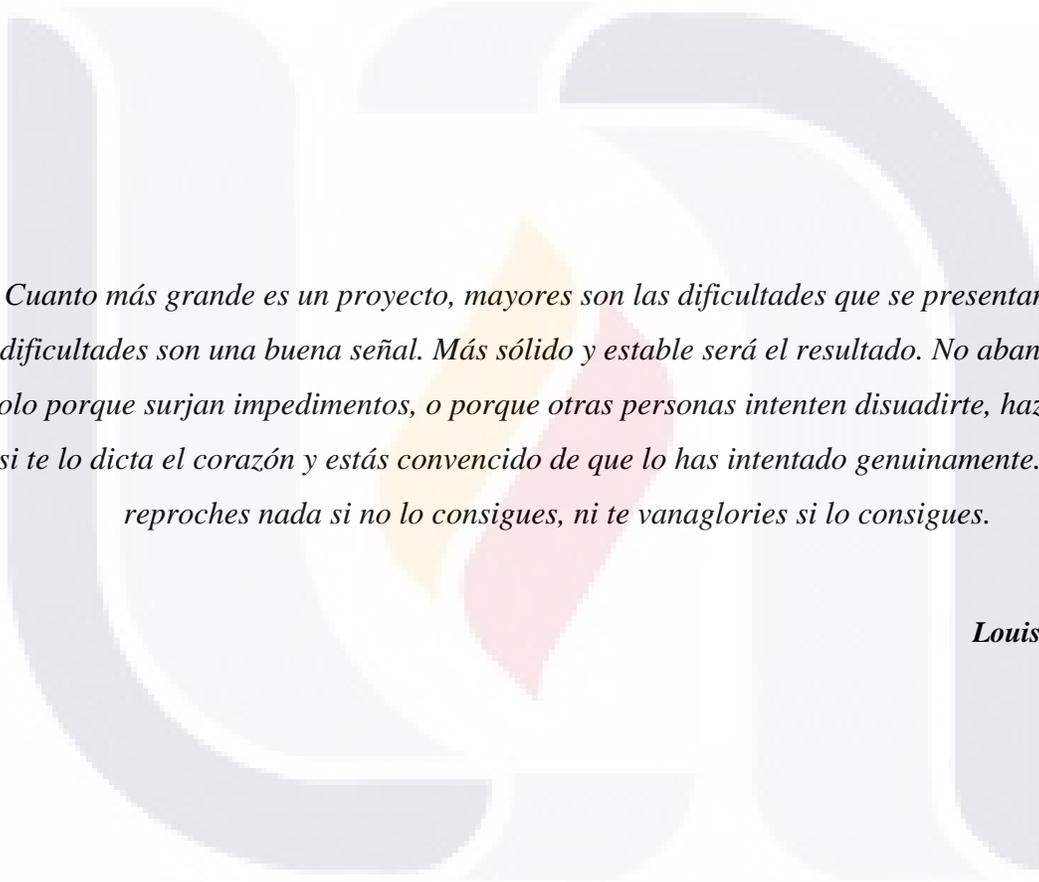
Sin otro particular me permito saludarle muy afectuosamente.

ATENTAMENTE  
Aguascalientes, Ags., 13 de junio de 2012  
"SE LUMEN PROFERRE"  
LA DECANA

M. en C. MARTHA CRISTINA GONZÁLEZ DÍAZ



c.c.p.- Archivo  
MCGD,mjda



*Cuanto más grande es un proyecto, mayores son las dificultades que se presentan. Las dificultades son una buena señal. Más sólido y estable será el resultado. No abandones solo porque surjan impedimentos, o porque otras personas intenten disuadirte, hazlo solo si te lo dicta el corazón y estás convencido de que lo has intentado genuinamente. No te reproches nada si no lo consigues, ni te vanaglories si lo consigues.*

***Louise L. Hay***

## *Resumen*

En el presente trabajo se estudió la aplicación del carbón de hueso (CH) en la remoción mono y multicomponente de metales pesados en solución acuosa. En primera instancia, se analizó la importancia que desempeña la fracción inorgánica del material en la remoción de iones de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa. Para tal propósito, se realizaron estudios cinéticos y de equilibrio en condiciones por lotes empleando CH y carbón de hueso tratado con  $\text{HNO}_3$  (CH-A). Los resultados de estos experimentos muestran que la capacidad de sorción del CH es significativamente mayor que la obtenida empleando CH-A debido a que el esqueleto inorgánico del CH tiene una contribución relevante en la remoción de los cationes a través de un proceso de intercambio iónico. Adicionalmente, el sorbente fue caracterizado antes y después del tratamiento ácido empleando diversas técnicas analíticas para identificar cambios estructurales provocados por la extracción y eliminación de la fracción inorgánica. Se cuantificó el contenido de calcio en las soluciones antes y después del proceso de remoción para todas las especies metálicas estudiadas con la finalidad de identificar la contribución del proceso de intercambio iónico en la remoción de estos cationes. Por otra parte, se evaluó la remoción de dichos elementos en mezclas binarias y ternarias empleando diseños experimentales para identificar la presencia de procesos de sorción competitivos (antagónicos) en la eliminación simultánea de estos metales contaminantes. En todos los sistemas considerados, los resultados obtenidos indican que la capacidad de sorción es inferior a la obtenida en los sistemas monometálicos y, por tanto, se puede concluir que existe un efecto antagónico en el proceso de sorción entre los metales evaluados. Los datos experimentales de los diversos estudios fueron correlacionados con diferentes modelos de isotermas de sorción tanto para sistemas simples como multicomponentes. En síntesis, el modelo de Sips es el más adecuado para la correlación de los sistemas monocomponentes, mientras que modelos basados en la metodología de superficie de respuesta pueden emplearse para ajustar satisfactoriamente los sistemas que involucran la remoción multicomponente de metales pesados. Finalmente, las capacidades de sorción obtenidas en el presente trabajo indican que el carbón de hueso puede ser una alternativa tecnológicamente adecuada para tratar efluentes acuosos contaminados con iones de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

## Índice general

	<b>Pág.</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivos	5
1.3 Justificación	6
1.4 Hipótesis	6
<b>Capítulo 2. Marco Teórico</b>	7
2.1 Metales pesados y su toxicología e importancia en el contexto de la contaminación ambiental	7
2.2 Importancia del proceso de sorción en el tratamiento de efluentes contaminados y el carbón de hueso como sorbente para la remoción de contaminantes en solución acuosa	9
2.3 Síntesis del carbón de hueso y su aplicación en la remoción de especies metálicas del agua	13
<b>Capítulo 3. Metodología</b>	19
3.1. Descripción y tratamiento del sorbente	19
3.2. Determinación de la composición elemental, caracterización fisicoquímica y morfología del sorbente	20
3.3. Estudios cinéticos y de equilibrio de sorción de metales pesados en sistemas simples empleando carbón de hueso	22
3.3.1 Estudio para determinar la importancia de la fracción inorgánica del carbón de hueso en la remoción de cationes metálicos	22
3.4. Experimentos de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ en mezclas multicomponentes empleando carbón de hueso	25
3.4.1 Experimentos de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ en sistemas binarios empleando carbón de hueso	26
3.4.2 Experimentos de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ en sistemas ternarios empleando carbón de hueso	27
3.5 Análisis de datos de la sorción multicomponente de metales pesados empleando carbón de hueso	28
3.6. Modelación de los datos de sorción mono y multicomponente de metales	31

pesados empleando carbón de hueso	
3.6.1 Modelación de cinéticas e isotermas de sorción de los sistemas monometálicos	31
3.6.2 Modelación de las isotermas de sorción de los sistemas multimetálicos empleando carbón de hueso	35
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión</b>	39
4.1. Caracterización de propiedades fisicoquímicas del carbón de hueso con y sin tratamiento con ácido nítrico	39
4.2. Estudios cinéticos y de equilibrio de sorción de metales pesados en sistemas simples empleando carbón de hueso con y sin tratamiento ácido	47
4.3. Sorción de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ en mezclas multicomponentes empleando carbón de hueso	64
4.3.1 Sistemas binarios	64
4.3.2 Sistemas ternarios	73
<b>Capítulo 5. Conclusiones</b>	87
<b>Capítulo 6. Recomendaciones y sugerencias</b>	90
<b>Capítulo 7. Glosario</b>	91
<b>Capítulo 8. Bibliografía</b>	92
<b>Anexos</b>	106
Anexo A. Descripción del método estocástico de optimización global: Simulated Annealing	106
Anexo B. Funciones de Padé para la modelación de datos de adsorción	108

## Índice de Figuras

	<b>Pag.</b>
<b>Figura 2.1.</b> Porcentajes de hueso de res generados anualmente por las empacadoras de carne ubicadas en los diversos estados de la República Mexicana.	12
<b>Figura 3.1.</b> Diagramas de distribución de especies del $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en solución acuosa como función del pH para una concentración inicial del metal de 100 mg/L.	24
<b>Figura 4.1.</b> Cinética de pérdida de peso del carbón de hueso tratado con $HNO_3$ .	39
<b>Figura 4.2.</b> Micrografías de barrido electrónico y composición elemental del CH y CH-A.	42
<b>Figura 4.3.</b> Difractogramas de rayos X de carbón de hueso y carbón de hueso tratado con $HNO_3$ con concentración 1 N.	44
<b>Figura 4.4.</b> Espectros de infrarrojo del carbón de hueso y carbón tratado con $HNO_3$ .	45
<b>Figura 4.5.</b> Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (a 77.35 K) y distribución de tamaño de poro de CH y CH-A.	46
<b>Figura 4.6.</b> Cinéticas de sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en sistemas monometálicos empleando CH y CH-A.	48
<b>Figura 4.7.</b> Ajuste de modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para la sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en sistemas monometálicos empleando CH y CH-A.	51
<b>Figura 4.8.</b> Análisis de errores relativos de los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para la sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en sistemas monometálicos empleando CH y CH-A.	52
<b>Figura 4.9.</b> Análisis de la difusión intrapartícula para la remoción $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ empleando CH y CH-A.	54
<b>Figura 4.10.</b> Isotermas de sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en sistemas monometálicos empleando CH y CH-A.	55
<b>Figura 4.11.</b> Capacidad de sorción experimental vs. calculada de los modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir y Sips para la sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ empleando CH y CH-A.	57
<b>Figura 4.12.</b> Análisis de errores relativos de los modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir y Sips para la sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en sistemas monometálicos	59

empleando CH y CH-A.

**Figura 4.13.** Contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  en las soluciones de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  antes y después del proceso de remoción de metales pesados empleando CH y CH-A. 60

**Figura 4.14.** Isotermas de sorción para el sistema binario  $\text{Cd}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$  empleando CH. 65

**Figura 4.15.** Relación de capacidades de sorción multicomponente vs. concentración inicial para la remoción simultánea de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en los sistemas binarios  $\text{Cd}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$  empleando carbón de hueso. 66

**Figura 4.16.** Capacidades máximas de sorción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas simples y binarios empleando carbón de hueso. 67

**Figura 4.17.** Selectividad del carbón de hueso en la remoción de metales pesados empleando mezclas binarias de  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}$ - $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Cd}^{2+}$ . 70

**Figura 4.18.** Capacidad de sorción experimental vs. calculada de los modelos: Langmuir extendido, Langmuir no modificado, Sips no modificado y Modelo de superficie de respuesta para la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas binarios empleando carbón de hueso. 72

**Figura 4.19.** Análisis de errores relativos de los modelos de isotermas de Langmuir extendido, Langmuir no modificado, Sips no modificado y Modelo de superficie de respuesta para la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas binarios empleando carbón de hueso. 73

**Figura 4.20.** Relación de capacidades de sorción  $R_{q,i}$  obtenidas en la remoción multicomponente de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas acuosos ternarios empleando carbón de hueso. 75

**Figura 4.21.** Efecto de la concentración inicial de cadmio, níquel y zinc sobre la relación S/N obtenida en la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  empleando carbón de hueso en sistemas ternarios. 77

**Figura 4.22.** Efecto de la concentración inicial de cadmio, níquel y zinc sobre la relación S/N obtenida en la remoción de  $\text{Ni}^{2+}$  empleando carbón de hueso en sistemas ternarios. 78

**Figura 4.23.** Efecto de la concentración inicial de cadmio, níquel y zinc sobre la relación S/N obtenida en la remoción de  $\text{Zn}^{2+}$  empleando carbón de hueso en sistemas ternarios. 79

**Figura 4.24.** Selectividad del carbón de hueso para la remoción simultánea de  $\text{Cd}^{2+}$ , 81

$\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en mezclas ternarias.

**Figura 4.25.** Capacidad de sorción experimental vs. calculada de los modelos: Langmuir extendido, Langmuir no modificado, Sips no modificado y Modelo de superficie de respuesta para la sorción simultánea de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  empleando carbón de hueso en mezclas ternarias. 84

**Figura 4.26.** Análisis de errores relativos de los modelos de isothermas de Langmuir extendido, Langmuir no modificado Sips no modificado y Modelo de superficie de respuesta para la sorción simultánea de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  empleando carbón de hueso en sistemas ternarios. 85

**Figura A.1.** Diagrama de flujo del algoritmo Simulated Annealing. 107

## Índice de Tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.1.</b> Resumen bibliográfico de los estudios realizados para la remoción de contaminantes en solución acuosa empleando carbón de hueso.	3
<b>Tabla 2.1.</b> Características de los métodos disponibles para la remoción de metales pesados en agua.	11
<b>Tabla 2.2.</b> Resumen de los estudios de sorción en sistemas binarios para la remoción de metales pesados en solución acuosa empleando sorbentes de bajo costo.	17
<b>Tabla 2.3.</b> Resumen de los estudios de sorción en sistemas ternarios, cuaternarios y quinarios para la remoción de metales pesados en solución acuosa empleando sorbentes de bajo costo.	18
<b>Tabla 3.1.</b> Concentraciones iniciales empleadas para la obtención de isothermas de sorción en la remoción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en sistema binarios empleando carbón de hueso.	26
<b>Tabla 3.2.</b> Diseño de experimentos usado en la remoción simultánea de $Cd^{2+}$ y $Ni^{2+}$ empleando carbón de hueso.	27
<b>Tabla 3.3.</b> Concentraciones iniciales empleadas para la obtención de la isothermas de sorción en la remoción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en un sistema ternario empleando carbón de hueso.	28
<b>Tabla 3.4.</b> Modelos cinéticos empleados en la correlación de las cinéticas de sorción en sistemas mono-metálicos empleando carbón de hueso.	32
<b>Tabla 3.5.</b> Modelos de isothermas empleados en la correlación de datos de equilibrio de sorción en sistemas mono-metálicos empleando carbón de hueso.	33
<b>Tabla 3.6.</b> Modelos de isothermas multicomponentes empleados en la correlación de datos de equilibrio de sorción en sistemas multimetálicos empleando carbón de hueso.	36
<b>Tabla 4.1.</b> Propiedades fisicoquímicas del carbón de hueso antes y después del tratamiento con una solución ácida.	41
<b>Tabla 4.2.</b> Resultados del ajuste de las expresiones cinéticas empleadas en la modelación de la sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en sistemas monometálicos empleando CH y CH-A.	49

<b>Tabla 4.3.</b> Resultados del ajuste de modelos de isotermas empleadas en la correlación de la sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en sistemas monometálicos usando CH y CH-A.	56
<b>Tabla 4.4.</b> Parámetros de ajuste del modelo de Sips utilizado para la correlación de isotermas de sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en sistemas monometálicos empleando CH y CH-A.	56
<b>Tabla 4.5.</b> Capacidad de sorción de diferentes sorbentes empleados en la remoción monocomponente de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en solución acuosa.	63
<b>Tabla 4.6.</b> Propiedades físico-químicas del $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ .	68
<b>Tabla 4.7.</b> Resultados del ajuste de los modelos de isoterma multicomponente empleadas para correlacionar la sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en mezclas binarias empleando CH	69
<b>Tabla 4.8.</b> Modelos de superficie de respuesta usados para correlacionar la sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en mezclas binarias empleando CH.	71
<b>Tabla 4.9.</b> Datos de equilibrio y $R_q$ obtenidos en la remoción multicomponente de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en sistemas ternarios empleando carbón de hueso.	76
<b>Tabla 4.10.</b> Análisis de varianza del arreglo ortogonal de Taguchi utilizado en la remoción simultánea de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en soluciones ternarias empleando carbón de hueso.	80
<b>Tabla 4.11.</b> Resultados del ajuste de las expresiones de equilibrio empleadas para modelar la sorción simultánea de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en solución acuosas ternarias empleando CH.	82
<b>Tabla 4.12.</b> Modelos de superficie de respuesta usados para correlacionar la sorción simultánea de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en mezclas ternarias empleando CH.	83
<b>Tabla 4.13.</b> Capacidades de sorción y efectos competitivos reportados para diferentes materiales empleados en la remoción multicomponente de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en solución acuosa.	94

# ***1. Introducción***

## ***1.1. Antecedentes***

En los últimos años se han intensificado las actividades industriales en diversas ramas económicas y, por consecuencia, la emisión de contaminantes al ambiente ha incrementado sustancialmente. En particular, los ecosistemas acuáticos son objeto de una severa y continua contaminación asociada principalmente a la descarga de diversas sustancias, entre ellas, los metales pesados (Hernández-Montoya y col., 2011). La descarga inadecuada de dichos contaminantes en los cursos de agua se ha convertido en un problema ambiental relevante debido a sus características acumulativas, tóxicas y de persistencia (Volesky, 2001; Mouni y col., 2009). Específicamente, metales como cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) y zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) pueden ocasionar efectos nocivos en los procesos biológicos de los seres vivos derivados de su acción sobre grupos funcionales vitales, el desplazamiento de elementos esenciales o la modificación de estructuras proteicas (Vullo, 2003; Ibrahim y col., 2006). Como resultado, se pueden desarrollar diversas disfunciones en el organismo humano que comúnmente pueden alterar al sistema nervioso central, gastrointestinal, cardiovascular, renal y periférico central (Ibrahim y col., 2006). Diversos organismos gubernamentales han establecido límites máximos permisibles de dichos contaminantes en aguas potables y residuales para evitar daños al ambiente y riesgos de salud pública.

A la fecha, existen varias alternativas tecnológicas para remover metales pesados del agua. La precipitación química, intercambio iónico, métodos electroquímicos, evaporación, osmosis inversa y procesos basados en el fenómeno de la sorción se encuentran entre las estrategias de tratamiento disponibles (Wang y Cheng, 2009). Desafortunadamente, algunos de estos procesos pueden ser costosos e inefectivos cuando la concentración de los metales en solución se encuentra entre 1 y 100 mg/L. Además, algunas tecnologías son altamente sensibles a las condiciones de operación y producen una gran cantidad de lodos residuales, entre otras desventajas (Reynel-Ávila y col., 2010). Bajo este contexto, los procesos basados en el fenómeno de la sorción ofrecen ventajas significativas sobre los métodos tradicionales de remoción tales como una viabilidad económica, alta eficacia de remoción, simplicidad de diseño y facilidad de operación (Doyurum y Celik, 2006; Dermibas, 2008).

Desde que dicha tecnología de tratamiento fue propuesta para la remoción de metales pesados, una investigación continua ha existido para generar e identificar sorbentes alternativos y económicamente rentables que puedan ser empleados para este fin. Generalmente, estos materiales son obtenidos a partir de materias primas de bajo costo de origen biológico, agrícola, residuos

industriales y urbanos y, como consecuencia, se pueden reducir significativamente los costos de operación del proceso de tratamiento. Bajo este contexto, diversos materiales abundantes en la naturaleza han sido empleados en la síntesis, ó aplicados en su estado natural, como nuevos sorbentes para la remoción de metales pesados. Uno de estos sorbentes es el carbón de hueso, el cual ha tomado mayor relevancia en el área de tratamiento de efluentes contaminados por sustancias orgánicas e inorgánicas (Wilson y col., 2003; Hassan y col., 2007; Sud y col., 2008).

Dicho sorbente es relativamente barato puesto que se obtiene de residuos de la industria alimenticia, la cual genera un desperdicio total de huesos que asciende a unas 500,000 toneladas anualmente, de las cuales solo se aprovecha e industrializa el 20% (Rosas-Escobar, 2005). Actualmente, dicho residuo se usa principalmente para fabricar gelatina, pegamento, harina y algunas artesanías (Hernández y col., 1999; Mottershead, 2011). Este residuo puede calcinarse para obtener carbón de hueso (CH), el cual es un sorbente derivado del tratamiento térmico controlado de este tipo de residuos a temperaturas entre 400 y 800 °C. Durante este proceso, las moléculas de colágeno contenidas estructuralmente en el hueso experimentan una pirolisis y gradualmente el material carbonoso se acumula sobre una superficie de cristales de hidroxiapatita (Chou y Hanson, 1971). A la fecha, dicho material ha sido utilizado en la remoción de colorantes, materia orgánica de efluentes textiles, fluoruros, radioisótopos y algunos iones metálicos presentes en soluciones acuosas. La Tabla 1.1 sintetiza algunas de las aplicaciones de este sorbente en el tratamiento de efluentes contaminados.

Un análisis global de los diferentes trabajos de remoción empleando CH revela que los estudios de sorción frecuentemente se enfocan en sistemas monometálicos. Asimismo, estos estudios muestran que los datos cinéticos obtenidos experimentalmente a menudo son correlacionados empleando modelos de transporte de masa o con modelos clásicos de cinéticas; mientras que los datos de equilibrio son ajustados a diferentes modelos de isothermas entre las que destacan las ecuaciones de Langmuir y Sips. Por otra parte, también se han realizado una cantidad limitada de estudios para la remoción de mezclas multicomponentes de metales pesados. En estos casos, se ha utilizado modelos de difusión para predecir la concentración de equilibrio en sistemas multicomponentes partiendo de los resultados experimentales obtenidos en experimentos de remoción con sistemas monometálicos. Sin embargo, la remoción simultánea de metales pesados a partir de soluciones que contengan dos o más especies iónicas desempeña un papel importante en el diseño y operación de procesos de tratamiento, ya que la presencia de varios iones en un medio pueden generar efectos de competencia, inhibición o interacción entre los contaminantes, los cuales afectan el comportamiento del sorbente positiva o negativamente (Srivastava y col., 2009b). Por

tanto, es necesario evaluar el efecto de la concentración de un metal sobre la sorción de otros cationes para identificar la presencia de tales procesos y establecer la viabilidad de aplicar un sorbente en procesos de sorción multicomponente (Pérez-Marín y col., 2008). Es conveniente indicar que una de las mayores limitantes para realizar este tipo de estudios radica, en primera instancia, en la mayor complejidad experimental de los estudios y, en segundo término, en la carencia de herramientas para el análisis e interpretación adecuada de los datos de sorción en este tipo de sistemas.

**Tabla 1.1.** Resumen bibliográfico de los estudios realizados para la remoción de contaminantes en solución acuosa empleando carbón de hueso.

<b>Contaminante</b>	<b>Experimentos</b>	<b>Sistema</b>	<b>Referencia</b>
Cr <sup>+6</sup>	Por lotes	M-C	Dahbi y col. (1999)
Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	Continuo	M-C	Ko y col. (1999), Ko y col. (2003)
Cu <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup>	Por lotes, Continuo	M-C	Cheung y col. (2000), Wilson y Pulford (2003)
Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	Continuo	M-C	Ko y col. (2000)
Cd <sup>2+</sup>	Por lotes	M-C	Cheung y col. (2001a), Cheung y col. (2001b)
Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>+2</sup>	Continuo	M-C	Ko y col. (2001)
Cu <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup>	Por lotes	M-C	Cheung y col. (2002)
Cr <sup>+3</sup>	Por lotes	M-C	Dahbi y col. (2002), Chojnacka (2005)
Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Por lotes	M-C, Bin	Cheung y col. (2003)
Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Por lotes	M-C	Choy y col. (2004), Choy y McKay (2005)
Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	Continuo	M-C, Bin	Ko y col. (2004)
Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	Por lotes	M-C, Bin, Ter	Cheung y col. (2005)
Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Continuo	Bin	Ko y col. (2005)
Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	Por lotes, Continuo	M-C	Guedes y col. (2007)
Hg <sup>2+</sup>	Por lotes	M-C	Hassan y col. (2007)
F <sup>-</sup>	Por lotes	M-C	Medellin-Castillo y col. (2007), Kawasaki y col. (2009)
As <sup>+5</sup>	Por lotes	M-C	Chen y col. (2008)
Co <sup>2+</sup>	Por lotes	M-C, Bin	Pan y col. (2009)
Endotoxinas	Por lotes	M-C	Rezaee y col. (2009)
Mn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Por lotes	M-C	Ferreira y col. (2010)
Azul de metileno	Por lotes	M-C	Ghanizadeh y Asgari (2010)
Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Por lotes	M-C	Moreno y col. (2010)

Nomenclatura: M-C = Monocomponente, Bin = Binario, Ter = Ternario

Es conveniente mencionar que el estudio, análisis e interpretación de datos de sorción obtenidos en sistemas multicomponentes suele ser complejo debido a que los procesos de sorción se ven afectados por diversos factores tales como las propiedades del sorbato, características del sorbente y química de la solución así como mecanismos de remoción que se encuentran involucrados en la eliminación de los iones metálicos (por ejemplo: intercambio iónico, fuerzas electrostáticas, fuerzas de Van der Waals) y que, usualmente, pueden presentarse de forma simultánea (Sheng y col., 2007; Nurchi y col., 2010; Reynel-Ávila y col., 2010). A la fecha, una cantidad limitada de autores ha estudiado los posibles mecanismos que se encuentran involucrados en la remoción de especies metálicas. En forma particular, estudios reportados en la literatura han especulado que los procesos de sorción empleando carbón de hueso pueden atribuirse a la presencia de tres mecanismos de remoción: intercambio iónico, reacciones de disolución-precipitación y complejación (Choy y McKay, 2005; Stötzel y col., 2009; Roskopfová y col., 2011). Estos procesos están asociados con la presencia de hidroxiapatita en el sorbente, la cual es una fuente de sorción para los cationes y permite el intercambio iónico entre el calcio y los metales (Pan y col., 2009; Brum y col., 2010). Sin embargo, para el caso de la remoción de metales no existen estudios que cuantifiquen y establezcan la importancia relativa de la composición del CH en su desempeño como sorbente de estos contaminantes. Adicionalmente, se desconocen varios aspectos del proceso y mecanismo de remoción de estos contaminantes empleando dicho sorbente. Esta información de ciencia básica es fundamental para mejorar las condiciones de síntesis de este sorbente y maximizar su desempeño y eficacia en el tratamiento de efluentes contaminados.

Considerando lo anterior, el presente trabajo se enfoca a estudiar la importancia que desempeña la fracción inorgánica del CH sobre la remoción de especies metálicas en solución acuosa. En forma particular, se analiza la aplicación de este sorbente en la remoción mono y multicomponente de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa. Dichos metales fueron seleccionados para realizar los estudios de sorción debido a que se encuentran entre los elementos más tóxicos para el organismo humano y el ambiente (Volesky, 2001; Doyurum y Celik, 2006). Adicionalmente, se ha estudiado la remoción multicomponente de estos metales en soluciones binarias y ternarias empleando CH con la finalidad de identificar y cuantificar los procesos de sorción antagónicos causados por la presencia de co-iones en la misma solución. En esta etapa se han utilizado herramientas estadísticas para facilitar el proceso de análisis e interpretación de los datos experimentales. Los datos de sorción obtenidos en las diferentes etapas del proyecto han sido modelados con diferentes isotermas de sorción tanto para sistemas simples como multicomponentes. Finalmente, se emplearon diversas técnicas analíticas para identificar el posible

mecanismo de remoción de los metales evaluados y establecer los cambios estructurales provocados por la extracción y eliminación de la fracción inorgánica del sorbente.

### **1.2. Objetivos**

Este trabajo tiene como objetivo general estudiar la sorción multicomponente de iones de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa empleando carbón de hueso a diferentes condiciones de operación estableciendo la importancia relativa de la composición de este sorbente en la eficacia del proceso de remoción de estos contaminantes. Específicamente, los objetivos particulares de este estudio son los siguientes:

1. Caracterizar fisicoquímicamente al carbón de hueso (CH) antes de su aplicación en el proceso de remoción empleando diversas técnicas analíticas como espectroscopia infrarroja, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y cromatografía inversa de gases con el objetivo de identificar su morfología, determinar grupos funcionales, estructura química y área superficial, entre otros parámetros relevantes para la remoción de metales pesados del agua.
2. Realizar estudios cinéticos y de equilibrio de sorción en sistemas monometálicos para evaluar la importancia que desempeña la fracción inorgánica del CH sobre la remoción de iones de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa.
3. Estudiar la remoción multicomponente de iones de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa empleando CH en mezclas binarias y ternarias conformadas por dichos metales empleando diseños experimentales tradicionales y del tipo Taguchi con la finalidad de identificar los posibles efectos de competencia, inhibición o interacción entre los metales evaluados cuando están presentes en la misma solución.
4. Realizar un análisis fisicoquímico, cualitativo y cuantitativo del sorbente después del proceso de remoción empleando diversas técnicas analíticas de caracterización para elucidar el posible mecanismo de remoción de metales pesados empleando carbón de hueso.
5. Modelar la información experimental obtenida de los diferentes estudios de equilibrio de sorción mediante isotermas de sorción empleando modelos teóricos, semi-teóricos y empíricos para la remoción mono y multicomponente de metales pesados para determinar parámetros útiles para el diseño y escalamiento del proceso de tratamiento.

### ***1.3. Justificación***

El proceso de sorción empleando CH es una alternativa efectiva y económica para el tratamiento de aguas residuales. A la fecha, dicho material ha sido empleado en la remoción de algunos metales pesados y los resultados obtenidos indican que este sorbente tiene un amplio potencial para la remoción de estas especies contaminantes. No obstante, la mayoría de los trabajos reportados se limitan a la remoción de metales pesados en sistemas monocomponentes aún cuando en la práctica las aguas residuales industriales contienen más de un metal además de que se todavía se carece de suficiente evidencia científica para identificar los posibles mecanismos de remoción que se encuentran involucrados en el proceso de sorción de metales pesados. Debido a lo anterior, en este trabajo se estudia el comportamiento de dicho material en la remoción multicomponente de metales pesados en agua a distintas condiciones de operación. En forma particular, este estudio establece la importancia de la composición del CH y su rol dentro del proceso de remoción de especies metálicas en solución acuosa. Así mismo, se caracterizará el sorbente empleado antes y después del proceso de remoción mediante diversas técnicas analíticas para identificar el posible mecanismo de remoción involucrado en la remoción de estos metales pesados. También, se ha estudiado la remoción de metales pesados en mezclas binarias y ternarias con el objetivo de identificar los efectos de competencia existentes en el proceso de sorción multicomponente de estas especies metálicas. En síntesis, este trabajo aporta nueva información para comprender el proceso de sorción de especies metálicas en solución acuosa empleando carbón de hueso.

### ***1.4. Hipótesis***

El carbón de hueso es un sorbente adecuado para la sorción multicomponente de iones metálicos del agua. La capacidad de sorción de dicho material es altamente dependiente de la fracción inorgánica del mismo. Específicamente, los cationes son retenidos por los componentes minerales de este sorbente. Adicionalmente, la remoción de los iones metálicos en soluciones multicomponentes es inferior a la obtenida en sistemas monometálicos debido a la presencia de efectos de sorción antagónicos. El efecto de competencia en el proceso de sorción multicomponente causado por los co-iones se intensifica a medida que se incrementa el número de sorbatos y la concentración de los mismos.

## ***2. Marco Teórico***

### ***2.1 Metales pesados y su toxicología e importancia en el contexto de la contaminación ambiental***

La contaminación ambiental representa un problema importante ya que varios recursos naturales, incluyendo el agua, han sufrido un deterioro significativo. Actualmente, dicho líquido es objeto de una severa y continúa contaminación causada por diversas sustancias inorgánicas y orgánicas entre las cuales se encuentran los metales pesados. Estas especies metálicas constituyen la mayor proporción de los contaminantes en efluentes de una gran variedad de industrias y, debido a sus características acumulativas, tóxicas y de no biodegradabilidad, representan un riesgo para el ser humano y el ecosistema (Mouni y col., 2009). Existen especies metálicas que son esenciales (es decir, que forman parte de diversos procesos metabólicos y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital) y también hay especies no esenciales para los seres vivos y que pueden tener efectos toxicológicos severos dependiendo del tipo y grado de exposición. Normalmente, el hierro, manganeso, zinc, cobre, cobalto y molibdeno se reconocen como elementos esenciales. Adicionalmente, el níquel y el cromo son elementos benéficos en dosis adecuadas, mientras que se considera que el cadmio, mercurio, plomo y arsénico son elementos sin ninguna función biológica (Tarangini, 2009).

Los metales pesados, ya sean esenciales o no, excediendo cierto umbral de concentración se vuelven tóxicos ocasionando disfunciones que comúnmente alteran el sistema nervioso central, gastrointestinal, cardiovascular, renal y periférico central (Ibrahim y col., 2006). La toxicidad de los metales pesados se debe a su capacidad para formar complejos con los compuestos celulares que contienen azufre, oxígeno o nitrógeno y que provocan la inhibición de las actividades enzimáticas, o bien, la modificación de estructuras proteicas que derivan en disfunciones celulares en el organismo (Vullo, 2003; Ibrahim y col., 2006). Es conveniente indicar que algunas especies metálicas se unen a las membranas celulares impidiendo los procesos de transporte a través de la pared celular (Nebel y Wright, 2006). Se puede mencionar a los siguientes metales entre los contaminantes de mayor interés debido a su toxicidad y peligrosidad: mercurio, cadmio, cobre, zinc, níquel, plomo, cromo, aluminio y cobalto (Dias y col., 2007; Fu y Wang, 2011). Dichos metales tienen múltiples aplicaciones industriales y hasta el momento no se han encontrado sustitutos industriales de los mismos. Por tanto, el manejo responsable de éstos es la clave para seguir aprovechando sus beneficios. Sin embargo, la inadecuada disposición de estas especies metálicas es un factor que contribuye a la contaminación del ambiente. Debido a su alta toxicidad y riesgo para el ser humano

y el ecosistema, los metales pesados como el cadmio, níquel y zinc han sido seleccionados en diversos estudios, incluyendo el presente trabajo, como compuestos modelo para realizar estudios de remoción de especies metálicas en solución acuosa. Es importante resaltar que estos metales son considerados como una prioridad en el contexto de la legislación ambiental tanto para regular su disposición como su presencia en cuerpos de agua (Wase y Foster, 1997).

El cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) es un subproducto del proceso de refinación del zinc y el plomo. Este metal se caracteriza por su gran resistencia a la corrosión, su bajo punto de fusión y por ser un excelente conductor eléctrico. La fabricación de baterías, pinturas, revestimientos, estabilizadores, plaguicidas y compuestos electrónicos destacan entre sus diversas aplicaciones. Este metal es emitido al ambiente por la deposición atmosférica de la incineración de plásticos, combustión de residuos, producción de fertilizantes así como descargas industriales y urbanas (Clemens, 2006). Esta especie metálica es tóxica para todas las formas de vida incluso a bajos niveles de exposición y tiene efectos agudos y crónicos sobre la salud y el ambiente (Organización Mundial de la Salud, 2003). En el caso del organismo humano, éste se adhiere a proteínas de bajo peso molecular e interfiere con algunos procesos metabólicos ocasionando daños en el hígado, tejido óseo, aparato digestivo, riñones y huesos (Navarro-Aviñón y col., 2007; Lesmana y col., 2009; Peralta-Videa y col., 2009). Además, este metal es persistente en el ambiente y, si es absorbido por el organismo humano, puede permanecer en él por décadas antes de ser excretado.

Por otra parte, el zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) es considerado como esencial para los organismos vivos ya que participa en varias funciones fisiológicas y diversos procesos bioquímicos (Fu y Wang, 2011). Por ejemplo, esta especie metálica regula la síntesis y degradación de lípidos, proteínas y ácido nucleico. Se ha demostrado que este metal es necesario en el metabolismo de carbohidratos y energía, en la cicatrización de heridas, y para los sentidos del gusto y olfato, respectivamente (Yadav, 2009). Sin embargo, si el  $\text{Zn}^{2+}$  se ingiere en exceso es tóxico y puede causar problemas de salud tales como lesiones en vías respiratorias, impotencia, dolores musculares, anemia y problemas estomacales y digestivos (Lesmana y col., 2009). Debido a sus características físicas y químicas, este metal es ampliamente utilizado en el sector industrial y entre sus aplicaciones se pueden mencionar la fabricación de computadoras, componentes eléctricos, pinturas, cosméticos, baterías y textiles (Fu y Wang, 2011). La contaminación por  $\text{Zn}^{2+}$  es provocada principalmente por diversos residuos industriales derivados de la minería, fundición, refinación de minerales, producción de rayón, pulpa de madera y papel periódico. Otras fuentes de contaminación incluyen emisiones vehiculares, corrosión de acero galvanizado y procesos de chapado (Bradl, 2005).

Respecto al níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), se sabe que es un metal abundante en la corteza terrestre y se usa principalmente para la obtención de aceros especiales y diversas aleaciones metálicas. Dichas aleaciones se caracterizan por su dureza, ligereza, tenacidad y fortaleza. El  $\text{Ni}^{2+}$  tiene propiedades térmicas, eléctricas, y anticorrosivas que lo hacen atractivo para diversas aplicaciones industriales. Los compuestos de  $\text{Ni}^{2+}$  se emplean en la fabricación de baterías, equipos solares, equipos electrónicos, catalizadores, prótesis médicas, monedas, joyas y artículos diversos tales como válvulas e intercambiadores de calor (Denkhaus y Salnikow, 2002). Esta especie metálica es considerada un nutriente esencial para plantas y animales ya que cataliza ciertas enzimas, aumenta la fijación y el catabolismo en el tejido adiposo, activa la transformación de glucosa en glucógeno y es necesario para la formación de glóbulos rojos (Bradl, 2005). Sin embargo, éste es tóxico en exceso y puede provocar disminución del peso corporal, irritación de la piel y problemas cardíacos y hepáticos (Denkhaus y Salnikow, 2002).

Considerando los efectos adversos que estos metales pueden presentar sobre los seres vivos y el ecosistema, diversos organismos han establecido límites máximos permisibles para la ingesta de dichos metales. Por ejemplo, la exposición a  $\text{Ni}^{2+}$  y sus compuestos solubles no debe superar los 0.05 mg/mL (ATSDR, 2005). La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda una ingesta máxima de  $\text{Cd}^{2+}$  de 0.4 – 0.5 mg/semana y una concentración 3  $\mu\text{g/L}$  en agua potable (Wase y Forster, 1997; WHO, 2005), mientras que la dosis de  $\text{Zn}^{2+}$  recomendada por la OMS es de 9 – 15 mg/día (en adolescentes y adultos) y el límite máximo permisible en agua para este metal es de 5 mg/L. Es evidente que el control de las descargas de dichos metales a través del tratamiento de las fuentes de contaminación es necesario para evitar riesgos para la salud pública y daños ecológicos.

## ***2.2 Importancia del proceso de sorción en el tratamiento de efluentes contaminados y el carbón de hueso como sorbente para la remoción de contaminantes en solución acuosa***

A la fecha, diversas estrategias han sido desarrolladas para la remoción total o parcial de metales pesados de efluentes contaminados. Entre estas estrategias de tratamiento se encuentran la precipitación química, intercambio iónico, métodos electroquímicos, tecnología de membranas y procesos basados en el fenómeno de la sorción (Wang y Cheng, 2009). Si bien es cierto que cada técnica puede ser efectiva para una situación particular, todas ellas presentan ventajas y desventajas. Algunas de las capacidades y limitaciones de los métodos de tratamiento más comunes para la remoción de metales pesados se describen en la Tabla 2.1. Estas circunstancias han promovido la búsqueda de alternativas más baratas y de fácil aplicación para la remoción de metales pesados.

Bajo este contexto, en años recientes los procesos basados en la sorción han adquirido relevancia debido a sus diversas bondades como facilidad de operación, alta selectividad, bajo costo, efectividad para la remoción de contaminantes que se encuentran en concentraciones muy bajas, disponibilidad de diferentes sorbentes y viabilidad económica en comparación con otras técnicas de tratamiento (Pérez-Marín y col., 2008). Este proceso de remoción puede producir efluentes tratados de alta calidad, es decir, se puede reducir en forma sustancial la concentración de los contaminantes presentes en la solución (Ko y col., 2005).

Desde que los métodos basados en el fenómeno de sorción han sido empleados en el tratamiento de aguas residuales, esta alternativa se ha enfocado en la aplicación de biomásas y residuos de productos industriales, agrícolas y urbanos, materiales de origen animal o vegetal así como recursos abundantes en la naturaleza como fuente potencial de materiales sorbentes (Al-Asheh y col., 2000; Antoniadis y Tsadilas, 2007). La ventaja del uso de estos materiales en comparación con los sorbentes tradicionales incluyen bajos costos de operación que generalmente van acompañados de una fácil regeneración del sorbente y la capacidad de actuar bajo un amplio rango de condiciones fisicoquímicas incluyendo temperatura, pH y la presencia de otros iones en solución (Nabizadeh y col., 2005).

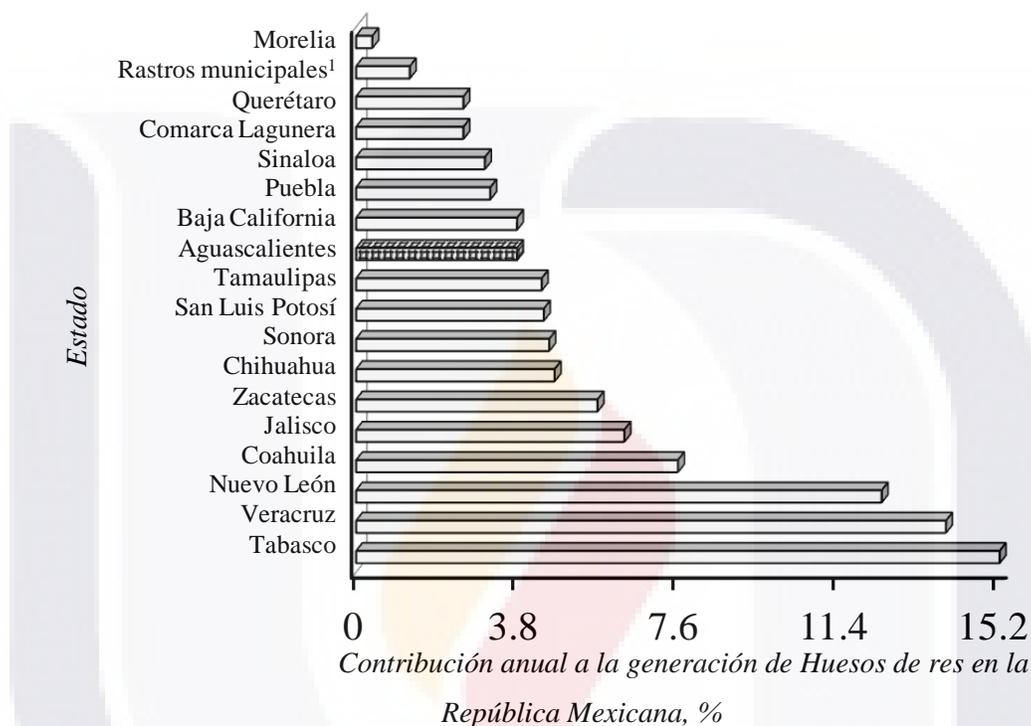
En los últimos años, diversos materiales sintéticos y naturales han sido empleados para la síntesis de nuevos sorbentes para remover metales pesados de efluentes contaminados. Entre estos materiales se puede mencionar al quitosano, madera, residuos agrícolas, algodón, material carbonoso, minerales naturales, PVC, PET, polímeros, lodos activados y fertilizantes (Dias y col., 2007; Gupta y Suhas, 2009). Si bien es cierto que una amplia variedad de sorbentes ha sido empleada para la remoción de metales pesados con resultados satisfactorios también es innegable que es necesario continuar con el estudio de los materiales existentes y de nuevos sorbentes que puedan ofrecer ventajas significativas para la remoción de especies metálicas en solución acuosa. Bajo este contexto, el carbón de hueso ha adquirido relevancia en el tratamiento de aguas residuales debido a las ventajas que ofrece sobre otros materiales. Dicho material es relativamente barato puesto que se obtiene de residuos de la industria alimenticia, la cual genera un desperdicio total de huesos que asciende a unas 500,000 toneladas anualmente, de las cuales solo se aprovecha e industrializa el 20% (Rosas-Escobar, 2005). De esta cantidad, México aporta 153,109 toneladas anuales que equivalen al 30.62 % del total de residuo originado. En la Figura 2.1 se muestran los porcentajes de hueso de res generados anualmente por las empacadoras de carne ubicadas en los diferentes estados del país. Como se puede observar, Aguascalientes contribuyen con el 3.8 % de los residuos obtenidos en la República Mexicana.

**Tabla 2.1.** Características de los métodos disponibles para la remoción de metales pesados en agua (Fu y Wang, 2011).

<i>Método</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
<i>Precipitación</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simplicidad de operación.</li> <li>• Alto nivel de eliminación de metales pesados.</li> <li>• Bajo costo de operación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No es selectivo.</li> <li>• La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento.</li> <li>• Generación de lodos con un alto costo de tratamiento y disposición.</li> <li>• Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente.</li> </ul>
<i>Intercambio iónico</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es posible la eliminación de metales pesados a muy bajas concentraciones.</li> <li>• Presentan alta selectividad.</li> <li>• Posible recuperación de los metales por electrólisis.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La presencia de calcio, sodio y magnesio disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina.</li> <li>• Posible competencia entre metales pesados y otros cationes.</li> <li>• Poca tolerancia de las resinas a cambios de pH.</li> <li>• La solución contaminada debe ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión.</li> </ul>
<i>Ósmosis inversa</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altos niveles de remoción.</li> <li>• Proceso fácilmente automatizado.</li> <li>• No hay cambio en la composición química de las aguas residuales.</li> <li>• Posible recuperación de metales pesados.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH.</li> <li>• Bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas.</li> <li>• Necesita de presiones altas para su funcionamiento.</li> <li>• Requiere de mantenimiento frecuente para evitar saturación de la membrana.</li> <li>• Alto costo por reemplazar la membrana.</li> <li>• Es necesario separar las partículas insolubles o en suspensión para evitar saturación de las membranas.</li> </ul>
<i>Sorción</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altamente efectivo a muy bajas concentraciones de metal.</li> <li>• Fácil de operar.</li> <li>• Permite la fijación de metales en presencia de otros cationes.</li> <li>• Posible recuperación de metales pesados.</li> <li>• El sorbente puede ser regenerado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El costo del sorbente y su regeneración pueden ser altos dependiendo de la naturaleza del mismo.</li> <li>• La capacidad de sorción es altamente dependiente del pH y temperatura.</li> <li>• Para algunas aplicaciones es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado.</li> </ul>

Es importante mencionar que los huesos de origen animal han sido utilizados por el ser humano desde la antigüedad para mejorar su forma de vida. Por ejemplo, el hombre de las cavernas, los antiguos jordanos, los esquimales y los indios aprovechaban los huesos para fabricar armas y

utensilios para coser. Además, la grasa residual de los mismos era quemada para cocinar la carne (Meeker y Hamilton, 2006). Actualmente, dicho residuo se usa principalmente para fabricar gelatina, pegamento, grasa y harina de huesos, respectivamente. A partir de los años 70's, los huesos de bovino se empezaron a usar en aplicaciones biomédicas, principalmente, como relleno o implante en el caso de faltante de hueso (Hernández y col., 1999).



<sup>1</sup>Porcentaje equivalente a 32 rastros municipales (uno por estado)

**Figura 2.1.** Porcentajes de hueso de res generados anualmente por las empacadoras de carne ubicadas en los diversos estados de la República Mexicana.

Para la obtención de los diversos subproductos del hueso res es necesario desengrasar los huesos con vapor de agua o por medio de disolventes (por ejemplo, ciclohexano, bencina y benzol). Las materias grasas recuperadas son muy apreciadas como lubricantes para relojes y máquinas de coser. Por otra parte, mediante la trituración de los huesos desengrasados se obtiene la harina de huesos que se emplea como fuente de calcio para alimentos humanos y de animales (Rosas-Escobar, 2005). Con los huesos de mayor dimensión se pueden hacer artesanías, figuras decorativas, ajedreces, joyas e incluso éstos pueden ser transformados en porcelana fina (Mottershead, 2011). Finalmente, otra de las aplicaciones más relevantes de este residuo y, que es la temática de interés de este proyecto, es su utilización como precursor de carbón de hueso.

### ***2.3 Síntesis del carbón de hueso y su aplicación en la remoción de especies metálicas del agua***

El carbón de hueso (CH) es un residuo sólido derivado del tratamiento térmico de huesos de origen animal a temperaturas de 400 – 800 °C bajo condiciones controladas (Chen y col., 2006). Durante dicho proceso, las macromoléculas de colágeno que se encuentran en la estructura química del hueso experimentan una pirolisis y el material carbonoso amorfo gradualmente se acumula a través de una estructura porosa constituida principalmente de hidroxiapatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ], el cual es el componente inorgánico principal de los huesos (Dasgupta y col., 2004). El CH es un sorbente que está compuesto de fosfato de calcio (70 – 76%), carbón (9 – 11%) y calcita (7 – 9%), respectivamente (Wilson y col., 2003; Medellín-Castillo y col., 2007). Estructuralmente, el fosfato de calcio del CH está en forma de hidroxiapatita (Choy y col., 2005). La fracción orgánica provee al material la propiedad de sorber especies orgánicas no polares mientras que el esqueleto inorgánico le imparte su capacidad para sorber especies químicas en forma de cationes (Dasgupta y col., 2004).

A la fecha, dicho sorbente ha sido utilizado en la remoción de colorantes, materia orgánica de efluentes textiles, fluoruros, radioisótopos y algunos iones metálicos presentes en soluciones acuosas. Aunque es importante resaltar que las primeras aplicaciones del carbón de hueso en el área de sorción se enfocaron en la remoción de fluoruros y colorantes y, durante los últimos años, este material ha sido estudiado en la remoción de otros contaminantes tales como los metales pesados. Específicamente, Dahbi y col. (1999) determinaron la capacidad de sorción del CH en la remoción de cromo hexavalente en función del pH, tiempo de contacto, cantidad de sorbente, concentración del sorbato y volumen de la solución. En este estudio se evaluó la interferencia de otros elementos y el efecto de la activación del material (con un pre-tratamiento ácido y alcalino, respectivamente) sobre la remoción del metal. Por otra parte, se investigó el desempeño del carbón de hueso para remover  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas de soluciones simples y multicomponentes empleando columnas empacadas (Ko y col., 1999; Ko y col., 2000; Cheung y col., 2000; Cheung y col., 2001a; Cheung y col., 2002; Ko y col., 2003). En estos estudios se analizaron diversas variables del proceso tales como la concentración inicial del metal, tamaño de partícula del sorbente, velocidad del flujo y tamaño del lecho. Los resultados obtenidos en estos trabajos fueron correlacionados con diferentes modelos de transferencia de masa para predecir el mecanismo de remoción de los contaminantes estudiados.

El CH también ha sido empleado para remover algunos iones metálicos en sistemas monometálicos y en una cantidad limitada de estudios se han realizado experimentación con mezclas multicomponentes (Cheung y col., 2001b; Cheung y col., 2003; Ko y col., 2004; Cheung y

col., 2005; Choy y McKay 2005; Ko y col., 2005). Los datos cinéticos obtenidos de estos experimentos han sido analizados mediante modelos de difusión y transferencia de masa. Asimismo, se ha empleado la teoría de sorción de la solución ideal (IAST) para predecir la capacidad de sorción del CH en las diferentes mezclas partiendo de los datos de equilibrio obtenidos para los sistemas simples. De igual manera, este material ha sido aplicado para remover iones metálicos comunes en efluentes de la industria minero-metalúrgica. Para dicho propósito se emplearon dos tipos de carbón de hueso con diferentes tamaños de partícula, los cuales fueron caracterizados con respecto a su densidad, morfología, presencia de fases cristalinas y área superficial, respectivamente (Guedes y col., 2007). Finalmente, se han llevado a cabo estudios en condiciones por lotes para evaluar el efecto de distintos parámetros sobre la remoción de contaminantes prioritarios del agua. Los resultados derivados de estas investigaciones han sido modelados mediante ecuaciones cinéticas e isothermas tradicionales (Chojnacka, 2005; Hassan y col., 2007; Chen y col., 2008; Rezaee y col., 2009; Ghanizadeh y Asgari, 2010).

Un análisis global de los diferentes trabajos de sorción reportados en la literatura revela que, durante el desarrollo de los mismos, frecuentemente no se considera el efecto de diversas variables del proceso tales como pH, temperatura, concentración inicial del sorbato y tiempo de contacto entre sorbente-sorbato. Además, se observa que la mayoría de estos experimentos se realizaron a valores de pH superiores a los puntos de precipitación de los metales (usualmente  $\text{pH} > 6$ ) y, como consecuencia, la sorción no es el principal mecanismo de remoción ya que bajo estas condiciones existe precipitación de las especies metálicas. Los estudios realizados empleando CH como sorbente indican que se emplean columnas empacadas para evaluar la capacidad de remoción de dicho material pero a condiciones limitadas de operación. Es conveniente indicar que este esquema de operación no es adecuado para estimar la capacidad máxima del sorbente debido a los fenómenos de transferencia de masa existentes bajo un régimen de operación dinámico. Por tanto, las capacidades máximas determinadas en estos estudios no corresponden a los valores máximos que pueden obtener en condiciones por lotes. Los datos cinéticos obtenidos experimentalmente a menudo son correlacionados con modelos de transporte de masa o bien, con modelos cinéticos clásicos. Por otra parte, los datos de equilibrio son correlacionados empleando modelos tradicionales de isothermas entre las que destacan las ecuaciones de Langmuir y Sips. Adicionalmente, se ha evaluado la interferencia de una cantidad limitada de co-iones en la remoción de metales pesados (Cheng-Chung y col., 2009). Específicamente, el CH se ha empleado en la remoción de mezclas binarias de metales pesados y un modelo de difusión basado en la teoría

IAST ha sido utilizado para predecir la concentración de equilibrio en sistemas multicomponentes partiendo de los resultados experimentales obtenidos para sistemas monometálicos.

En síntesis, los diferentes trabajos de remoción reportados en la literatura indican que frecuentemente los estudios de sorción empleando CH se enfocan al análisis de sistemas monometálicos. No obstante, las aguas residuales industriales generalmente contienen más de un metal en solución. Por tanto, la bibliografía existente refleja la necesidad de estudiar la remoción de metales pesados en soluciones con varios componentes y diferentes condiciones de operación, ya que cuando varios iones están presentes en un medio puede haber interferencia y competencia entre ellos por los sitios del sorbente, ocasionando una disminución en la fuerza y la magnitud de la retención del metal (Antoniadis y Tsadilas, 2007). Considerando esta situación, es importante estudiar el efecto de la concentración de un metal sobre la sorción de otros iones metálicos para predecir la eficacia del proceso de sorción y, de esta manera, obtener información experimental útil para la optimización de las estrategias de tratamiento y la identificación de las mejores condiciones de operación del proceso (Pérez-Marín y col., 2008). Es importante resaltar que una cantidad limitada de autores han estudiado los mecanismos que se encuentran involucrados en la remoción de especies metálicas ya que el estudio, análisis e interpretación de los sistemas multicomponentes suele ser complejo debido a que los procesos de sorción se ven afectados por diversos factores (tales como: las propiedades del sorbato, características del sorbente y química de la solución) incluyendo la presencia de varios mecanismos de remoción (por ejemplo: intercambio iónico, fuerzas electrostáticas, fuerzas de Van der Waals, entre otros) que están implicados en la eliminación de los iones metálicos. Este tipo de análisis es complejo si se considera que este tipo de mecanismos pueden presentarse de forma simultánea (Sheng y col., 2007; Nurchi y col., 2010; Reynel-Ávila y col., 2010). Debido a esto, es importante realizar estudios más fundamentales para comprender y entender los fundamentos del proceso de sorción que se encuentran involucrados en la remoción de especies metálicas empleando CH. De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, no se han utilizado herramientas estadísticas adecuadas para el análisis de datos de sorción en sistemas multicomponentes. En este contexto es importante resaltar que el estudio de los sorbentes disponibles en procesos remoción con sistemas multicomponentes es un tópico de interés en el contexto de la ingeniería ambiental.

Con fines ilustrativos, en las Tablas 2.2 – 2.3 se presenta un resumen de los sorbentes de bajo costo más representativos y que han sido empleados en la remoción de iones metálicos en sistemas multicomponentes. En dichas tablas se muestran las especies metálicas evaluadas y las condiciones experimentales de los estudios de sorción. En términos generales, estos trabajos señalan que varios

de estos materiales son de bajo costo, abundantes en la naturaleza y pueden ser biodegradables. En la mayoría de los estudios realizados, los sorbentes se emplearon en su forma natural. Sin embargo, algunos de ellos recibieron un tratamiento previo a los experimentos de remoción para modificar su morfología, propiedades texturales y propiedades químicas a fin de incrementar su capacidad de sorción. Como es de esperarse, el efecto de competencia en el proceso de sorción es más evidente a medida que se incrementa el número de especies metálicas en la solución. El comportamiento del sorbente puede variar considerablemente para diferentes co-iones. De forma global, los sistemas multicomponentes constituidos por especies metálicas presentan resultados de procesos de sorción antagónicos independientemente del sorbente utilizado. Sin embargo, la mayoría de las investigaciones se centran en el estudio de mezclas binarias y se observa que hay una carencia de trabajos que empleen soluciones con tres o más co-iones (ver Tablas 2.2 – 2.3).

Entre los metales frecuentemente utilizados para determinar los efectos competitivos en la remoción simultánea de metales pesados se encuentran el  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Generalmente, la capacidad de sorción de dichos metales incrementa conforme al siguiente orden  $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ . Varios autores atribuyen la preferencia de los sorbentes por determinado ion considerando las características físico-químicas de los metales, entre ellas, el radio iónico y la electronegatividad. Por otra parte, los datos experimentales reportados en la literatura generalmente son correlacionados con modelos de isotermas de sorción multicomponente pero empleando valores de los parámetros del modelo obtenido en estudios de un solo contaminante. Al respecto se puede mencionar que, en la mayoría de estos estudios, se ha observado que los diferentes modelos de isoterma para sistemas multicomponentes derivadas de la isoterma de Langmuir son adecuadas para la etapa de modelación. Es conveniente indicar que usualmente los datos experimentales no se emplean para obtener parámetros de diseño necesarios para el escalamiento del proceso.

Debido a lo anterior, en este trabajo se estudia el comportamiento del CH en la remoción mono y multicomponente de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa a distintas condiciones de operación. Este trabajo da un énfasis a estudiar la importancia que tiene el esqueleto inorgánico de este sorbente en la remoción de dichos metales. De acuerdo con la literatura (Choy y McKay, 2005; Stötzel y col., 2009; Roskopfová y col., 2011), el proceso de sorción de metales pesados empleando CH está asociado principalmente con la hidroxiapatita del material. Esta hidroxiapatita puede permitir tanto la sorción de los cationes y el intercambio iónico entre el calcio y los iones metálicos. Esta información en conjunto con la caracterización del sorbente mediante diversas técnicas analíticas ha sido utilizada para establecer la importancia de la composición del carbón de hueso y su posible papel en la remoción de los cationes estudiados. Finalmente, se introduce la

aplicación de diseños experimentales del tipo Taguchi para facilitar el estudio y análisis de datos de sorción multicomponente. Los datos experimentales obtenidos de los diferentes estudios de sorción han sido modelados con diferentes expresiones de equilibrio tanto teóricas, semi-teóricas y empíricas para sistemas simples y multicomponentes. En síntesis, en el presente documento se reportan los resultados obtenidos en este estudio.

**Tabla 2.2.** Resumen de los estudios de sorción en sistemas binarios para la remoción de metales pesados en solución acuosa empleando sorbentes de bajo costo.

Sorbente	Mezclas de iones metálicos evaluados	Condiciones <sup>1</sup>	
		T, °C	pH
Alginato	Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup>	25	4.5
Cenizas de bagazo	Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup>	30	6.0
Carbón de hueso	Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup>	20	4.9
Lodos de aguas residuales carbonizados	Hg <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Hg <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> - Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Cr <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - Cr <sup>3+</sup>	25	3 - 5
Plumas de pollo	Cu <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup>	25	NE
Quitosano	Cu <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Hg <sup>2+</sup>	20 - 25	2 - 5
Caparazón de cangrejo	Pb <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> - Cr <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - Cr <sup>3+</sup>	30	5
Sedimentos recubiertos de óxido de hierro	Cu <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup>	20	5
Lignina	Cu <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup>	25	4.5
Pulpa de oliva	Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup>	25	4 - 5
Residuos de oliva	Pb <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup>	20	7
Huesos de Oliva	Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup>	20	5.5
Residuos de naranja	Cd <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup>	NE	4
Corteza de pino	Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup>	NE	4
Turba	Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Cr <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> - Cr <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup>	20 - 25	4 - 6
Cenizas de cáscara de arroz	Cd <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup>	30	6

<sup>1</sup> NE indica que el pH o la temperatura no se especifican en la referencia. Referencia: Reynel-Ávila y col. (2010)

**Tabla 2.3.** Resumen de los estudios de sorción en sistemas ternarios, cuaternarios y quaternarios para la remoción de metales pesados en solución acuosa empleando sorbentes de bajo costo.

Sorbente	Mezclas de iones metálicos evaluados	Condiciones <sup>1</sup>	
		T, °C	pH
Carbón de hueso	Zn <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup>	20	4.9
Plumas de pollo	Cu <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> - Hg <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup>	25 - 45	1.9 - 5.6
Caparazón de cangrejo	Pb <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Cr <sup>3+</sup>	30	5
Clinoptilolita	Cu <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup>	NE	6.2
Lignina	Zn <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup>	25	4.5
Rocas fosfóricas de bajo grado	Cu <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup>	30	NE
Residuos de oliva	Cu <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup>	20	7
Turba	Zn <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup>	20 - 25	4.5 - 6
Corteza de pino	Cu <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup>	NE	4
Cenizas de cáscara de arroz	Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup> - Zn <sup>2+</sup>	30	6
Cenizas volcánicas	Cd <sup>2+</sup> - Cu <sup>2+</sup> - Cr <sup>3+</sup>	20	6

<sup>1</sup> NE indica que el pH o la temperatura no se especifican en la referencia. Referencia: Reynel-Ávila y col. (2010)

### ***3. Metodolog3a***

En este cap3tulo se detalla la metodolog3a utilizada para estudiar el papel que desempeña la fracci3n inorgánica del carb3n de hueso en la remoci3n de metales pesados así como el procedimiento experimental para los estudios de sorci3n de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas mono-componentes, binarios y ternarios en soluci3n acuosa. Se describen las t3cnicas anal3ticas empleadas para establecer algunas caracter3sticas f3sico-qu3micas del sorbente utilizado en el presente trabajo de investigaci3n. Finalmente, se explican los modelos y estrategia implementada para la representaci3n de los datos experimentales obtenidos de los diferentes estudios realizados así como su análisis estadístico.

#### ***3.1. Descripci3n y tratamiento del sorbente***

En el presente estudio se emple3 CH comercial suministrado por la empresa Bonechar Carv3o Ativado do Brasil. Cabe mencionar que una cantidad limitada de estudios han aplicado este material para la remoci3n de contaminantes prioritarios del agua. Espec3ficamente, Hern3ndez-Montoya y col. (2007) y Ribeiro (2011) evaluaron el uso de este tipo de CH en la remoci3n de fluoruros del agua en condiciones por lote. En ambos trabajos el sorbente fue acondicionado para incrementar su capacidad de remoci3n y se calcularon los par3metros cin3ticos de sorci3n. Por otra parte, Guedes y col. (2005, 2007) investigaron la capacidad de sorci3n de este material en la remoci3n de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en soluci3n acuosa a pH 4. Es importante destacar que durante el desarrollo de los experimentos realizados en este estudio se alcanzaron condiciones de pH entre 7 y 8 (dependiendo de la especie met3lica) y, por consecuencia, las especies met3licas presentaron precipitaci3n en forma de hidr3xidos. Con base en esta apreciaci3n, se puede concluir que la sorci3n no es el principal mecanismo de remoci3n y los datos de sorci3n determinados en este estudio son imprecisos. En s3ntesis, se decidi3 utilizar dicho carb3n de hueso brasileño ya que se desconoce su capacidad de sorci3n en la remoci3n de cationes met3licos tanto en sistemas mono y multicomponente.

Previamente a la realizaci3n de todos los experimentos de sorci3n, el CH fue hervido varias veces en agua desionizada para eliminar cualquier impureza de la superficie. Este sorbente fue utilizado en los experimentos de remoci3n sin alg3n tratamiento adicional, con excepci3n de los estudios realizados para determinar la importancia del contenido inorgánico del sorbente.

En primera instancia y con la finalidad de estudiar la importancia que desempeña el esqueleto inorgánico del CH en la remoción de metales pesados, este sorbente fue lavado con agua desionizada y tratado con una solución de  $\text{HNO}_3$  durante 48 h con el objeto de disolver esta fracción inorgánica. Cabe mencionar que dichas condiciones se determinaron mediante una cinética de pérdida del peso de material empleando diversas concentraciones de  $\text{HNO}_3$ . El sorbente fue secado a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas y posteriormente se realizó una reducción de tamaño del mismo hasta obtener una partícula de dimensión 40 – 50 mallas. Estas partículas fueron empleados en los experimentos de remoción de metales pesados realizados en este trabajo.

### ***3.2. Determinación de la composición elemental, caracterización fisicoquímica y morfología del sorbente***

El sorbente empleado en el presente trabajo fue caracterizado antes y después del tratamiento ácido empleando diversas técnicas a fin de confirmar cambios estructurales en el mismo, provocados por la extracción y eliminación del esqueleto inorgánico. En primera instancia, se cuantificó el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre con un analizador elemental LECO CHNS-932 provisto con detectores VTF-900 y CHNA-932, respectivamente. Paralelamente, se determinó el contenido de oxígeno en ambos materiales empleando un horno de pirolisis LECO VTF-900. El análisis elemental se llevó a cabo calentando 1 mg de las muestras a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 minutos en corriente de oxígeno para convertir los elementos antes mencionados en gases simples.

Se observó la morfología de las partículas del carbón y se determinó la composición química elemental del sorbente antes y después del tratamiento químico. Las micrográficas de ambos materiales se obtuvieron mediante microscopía de barrido electrónico (MBE) usando un equipo DSM-942 Zeiss. El análisis elemental del material se llevó a cabo con un sistema de dispersión de energía (EDS) Link-Isis II, marca OXFORD UK, acoplado al MBE. Las muestras fueron montadas en cilindros de acero inoxidable empleando cinta adhesiva de carbón doble cara y posteriormente se cubrieron con una capa fina de oro para asegurar la conductividad de las muestras. El MBE fue operado a 20 kV a una distancia de trabajo de 10 mm en alto vacío y los análisis del EDS se efectuaron a 20 kV. La morfología y composición química se determinaron en algunos puntos de cada muestra para obtener el valor promedio de la composición correspondiente.

Se realizó la determinación del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) en condiciones por lote para las muestras de CH sin y con tratamiento ácido. Para este análisis se puso en contacto a los sorbentes con soluciones de NaCl, con concentraciones de 0.01, 0.1 y 1.0 M, a diferentes niveles de pH empleando una relación sorbente-electrolito de 4 g/L. El pH inicial ( $\text{pH}_{\text{ini}}$ ) de las soluciones fue

ajustado entre un valor de 2 y 9 empleando pequeñas cantidades de HCl o NaOH diluido. El sorbente y la solución interactuaron durante 72 h en un termo-baño sin agitación a 30 °C. Una vez alcanzado el equilibrio, el pH de la solución se midió nuevamente ( $\text{pH}_{\text{fin}}$ ). Finalmente, se calculó la diferencia entre el pH inicial y final de las soluciones ( $\Delta\text{pH}$ ), y dicho valor se graficó con respecto al  $\text{pH}_{\text{ini}}$ . El punto de intersección de la curva resultante en el cual  $\Delta\text{pH} = 0$  proporciona el valor buscado de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (Ofomaja y Ho, 2007; Kalavathy y Miranda, 2010; Vieira y col., 2010).

Se determinaron las constantes de acidez y basicidad de CH sin y con tratamiento ácido por medio de cromatografía inversa de gases y empleando el método de Donnet (Donnet y col., 1991; Panzer y Schreiber, 1992; Bilgiç y Aşkın, 2003). El análisis de las muestras se realizó en un cromatógrafo (Perkin Elmer, Auto sistema XL) equipado con un detector de ionización de flama y de conductividad térmica. Las partículas de carbón fueron empacadas en columnas cromatográficas de acero inoxidable de 40 cm de longitud y 3.2 mm de diámetro interno. Posteriormente, las muestras fueron calentadas durante 3 h a 150 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min empleando He como gas de arrastre a una velocidad de flujo de 30 mL/min. La determinación de la energía de adsorción se realizó inyectando n-alcanos (pentano, hexano, heptano y octano) como moléculas neutras en las muestras además de cloroformo y tetrahidrofurano como moléculas ácida y básica, respectivamente. El intervalo de temperatura fue de 100 – 130 °C para el CH y de 130 – 150 °C para el carbón de hueso tratado con  $\text{HNO}_3$ . Es importante mencionar que las muestras se analizaron a dichas temperaturas a fin de evitar que los tiempos de retención de los adsorbatos usados fueran grandes para el CH-A (60 – 150 min), o muy cortos para el CH (0.16 – 1.5 min).

Se determinó el pH de las muestras de carbón empleando el método estándar ASTM D 3838-80, el cual consiste en poner en contacto 4 g del sorbente en 100 mL de agua desionizada a 90 °C durante 15 min (Kalderis y col., 2008). El sorbente fue separado del medio acuoso mediante filtración y se midió el pH a temperatura ambiente (es decir, 25 °C). Es importante mencionar que durante el desarrollo de los experimentos se inyectó  $\text{N}_2$  comprimido en el sistema para evitar la presencia de  $\text{CO}_2$ , ya que éste se disuelve fácilmente en el agua formando ácido carbónico y su presencia puede afectar la medición del pH. También, se estimó el contenido de cenizas en ambos materiales siguiendo el método estándar UNE 32004. Para ello, se pesaron aproximadamente 2 g de carbón y enseguida la muestra fue colocada dentro de un crisol de alúmina, el cual fue llevado previamente a peso constante. Las muestras de carbón se calentaron en una mufla a una temperatura de 815 °C en atmósfera de aire durante 2 h. Finalmente, se dejó enfriar el crisol en un desecador y se pesó el sólido remanente. El porcentaje de cenizas (% C) se calculó empleando la siguiente expresión

$$\%C = \frac{R_e}{m_i} * 100 \quad (3.1)$$

donde  $R_e$  es el sólido remanente y  $m_i$  el peso inicial de la muestra siendo ambos parámetros reportados en g.

Las cenizas se analizaron por difracción de rayos X (DRX). Los diagramas correspondientes se obtuvieron con un difractómetro avanzado Bruker D8 a 40 kV, 40 mA, con un paso de  $0.02^\circ 2\theta$  y una velocidad de exploración de 5 s utilizando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ . En este análisis se usó una sola configuración del espejo Göbel a fin de monocromatizar y centrar los rayos-X en la muestra, logrando emitir una geometría paralela y eficiente.

Los cambios estructurales en la superficie del CH antes y después del tratamiento ácido fueron también analizados mediante espectroscopia infrarroja (IR) usando un espectrofotómetro Perkin Elmer 100 empleando pastillas de KBr. Los análisis se obtuvieron en un rango de longitud de onda de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Dieciséis análisis espectrales fueron realizados en cada muestra y el valor promedio fue usado para la caracterización de las muestras.

Las propiedades texturales del sorbente antes y después del tratamiento con la solución ácida fueron también determinadas. En primera instancia se obtuvo el área superficial, el volumen de poro y el diámetro de poro mediante la adsorción de  $\text{N}_2$  a 77.35 K empleando un aparato volumétrico ASAP 2010 de Micromeritics. Previo a estos experimentos, las muestras fueron desgasificadas a vacío durante 2.5 h a  $13 \mu\text{mHg}$  y  $100^\circ\text{C}$ . El área superficial fue calculada con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el diámetro de los poros se calculó aplicando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y las características de los microporos se determinaron mediante el método de Lippens y deBoer, respectivamente.

### ***3.3. Estudios cinéticos y de equilibrio de sorción de metales pesados en sistemas simples empleando carbón de hueso***

#### ***3.3.1 Estudio para determinar la importancia de la fracción inorgánica del carbón de hueso en la remoción de cationes metálicos***

Para establecer la importancia que tiene el esqueleto inorgánico del CH en la remoción de iones  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa, respectivamente, se realizaron experimentos de remoción en condiciones por lotes empleando una relación sorbente-sorbato de 0.3 y 2.0 g/L para el carbón de hueso (CH) y el carbón de hueso tratado con  $\text{HNO}_3$  (CH-A), respectivamente. Inicialmente, se prepararon soluciones madre de 1000 mg/L para los diferentes metales empleando sales de nitrato grado reactivo y una solución amortiguadora de acetatos. Dichas soluciones fueron

diluidas para obtener concentraciones iniciales de metal entre 20 y 500 mg/L. La solución amortiguadora se preparó empleando  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ambos de concentración 0.2 M. Cabe mencionar que estas soluciones se usaron para evitar cambios significativos en el pH de los sistemas evaluados. Es conveniente indicar que en este trabajo los estudios de remoción de metales se realizaron bajo condiciones de pH propicias para dicho proceso de sorción y, por tanto, se utilizó dicha solución amortiguadora para evitar cambios drásticos de pH y la precipitación de las especies metálicas.

En primera instancia, se realizaron estudios cinéticos a fin de conocer el tiempo de agitación requerido para alcanzar el equilibrio de sorción. Para ello, el sorbente y la solución fueron mezclados e interactuaron por diferentes intervalos de tiempo (0.5 – 24 h) bajo un régimen de agitación constante de 200 rpm, 30 °C y pH 5 empleando una concentración inicial del metal de 100 mg/L. Posteriormente, se obtuvieron las isotermas de sorción correspondientes para cada metal empleando soluciones iniciales con concentraciones entre 20 y 500 mg/L. Una vez alcanzado el equilibrio, el sorbente fue separado de la solución metálica mediante filtración y la concentración remanente del metal fue determinada usando un espectro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 100 equipado con un quemador de aire-acetileno.

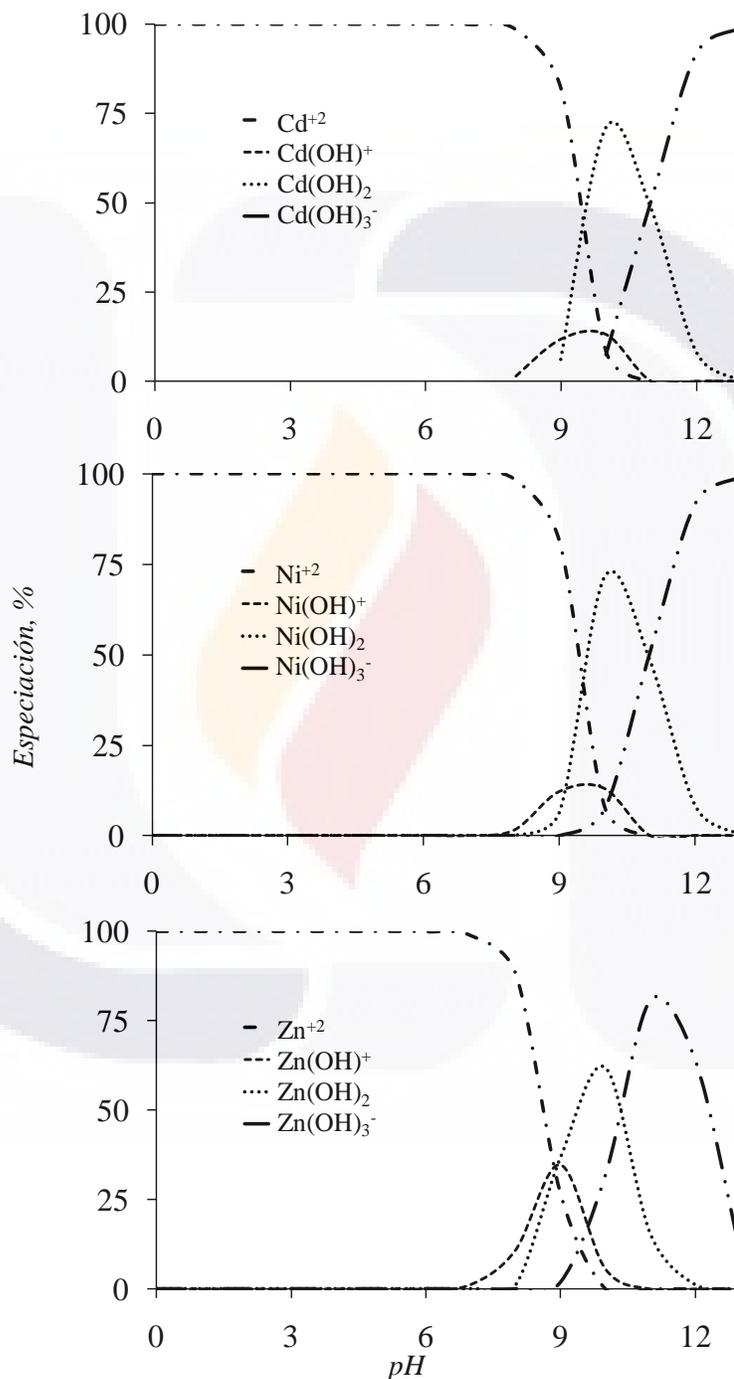
Las cuantificaciones de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  se realizaron en el rango lineal de cuantificación del metal empleando curvas de calibración de 0.5 – 20, 0.5 – 20 y 0.5 – 10 mg/L, respectivamente. Para aquellas soluciones con una concentración superior a la de la curva de calibración, se realizaron diluciones empleando agua desionizada. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y, en términos generales, la diferencia porcentual entre las réplicas fue inferior al 5%. El valor promedio de las réplicas fue utilizado para el análisis de datos. La capacidad de sorción  $q$  (mmol/g) fue calculada a través de un balance de materia, es decir

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (3.2)$$

donde  $m$  es la cantidad de sorbente empleado en los experimentos reportada en g,  $V$  es el volumen de la solución del metal reportado en L,  $C_o$  y  $C_t$  son las concentraciones del metal inicial y a un tiempo  $t$  ambas reportadas en mmol/L, respectivamente.

Es conveniente indicar que todos los experimentos de remoción (tanto en sistemas simples como multicomponentes) considerados en este trabajo se realizaron a un pH inferior a los puntos de hidrólisis y precipitación (como hidróxidos) de los metales. Bajo estas condiciones de operación, los tres metales evaluados se encuentran en forma iónica. En la Figura 3.1 se muestran los diagramas de especiación de las diferentes especies metálicas para una concentración inicial del

metal en la solución de 100 mg/L. Para la determinación de la especiación química de los cationes, se utilizó el software MINTEQA2. En síntesis, los resultados obtenidos en las modelaciones justifican y soportan la elección de las condiciones de pH empleadas en este estudio.



**Figura 3.1.** Diagramas de distribución de especies del  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en solución acuosa como función del pH para una concentración inicial del metal de 100 mg/L.

Como se indicó, los resultados obtenidos de las isotermas de CH y CH-A, respectivamente, fueron comparados con la finalidad de analizar el rol que desempeña el esqueleto inorgánico del CH en la remoción de los metales. De acuerdo con la literatura disponible (Pan y col., 2009; Brum y col., 2010), la fracción inorgánica es útil para la sorción de los cationes y también permite la presencia de un proceso de intercambio iónico entre las especies metálicas y  $\text{Ca}^{2+}$ . Considerando lo anterior, se cuantificó el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  en las soluciones antes y después del proceso de remoción para todos los elementos mediante absorción atómica. Las concentraciones del metal se obtuvieron en el rango lineal de cuantificación (1.0 – 25 mg/L), empleando un Espectrómetro Shimadzu AA-6300 con corrección de fondo por el método de la lámpara de deuterio (BGC-D2). Los resultados de estas determinaciones permitieron calcular la relación molar entre el  $\text{Ca}^{2+}$  liberado por cada ion metálico sorbido para ambos materiales y, por ende, estimar la contribución del intercambio iónico a la remoción de estos cationes metálicos.

#### ***3.4. Experimentos de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ en mezclas multicomponentes empleando carbón de hueso***

Como se mencionó previamente, el diseño y optimización de los sistemas de sorción para el tratamiento de aguas residuales debe basarse en el estudio de datos de sorción multicomponente para identificar y caracterizar el comportamiento del sorbente bajo condiciones de competencia (Reynel-Ávila y col., 2010). De acuerdo con la literatura (Srivastava y col., 2006; Reynel-Ávila y col., 2010; Tovar-Gómez y col., 2012), cuando dos o más contaminantes están presentes en una solución, el desempeño del sorbente para la remoción de un contaminante en particular puede variar considerablemente dependiendo de las características del sistema, por ejemplo: número de sorbatos, tipo de contaminantes y su concentración. Por tanto, es necesario evaluar el efecto de la concentración de un metal sobre la remoción de otro catión para establecer la viabilidad de aplicar determinado sorbente en el tratamiento de aguas residuales (Pérez-Marín y col., 2008). Considerando lo anterior, en esta sección se describen los aspectos metodológicos para evaluar la capacidad de sorción del CH en la remoción multicomponente de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa en mezclas binarias y ternarias conformadas por dichos metales. Es importante indicar que para dicho propósito se decidió usar al carbón de hueso comercial, sin algún tipo de modificación o tratamiento, dado que la información obtenida de las isotermas de sorción monocomponentes muestra que la capacidad de remoción del mismo es significativamente superior a la obtenida empleando CH-A.

**3.4.1 Experimentos de sorción de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en sistemas binarios empleando carbón de hueso**

Para evaluar la capacidad de sorción del carbón de hueso en la remoción de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en sistemas binarios conformados por estos metales se emplearon diversas soluciones equimolares con concentraciones iniciales de cada metal entre 0.17 y 8.5 mmol/L. En forma particular, se utilizó un diseño factorial completo con 25 combinaciones de concentraciones para cada sistema evaluado (ver Tabla 3.1). Los factores del proceso de remoción para este diseño experimental son las concentraciones iniciales de los iones en la solución y la variable de respuesta es la capacidad de sorción de los mismos. Dichas combinaciones permiten evaluar todo el rango de concentraciones considerado en los sistemas monocomponentes y garantizan la saturación del sorbente. Con fines ilustrativos, en la Tabla 3.2 se muestra el diseño experimental usado en la remoción simultánea de  $Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . Diseños experimentales semejantes fueron empleados para las tres mezclas estudiadas:  $Cd^{2+} - Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+} - Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+} - Zn^{2+}$ , respectivamente.

**Tabla 3.1.** Concentraciones iniciales empleadas para la obtención de isotermas de sorción en la remoción de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en sistema binarios empleando carbón de hueso.

Sistema binario	Concentración inicial, mmol/L		
	$Cd^{2+} - Ni^{2+}$	$Cd^{2+} - Zn^{2+}$	$Ni^{2+} - Zn^{2+}$
	0.177 – 0.340	0.177 – 0.305	0.340 – 0.305
	0.533 – 1.022	0.533 – 1.223	1.022 – 1.223
	1.156 – 2.215	1.156 – 2.446	2.215 – 2.446
	2.224 – 4.259	2.224 – 4.587	4.259 – 4.587
	4.448 – 8.519	4.448 – 7.646	8.519 – 7.646

Todos los experimentos de sorción se realizaron empleando una relación sorbente-sorbato de 0.3 g/L, a 30 °C, pH 5, agitación constante de 200 rpm y empleando una solución amortiguadora. Es importante mencionar que, de acuerdo a resultados preliminares, dichas condiciones de operación fueron identificadas como las óptimas para la sorción de los metales evaluados. Al igual que en los estudios en sistemas simples, transcurrido el tiempo de equilibrio (es decir 24 h), el sorbente se separó de la solución mediante filtración y la concentración de los metales se determinó como se indicó en la sección anterior. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y el valor promedio de las réplicas se empleó en los cálculos posteriores. La capacidad de sorción  $q_i$  (mmol/g) para cada componente del sistema binario se calculó con la siguiente ecuación

$$q_i = \frac{(C_{o,i} - C_{e,i})V}{m} \tag{3.3}$$

donde  $C_{o,i}$  y  $C_{e,i}$  representan la concentración inicial y de equilibrio (en mmol/L) de cada metal en la mezcla binaria, respectivamente.

**Tabla 3.2.** Diseño de experimentos usado en la remoción simultánea de  $Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  empleando carbón de hueso.

		<b>Factor A: concentración inicial de <math>Cd^{2+}</math>, mmol/L</b>				
		<b>Niveles</b>	<b>0.18</b>	<b>0.53</b>	<b>1.16</b>	<b>2.22</b>
<b>Factor B: concentración inicial de <math>Ni^{2+}</math>, mmol/L</b>	<b>0.34</b>	$q_e [0.18, 0.34]$	$q_e [0.53, 0.34]$	$q_e [1.16, 0.34]$	$q_e [2.22, 0.34]$	$q_e [4.45, 0.34]$
	<b>1.02</b>	$q_e [0.18, 1.02]$	$q_e [0.53, 1.02]$	$q_e [1.16, 1.02]$	$q_e [2.22, 1.02]$	$q_e [4.45, 1.02]$
	<b>2.22</b>	$q_e [0.18, 2.22]$	$q_e [0.53, 2.22]$	$q_e [1.16, 2.22]$	$q_e [2.22, 2.22]$	$q_e [4.45, 2.22]$
	<b>4.26</b>	$q_e [0.18, 4.26]$	$q_e [0.53, 4.26]$	$q_e [1.16, 4.26]$	$q_e [2.22, 4.26]$	$q_e [4.45, 4.26]$
	<b>8.52</b>	$q_e [0.18, 8.52]$	$q_e [0.53, 8.52]$	$q_e [1.16, 8.52]$	$q_e [2.22, 8.52]$	$q_e [4.45, 8.52]$

**3.4.2 Experimentos de sorción de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en sistemas ternarios empleando carbón de hueso**

Para determinar la capacidad de sorción multicomponente del carbón de hueso en mezclas ternarias de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  se prepararon soluciones con concentraciones iniciales entre 0.178 y 4.448 mmol/g para  $Cd^{2+}$ , desde 0.341 hasta 8.519 mmol/g para  $Ni^{2+}$  y entre 0.306 y 7.646 mmol/g para  $Zn^{2+}$ , respectivamente. Para estas mezclas se utilizó un arreglo ortogonal del tipo Taguchi que comprende 25 combinaciones de concentraciones (ver Tabla 3.3). Específicamente, se seleccionó el arreglo  $L_{25}$  (el cual es un diseño de experimentos fraccionado) con el objeto de evaluar 5 niveles de concentración para cada metal estudiado. El nivel de cada parámetro fue seleccionado con base en los resultados obtenidos de los sistemas monometálicos de manera que se consideró un rango de concentraciones que garantiza la saturación del sorbente. Los experimentos de sorción, la cuantificación de los metales y la obtención de las capacidades de sorción, respectivamente, se desarrollaron conforme a la metodología descrita en la sección 3.4.1. Es importante mencionar que no se observó la formación de precipitados durante el desarrollo de los experimentos en los sistemas multicomponentes estudiados. Este factor indica que los cationes evaluados son solubles bajo las condiciones de estudio consideradas y no existió la precipitación de las especies metálicas por la formación de complejos entre dichos contaminantes.

**Tabla 3.3.** Concentraciones iniciales empleadas para la obtención de las isotermas de sorción en la remoción de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en un sistema ternario empleando carbón de hueso.

No. Exp	$C_o$ , mmol/L			No. Exp	$C_o$ , mmol/L		
	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$		$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$
1	0.178	0.341	0.306	14	1.157	4.260	0.306
2	0.178	1.022	1.223	15	1.157	8.519	1.223
3	0.178	2.215	2.447	16	2.224	0.341	4.588
4	0.178	4.260	4.588	17	2.224	1.022	7.646
5	0.178	8.519	7.646	18	2.224	2.215	0.306
6	0.534	0.341	1.223	19	2.224	4.260	1.223
7	0.534	1.022	2.447	20	2.224	8.519	2.447
8	0.534	2.215	4.588	21	4.448	0.341	7.646
9	0.534	4.260	7.646	22	4.448	1.022	0.306
10	0.534	8.519	0.306	23	4.448	2.215	1.223
11	1.157	0.341	2.447	24	4.448	4.260	2.447
12	1.157	1.022	4.588	25	4.448	8.519	4.588
13	1.157	2.215	7.646				

### 3.5 Análisis de datos de la sorción multicomponente de metales pesados empleando carbón de hueso

La aplicación de diseños experimentales en estudios de sorción permite establecer y cuantificar el efecto de los parámetros del proceso de remoción sobre el desempeño del sorbente. En este contexto, un análisis de varianza (ANOVA) es suficiente para identificar los factores que tienen un efecto significativo en la variable de respuesta seleccionada (Mahamuni y Adewuyi, 2010). Es conveniente indicar que este tipo de herramientas estadísticas facilitan en forma considerable la interpretación de datos de sorción en sistemas multicomponentes.

En este estudio, el análisis de datos de los sistemas binarios y ternarios se realizó considerando los resultados de las capacidades de sorción de las especies metálicas en los sistemas multicomponentes y los sistemas monometálicos. Para dicho propósito, se calculó la relación de capacidades de sorción  $R_{q,i}$ , la cual se define como

$$R_{q,i} = \frac{q_{ei,mix}}{q_{ei,0}} \tag{3.4}$$

donde  $q_{ei,mix}$  es la capacidad de sorción del ion  $i$  en presencia de otros iones metálicos (es decir, sistema multicomponente) a una concentración inicial específica del ion metálico  $i$  y  $q_{ei,0}$  es la capacidad de sorción del mismo metal en una solución monocomponente bajo las mismas condiciones de concentración inicial. De acuerdo a la literatura, los valores de esta relación de capacidades de sorción pueden ser utilizados para identificar los efectos de competencia, inhibición o no interferencia (o interacción) entre los diferentes contaminantes presentes en una solución multicomponente. En forma particular, la literatura indica que si  $R_{q,i} > 1$ , la sorción del contaminante  $i$  es promovida por la presencia de las otras especies en solución (es decir, existe una sorción sinérgica entre los contaminantes). Por otra parte, cuando  $R_{q,i} < 1$ , la remoción de un contaminante es suprimida por los otros contaminantes y se puede concluir que existe un proceso de sorción antagónico entre ellos. Finalmente, si  $R_{q,i} = 1$ , los diferentes contaminantes presentes en la solución no tienen efecto sobre la remoción del contaminante  $i$  y, por tanto, se puede establecer que no existe interacción entre ellos durante el proceso de remoción multicomponente (Kongsuwan y col., 2009; Reynel-Ávila y col., 2010; Tovar-Gómez y col., 2012). Este análisis de capacidades de sorción se llevo a cabo para estudiar y caracterizar el desempeño del CH en la remoción simultánea de metales pesados en los sistemas binarios y ternarios.

Por otra parte, se calcularon las selectividades de sorción ( $S_i$ ) del CH en los sistemas multicomponentes a fin de identificar la preferencia del sorbente por un contaminante específico. Este parámetro es útil para identificar que contaminante fue removido en mayor cantidad, considerando la presencia de las otras especies en solución. La siguiente expresión fue utilizada para calcular  $S_i$

$$S_i = \frac{q_{e,metal_i}}{q_{e,metal_j}} \quad (3.5)$$

donde  $q_{e,metal_i}$  y  $q_{e,metal_j}$  están expresados en mmol/g para los diferentes metales que constituyen a la mezcla multicomponente. Cabe mencionar que la selectividad del CH se analizó con respecto al tipo de contaminante y a la concentración inicial de éste.

Los valores de  $R_{q,i}$  obtenidos en los sistemas multicomponentes fueron utilizados en el análisis estadístico de los diseños experimentales para estudiar el efecto de la concentración inicial de cada metal sobre el desempeño del sorbente. En el caso particular de los sistemas binarios, se realizó un análisis de varianza convencional para el diseño factorial completo, mientras que en el caso de las mezclas ternarias se utilizó el concepto de señal-ruido (S/R) para el análisis de varianza de los diseños experimentales de Taguchi (Bhattacharya y col., 2006; Daneshvar y col., 2007; Guijarro-Aldaco y col., 2011). Específicamente, la relación S/R se utiliza para concentrar, en una sola

métrica, el valor promedio de una característica de salida que está siendo analizada en un diseño experimental del tipo Taguchi y también establecer la varianza en torno a este promedio (Srivastava y col., 2007). Dicha métrica (S/R) es útil para consolidar los resultados de varias réplicas en un solo valor, el cual es usado para caracterizar el comportamiento del sistema bajo estudio. Es importante indicar que la relación S/R puede definirse de diferentes maneras dependiendo del tipo de característica a analizar. En el caso de la sorción multicomponente enfocada al tratamiento de efluentes industriales, el desempeño deseable y esperado para el proceso de remoción implica que  $R_{q,i} \geq 1$  para todos los contaminantes presentes en la solución. Es decir, para fines prácticos, se desea que el sorbente pueda remover la misma cantidad de un contaminante independientemente de que existan otras especies contaminantes en la misma solución. Esta situación implica que no existan efectos antagónicos entre los contaminantes que coexisten en la solución, o bien, que los efectos entre ellos sean sinérgicos (es decir, favorezca la remoción de éstos) en la mezcla a tratar. Bajo este contexto, se consideró que el valor S/N debe analizarse estadísticamente desde la perspectiva “mayor es mejor” para estudiar y caracterizar el efecto de la concentración inicial de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  sobre la remoción simultánea de estos metales en las soluciones ternarias. Este enfoque implica que es altamente deseable que  $R_{q,i}$  tenga el valor máximo posible y, de esta manera, se pueda establecer el efecto de los otros co-iones sobre la remoción de un metal en particular. Entonces, para el análisis estadístico de los diseños experimentales de Taguchi se designó a las concentraciones iniciales de los cationes como variables independientes y a las  $R_{q,i}$  como variables de respuesta para calcular la relación S/R. Específicamente, la S/R se cálculo con la siguiente expresión

$$\frac{S}{R} = -10 \log \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_{q,i}^2} \tag{3.6}$$

donde  $n$  representa el número de réplicas para el experimento contenido en el arreglo de Taguchi. El análisis de varianza (ANOVA) se realizó considerando los valores calculados para S/R aplicando las siguientes ecuaciones

$$SS_A = \left[ \sum_{i=1}^{k_A} \left( \frac{A_i^2}{n_{A_i}} \right) \right] - \frac{T^2}{N} \tag{3.7}$$

$$v_A = k_A - 1 \tag{3.8}$$

$$\sigma_A = \frac{SS_A}{v_A} \tag{3.9}$$

donde  $T$  es la suma de todos los valores de  $S/N$ ,  $N$  es el número total de datos experimentales,  $A_i$  es la suma de los valores de  $S/N$  para el nivel  $A_i$  bajo estudio,  $n_{A_i}$  es el número de observaciones del nivel  $A_i$ ,  $k_A$  es el número de niveles del factor  $A$ ,  $SS_A$  es la suma de cuadrados del factor  $A$ ,  $v_A$  son los grados de libertad del factor  $A$  y, finalmente,  $\sigma_A$  es la varianza del factor  $A$  (Elizalde-González y Hernández-Montoya, 2009). Para el análisis estadístico se graficó la relación promedio de  $S/R$  y dicha información se utilizó para identificar tendencias y evaluar el efecto de la concentración inicial de un catión sobre la remoción de otras especies metálicas del sistema multicomponente. Es conveniente resaltar que este tipo de análisis no ha sido utilizado en estudios previos para identificar y caracterizar la remoción multicomponentes de especies contaminantes empleando procesos de sorción. Con este tipo de análisis estadístico se puede estudiar en forma sencilla los procesos de sorción (sinérgicos, antagónicos o de no interacción) en sistemas multicomponentes de cualquier orden (es decir, número de componentes presentes en la solución).

### ***3.6. Modelación de los datos de sorción mono y multicomponente de metales pesados empleando carbón de hueso***

#### ***3.6.1 Modelación de cinéticas e isothermas de sorción de los sistemas monometálicos***

El análisis y diseño adecuado de un proceso de sorción requiere datos de equilibrio y cinéticos como información vital. Los estudios de equilibrio son necesarios para determinar la eficacia de un sistema de sorción, para identificar el posible mecanismo de remoción y para describir las interacciones entre soluto y sorbente. Por otra parte, los datos cinéticos se requieren para seleccionar las condiciones óptimas al escalar el proceso de remoción y establecer si las velocidades de transferencia de masa no serán limitantes para su aplicación en otras configuraciones de tratamiento tales como las columnas empacadas de lecho fijo. También, este tipo de datos permite investigar el mecanismo de remoción y la etapa controlante de éste (Febrianto y col., 2009). Considerando lo anterior, los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo fueron modelados a través de diferentes expresiones cinéticas e isothermas. Para el caso de las cinéticas de sorción se emplearon las ecuaciones de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Lagergren, 1898; Ho y McKay, 1999), respectivamente. Dichas expresiones cinéticas se describen en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Modelos cinéticos empleados en la correlación de las cinéticas de sorción en sistemas monometálicos empleando carbón de hueso.

<i>Modelo cinético</i>	<i>Ecuación<sup>1</sup></i>	<i>Parámetros</i>
Pseudo primer orden	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$k_1$ es la constante de velocidad de sorción de primer orden en $h^{-1}$ (Lagergren, 1898).
Pseudo segundo orden	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$k_2$ representa la constante de velocidad de sorción de segundo orden en $g/mmol \cdot h$ (Ho y McKay, 1999).
Difusión intrapartícula	$q_t = k_p t^{1/2} + C$	$k_p$ simboliza la constante de velocidad de la difusión intrapartícula en $mmol/g \cdot h^{0.5}$ y $C$ es una constante en $mmol/g$ que se utiliza para identificar si dicha difusión es la etapa limitante del proceso de sorción (Weber y Morris, 1963).

<sup>1</sup> En los diferentes modelos cinéticos  $q_e$  es la capacidad de sorción en el equilibrio en  $mmol/g$  y  $q_t$  es la cantidad de metal sorbida a un tiempo  $t$  en  $mg/g$ .

El modelo de pseudo primer orden es ampliamente utilizado para correlacionar la sorción de solutos en soluciones acuosas. Cuando la sorción es precedida por difusión a través de un enlace, la mayor parte de las veces la cinética obtenida experimentalmente satisface dicha ecuación (Khazali y col., 2007). Por otra parte, la ecuación de pseudo segundo orden considera que dos sitios de la superficie pueden ser ocupados por un ion del sorbato y supone que la velocidad es proporcional al cuadrado del número de sitios libres restantes (Özacar y col., 2008; Schiewer y Balaria, 2009). Adicionalmente, se aplicó el modelo de difusión intrapartícula (ver Tabla 3.3) para identificar a la etapa controlante en la remoción de los metales evaluados empleando CH y CH-A, respectivamente. Este modelo es una ecuación empírica que asume que el mecanismo de remoción del sorbato en el sorbente en un sistema sólido-líquido involucra tres etapas consecutivas: difusión externa, difusión intrapartícula y sorción del sorbato en la superficie interna del sorbente (Rubín y col., 2010). La primera etapa controla la migración del soluto a la superficie externa del sorbente. La segunda etapa involucra la transferencia del soluto de la superficie externa del sorbente a la estructura interna del mismo. Finalmente, la sorción del soluto ocurre en la superficie interna del sorbente mediante la presencia y combinación de los siguientes mecanismos: intercambio iónico, complejación y/o quelación (Chen y col., 2010).

Con respecto al ajuste de los datos de equilibrio, se emplearon los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips. En la Tabla 3.5 se presentan estos modelos de isotermas de sorción y a continuación se presenta una breve descripción de los mismos. La isoterma de Langmuir es el modelo teórico de mayor aplicación, el cual asume que la máxima sorción corresponde a una monocapa saturada de soluto en la superficie del sorbente donde se asume que la energía de sorción es constante y las moléculas sorbidas no tienen movimiento sobre la superficie (Nabizadeh y col., 2005). Por otra parte, la isoterma de Freundlich es una ecuación empírica usada para describir sistemas heterogéneos. Este modelo asume una distribución de calor no uniforme de los sitios de sorción acompañada de interacciones entre las moléculas sorbidas (Bueno y col., 2008). En dicha ecuación, la magnitud de la intensidad de sorción ( $n_f$ ) indica que tan favorable es la sorción. Cuando este parámetro oscila entre 2 – 10, la sorción de una especie es favorable, si este parámetro se encuentra entre 1 – 2 la sorción es ligeramente desfavorable y si es menor a 1 la sorción es considerada en su totalidad desfavorable (Hamdaoui y col., 2008). Finalmente, la ecuación de Sips es un modelo empírico que combina las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich. A bajas concentraciones de sorbato, dicha isoterma se reduce a la isoterma de Freundlich mientras que a concentraciones altas, este modelo predice una monocapa de sorción que es característica de la isoterma de Langmuir (Günay y col., 2007).

**Tabla 3.5.** Modelos de isotermas empleados en la correlación de datos de equilibrio de sorción en sistemas monometálicos empleando carbón de hueso.

<b>Modelo de isoterma</b>	<b>Ecuación <sup>1</sup></b>	<b>Parámetros</b>
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_m$ y $K_L$ son las constantes de Langmuir relacionadas a la capacidad (mmol/g) y a la energía de sorción, respectivamente (L/mmol) (Langmuir, 1916).
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n_f}$	$K_f$ y $n_f$ son parámetros indicativos de la capacidad e intensidad de sorción, respectivamente (Freundlich, 1909).
Sips	$q_e = \frac{a_s b_s C_e^{n_s}}{1 + b_s C_e^{n_s}}$	$a_s$ es la monocapa de la capacidad de sorción en mmol/g, $b_s$ es la constante de Sips relacionada a la energía de sorción y $n_s$ indica la intensidad de sorción (Sips, 1948).

<sup>1</sup> En estos modelos  $q_e$  es la capacidad de sorción en el equilibrio en mmol/g y  $C_e$  es la concentración en el equilibrio en mmol/L.

Los datos obtenidos experimentalmente fueron ajustados a los diferentes modelos cinéticos y de isotermas previamente mencionados empleando la siguiente función objetivo que relaciona los datos experimentales con las predicciones obtenidas con cada modelo

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{ndat} \left( \frac{q_{i,exp} - q_{i,calc}}{q_{i,exp}} \right)^2 \quad (3.10)$$

donde  $q_{i,exp}$  es la capacidad de sorción obtenida experimentalmente,  $q_{i,calc}$  es la capacidad de sorción predicha por el modelo cinético o de equilibrio y  $ndat$  es el número de datos experimentales utilizados en el proceso de ajuste de parámetros, respectivamente. Es conveniente indicar que esta función objetivo se utiliza ya que las capacidades de sorción son normalizadas y, por tanto, todos los datos experimentales tienen el mismo peso durante el proceso de ajuste de datos.

El proceso de ajuste de parámetros de los distintos modelos se lleva a cabo empleando un enfoque de regresión no-lineal basado en un método de optimización global. Es conveniente indicar que se empleó una estrategia de optimización global puesto que la estimación de parámetros de los modelos de sorción es un problema de optimización global ya que, dependiendo de las características del modelo, la función objetivo puede ser no convexa con la presencia de varios óptimos locales. En este caso, los métodos de optimización local convencionales no son confiables para encontrar el valor mínimo global de la función objetivo, ocasionando errores y conclusiones erróneas sobre la funcionalidad del modelo y, por tanto, incertidumbre en el diseño de equipos (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2005). Específicamente, se utilizó el método estocástico conocido como *Simulated Annealing* (ver Anexo A), el cual puede ser aplicado en la resolución de problemas no convexos y multivariantes. Bonilla-Petriciolet y col. (2005) han demostrado que dicho método es una estrategia robusta, adecuada y que presenta un tiempo de cómputo aceptable para la correlación de modelos dentro del área de sorción.

Para determinar el modelo más adecuado para la correlación de los datos obtenidos se utilizaron varios criterios estadísticos. En primera instancia, se calculó el porcentaje de desviación absoluto promedio para la propiedad predicha para establecer si existían diferencias significativas entre los distintos modelos de sorción empleados en el ajuste de los datos experimentales. Este parámetro se determinó con la siguiente expresión

$$E = \frac{100}{ndat} \sum_{i=1}^{ndat} \left| \frac{q_{i,exp} - q_{i,calc}}{q_{i,exp}} \right| \quad (3.11)$$

Posteriormente, la información fue analizada estadísticamente mediante un análisis de varianza y la prueba de Duncan empleando el software STATISTICA. En dicho análisis se consideró el efecto del tipo de modelo de isoterma sobre el error absoluto para la predicción de las capacidades de sorción. También, se realizó un análisis de residuales con el propósito de identificar al mejor modelo para la representación de los datos experimentales obtenidos en este estudio. Los residuales relativos se determinaron a través de la siguiente expresión

$$e_i = \frac{q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{calc}}}{q_{i,\text{exp}}} \quad | \quad i \quad (3.12)$$

Si los residuales relativos están aleatoriamente distribuidos, el modelo se puede considerar adecuado para la representación de los datos bajo estudio. Es importante indicar que se utilizó el concepto de residual relativo ya que la función objetivo empleada en el ajuste de parámetros también es una función de mínimos cuadrados relativos (Sáez y Rittman, 1992).

### ***3.6.2 Modelación de las isotermas de sorción de los sistemas multimetálicos empleando carbón de hueso***

Con el objetivo de predecir el comportamiento de un sorbente bajo condiciones de competencia, es decir bajo la presencia de varios contaminantes en una misma solución, también es necesario modelar los datos de equilibrio en sistemas multicomponente. Para este fin, se pueden emplear modelos teóricos, semi-teóricos o empíricos, los cuales pueden emplearse para interpolar o extrapolar el comportamiento de sorción, para investigar mecanismos competitivos y para calcular los parámetros necesarios para el diseño, optimización y control de los procesos de tratamiento de agua (Reynel-Ávila y col., 2010). Considerando lo anterior, los datos experimentales obtenidos de los sistemas binarios y ternarios, respectivamente, fueron correlacionados a través de diferentes expresiones de equilibrio para sistemas multicomponentes. Específicamente, se emplearon los modelos de isotermas de Langmuir extendido, Langmuir no modificado y Sips no modificado. Estos modelos multicomponentes de isotermas de sorción se muestran en la Tabla 3.6.

El modelo de Langmuir extendido para sistemas multicomponentes asume que los sitios superficiales son uniformes y que todas las moléculas de los sorbatos en solución compiten por los mismos sitios superficiales (Srivastava y col., 2006). Por otra parte, el modelo de Langmuir no modificado es una extensión de la isoterma básica de Langmuir que asume que los sitios de enlace se encuentran homogéneamente distribuidos sobre la superficie del sorbente y que dichos sitios tienen la misma afinidad por los iones en solución y, por consecuencia, se presenta una sorción

competitiva entre los sorbatos por el sorbente con formación de una monocapa (Srivastava y col., 2006). Finalmente, el modelo de Sips no modificado es una extensión de la isoterma de Sips convencional para sistemas mono-componentes y esta ecuación corresponde a un caso especial de superficie energética heterogénea (Reynel-Ávila y col., 2010).

**Tabla 3.6.** Modelos de isotermas multicomponentes empleados en la correlación de datos de equilibrio de sorción en sistemas multimetálicos empleando carbón de hueso.

Modelo de isoterma	Ecuación <sup>1</sup>	Parámetros
Langmuir extendido	$q_{e,i} = \frac{q_{max}K_{L,i}C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j}C_{e,j}}$	$q_{max}$ es la capacidad máxima de sorción única que obedece la hipótesis fundamental del modelo de Langmuir (mmol/g) y $K_{L,i}$ es el parámetro del modelo asociado a cada metal en la solución (L/g) (Srivastava y col., 2006).
Langmuir no modificado	$q_{e,i} = \frac{q_{m,i}K_{L,i}C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j}C_{e,j}}$	$q_{m,i}$ y $K_{L,i}$ son las constantes de la isoterma asociadas a la capacidad (mmol/g) y a la energía de sorción (L/g) de cada metal en la solución (Srivastava y col., 2006).
Sips no modificado	$q_{e,i} = \frac{a_{si}C_{e,i}^{1/n_{si}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_{si}C_{e,i}^{1/n_{si}}}$	$a_{si}$ es la monocapa de la capacidad de sorción en mmol/g, $b_{si}$ es la constante de Sips relacionada a la energía de sorción y $n_{si}$ indica la intensidad de sorción (Ahmadpour y col. 1998).

<sup>1</sup> En estos modelos  $q_{e,i}$  y  $C_{e,i}$  representa la capacidad de sorción en el equilibrio y la concentración de equilibrio, respectivamente, del metal  $i$  y  $N$  representa al número de sorbatos presentes en la solución.

Es conveniente mencionar que diversos autores han sugerido que la predicción de los datos de sorción multicomponente puede realizarse empleando parámetros obtenidos de isotermas de sorción monocomponente (Al-Asheh y col., 2000). Por desgracia, este enfoque puede ser erróneo al describir las interacciones entre los diferentes contaminantes del sistema multicomponente y, generalmente, proporciona predicciones poco satisfactorias para los datos de equilibrio (Pagnanelli y col., 2002; Papageorgiou y col., 2009). Por lo tanto, los parámetros de los modelos de sorción

multicomponentes se determinaron usando un procedimiento de correlación de datos adecuado. Los datos experimentales fueron ajustados a los diferentes modelos de isothermas mediante una regresión no lineal usando el método estocástico de optimización global SA. Específicamente, en el proceso de ajuste de datos se realizó la minimización de la siguiente función objetivo

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^{ndat} \left( \frac{q_{ij}^{exp} - q_{ij}^{calc}}{q_{ij}^{exp}} \right)^2 \quad (3.13)$$

donde  $q_{ij}^{exp}$  y  $q_{ij}^{calc}$  representan las capacidades de sorción multicomponentes experimentales y predichas, respectivamente, para el componente  $i$ ;  $c$  es el número de especies metálicas presentes en la solución y  $ndat$  es el número de datos experimentales considerados en el proceso de ajuste de parámetros para cada metal, respectivamente. La correlación de los datos se realizó empleando los mismos criterios que se consideraron en el ajuste de los datos obtenidos para los sistemas monometálicos.

De acuerdo con algunos estudios reportados en la literatura (Tovar-Gómez y col., 2012), los modelos de equilibrio para sistemas multicomponentes pueden no ajustarse adecuadamente a los datos experimentales debido a las diferentes interacciones que pueden existir entre los contaminantes presentes en solución. Por tal motivo, se usó un modelo empírico basado en la metodología de superficie de respuesta para la correlación simultánea de los datos obtenidos en los sistemas multicomponentes.

La metodología de superficies de respuesta (RSM) es un conjunto de técnicas empíricas (matemáticas y estadísticas) utilizadas para modelar y analizar problemas en los que una respuesta de interés es dependiente de varios factores (Lu y col., 2008; Fereidouni y col., 2009). En este estudio dicha metodología fue utilizada para correlacionar la información experimental obtenida de la sorción multicomponente de metales pesados. Específicamente, las respuestas (capacidades de sorción,  $q_{e,i}$ ) del diseño experimental pueden relacionarse con factores independientes (concentraciones en equilibrio de los metales,  $C_{e,i}$ ) mediante modelos lineales o cuadráticos (Tovar-Gómez y col., 2012). Considerando lo anterior, se empleó un MSR cuadrático para modelar la sorción multicomponente de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  usando la siguiente expresión

$$q_{e,i} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i C_{e,i} + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} C_{e,i}^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} C_{e,i} C_{e,j} \quad (3.14)$$

donde  $k$  es el número de factores en el diseño experimental,  $\beta_0$  es un coeficiente constante,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  y  $\beta_{ij}$  son los coeficientes de los términos lineal, de interacción y cuadráticos del modelo, respectivamente (Fereidouni y col., 2009; Körbahti y col., 2011; Tovar-Gómez y col., 2012). Los

parámetros de dicho modelo se determinaron a través de un análisis de regresión lineal múltiple (Lu y col., 2008) empleando el software STATISTICA.



## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Caracterización de propiedades fisicoquímicas del carbón de hueso con y sin tratamiento con ácido nítrico

Los resultados de la caracterización de las propiedades químicas (pH, constantes de acidez/basicidad, contenido de cenizas y punto de carga cero) para el CH-A y CH, respectivamente, se presentan en la Tabla 4.1. Como se observa, el contenido de cenizas del CH-A es menor que el valor determinado para el CH debido al tratamiento de la muestra con HNO<sub>3</sub>. Este resultado sugiere que el esqueleto inorgánico del CH fue eliminado con el tratamiento con ácido ya que, de acuerdo a la literatura, el contenido de cenizas consta principalmente de minerales tales como la silica, aluminio, hierro, magnesio y calcio (Dwivedi y col., 2008). Con fines ilustrativos, en la Figura 4.1 se muestran las cinéticas de pérdida de peso del carbón de hueso empleando diversas concentraciones de ácido nítrico, las cuales fueron utilizadas para disolver la materia inorgánica del mismo. Como se puede observar, cuando el CH se pone en contacto con una solución de concentración 1 N se logra perder aproximadamente el 80% del material, porcentaje que corresponde a la fracción inorgánica del CH. Como se demostrará a lo largo de este capítulo, estos resultados permiten establecer que los iones de Ca<sup>2+</sup> y (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, los cuales se asocian a los procesos de intercambio iónico del CH, no están presentes en el sorbente tratado con ácido.

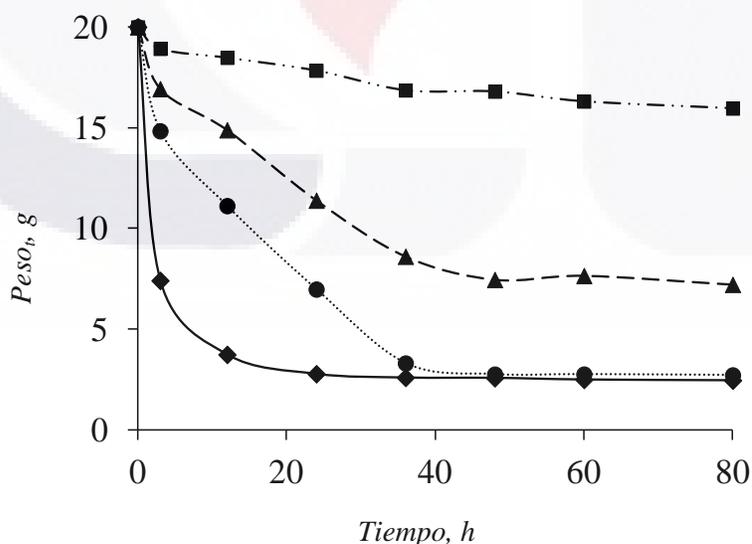


Figura 4.1. Cinética de pérdida de peso del carbón de hueso tratado con HNO<sub>3</sub>. Concentración de ácido: (■) 0.1, (▲) 0.25, (●) 0.5 y (◆) 1 N.

Por otra parte, se puede apreciar que el tratamiento ácido produce un carbón con superficie ácida mientras que, el carbón comercial (CH) posee un pH ligeramente básico. Este comportamiento básico del CH favorece la remoción de los iones metálicos dado que éstos poseen una carga positiva y, por consecuencia, existe una mayor interacción entre el sorbente y dichos contaminantes. Con respecto a la química superficial, los resultados experimentales de la determinación del  $pH_{pzc}$  del CH y CH-A muestran que dicho valor es de 7.5 y 4.0, respectivamente, independientemente de la concentración del electrolito (Tabla 4.1). Este resultado indica que a  $pH < pH_{pzc}$  la superficie del sorbente posee carga positiva favoreciendo la sorción de los aniones. Sin embargo, a un valor de  $pH > pH_{pzc}$  el potencial zeta es negativo y la superficie del sorbente es favorable para la remoción de los iones metálicos (Ofomaja y Ho, 2007). Estos resultados sustentan la hipótesis de que el proceso de sorción está presente en la remoción de las especies metálicas empleando CH como sorbente ya que, de acuerdo con la literatura, este fenómeno se presenta cuando los experimentos de remoción se realizan a un pH inferior al punto de carga cero del material (Rezaee y col., 2009).

En la Tabla 4.1 se muestran las constantes ácidas y básicas del carbón de hueso antes y después de ser tratado con una solución ácida. Se puede observar que la basicidad superficial del CH decremente considerablemente debido al tratamiento con la solución ácida. La relación  $K_B/K_A$  señala la naturaleza básica ( $K_B/K_A > 1$ ) y ácida ( $K_B/K_A < 1$ ) del CH y CH-A, respectivamente. El carácter ácido de la muestra (CH-A) puede atribuirse a la eliminación de los compuestos inorgánicos que origina sitios en la superficie del carbón que pueden quimisorber oxígeno del aire a temperatura ambiente, dando lugar a la formación de complejos ácidos en la superficie del mismo. Además, el  $HNO_3$  puede oxidar algunos complejos produciendo grupos ácidos (Wang y Zhu, 2007). Estos resultados son consistentes con los valores obtenidos del análisis elemental puesto que el tratamiento ácido incrementa el contenido de oxígeno del CH de 19.3 a 23.9 %. Este análisis indica que algunos grupos funcionales fueron incorporados a la superficie de éste y que el contenido de nitrógeno e hidrógeno también incrementa con dicho tratamiento. En síntesis, los resultados reportados en la Tabla 4.1 muestran que todos los componentes minerales del carbón de hueso fueron solubilizados con el tratamiento ácido excepto el contenido de carbón en el sorbente.

**Tabla 4.1.** Propiedades fisicoquímicas del carbón de hueso antes y después del tratamiento con una solución ácida.

Parámetros	Valor	
	CH	CH-A
pH	8.28	3.52
pH <sub>pzc</sub>	7.50	4.00
Cenizas (%)	81.89	2.03
<i>Constantes de acidez/basicidad</i>		
K <sub>A</sub>	0.74	0.32
K <sub>B</sub>	1.75	0.30
K <sub>B</sub> /K <sub>A</sub>	2.37	0.96
<i>Propiedades texturales</i>		
Area superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	113.29	810.94
Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	1x10 <sup>-3</sup>	0.07
Área de microporos (m <sup>2</sup> /g)	6.44	145.29
Área superficial externa (m <sup>2</sup> /g)	106.83	664.65
Área superficial puntual (m <sup>2</sup> /g)	110.33	795.64
Volumen total (cm <sup>3</sup> /g)	0.29	0.64
Diámetro promedio de poro (Å)	100.80	31.77
<i>Análisis elemental (wt %)</i>		
Carbón	11.65	69.99
Hidrógeno	1.03	2.71
Nitrógeno	1.21	5.59
Azufre	0.06	0.21
Oxígeno	19.30	23.90

En la Figura 4.2 se muestran la morfología y los espectros del análisis elemental del CH antes y después del tratamiento ácido. Las micrografías muestran claramente que el sorbente sufre cambios estructurales significativos al ponerse en contacto con el HNO<sub>3</sub> y, como resultado, la morfología del CH y CH-A es sumamente variada y diferente entre sí. En particular, el CH posee una estructura áspera, compacta, con poca porosidad y altamente irregular. Desde el punto de vista analítico, dicho sorbente está constituido cualitativamente por la presencia de C, O, P y Ca (componentes principales de la hidroxiapatita). Por otra parte, el material tratado con HNO<sub>3</sub> muestra

una estructura altamente porosa y homogénea, lo cual indica que el ácido crea poros más desarrollados en la superficie del sorbente e incrementa el área superficial. El incremento en la porosidad se atribuye a la disolución de impurezas y diversos elementos (principalmente P y Ca) presentes en la superficie del sorbente, ya que el espectro micro-analítico revela que el C y O son los componentes principales del sorbente. Esta información es consistente con los resultados obtenidos de la difracción de rayos X (ver Figura 4.3).

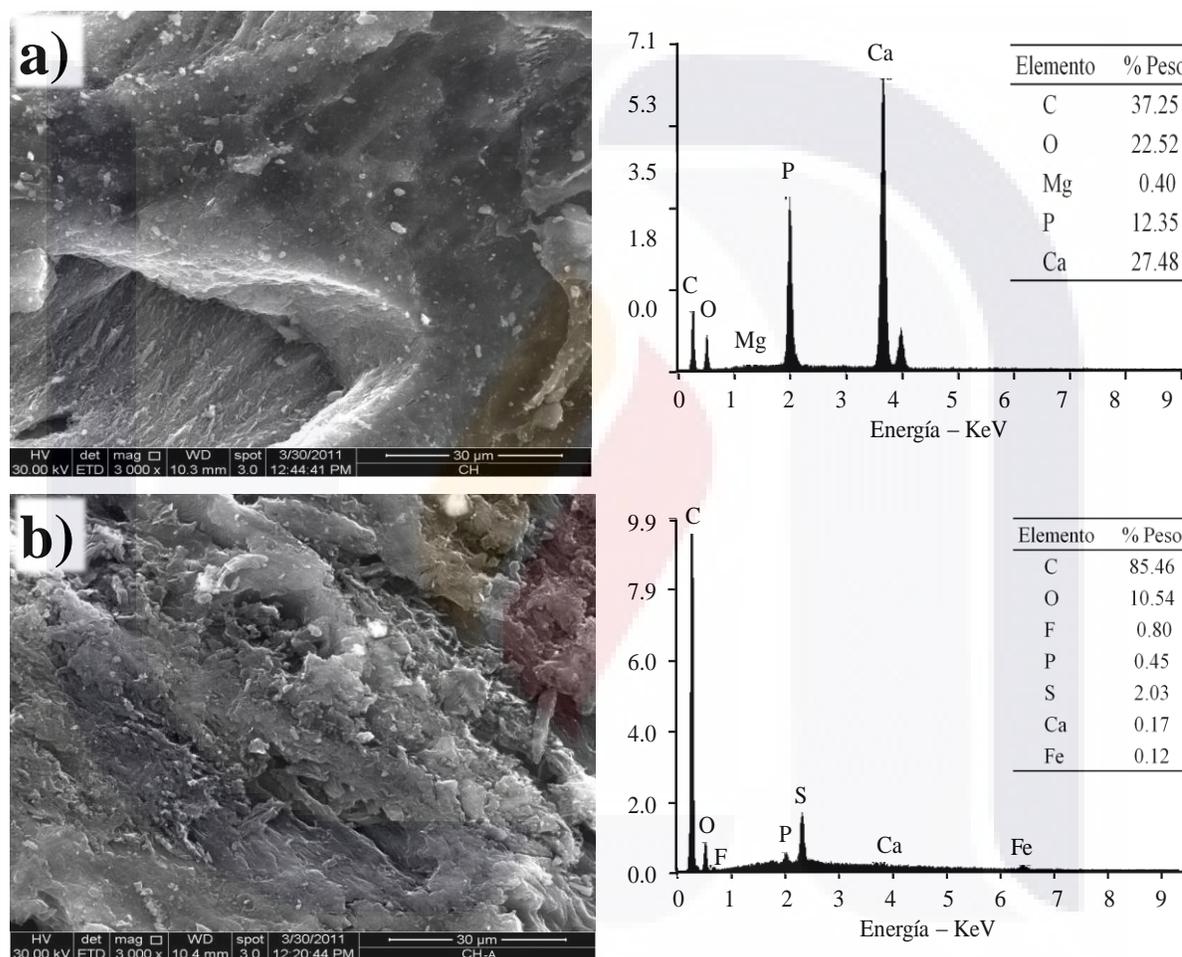
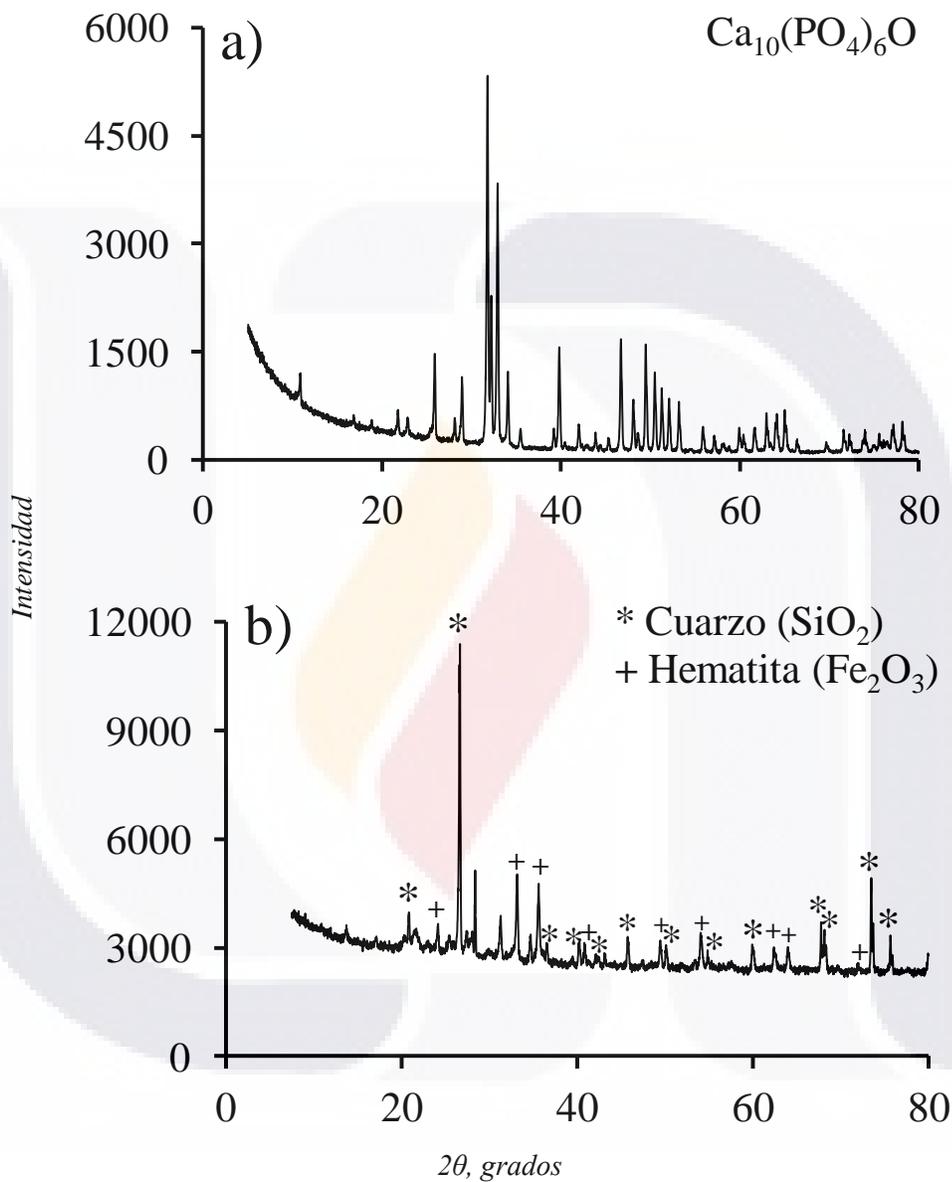


Figura 4.2. Micrografías de barrido electrónico y composición elemental del a) CH y b) CH-A.

La Figura 4.3 muestra los difractogramas de rayos X del CH-A y CH, respectivamente. Como se aprecia, los picos bien definidos de la DRX del CH corresponden a los picos característicos del fosfato de calcio. Los picos más intensos aparecen entre 20 y 60, 2θ, los cuales son típicos de la fase apatita (Figura 4.3a). Estos resultados indican que el CH está compuesto de fosfato de calcio y carbón amorfo. El  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  estructuralmente se encuentra en forma de hidroxiapatita, mientras

que la fracción amorfa de carbón está distribuida a través de esta estructura. Sin embargo, la mayor parte del elemento existe como una película altamente fina que cubre la superficie porosa de dicha hidroxiapatita. Resultados similares han sido reportados por Pan y col. (2009), Rezae y col. (2009) y Ghanizadeh y Asgari (2010), por mencionar algunos autores. Por otra parte, la muestra tratada con  $\text{HNO}_3$  contiene óxido férrico y dióxido de silicio, respectivamente. Estos resultados confirman nuevamente que se realizó la extracción del fosfato y el carbonato de calcio de la muestra tratada con  $\text{HNO}_3$ . Es conveniente indicar que, al no estar presente la hidroxiapatita en el material, se logra detectar algunos elementos traza del hueso, ya que como se menciono previamente, el silicio, hierro y calcio se encuentran entre los principales minerales de las cenizas. De acuerdo con la literatura, los iones de hierro se encuentran entre los principales elementos traza del tejido óseo (Unger y Chiappe, 2008), mientras que el dióxido de silicio es un oligoelemento que se encuentra en los huesos. Éste último es un componente importante del colágeno y se asocia con el calcio en una etapa temprana de calcificación para mantener los huesos fuertes (Carlisle, 1970; Carlisle, 1988).

Los análisis de infrarrojo (Figura 4.4) indican que el CH muestra bandas de estructura vibracional debido a la presencia de grupos fosfato ( $603$  y  $1014\text{ cm}^{-1}$ ) en la superficie del carbón de hueso. La señal principal del grupo fosfato aparece en el triplete situado entre  $1000$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  donde dichas bandas son típicas de la hidroxiapatita. Las bandas localizadas a  $873\text{ cm}^{-1}$  y entre  $1500$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, se atribuyen al grupo carbonato presente en el sorbente (Xu y col., 2008). Dicho grupo se asocia a la calcita debido a la forma de los picos y a la presencia de la banda de absorción a  $700\text{ cm}^{-1}$ . Teóricamente, existen cuatro formas vibracionales presentes en los iones fosfato denominadas  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  y  $\nu_4$ , las cuales están presentes en la estructura de las apatitas. No obstante, solo las últimas dos están activas en el IR de las muestras estudiadas. Dichas bandas se encuentran situadas a  $669$ ,  $603$ ,  $563$  ( $\nu_4$ ) y  $1014\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) (Liao y col., 2010). Posterior al tratamiento ácido, el espectro IR muestra que los picos correspondientes a los carbonatos y a los fosfatos desaparecen debido a que el  $\text{HNO}_3$  disuelve ambos compuestos y que éstos se eliminan del sorbente. La banda ubicada a  $1750\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a bandas de estiramiento carbono-oxígeno que indican la formación de nuevos grupos oxigenados o el incremento de éstos (Chand y col., 2009). Finalmente, la señal localizada a  $1079\text{ cm}^{-1}$  es asignada a vibraciones del tipo Si-O, resultado que confirma la presencia de dióxido de silicio en la muestra (Prieto y col., 1999; Chacón y col., 2008), ver Figura 4.3b.



**Figura 4.3.** Difractogramas de rayos X de a) carbón de hueso y b) carbón de hueso tratado con  $\text{HNO}_3$  con concentración 1 N.

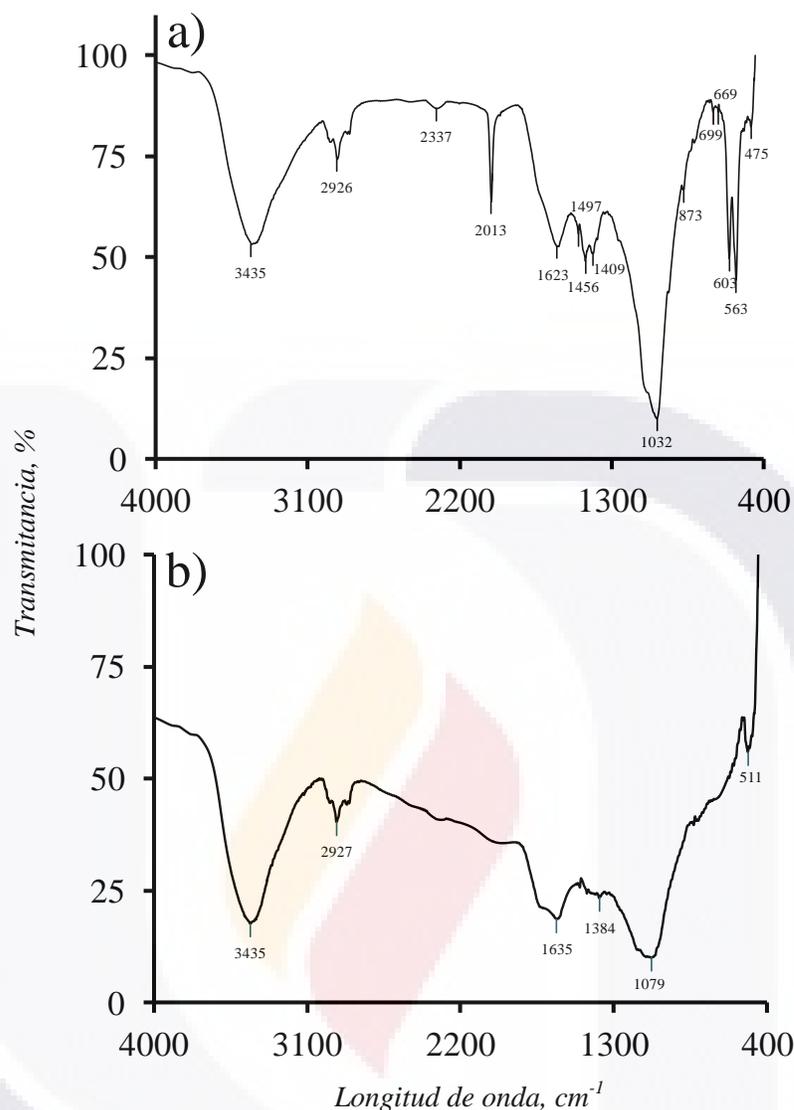
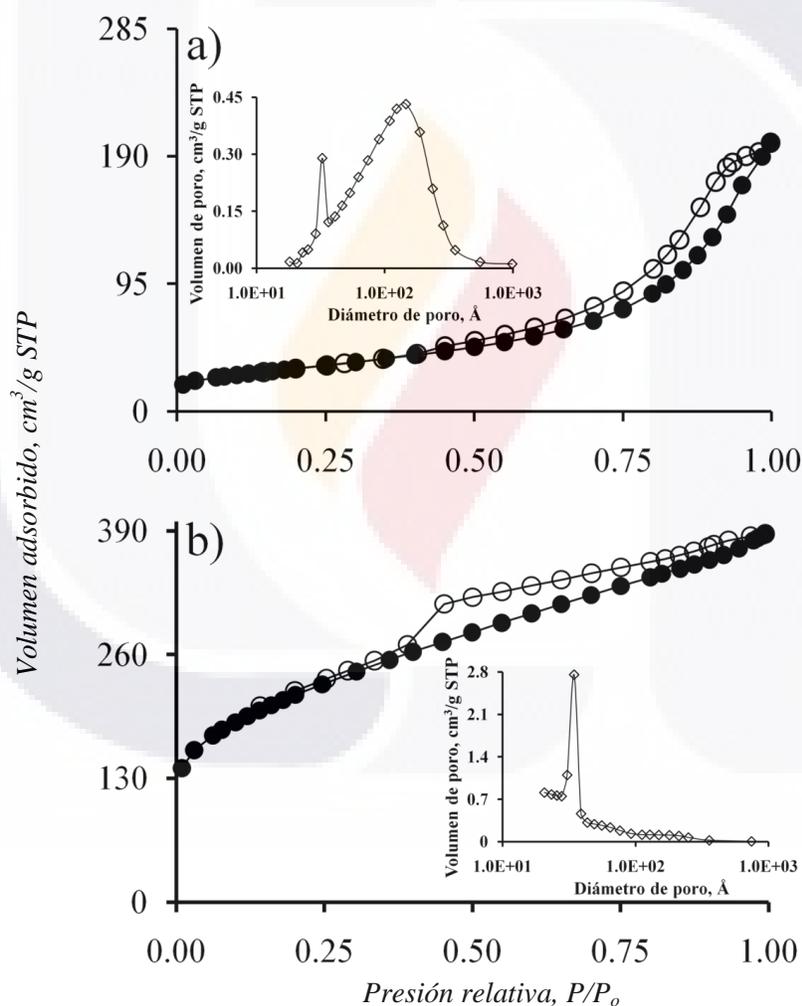


Figura 4.4. Espectros de infrarrojo del a) carbón de hueso y b) carbón tratado con  $HNO_3$ .

Los análisis complementarios de la adsorción-desorción de  $N_2$  líquido muestran que el CH y CH-A presentan una isoterma del tipo IV, según la clasificación de BDDT (Brunauer-Deming-Deming) (Figura 4.5). Dichas isotermas son típicas de sólidos meso-porosos. Las isotermas presentan una pendiente inicial ascendente a presiones relativas  $p/p_0 \sim 0.20$  seguida de una porción lineal que se extiende hasta una presión relativa entre 0.60-0.80 y, finalmente, hay un barrido ascendente cerca de la presión de saturación. Dicho comportamiento se presenta cuando un material carbonoso contiene meso-poros (poros cuyo diámetro oscila entre 20 y 500 Å) junto con micro-poros (Mohan y col., 2007). No obstante, la pendiente de las isotermas es poco acentuada a presiones bajas indicando la escasa presencia de micro-poros. Se observan lazos de histéresis del

tipo H3 y H2 en el CH y el CH-A, respectivamente, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. El lazo de histéresis H3 se atribuye a la presencia de mesoporos rodeados por una matriz de poros mucho más pequeños, la cual está asociada a aglomerados de partículas que presentan poros con forma de rendija (Leofanti y col., 1998; Zhang y col., 2008). Por otra parte, el lazo de histéresis H2 se atribuye a la presencia de poros relativamente uniformes en forma de canales (Zhang y col., 2008). Finalmente, se puede apreciar que la sorción de nitrógeno es mayor para el carbón tratado que para el natural, lo cual refleja que el primero tiene una mayor área superficial. Dicha diferencia se debe a los cambios en la morfología superficial debido al tratamiento ácido que ocasiona incrementos importantes en los parámetros texturales del material, ver Tabla 4.1.

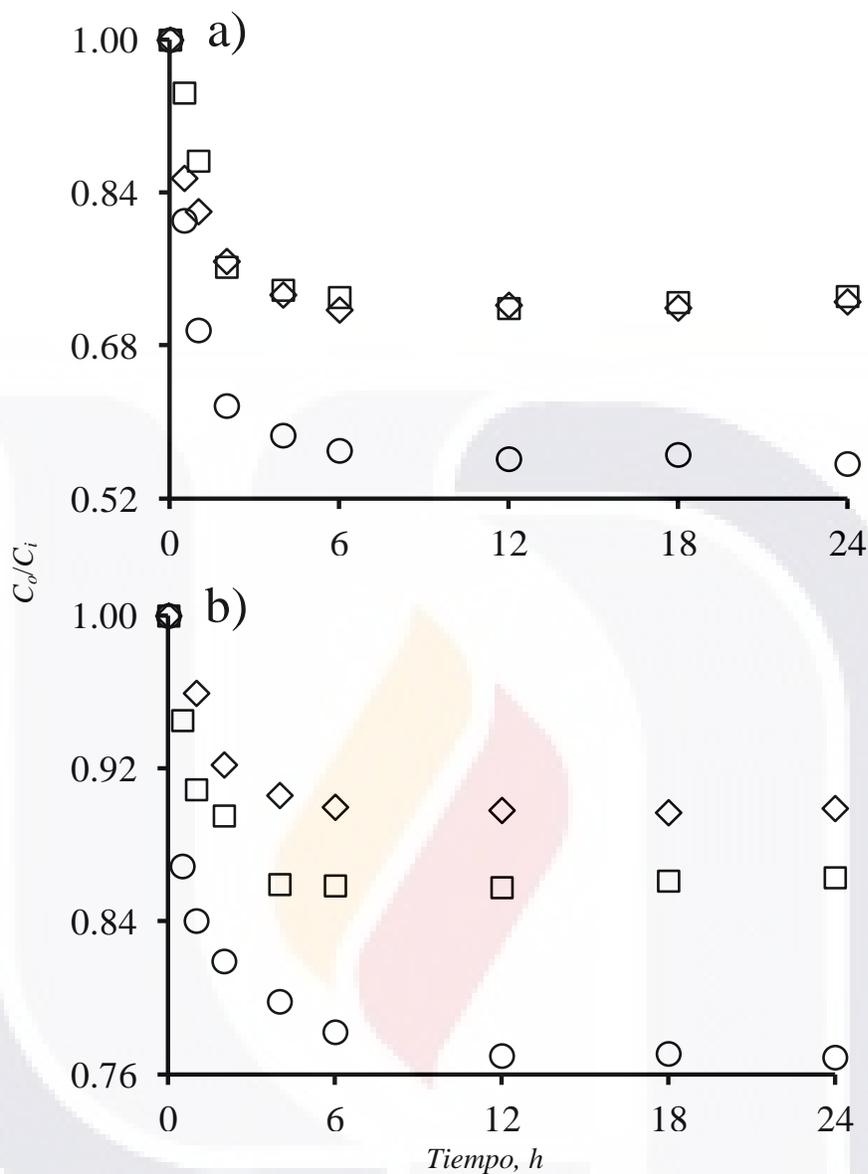


**Figura 4.5.** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (a 77.35 K) y distribución de tamaño de poro de a) CH y b) CH-A. (●) Adsorción, (○) Desorción.

Con respecto a la distribución del tamaño de los poros, el CH tiene una distribución de tamaños de poros diferentes presentando dos puntos máximos cuyos valores equivalen a 32.5 y 100.0 Å, respectivamente; mientras que el CH-A presenta una distribución mono-modal cuyo tamaño de poro es de 34.5 Å (Figura 4.5). La Figura 4.5 indica que, el tamaño de los poros es homogéneo en el sorbente posterior al tratamiento ácido y existe un aumento en el volumen de los mismos. Sin embargo, el tamaño de éstos decrece drásticamente (ver Tabla 4.1). Este resultado indica que dicho tratamiento favorece la homogeneización de la superficie del sorbente. El tamaño de los poros obtenido a partir del método BJH confirma que el material evaluado es meso-poroso (Tabla 4.1) y que posee un área superficial relativamente menor que algunos carbones activados comerciales tales como BDH de Merck y F100 y BPL de Calgon Corp., cuyas áreas superficiales equivalen a 1118, 957 y 972 m<sup>2</sup>/g, respectivamente (Tan y col., 2007). Por último, se observa que ocurre un aumento considerable en el área superficial (ver Tabla 4.1) después de que el material se pone en contacto con el HNO<sub>3</sub>. Como se ha demostrado, el incremento de dicha área se atribuye a la disolución de la materia inorgánica presente en el material.

#### ***4.2. Estudios cinéticos y de equilibrio de sorción de metales pesados en sistemas simples empleando carbón de hueso con y sin tratamiento ácido***

La Figura 4.6 muestra los datos cinéticos obtenidos para la sorción de Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en solución acuosa a 30 °C, pH 5 y concentración inicial del metal de 100 mg/L para CH y CH-A. Como se puede observar, la remoción de los iones metálicos incrementa con el tiempo y es rápida durante las primeras 4 h, independientemente del sorbato. Posteriormente, la velocidad de sorción decrece gradualmente y todas las cinéticas alcanzan el tiempo de equilibrio a las 12 h de contacto sorbente-solución del metal. El perfil de estas cinéticas es una curva suave y continua que llega a la saturación y sugiere la posible cobertura de la superficie del sorbente con una monocapa de metal. Ambos sorbentes CH y CH-A presentan un comportamiento de sorción similar que incluye una alta velocidad de remoción inicial, seguida de una etapa más lenta hasta finalmente llegar a un periodo donde las variaciones en la concentración del sorbato son casi imperceptibles. Estos datos cinéticos indican que ambos materiales pueden ser utilizados en columnas empacadas de lecho fijo debido a que sus velocidades iniciales de sorción presentan valores razonables.



**Figura 4.6.** Cinéticas de sorción de Cd<sup>2+</sup> (□), Ni<sup>2+</sup> (○) y Zn<sup>2+</sup> (◇) en sistemas monometálicos empleando a) CH y b) CH-A. Condiciones experimentales: relación sorbente-solución de 0.3 g/L y 4 g/L de CH y CH-A, 200 rpm, 30 °C, pH 5 y concentración inicial de 100 mg/L.

En las Tabla 4.2 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos con los diferentes modelos para las condiciones evaluadas en este estudio. Como se puede observar, las velocidades de sorción (*k*) de la muestra tratada son inferiores a las obtenidas con el CH. Este comportamiento parece estar relacionado con el contenido de Ca<sup>2+</sup> en el sorbente. Específicamente, la velocidad de remoción de los cationes es directamente proporcional a la cantidad de iones de Ca<sup>2+</sup> del mismo (Figura 4.13). Dicha tendencia hace suponer que los mecanismos de transferencia de masa involucrados en el

proceso de remoción están relacionados con el proceso de intercambio iónico. Por tanto, la remoción de los contaminantes es más rápida cuando existe una cantidad elevada de  $\text{Ca}^{+2}$ , puesto que el número de sitios de intercambio iónico disponibles en el sorbente es mayor. También, se aprecia que la velocidad de sorción de los metales evaluados decrece en el siguiente orden  $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .

**Tabla 4.2.** Resultados del ajuste de las expresiones cinéticas empleadas en la modelación de la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas monometálicos empleando CH y CH-A.

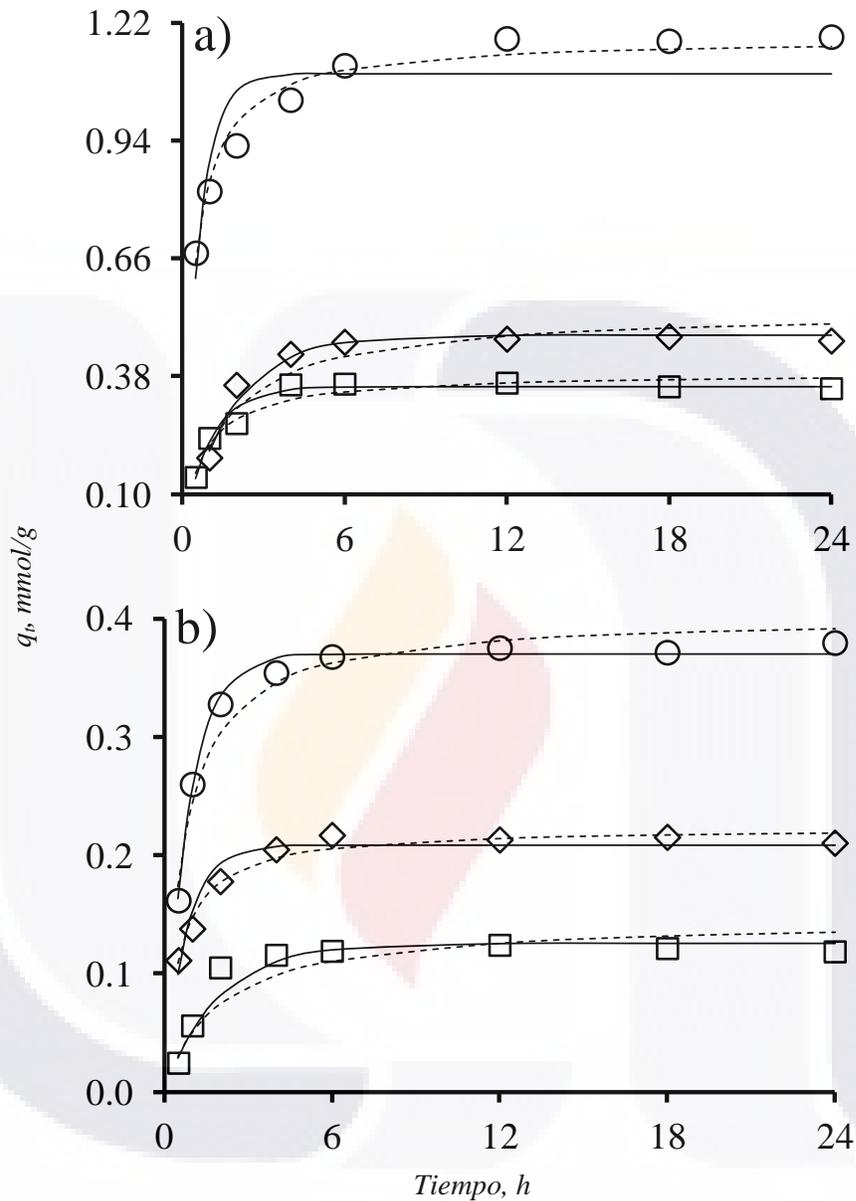
Sorbente	Modelo	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	
CH	Pseudo primer orden				
	$k_1, \text{h}^{-1}$	0.354	1.097	0.476	
	$q_1, \text{mmol/g}$	0.979	1.628	0.548	
	$R^2$	0.962	0.809	0.965	
	$F_{obj}$	0.024	0.052	0.021	
	$E_{abs}$	$3.871 \pm 4.129$	$7.429 \pm 3.316$	$3.828 \pm 4.267$	
	Pseudo segundo orden				
	$k_2, \text{g/mmol-h}$	0.388	1.183	0.537	
	$q_2, \text{mmol/g}$	3.205	2.034	1.199	
	$R^2$	0.935	0.971	0.861	
	$F_{obj}$	0.031	0.008	0.068	
	$E_{abs}$	$5.542 \pm 3.048$	$2.861 \pm 1.476$	$8.726 \pm 4.930$	
	CH-A	Pseudo primer orden			
		$k_1, \text{h}^{-1}$	0.125	0.369	0.208
$q_1, \text{mmol/g}$		0.521	1.162	1.291	
$R^2$		0.920	0.991	0.939	
$F_{obj}$		0.097	0.003	0.031	
$E_{abs}$		$8.087 \pm 8.029$	$1.639 \pm 1.078$	$5.045 \pm 3.906$	
Pseudo segundo orden					
$k_2, \text{g/mmol-h}$		0.145	0.402	0.223	
$q_2, \text{mmol/g}$		3.541	3.771	8.380	
$R^2$		0.813	0.960	0.970	
$F_{obj}$		0.203	0.020	0.010	
$E_{abs}$		$13.574 \pm 8.942$	$4.354 \pm 2.563$	$2.936 \pm 2.088$	

**Tabla 4.2.** Resultados del ajuste de las expresiones cinéticas empleadas en la modelación de la sorción de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en sistemas monometálicos empleando CH y CH-A (continuación)

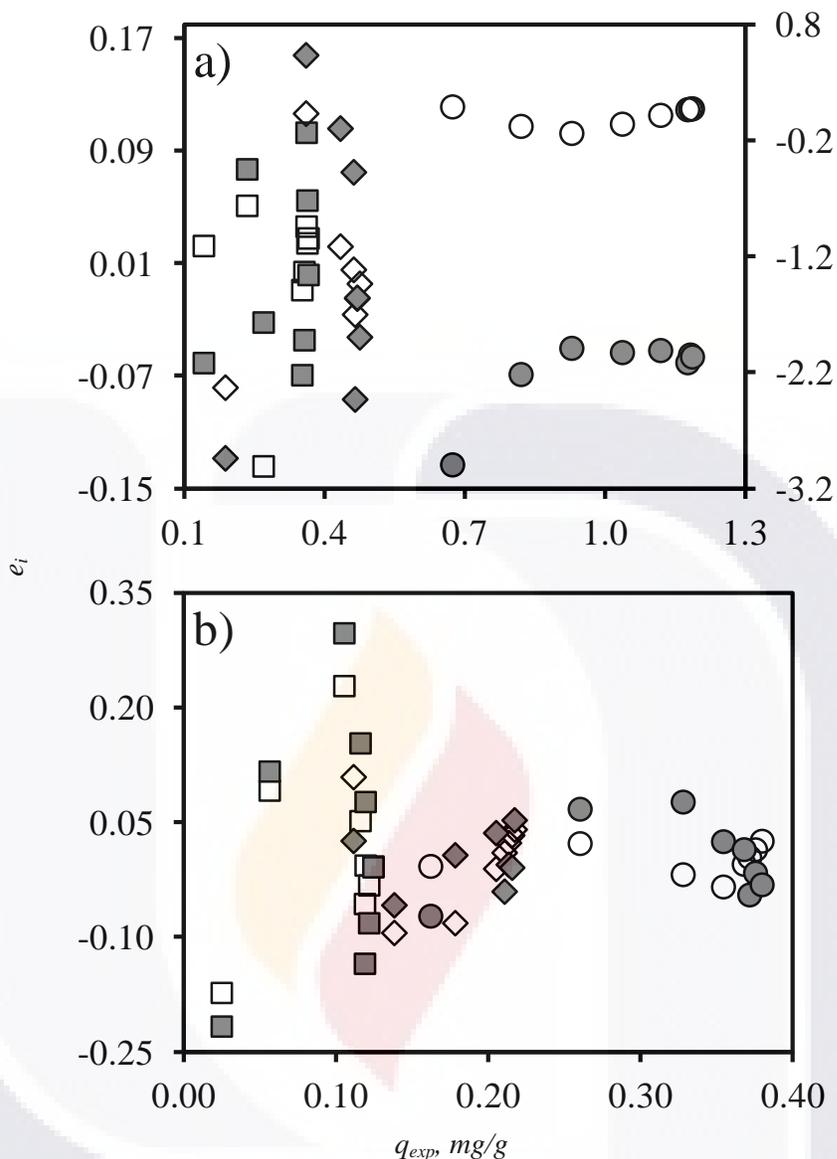
<i>Sorbente</i>	<i>Modelo</i>	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$
CH	Difusión intrapartícula			
	$k_p$ , mmol/g-h <sup>0.5</sup>	0.099	0.183	0.102
	$C$ , mmol/g	0.134	0.668	0.217
	$R^2$	0.821	0.999	0.969
	$F_{obj}$	0.008	3x10 <sup>-7</sup>	9x10 <sup>-4</sup>
	$E_{abs}$	4.773 ± 2.592	0.030 ± 0.013	8.302 ± 8.060
CH-A	Difusión intrapartícula			
	$k_p$ , mmol/g-h <sup>0.5</sup>	0.013	0.039	0.038
	$C$ , mmol/g	0.086	0.273	0.124
	$R^2$	0.953	0.988	0.980
	$F_{obj}$	3x10 <sup>-4</sup>	7x10 <sup>-5</sup>	3x10 <sup>-4</sup>
	$E_{abs}$	1.035 ± 0.486	0.472 ± 0.218	1.034 ± 0.495

Al realizar el análisis estadístico para evaluar la capacidad de descripción de los modelos empleados en el análisis de los datos cinéticos se estableció que existen diferencias significativas. En forma particular, se determinó que la ecuación de pseudo primer orden es la que mejor describe la velocidad de sorción de los metales, con excepción de los datos experimentales de  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  empleando CH y CH-A, respectivamente. Para estas condiciones, los datos se ajustan mejor a la expresión cinética de pseudo segundo orden.

La Figura 4.7 muestra el comportamiento de los modelos cinéticos empleados en la correlación de datos para la sorción monocomponente de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  empleando CH y CH-A, respectivamente. La Figura 4.8 presenta la distribución de residuales relativos correspondiente para las condiciones de estudio consideradas en este trabajo. Como se puede observar, los residuales correspondientes a los modelos cinéticos considerados en este trabajo son aleatorios y sin una tendencia apreciable, a excepción de los datos obtenidos para  $Ni^{2+}$  cuando se emplea CH como sorbente. En general, las distribuciones del modelo de pseudo primer orden presentaron mayor aleatoriedad y se confirma que dicha ecuación es la que mejor describe la velocidad de sorción de los metales evaluados con excepción de los datos experimentales de  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  empleando CH y CH-A, respectivamente.



**Figura 4.7.** Ajuste de modelos cinéticos de (—) pseudo primer orden y (---) pseudo segundo orden para la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\square$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\circ$ ) y  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\diamond$ ) en sistemas monometálicos empleando a) CH y b) CH-A. Condiciones de estudio: relación sorbente-solución de 0.3 g/L y 4 g/L de CH y CH-A, 200 rpm, 30 °C, pH 5 y concentración inicial de 100 mg/L.



**Figura 4.8.** Análisis de errores relativos de los modelos cinéticos de pseudo primer orden (símbolos vacíos) pseudo segundo orden (símbolos rellenos) para la sorción de  $Cd^{2+}$  ( $\square$ ),  $Ni^{2+}$  ( $\circ$ ) y  $Zn^{2+}$  ( $\diamond$ ) en sistemas monometálicos empleando a) CH y b) CH-A. Condiciones de estudio: relación sorbente-solución de 0.3 g/L y 4 g/L de CH y CH-A, 200 rpm, 30 °C, pH 5 y concentración inicial de 100 mg/L. Los datos de  $Ni^{2+}$  se presentan en el eje secundario.

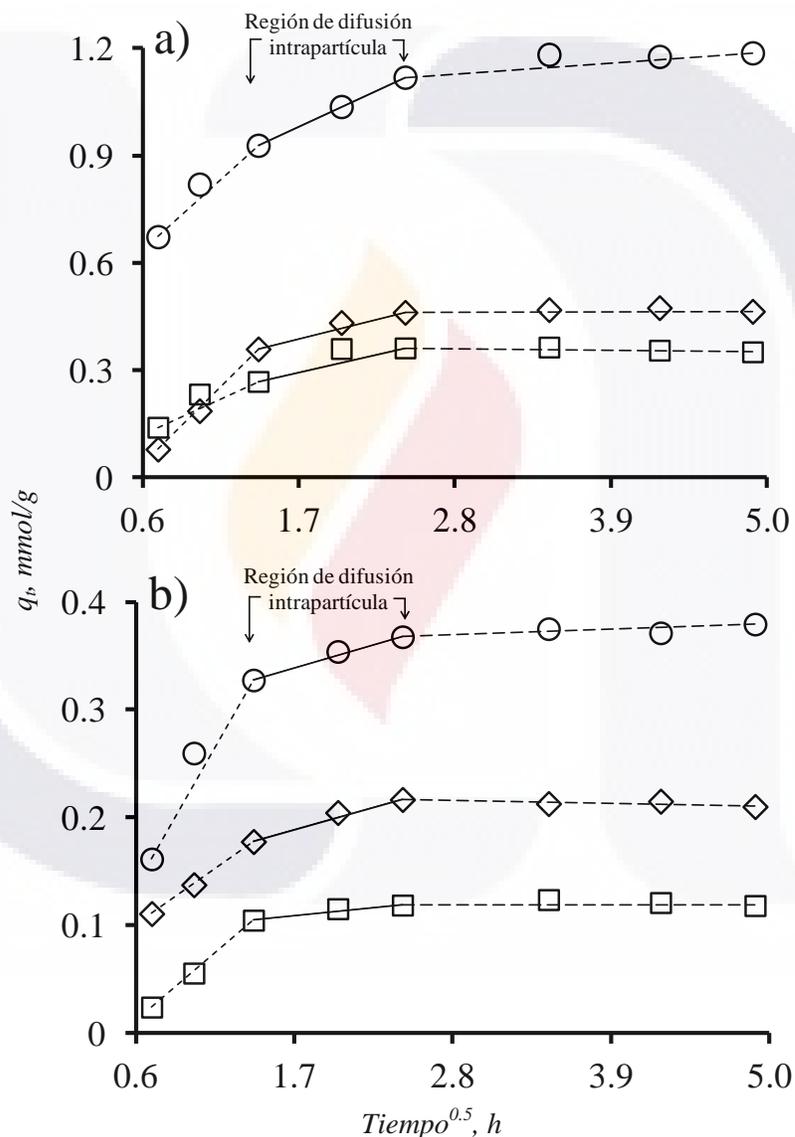
Como se indicó, el modelo de difusión intrapartícula puede utilizarse para identificar a la etapa controlante en la remoción de metales pesados empleando CH y CH-A, respectivamente. Bajo este contexto, es importante indicar que el mecanismo de sorción del sorbato en un sorbente sigue tres posibles etapas consecutivas: difusión externa, difusión intrapartícula y sorción del sorbato en la

superficie interna del sorbente. No obstante, se debe resaltar que solamente la difusión externa y la difusión intrapartícula pueden ser las etapas controlantes de dicho proceso. El análisis de difusión intrapartícula involucra una correlación en el plano  $q_t - t^{1/2}$ . El gráfico así obtenido debe presentar una región lineal donde la difusión intrapartícula se encuentra presente. Si la línea que correlaciona tal región pasa a través del origen, entonces la difusión intrapartícula es la etapa controlante del proceso (Gerçel y Gerçel, 2007).

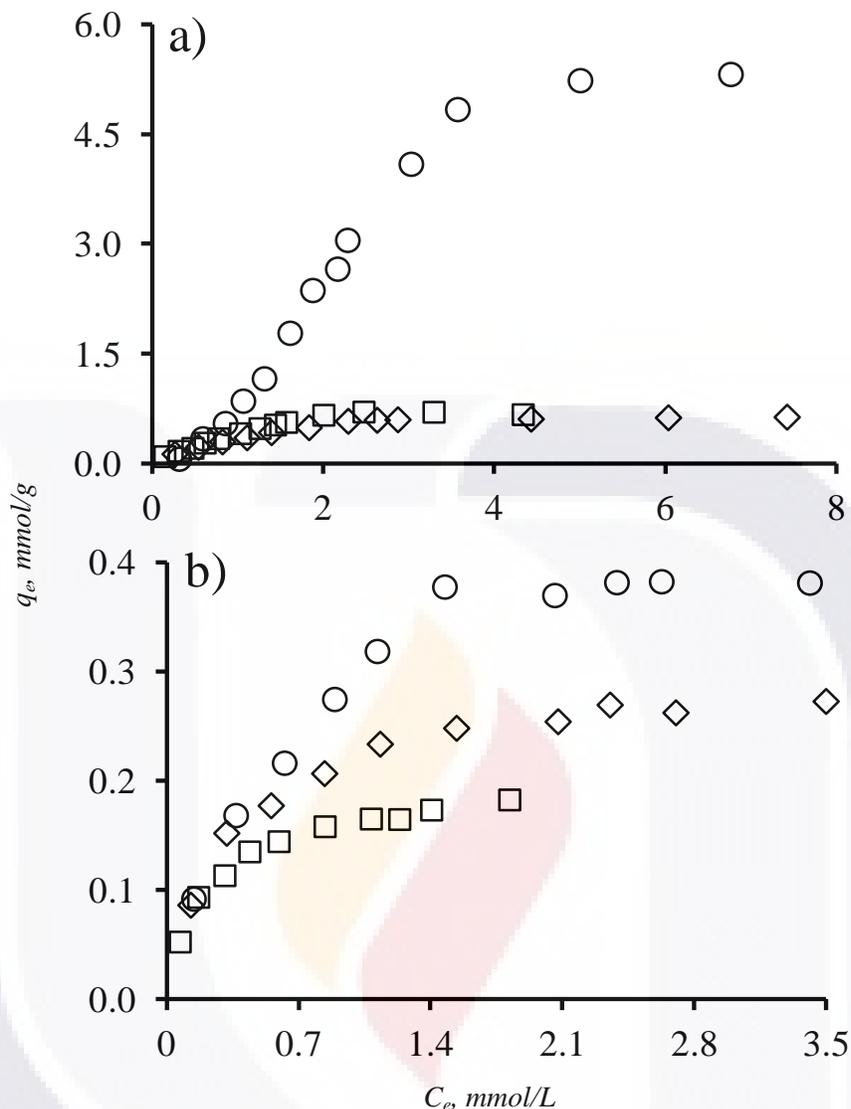
La Figura 4.9 muestra el análisis de difusión intrapartícula para los datos experimentales obtenidos en este trabajo. Como se puede notar, el proceso de sorción tiende a seguir dos etapas, es decir, hay una porción lineal precedida de una pequeña curva. Dicha curva indica que la sorción es instantánea o que ésta ocurre en la superficie externa del sorbente, mientras que la parte lineal se debe al efecto de la difusión intrapartícula. Estos resultados muestran que el proceso de sorción está asociado a una sorción superficial y una difusión intrapartícula, respectivamente (Vadivelan y Kumar, 2005). No obstante, cabe mencionar que para todas las condiciones de estudio consideradas en este trabajo la difusión intrapartícula no es la etapa controlante del proceso de sorción dado que el valor de la intercepción presenta valores que oscilan entre 0.134 y 0.668 para el CH y entre 0.086 y 0.273 unidades cuando se usa CH-A como sorbente (ver Tabla 4.2). Es importante resaltar que mientras mayor sea el valor de la intercepción, entonces la contribución de la sorción superficial como la etapa controlante es más significativa (Vadivelan y Kumar, 2005).

Los datos de equilibrio obtenidos para la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa a pH 5 y 30 °C empleando CH-A y CH, respectivamente, se muestran en la Figura 4.10. Todas las isotermas de sorción son regulares, positivas y cóncavas con respecto al eje de concentraciones. Estas isotermas son clase “L” (Langmuir) tipo 2 de acuerdo a la clasificación de Giles e indican que el proceso de remoción es favorable (González-Serrano y col., 2004). Estas se caracterizan por una gran afinidad entre el soluto y el sorbente para bajas concentraciones, la cual va decreciendo a medida que aumenta la concentración del soluto en la solución. En los experimentos realizados, la capacidad de sorción del carbón tratado con  $\text{HNO}_3$  oscila entre 0.05 y 0.18 mmol/g para  $\text{Cd}^{2+}$ , desde 0.08 hasta 0.38 mmol/g para  $\text{Ni}^{2+}$  y entre 0.09 a 0.27 mmol/g para  $\text{Zn}^{2+}$ ; mientras que dicho parámetro se encuentra entre 0.09 y 0.70 mmol/g para  $\text{Cd}^{2+}$ , desde 0.06 hasta 5.3 mmol/g para  $\text{Ni}^{2+}$  y entre 0.12 a 0.63 mmol/g para  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente, para los datos obtenidos empleando carbón de hueso sin tratamiento ácido. Con estos resultados se puede concluir que los componentes minerales del CH tienen un rol importante en la remoción de los iones metálicos, mientras que los óxidos del sorbente tratado con ácido nítrico están involucrados en la remoción de los metales. Resultados similares han sido reportados por Dahbi y col. (2002) al estudiar la remoción de iones de

$\text{Cr}^{3+}$  en aguas residuales usando carbón de hueso. Específicamente, en dicho trabajo el CH fue tratado con  $\text{HNO}_3$  en diferentes concentraciones a fin de mejorar la remoción del cromo. Sin embargo, dichos autores reportaron que a pesar del incremento en el área superficial del sorbente después del tratamiento ácido, la capacidad de sorción del catión evaluado se redujo drásticamente. Estos autores concluyeron que la remoción del  $\text{Cr}^{3+}$  sobre el CH se debe a la reacción del metal con los fosfatos u óxidos de la hidroxiapatita y no con el contenido carbónico del sorbente.



**Figura 4.9.** Análisis de la difusión intrapartícula para la remoción  $\text{Cd}^{2+}$  (□),  $\text{Ni}^{2+}$  (○) y  $\text{Zn}^{2+}$  (◇) empleando a) CH y b) CH-A. Condiciones de estudio: relación sorbente-solución de 0.3 g/L y 4 g/L de CH y CH-A, 200 rpm, 30 °C, pH 5 y concentración inicial de 100 mg/L.



**Figura 4.10.** Isotermas de sorción de  $Cd^{2+}$  ( $\square$ ),  $Ni^{2+}$  ( $\circ$ ) y  $Zn^{2+}$  ( $\diamond$ ) en sistemas monometálicos empleando a) CH y b) CH-A. Condiciones experimentales: velocidad de agitación de 200 rpm,  $30^{\circ}C$ , pH 5 y relación sorbente-solución 0.3 g/L y 4 g/L de CH y CH-A, respectivamente.

La capacidad de sorción del CH-A sobre los metales evaluados incrementa en el siguiente orden:  $Cd^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+}$ , mientras que el CH presenta el siguiente comportamiento de sorción:  $Zn^{2+} \leq Cd^{2+} \ll Ni^{2+}$ . De acuerdo a la literatura, los factores que afectan la preferencia de un sorbente para diversas clases de sorbatos pueden relacionarse con las características de los sitios de enlace, las propiedades del sorbato y la química de la solución (Srivastava y col., 2008). Por tanto, la preferencia del CH para estos metales parece estar asociada principalmente a las propiedades del sorbato, específicamente, al tamaño de los iones y a su electronegatividad.

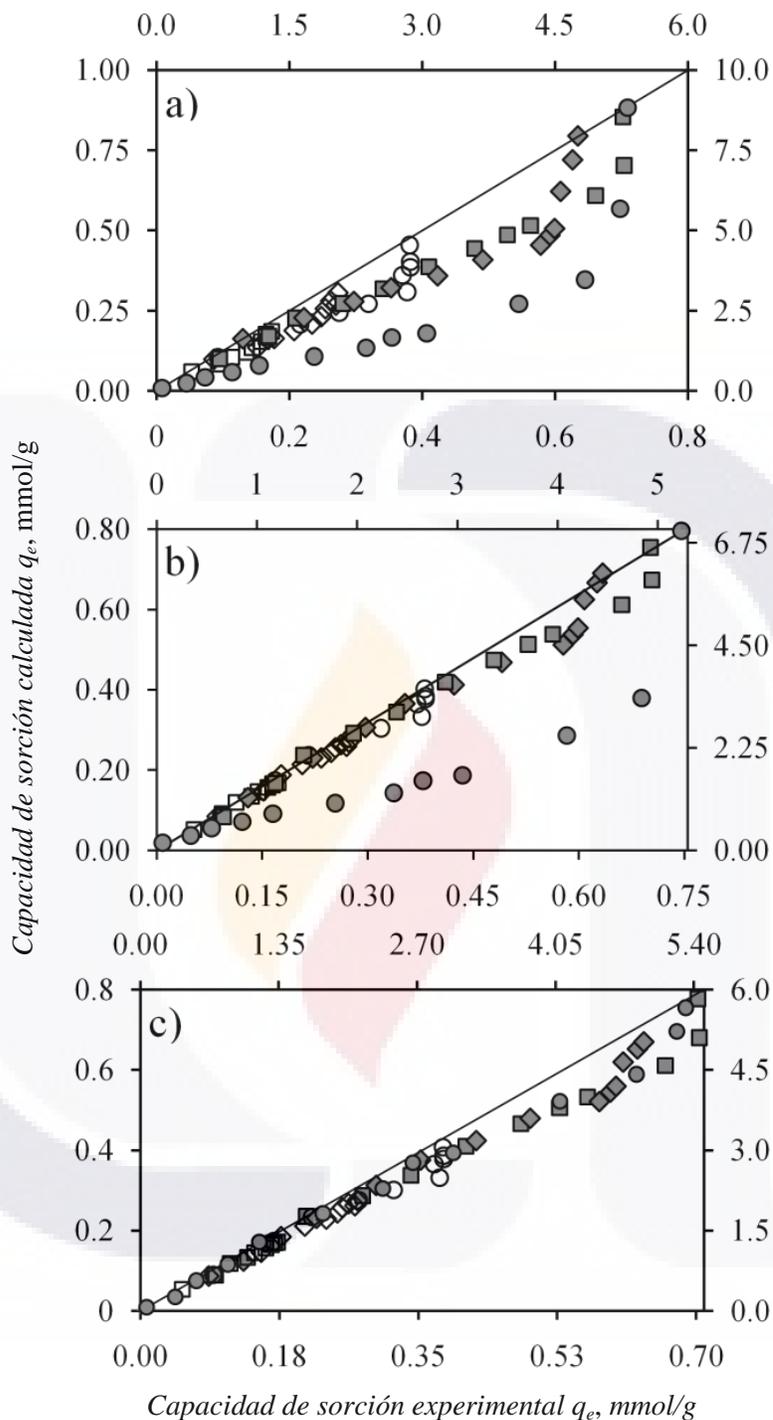
Los resultados del ajuste de los diferentes modelos de isotermas de sorción se presentan en las Tablas 4.3, 4.4 y en la Figura 4.11. Al realizar el análisis estadístico correspondiente a los modelos de isotermas se determinó que estadísticamente el modelo empleado si tiene efecto sobre la calidad del ajuste de parámetros en todos los casos de estudio. Se estableció que los modelos de Langmuir y Sips correlacionan adecuadamente los datos experimentales obtenidos para los diferentes metales y empleando CH-A como sorbente. El modelo de Sips es mejor que las isotermas de Langmuir y Freundlich para la correlación de las isotermas de sorción del CH. En general, las isotermas de Langmuir y Freundlich son inapropiadas para correlacionar las capacidades de sorción de Ni<sup>2+</sup> empleando CH, ver Figura 4.11. Es evidente que el modelo de Sips muestra el mejor ajuste de los resultados para los diferentes metales y ambos sorbentes. En la Tabla 4.4 se presentan los parámetros obtenidos para dicho modelo.

**Tabla 4.3.** Resultados del ajuste de modelos de isotermas empleadas en la correlación de la sorción de Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en sistemas monometálicos usando CH y CH-A.

Sorbente	Modelo	Análisis estadístico		
		R <sup>2</sup>	E, %	F <sub>obj</sub>
CH	Freundlich	0.524 – 0.933	7.046 – 36.085	0.092 – 1.971
	Langmuir	0.148 – 0.983	5.141 – 67.667	0.047 – 16.904
	Sips	0.969 – 0.991	4.725 – 6.011	0.037 – 0.091
CH-A	Freundlich	0.859 – 0.933	7.503 – 9.312	0.060 – 0.130
	Langmuir	0.968 – 0.993	1.791 – 4.528	0.005 – 0.033
	Sips	0.965 – 0.996	1.586 – 4.196	0.004 – 0.031

**Tabla 4.4.** Parámetros de ajuste del modelo de Sips utilizado para la correlación de isotermas de sorción de Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en sistemas monometálicos empleando CH y CH-A.

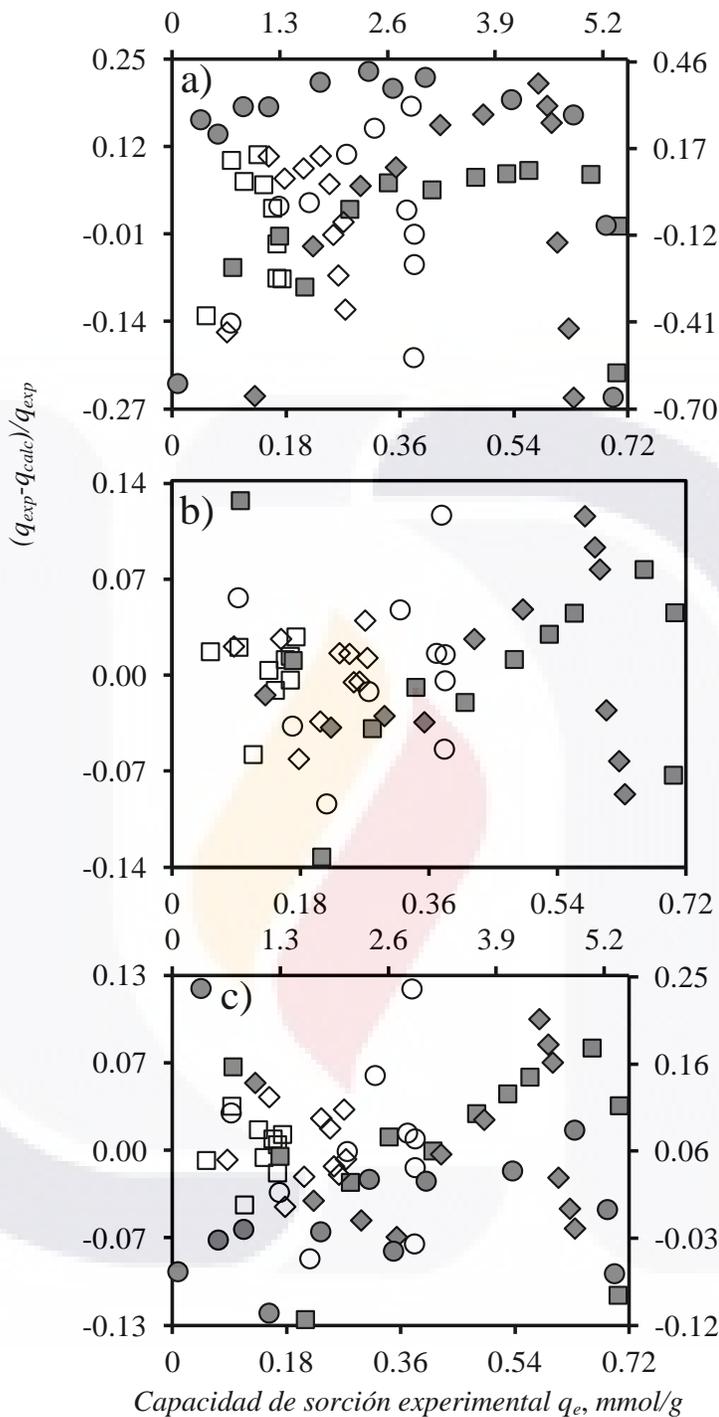
Sorbente	Metal	q <sub>s</sub> , mmol/g	b <sub>s</sub> , L/mmol	n <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>	F <sub>obj</sub>	E <sub>abs</sub>
CH	Ni <sup>2+</sup>	6.216	0.419	2.240	0.991	0.091	6.01 ± 6.02
	Zn <sup>2+</sup>	0.747	0.915	1.136	0.969	0.037	4.93 ± 2.63
	Cd <sup>2+</sup>	1.508	0.325	0.900	0.977	0.044	4.72 ± 3.98
CH-A	Ni <sup>2+</sup>	0.504	1.368	0.932	0.965	0.031	4.19 ± 3.84
	Zn <sup>2+</sup>	0.311	2.761	0.895	0.992	0.006	2.14 ± 1.25
	Cd <sup>2+</sup>	0.202	4.712	0.900	0.996	0.004	1.58 ± 1.26



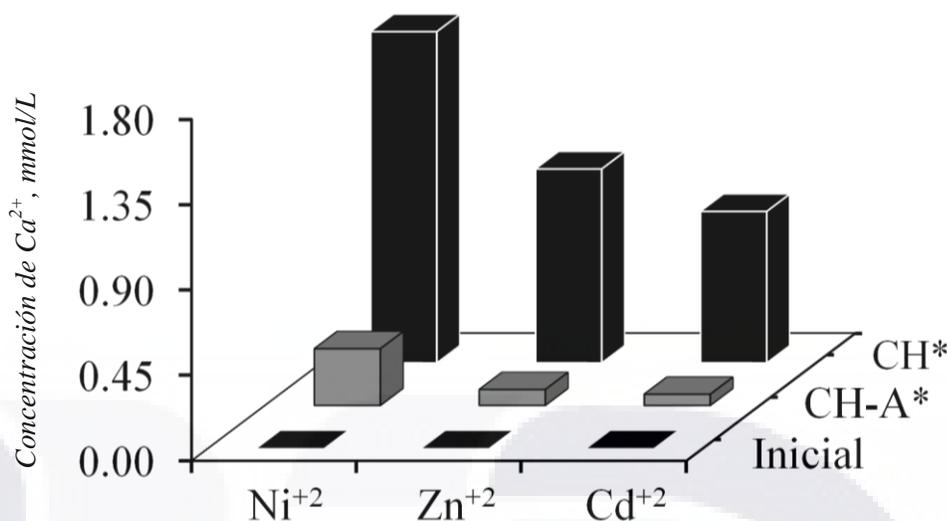
**Figura 4.11.** Capacidad de sorción experimental vs. calculada de los modelos de isotermas de a) Freundlich, b) Langmuir y c) Sips para la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\square$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\circ$ ) y  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\diamond$ ) empleando CH (símbolos rellenos) y CH-A (símbolos vacíos). Condiciones experimentales: relación sorbente-solución de 0.3 g/L y 4 g/L de CH y CH-A, 30 °C y velocidad de agitación de 200 rpm. Los datos obtenidos con el CH se presentan en los ejes secundarios.

Como se mencionó, la isoterma de Sips es una expresión híbrida de los modelos de Langmuir y Freundlich. A bajas concentraciones de sorbato, esta expresión se reduce a la isoterma de Freundlich mientras que, cuando el parámetro de la intensidad de sorción  $n_s$  es igual a 1, este modelo se reduce a la ecuación de Langmuir (Günay y col., 2007). La Tabla 4.4 indica que los valores de dicho factor oscilan alrededor de la unidad excepto para los resultados de sorción del  $\text{Ni}^{2+}$  cuando se usa CH, el cual indica que existe un sistema relativamente homogéneo. En este caso, el modelo de Sips se reduce a la expresión de Langmuir. Estas observaciones explican por qué ambos modelos presentan comportamientos similares al correlacionar los datos experimentales (ver Tabla 4.3 y Figura 4.11). Con fines ilustrativos, en la Figura 4.12 se muestran las distribuciones de los residuales relativos para las diferentes condiciones de estudio evaluadas. En general, la distribución de residuales de los diferentes modelos no sigue una tendencia. También, se puede apreciar que el modelo de Sips es más adecuado para el ajuste de los datos experimentales ya que su distribución de residuales es más aleatoria.

En todos los experimentos realizados en este estudio, el pH de las soluciones después del proceso de remoción decrementa. Este resultado sugiere la presencia de intercambio iónico en el proceso de remoción. La Figura 4.10 muestra que la capacidad de remoción del CH es significativamente mayor que la obtenida empleando CH-A. Específicamente, dicho parámetro se reduce en un 74, 92 y 57% para  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ , respectivamente, con el tratamiento ácido. Este comportamiento se atribuye al esqueleto inorgánico del CH, el cual tiene una contribución significativa en la remoción de los metales ya que, además de ser una fuente para la sorción de éstos, también permite que ocurra el intercambio iónico entre los iones metálicos y los iones del  $\text{Ca}^{2+}$  (Pan y col., 2009; Brum y col., 2010). Para demostrar este punto, se realizó la cuantificación del contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  en las soluciones antes y después del proceso de remoción para todas las especies metálicas. En la Figura 4.13 se ilustran los resultados obtenidos de estas determinaciones. De acuerdo con esta información, se confirma que el intercambio iónico participa en la remoción de los contaminantes para ambos sorbentes y, como se esperaba, este proceso es más significativo en el sorbente sin tratamiento.

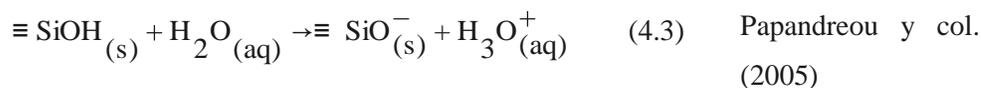
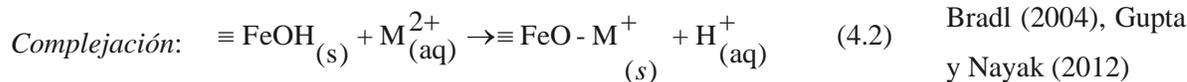
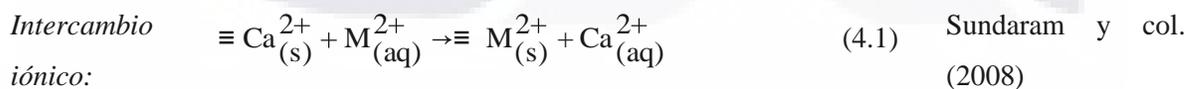


**Figura 4.12.** Análisis de errores relativos de los modelos de isotermas de a) Freundlich, b) Langmuir y c) Sips para la sorción de  $Cd^{2+}$  ( $\square$ ),  $Ni^{2+}$  ( $\circ$ ) y  $Zn^{2+}$  ( $\diamond$ ) en sistemas monometálicos empleando CH (símbolos rellenos) y CH-A (símbolos vacíos). Condiciones experimentales: relación sorbente-solución de 0.3 g/L y 4 g/L de CH y CH-A, 30 °C y velocidad de agitación de 200 rpm. Los datos de  $Ni^{2+}$  empleando CH se presentan en los ejes secundarios.



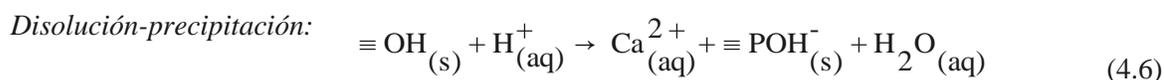
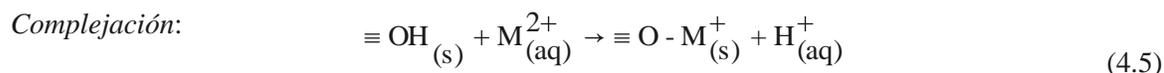
**Figura 4.13.** Contenido de Ca<sup>2+</sup> en las soluciones de Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> antes (inicial) y después (\*) del proceso de remoción de metales pesados empleando CH y CH-A.

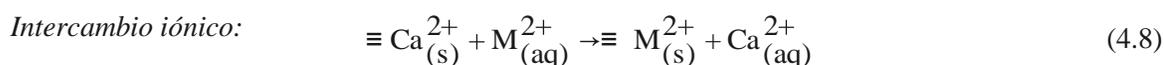
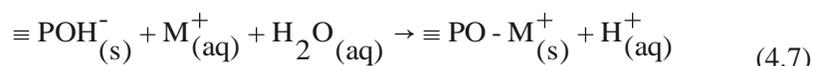
Con se mencionó, los compuestos de silicio y hierro del CH-A al parecer tienen un papel importante en la remoción de estos metales pesados a través de reacciones de complejación (Papandreou y col., 2005). Por tanto, los mecanismos de sorción para Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> cuando se emplea CH-A como sorbente son una combinación de intercambio iónico y reacciones de complejación. En forma particular, se realizó el cálculo de la relación molar entre el contenido de Ca<sup>2+</sup> liberado por cada ion metálico sorbido por el CH-A. Los valores obtenidos en todos los casos son mayores a la unidad y éstos indican que efectivamente la remoción de los metales se lleva a cabo por intercambio iónico y la formación de complejos en la superficie del sorbente (Corami y col., 2008). De acuerdo con la literatura, el proceso de remoción de los diferentes iones metálicos puede representarse mediante las siguientes expresiones:



donde  $M$  es el ion de la especie metálica en solución acuosa y los subíndices  $(aq)$  y  $(s)$  denotan la solución y la superficie del sorbente, respectivamente. Es importante notar que el proceso de intercambio iónico tiene una contribución limitada si CH-A es empleado como sorbente dado que la cantidad de iones liberados de  $Ca^{2+}$  es baja (ver Figura 4.13). Sin embargo, esta información es consistente con el contenido de calcio en el sorbente, ya que este elemento representa el 0.17% de la muestra (ver Figura 4.2).

Por otra parte, cuando se utiliza CH como sorbente para la remoción de los diferentes metales evaluados, el proceso de remoción de estos contaminantes ocurre principalmente a través del intercambio iónico ya que la relación molar de  $Ca^{2+}$  liberado por cada ion metálico removido es 0.06, 0.08 y 0.07 para  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , respectivamente (Wilson y col., 2003; Pan y col., 2009). Sin embargo, de acuerdo con la literatura, el proceso de intercambio iónico entre el calcio y los iones metálicos de la solución no provoca un decremento en el pH de la solución. Por tanto, este resultado indica la posible existencia de otros mecanismos de remoción (Smičiklas y col., 2008). Considerado estos resultados y estudios previos, se concluye que el mecanismo de sorción del CH puede atribuirse a tres mecanismos (Cheung y col., 2000; Choy y McKay, 2005). Primeramente, hay una rápida complejación superficial de los iones metálicos con el grupo fosfato de la hidroxiapatita (Stötzel y col., 2009; Roskopfová y col., 2011). De acuerdo a resultados reportados en estudios anteriores (Corami y col., 2007; Corami y col., 2008; Xu y col., 2008; Elkadi y col., 2011), la formación de complejos ocurre debido a que los iones  $H^+$  son parcialmente desplazados por dichos iones metálicos de la superficie de hidroxiapatita, provocando la disminución del pH de la solución y la liberación de iones  $Ca^{2+}$ . En segundo lugar, se presenta una disolución parcial del  $Ca^{2+}$  seguida de una precipitación de la apatita mediante intercambio iónico y, finalmente, hay una fuerte sorción química (Stötzel y col., 2009; Meski y col., 2011; Mobasherpour y col., 2011a). Es conveniente mencionar que el  $Ca^{2+}$  de la hidroxiapatita actúa como sitio “físico” para retener parte de los iones (Cheung y col., 2001a). De acuerdo con la teoría del intercambio iónico, los iones adsorbidos sobre la superficie de la hidroxiapatita sustituirán a los iones de calcio presentes en ésta mediante un proceso de difusión (Cheung y col., 2000; Stötzel y col., 2009; Roskopfová y col., 2011). De forma general, dichos procesos se pueden ilustrar de la siguiente manera:





En síntesis, se puede concluir que los iones metálicos son removidos casi en su totalidad por los componentes minerales del CH, mientras que el proceso de remoción de los metales empleando el carbón tratado con ácido nítrico se debe principalmente a la reacción de los mismos con los óxidos del sorbente. La contribución del intercambio iónico para los sistemas evaluados con el CH-A es escasa puesto que el contenido de calcio en el sorbente es prácticamente despreciable.

La Figura 4.13 muestra que la cantidad de calcio liberado cuando se remueven iones de  $\text{Ni}^{2+}$  es significativamente mayor a las cantidades obtenidas en la remoción de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Esta información es consistente con los resultados obtenidos en las isotermas de sorción donde se identificó que una mayor cantidad de este elemento fue removida de las soluciones cuando se emplearon como sorbentes al CH y CH-A, ver resultados reportados en la Figura 4.10. La sustitución de calcio por iones metálicos divalentes en la estructura del sorbente puede estar relacionada con el radio iónico. Estudios previos (por ejemplo, Xu y col., 1994) han concluido que los cationes que poseen un radio iónico menor al del  $\text{Ca}^{2+}$  (1.74 Å) pueden intercambiarse con éste más fácilmente que aquellos que poseen un radio iónico mayor, debido a que los primeros pueden competir más rápidamente por los sitios de intercambio (Badawi y col., 2010). Tal como se aprecia en la Figura 4.13, los resultados experimentales son consistentes con este argumento, es decir, la capacidad de sorción para los metales evaluados presenta el siguiente orden:  $\text{Ni}^{2+}$  (1.21 Å) >  $\text{Zn}^{2+}$  (1.31 Å) >  $\text{Cd}^{2+}$  (1.48 Å). Es conveniente indicar que resultados similares han sido reportados por Abollino y col. (2003).

Con fines comparativos, en la Tabla 4.5 se presentan algunas capacidades de sorción reportadas en la literatura para la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa empleando diferentes sorbentes. Estas capacidades de sorción se obtuvieron bajo condiciones de temperatura y pH similares a las evaluadas en el presente trabajo. En general, se concluye que el carbón de hueso puede ser una alternativa viable para tratar efluentes contaminados con estos metales ya que el sorbente empleado presenta una capacidad de sorción equivalente o superior a la mostrada por otros materiales. En particular, dicho material es atractivo para la remoción de níquel ya que puede remover más del 15% de su peso de este catión, situación que es inusual pues la mayoría de los sorbentes comerciales presentan capacidades de sorción muy inferiores.

**Tabla 4.5.** Capacidad de sorción de diferentes sorbentes empleados en la remoción monocomponente de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en solución acuosa.

<i>Metal</i>	<i>Sorbente</i>	<i>q<sub>e</sub>, mmol/g<sup>1</sup></i>	<i>pH</i>	<i>T, °C</i>	<i>Referencia</i>
$Cd^{2+}$	Carbón activado	0.510	5.8	28	Basso y col. (2002)
	Carbón de hueso	0.477	5.0	20	Choy y McKay (2005)
	Cáscara de naranja	1.130	6.0	25	Li y col. (2008)
	Nanopartículas de HAP	1.964	5.0	25	Feng y col. (2010)
	Nano-cristales de HAP	1.26	5.8	20	Mobasherpour y col. (2011b)
	Zeolitas modificadas	0.150	6.2	30	Gutiérrez-Segura y col. (2012)
	Carbón activado	0.160	5.8	28	Nabarlatz y col. (2012)
$Ni^{2+}$	Carbón activado	0.440	5.8	28	Basso y col. (2002)
	Cáscara de naranja	1.280	6.0	25	Li y col. (2008)
	Cancrinita	1.532	6.0	25	Qiu y Zheng (2009)
	Nano-cristales de HAP	0.786	6.6	20	Mobasherpour y col. (2011a)
	Carbón de hueso	0.554	5.1	25	Moreno y col. (2010)
	Bagazo de caña	0.034	5.0	25	Alomá y col. (2012)
	Compuestos de HAP	0.145	6.0	30	Gupta y col. (2012)
	Aceite de mostaza	0.055	N.E	30	Khan y col. (2012)
$Zn^{2+}$	Carbón de hueso	0.530	4.8	20	Cheung y col. (2002)
	Carbón de hueso	0.336	N.E	N.E	Wilson y col. (2003)
	Carbón de hueso	0.505	5.0	20	Choy y McKay (2005)
	Cáscara de naranja	1.210	6.0	25	Li y col. (2008)
	Cancrinita	1.154	6.0	25	Qiu y Zheng (2009)
	Nanopartículas de HAP	2.151	5	25	Feng y col. (2010)
	Diatomita	0.424	N.E	30	Caliskan y col. (2011)

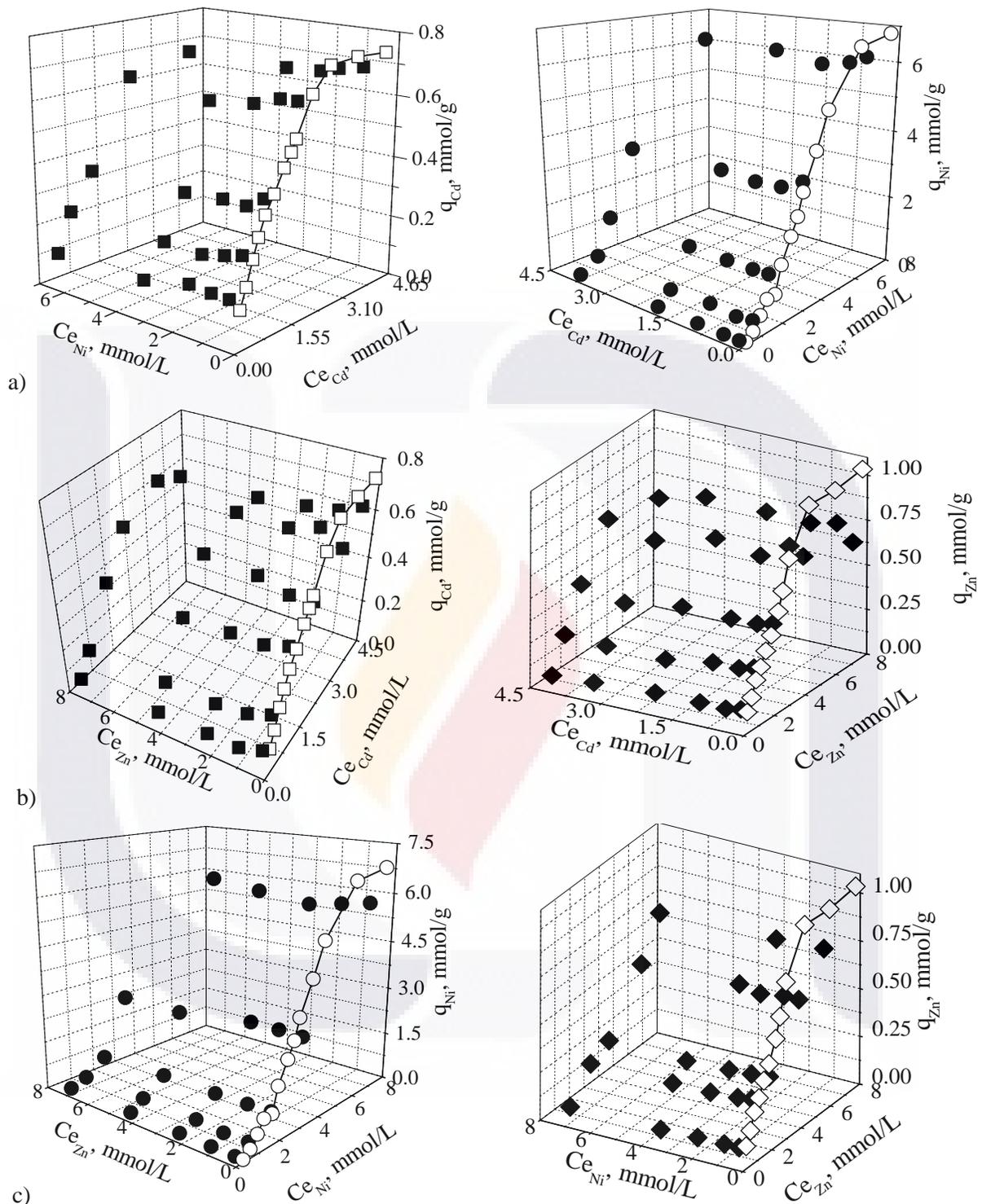
<sup>1</sup> Capacidad máxima de sorción. Nomenclatura: HAP = Hidroxiapatita, N.E = Información no especificada

### 4.3. Sorción de $Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Zn^{2+}$ en mezclas multicomponentes empleando carbón de hueso

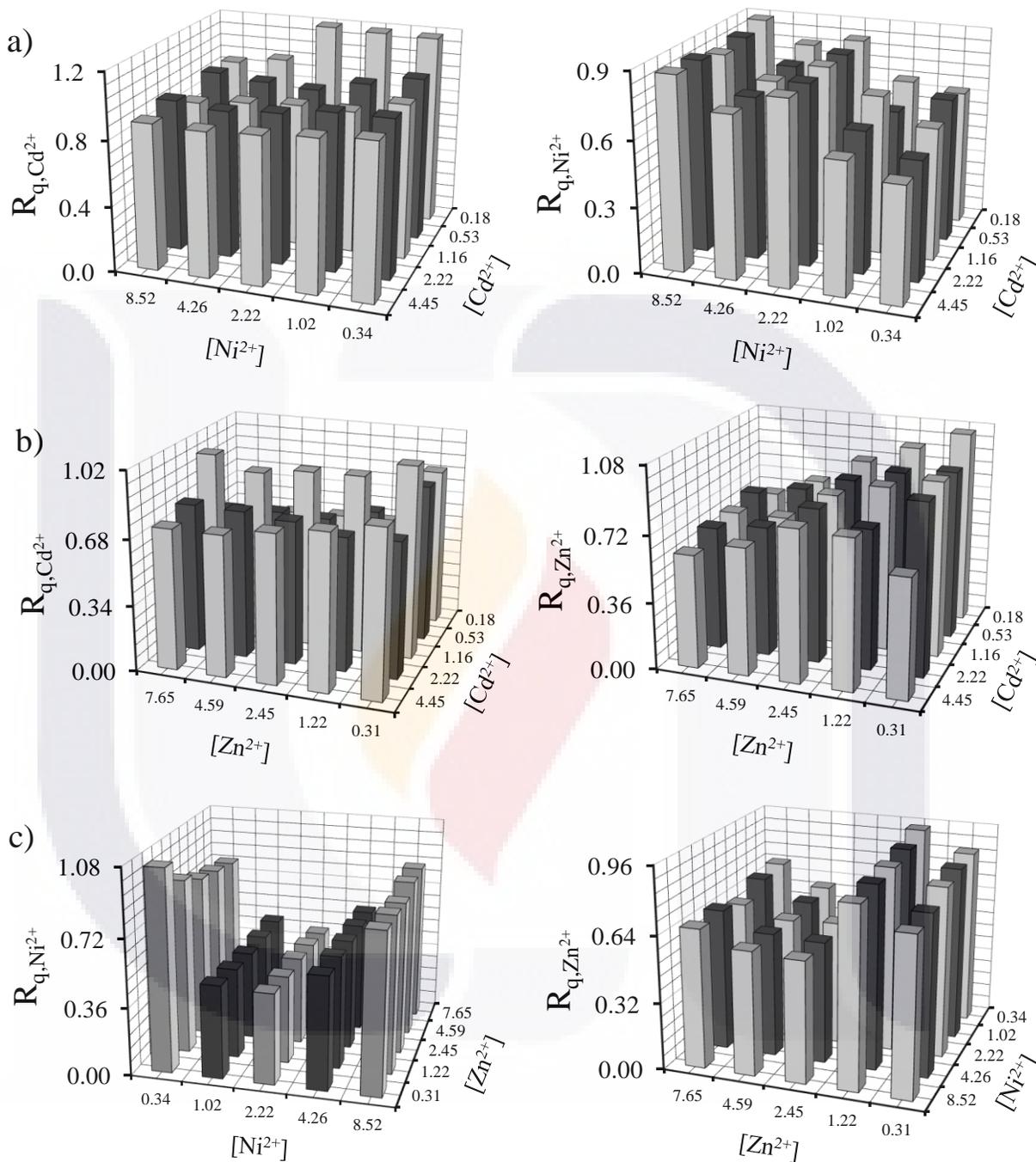
#### 4.3.1 Sistemas binarios

Los resultados de la remoción multicomponente de metales pesados en las mezclas binarias  $Cd^{2+} - Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+} - Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+} - Zn^{2+}$ , empleando CH se muestran en la Figura 4.14. En dicha figura también se incluyen las isotermas de sorción de los sistemas monometálicos con fines comparativos. Para los diferentes sistemas evaluados la preferencia del CH con respecto a las especies metálicas en solución presenta la siguiente tendencia  $Ni^{2+} \gg Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+} > Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+} \gg Zn^{2+}$ . Adicionalmente, la capacidad de sorción de los diferentes metales en solución binaria es inferior a la obtenida en los sistemas monometálicos. Es decir, en todos los casos de estudio existe un efecto de antagónico y, como consecuencia, hay un decremento en la remoción del sorbato cuando otra especie metálica está presente en el mismo medio. Sin embargo, se puede observar que el efecto de competencia entre los iones metálicos aumenta a medida que la concentración de los metales en solución incrementa. Dicho comportamiento puede explicarse considerando que, a bajas concentraciones, hay un mayor número de sitios disponibles para la remoción de las especies metálicas en comparación con la cantidad de iones metálicos en la solución. Por tanto, el nivel de competencia entre los dos elementos no es significativo. No obstante, a medida que la concentración se eleva, la competencia por los sitios de sorción e intercambio iónico se hace más intensa dando lugar al decremento en la capacidad de sorción para los metales en competencia (Kongsuwan y col., 2009).

Los resultados para la relación de las capacidades de sorción  $R_{q,i}$  en las diferentes mezclas binarias se muestran en la Figura 4.15. En casi todos los sistemas considerados, el valor de  $R_{q,i}$  es menor a la unidad indicando que la sorción de los metales se reduce en los sistemas binarios debido a la presencia de otros iones (Kongsuwan y col., 2009). Este parámetro de sorción decrementa conforme la concentración inicial del otro co-ion en solución incrementa. Estos resultados fueron corroborados estadísticamente a través del análisis de varianza y son significativos en todos los sistemas binarios estudiados ( $p\text{-level} < 0.05$ ). Específicamente, en el sistema  $Cd^{2+}$ - $Ni^{2+}$  la capacidad de sorción de estos elementos decrementa entre 9.28 y 10.20 %, respectivamente, en comparación con los sistemas monometálicos (ver Figura 4.15). La disminución en el desempeño de remoción (capacidad máxima de sorción) del sorbente fue del 22.38 % para  $Cd^{2+}$  y de 35.13% para  $Zn^{2+}$  en la mezcla conformada por dicho metales. Por otra parte, la remoción de  $Ni^{2+}$  fue 16.16 % inferior en presencia de  $Zn^{2+}$ , mientras que la capacidad de remoción de este metal disminuyó en un 32.58 % en este mismo sistema.



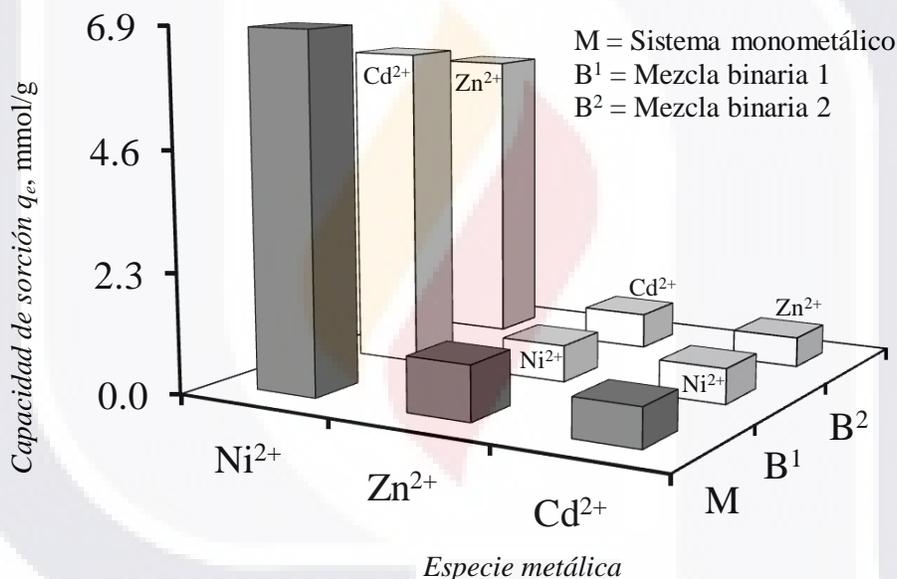
**Figura 4.14.** Isothermas de sorción para el sistema binario a)  $Cd^{2+} - Ni^{2+}$ , b)  $Cd^{2+} - Zn^{2+}$  y c)  $Ni^{2+} - Zn^{2+}$  empleando CH. Condiciones experimentales: relación sorbente-solución de 0.3 g/L, velocidad de agitación de 200 rpm, 30°C y pH 5. Nomenclatura: ( $\circ$ )  $Ni^{2+}$ , ( $\square$ )  $Cd^{2+}$  y ( $\diamond$ )  $Zn^{2+}$  en sistema mono-metálico; ( $\bullet$ )  $Ni^{2+}$ , ( $\blacksquare$ )  $Cd^{2+}$  y ( $\blacklozenge$ )  $Zn^{2+}$  en mezcla binaria.



Concentración inicial de la solución binaria, mmol/L

**Figura 4.15.** Relación de capacidades de sorción multicomponente vs. concentración inicial para la remoción simultánea de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en los sistemas binarios a)  $Cd^{2+} - Ni^{2+}$ , b)  $Cd^{2+} - Zn^{2+}$  y c)  $Ni^{2+} - Zn^{2+}$  empleando carbón de hueso.

Adicionalmente, los resultados obtenidos indican que el  $\text{Ni}^{2+}$  es más sensible a la presencia de otro ion en la solución, mientras que el  $\text{Zn}^{2+}$  es el metal que presenta decrementos menos significativos en su remoción cuando está presente en sistemas multicomponentes (ver Figura 4.16). En forma particular, la sorción de  $\text{Ni}^{2+}$  se ve menos afectada por la presencia de  $\text{Zn}^{2+}$  que por la presencia de  $\text{Cd}^{2+}$ . Por otra parte, la remoción de  $\text{Zn}^{2+}$  bajo las condiciones evaluadas decrece casi en el mismo orden de magnitud cuando se encuentra en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$ . Según estos resultados, el  $\text{Ni}^{2+}$  tiene una mayor capacidad de sorción que el  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , y este comportamiento parece estar relacionado con la electronegatividad y radio iónico de los elementos. De acuerdo con Suzuki e Ishigaki (1985), la hidroxiapatita tiene mayor afinidad por los iones metálicos con alta electronegatividad y radios iónicos entre 0.90 y 1.30 Å. En la Tabla 4.6 se presentan dichas propiedades para los metales evaluados en las mezclas multicomponentes.



**Figura 4.16.** Capacidades máximas de sorción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas simples y binarios empleando carbón de hueso. Condiciones experimentales: velocidad de agitación de 200 rpm, 30 °C, pH 5, relación sorbente-solución de 0.3 g/L.

Los resultados reportados en la Figura 4.16 y la Tabla 4.6 son consistentes con la teoría propuesta por Suzuki e Ishigaki (1985). Es decir, entre los metales considerados en los sistemas binarios, el  $\text{Ni}^{2+}$  tiene un radio iónico (1.21 Å) que se encuentra en el intervalo preferido de la hidroxiapatita y además posee la mayor electronegatividad. Por ende, la mayor capacidad de sorción se obtuvo para este catión. Los radios iónicos del  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  están fuera del rango predilecto (0.90 – 1.30 Å), sin embargo, el segundo presenta un radio iónico muy cercano a este

rango (1.31 Å). Debido a lo anterior, la capacidad de sorción del  $Zn^{2+}$  es superior a la del otro metal. Con el propósito de confirmar la información anterior, se calculó la selectividad de sorción del CH para identificar la preferencia del sorbente por un contaminante específico. En la Figura 4.17 se ilustran los resultados de este análisis. En términos generales, la selectividad incrementa a medida que aumenta la concentración de los cationes. Bajo las condiciones de concentración evaluadas, la selectividad de sorción oscila entre 0.09 y 64.25 para el  $Ni^{2+}$  y entre 0.01 y 10.18 para el  $Zn^{2+}$  en la mezcla conformada por estos cationes. En el sistema binario  $Cd^{2+}-Ni^{2+}$  dicho parámetro se encuentra entre 0.01 y 14.25 para el primer elemento y, entre 0.07 y 55.16 para el segundo. Por otra parte, el  $Cd^{2+}$  muestra valores de selectividad entre 0.08 y 8.39 en presencia del  $Zn^{2+}$ , mientras que la selectividad del último oscila entre 0.11 y 11.73 en este sistema. Como se puede observar, la selectividad de sorción de los metales depende de las propiedades físico-químicas de los metales (ver Tabla 4.6). De acuerdo con Zhou y col. (2011), cuanto mayor sea el valor de este factor mayor será la selectividad hacia determinado catión. Entonces, estos resultados indican que la preferencia del sorbente para los diferentes metales tiene el siguiente orden:  $Ni^{2+} > Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+} > Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+} > Zn^{2+}$ .

**Tabla 4.6.** Propiedades físico-químicas del  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .

Propiedad	Metal		
	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$
Peso atómico, g/mol	112.4	58.69	65.39
Configuración electrónica	[Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Radio Iónico <sup>1</sup> , Å	1.48	1.21	1.31
Radio Iónico Hidratado <sup>2,3</sup> , Å	4.26	4.25	4.30
Electronegatividad <sup>1</sup>	1.70	1.90	1.60
Enlace covalente	6.73	7.43	5.52

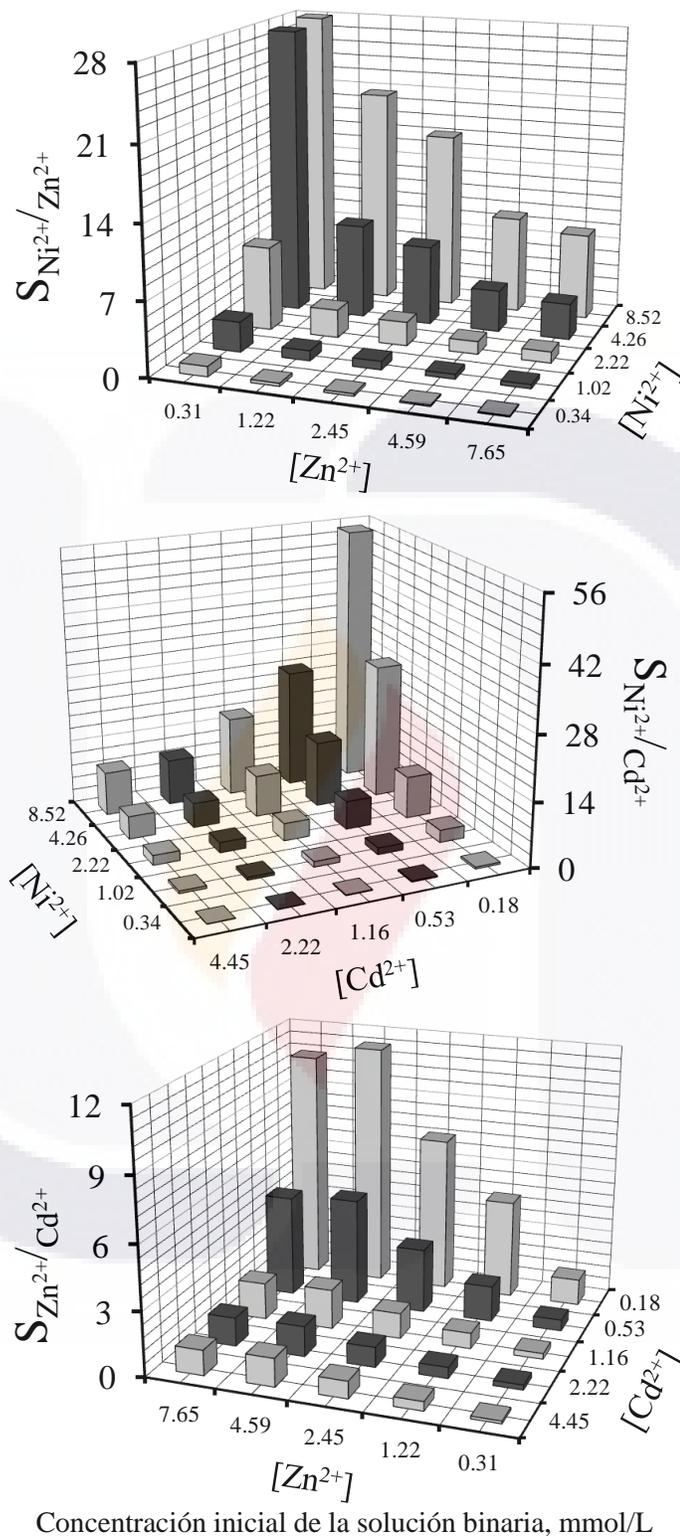
<sup>1</sup> Brown y col. (2006), <sup>2</sup> Visa y col. (2010), <sup>3</sup> Choy y McKay (2005)

Los resultados del ajuste de los diferentes modelos de isothermas de sorción para los sistemas binarios se presentan en la Tabla 4.7. Es evidente que los modelos de isothermas multicomponentes empleados no correlacionan adecuadamente los datos experimentales de sorción. Como se observa, estos modelos presentan un porcentaje de desviación absoluto (*E*) que oscila entre 8.68 y 65.89%. En general, el desempeño de las ecuaciones empleadas en la correlación multicomponente para los sistemas evaluados es inadecuado y presenta la siguiente tendencia: Sips no modificado > Langmuir

no modificado > Langmuir extendido. En forma particular, el modelo de Sips proporciona una mejor correlación de las isothermas multicomponentes consideradas en el presente trabajo. Sin embargo, es conveniente indicar que su exactitud es inapropiada para su aplicación con fines de diseño. Por tal motivo, se uso un modelo empírico basado en la metodología de superficie de respuesta para la correlación simultánea de los datos obtenidos en los sistemas multicomponentes evaluados en este trabajo. En la Tablas 4.8 se presentan los resultados obtenidos de dicho análisis. Los modelos de MSR describen adecuadamente los diferentes sistemas multicomponentes considerados en este trabajo. Específicamente, este tipo de modelos muestra porcentajes de desviación absolutos ( $E$ ) entre 4.53 y 20.06 % y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) superiores a 0.95 en todos los sistemas, con excepción del  $Ni^{2+}$  cuando se encuentra mezcla con  $Cd^{2+}$ . En este caso el valor obtenido para dicho parámetro es de 0.92. En síntesis, se concluye que este tipo de funciones empíricas pueden usarse satisfactoriamente para diseñar y optimizar procesos que involucren la remoción multicomponente de metales pesados

**Tabla 4.7.** Resultados del ajuste de los modelos de isoterma multicomponente empleadas para correlacionar la sorción de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en mezclas binarias empleando CH.

Mezcla	Parámetros del modelo				$F_{obj}$	$E_1, \%$	$E_2, \%$		
<i>Langmuir extendido</i>									
	$q_{max}$	$K_{L1}$	$K_{L2}$						
$Ni^{2+} - Zn^{2+}$	10.000	0.034	0.016	8.569	38.50 ± 25.44	29.54 ± 21.65			
$Cd^{2+} - Zn^{2+}$	1.364	0.477	0.353	4.606	24.52 ± 17.03	20.24 ± 14.58			
$Cd^{2+} - Ni^{2+}$	1.842	0.371	0.187	15.069	27.03 ± 20.21	65.89 ± 24.34			
<i>Langmuir no modificado</i>									
	$q_{m1}$	$K_{L1}$	$q_{m2}$	$K_{L2}$					
$Ni^{2+} - Zn^{2+}$	10.000	0.048	1.353	0.215	6.429	41.62 ± 24.24	17.05 ± 10.90		
$Cd^{2+} - Zn^{2+}$	1.299	0.505	1.422	0.337	4.590	23.38 ± 16.38	21.35 ± 15.44		
$Cd^{2+} - Ni^{2+}$	1.159	0.638	7.000	0.058	12.727	16.72 ± 13.94	63.96 ± 23.80		
<i>Sips no modificado</i>									
	$a_{s1}$	$b_{s1}$	$n_{s1}$	$a_{s2}$	$b_{s2}$	$n_{s2}$			
$Ni^{2+} - Zn^{2+}$	0.368	0.001	0.685	0.238	0.041	1.548	1.111	14.40 ± 11.83	8.68 ± 5.35
$Cd^{2+} - Zn^{2+}$	0.389	0.164	1.347	0.336	0.115	1.484	1.490	13.75 ± 10.01	10.38 ± 9.01
$Cd^{2+} - Ni^{2+}$	0.535	0.244	1.665	0.551	0.025	0.578	1.705	12.32 ± 7.43	19.49 ± 10.07

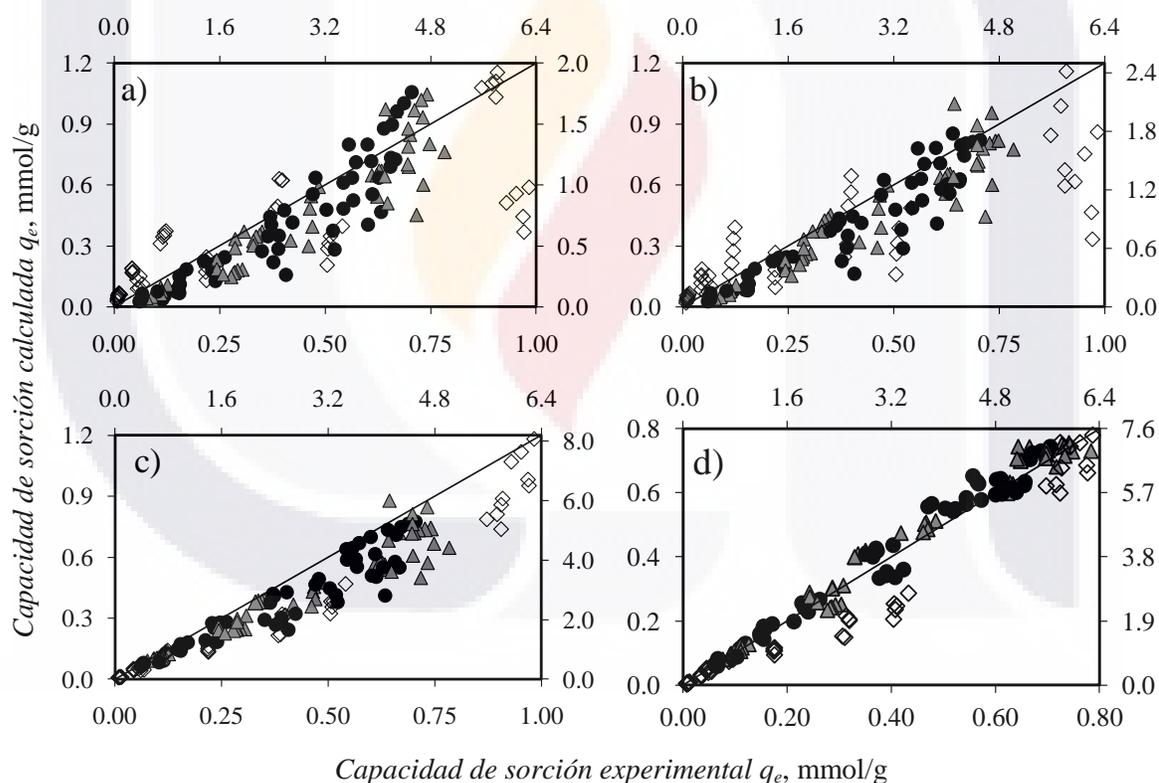


**Figura 4.17.** Selectividad del carbón de hueso en la remoción de metales pesados empleando mezclas binarias de  $Ni^{2+}$ - $Zn^{2+}$ ,  $Ni$ - $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ - $Cd^{2+}$ .

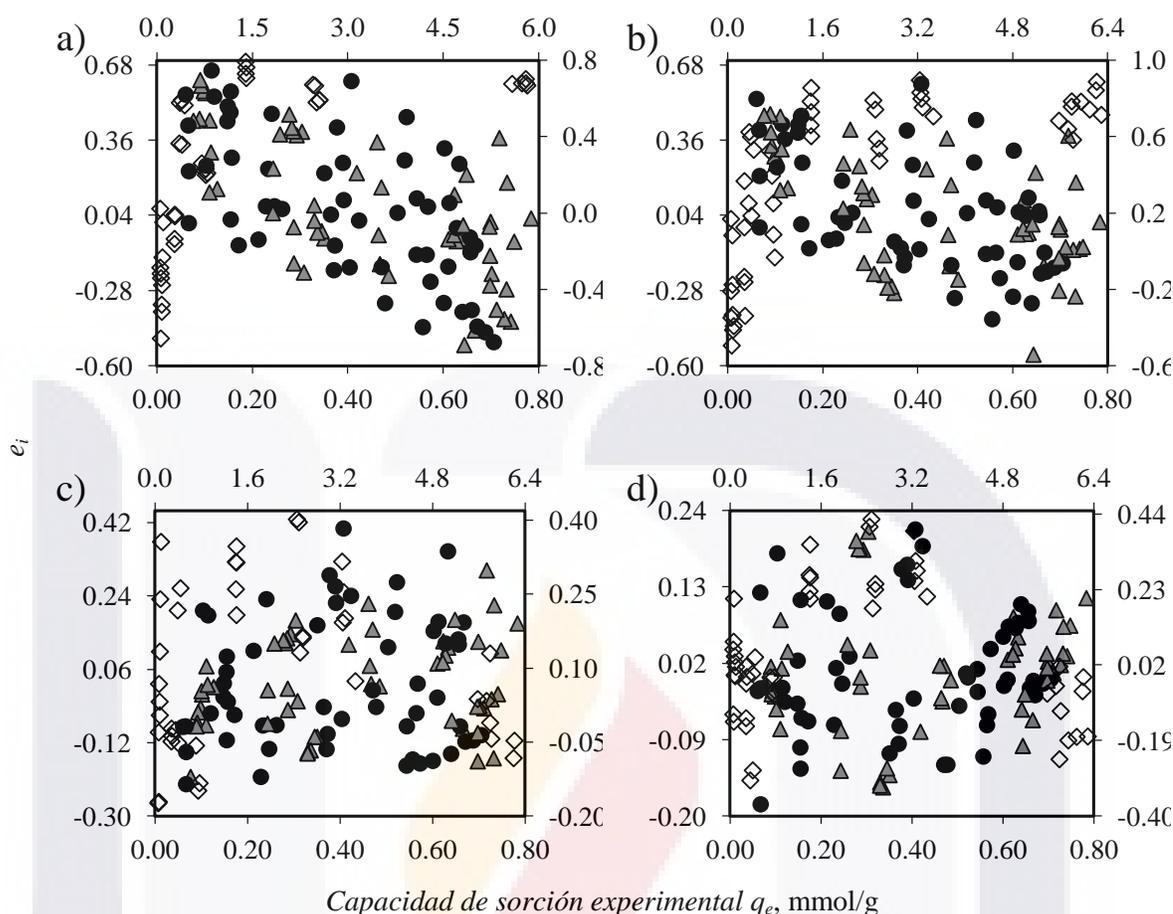
**Tabla 4.8.** Modelos de superficie de respuesta usados para correlacionar la sorción de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en mezclas binarias empleando CH.

Mezcla	Modelos de superficie de respuesta	$F_{obj}$	$R^2$	E, %
$Ni^{2+} - Zn^{2+}$	$q_{Ni^{2+}} = 0.025 + 0.221C_{e,Ni^{2+}} - 0.018C_{e,Zn^{2+}} + 0.002C_{e,Ni^{2+}}C_{e,Zn^{2+}} + 0.101C_{e,Ni^{2+}}^2 + 0.002C_{e,Zn^{2+}}^2$	0.620	0.95	$10.37 \pm 12.10$
	$q_{Zn^{2+}} = 0.061 - 0.004C_{e,Ni^{2+}} + 0.168C_{e,Zn^{2+}} - 2 \times 10^{-4}C_{e,Ni^{2+}}C_{e,Zn^{2+}} + 3 \times 10^{-4}C_{e,Ni^{2+}}^2 - 0.011C_{e,Zn^{2+}}^2$	0.318	0.97	$8.84 \pm 7.17$
$Cd^{2+} - Zn^{2+}$	$q_{Cd^{2+}} = 0.039 - 0.013C_{e,Cd^{2+}} + 0.364C_{e,Zn^{2+}} + 0.001C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Zn^{2+}} + 0.001C_{e,Cd^{2+}}^2 - 0.057C_{e,Zn^{2+}}^2$	0.980	0.96	$8.77 \pm 6.42$
	$q_{Zn^{2+}} = 0.066 + 0.226C_{e,Cd^{2+}} - 0.011C_{e,Zn^{2+}} + 0.001C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Zn^{2+}} - 0.019C_{e,Cd^{2+}}^2 - 2 \times 10^{-4}C_{e,Zn^{2+}}^2$	0.099	0.98	$4.53 \pm 3.62$
$Cd^{2+} - Ni^{2+}$	$q_{Cd^{2+}} = 0.109 + 0.366C_{e,Cd^{2+}} - 0.014C_{e,Ni^{2+}} - 3 \times 10^{-5}C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Ni^{2+}} - 0.054C_{e,Cd^{2+}}^2 + 0.001C_{e,Ni^{2+}}^2$	0.092	0.98	$4.98 \pm 3.56$
	$q_{Ni^{2+}} = -0.145 + 0.001C_{e,Cd^{2+}} + 0.656C_{e,Ni^{2+}} - 0.059C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Ni^{2+}} + 0.002C_{e,Cd^{2+}}^2 + 0.084C_{e,Ni^{2+}}^2$	1.318	0.92	$20.06 \pm 11.42$

Con fines ilustrativos, en la Figura 4.18 se muestra el comportamiento de las diferentes modelos de isoterma multicomponentes empleados en la correlación de datos para los diferentes sistemas binarios considerados en este trabajo. Las correlaciones para  $\text{Ni}^{2+}$  presentan un mayor error en los diversos sistemas considerados. Dicho comportamiento puede deberse a que las capacidades de sorción experimentales obtenidas para este metal son mayores que las obtenidas para el  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Por otra parte, en la Figura 4.19 se presentan las distribuciones de residuales relativos para cada modelo de isoterma ya que éstos desempeñan un papel importante dentro del proceso estadístico para el análisis del proceso de correlación de datos. Se aprecia que las gráficas de los residuales presentan una distribución aleatoria y sin una tendencia apreciable. En general, las distribuciones del modelo empírico (metodología de superficies de respuesta) presentaron mayor aleatoriedad. Por tanto, se puede concluir que dicha ecuación es la que mejor describe los datos de equilibrio de los metales evaluados en sistemas multicomponentes.



**Figura 4.18.** Capacidad de sorción experimental vs. calculada de los modelos: a) Langmuir extendido, b) Langmuir no modificado, c) Sips no modificado y d) Modelo de superficie de respuesta para la sorción de (●)  $\text{Cd}^{2+}$ , (◇)  $\text{Ni}^{2+}$  y (▲)  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas binarios empleando carbón de hueso. Condiciones experimentales: relación sorbente-solución de 0.3 g/L, 30 °C y velocidad de agitación de 200 rpm. Los datos de  $\text{Ni}^{2+}$  se presentan en los ejes secundarios.



**Figura 4.19.** Análisis de errores relativos de los modelos de isotermas de a) Langmuir extendido, b) Langmuir no modificado, c) Sips no modificado y d) Modelo de superficie de respuesta para la sorción de (●)  $Cd^{2+}$ , (◇)  $Ni^{2+}$  y (▲)  $Zn^{2+}$  en sistemas binarios empleando carbón de hueso. Condiciones experimentales: relación sorbente-solución de 0.3 g/L, 30 °C y velocidad de agitación de 200 rpm. Los datos de  $Ni^{2+}$  se presentan en los ejes secundarios.

#### 4.3.2 Sistemas ternarios

En el caso de la remoción simultánea de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en las mezclas ternarias, la capacidad de sorción oscila entre 0.06 y 0.53 mmol/g para  $Cd^{2+}$ , desde 0.017 hasta 5.91 mmol/g para  $Ni^{2+}$  y entre 0.08 a 0.89 mmol/g para  $Zn^{2+}$ . La Tabla 4.9 muestra los datos de equilibrio obtenidos para estos sistemas. Específicamente, se reportan las capacidades de sorción y los valores de  $R_{q,i}$  para todos los cationes que conforman la mezcla. Se puede observar que la capacidad de sorción del CH en los sistemas ternarios incrementa en el siguiente orden:  $Cd^{2+} < Zn^{2+} \ll Ni^{2+}$ . El origen de este comportamiento de sorción depende en gran medida de las propiedades

fisicoquímicas de los diferentes cationes presentes en la solución (Aksu y col., 2002; Sharma y col., 2007; Mahamadi y Nharingo, 2010). Como se mencionó, estudios previos reportan que cuanto menor sea el peso molecular y el radio iónico de los metales mayor será su remoción debido a que podrán penetrar más fácilmente la superficie del sorbente (Ko y col., 2004). Asimismo, la especie iónica más electronegativa y con mayor parámetro de enlace covalente se unirá más fácilmente a dicha superficie (Mohapatra y Gupta, 2005; Mahamadi y Nharingo, 2010). De acuerdo con la Tabla 4.6, es evidente que los resultados de este trabajo concuerdan con ambas teorías, por consiguiente, la remoción de  $\text{Ni}^{2+}$  es superior a la de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivamente.

En la mezcla ternaria existe una mayor supresión en la remoción de los iones en comparación con los sistemas binarios. Específicamente, las capacidades de remoción de los sistemas binarios disminuyen entre 0.18 y 51.7 % para  $\text{Cd}^{2+}$ , 7.33 y 57.05% en el caso del  $\text{Ni}^{2+}$  y desde 4.41 hasta 41.79% para el  $\text{Zn}^{2+}$ , mientras que en la remoción simultánea de estos, la remoción multicomponente decrementa hasta un 52.01, 96.30 y 43.56% para el  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente. Por otra parte, los resultados indican que la remoción de los metales decrementa a medida que aumenta la concentración de las otras especies metálicas en la solución. Esta supresión progresiva en la remoción de los metales presentes en solución está asociada a la presencia de efectos de sorción antagónicos más intensos derivados de la competencia de más iones metálicos presentes en la solución.

La Figura 4.20 muestra la relación de capacidades de sorción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en la remoción simultánea de dichos metales pesados en las mezclas ternarias. Los valores obtenidos en todos los casos de estudio son menores a la unidad, por lo que estos resultados corroboran que existe un efecto antagónico más significativo que en el caso de los sistemas binarios. Específicamente, el porcentaje de reducción en las capacidades de sorción bajo las condiciones evaluadas osciló entre 19.55 y 52.01% para  $\text{Cd}^{2+}$ , desde 13.59 a 96.30 % para  $\text{Ni}^{2+}$  y de 15.28 hasta 43.56 %  $\text{Zn}^{2+}$ . Nuevamente, la remoción multicomponente del  $\text{Ni}^{2+}$  es más susceptible a la presencia de los otros co-iones en la solución, mientras que el  $\text{Zn}^{2+}$  es el elemento menos sensible a la concentración de los otros dos metales. Es claro que la remoción de cada especie metálica disminuye en forma considerable a medida que existen más co-iones en la solución.

El análisis estadístico indicó que la sorción antagónica depende de las concentraciones iniciales de los contaminantes presentes en la mezcla ternaria (ver Figuras 4.21 – 4.23 y Tabla 4.10). Las gráficas de la relación S/R y el análisis de varianza para dicha respuesta confirman este efecto antagónico en la remoción de los diferentes metales. Es importante notar que la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  en este sistema se ve más afectada por la presencia de  $\text{Ni}^{2+}$  que por los iones de  $\text{Zn}^{2+}$ , ver Figura

4.21. Por otra parte, el efecto antagónico del  $Cd^{2+}$  y el  $Zn^{2+}$  sobre la remoción de  $Ni^{2+}$  es similar, tal y como lo muestra la Figura 4.22. Con respecto al  $Zn^{2+}$ , el  $Ni^{2+}$  es menos sensible que el  $Cd^{2+}$  sobre la sorción de este (Figura 4.23). De forma global se observa que el  $Ni^{2+}$  tiene mayor efecto antagónico sobre la remoción de los metales, mientras que el  $Zn^{2+}$  posee el menor efecto, lo que significa que este metal tiene el efecto menos significativo en el proceso de sorción multicomponente. Es importante destacar que este tipo de gráficas permite visualizar el efecto de la concentración de los diferentes cationes sobre la remoción multicomponente de los mismos, cuando la mezcla a evaluar posee más de dos contaminantes, ya que en este caso los datos de equilibrio no pueden ser representados gráficamente mediante isotermas de sorción convencionales. Como consecuencia de esto, el análisis e interpretación de la información experimental empleando valores de S/N es una estrategia atractiva y alternativa para el estudio de datos de sorción de sistemas multicomponentes y en particular cuando más de tres contaminantes se encuentran presentes en solución.

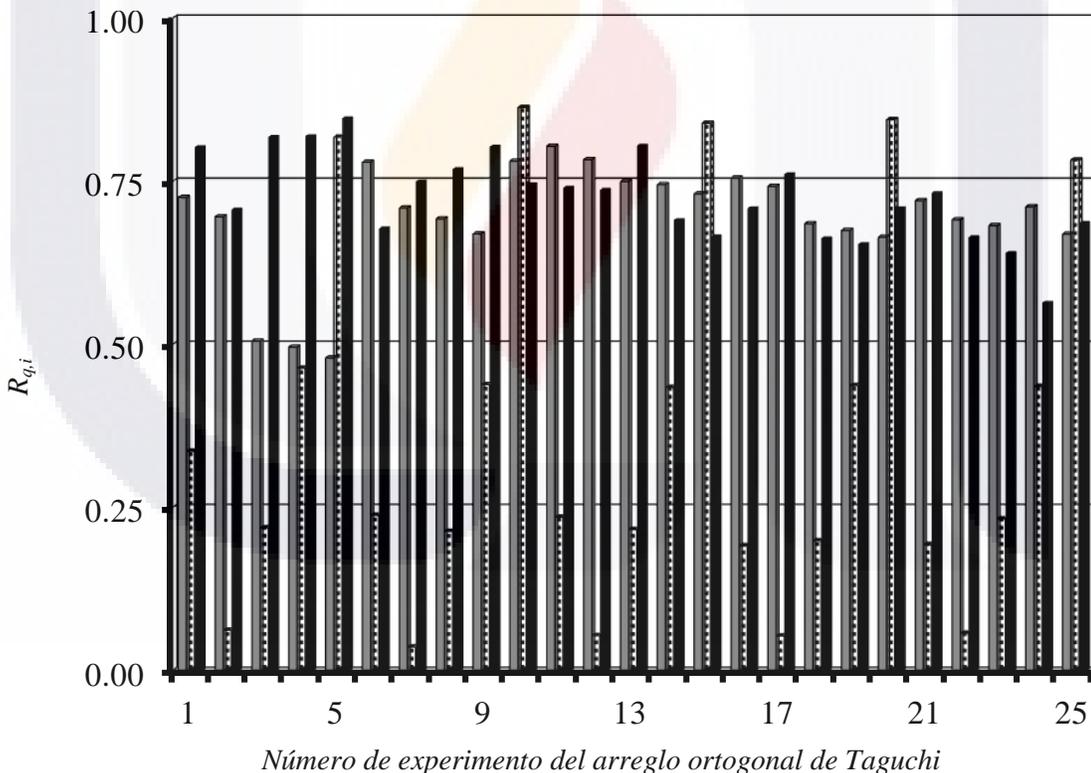
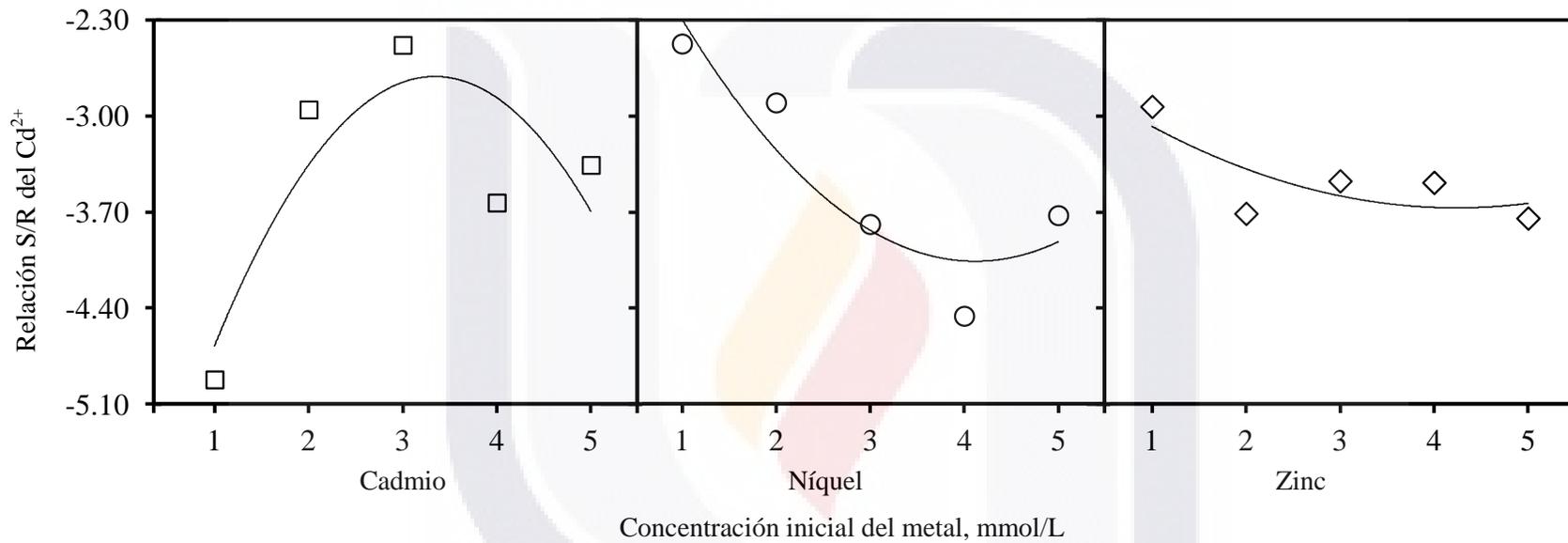


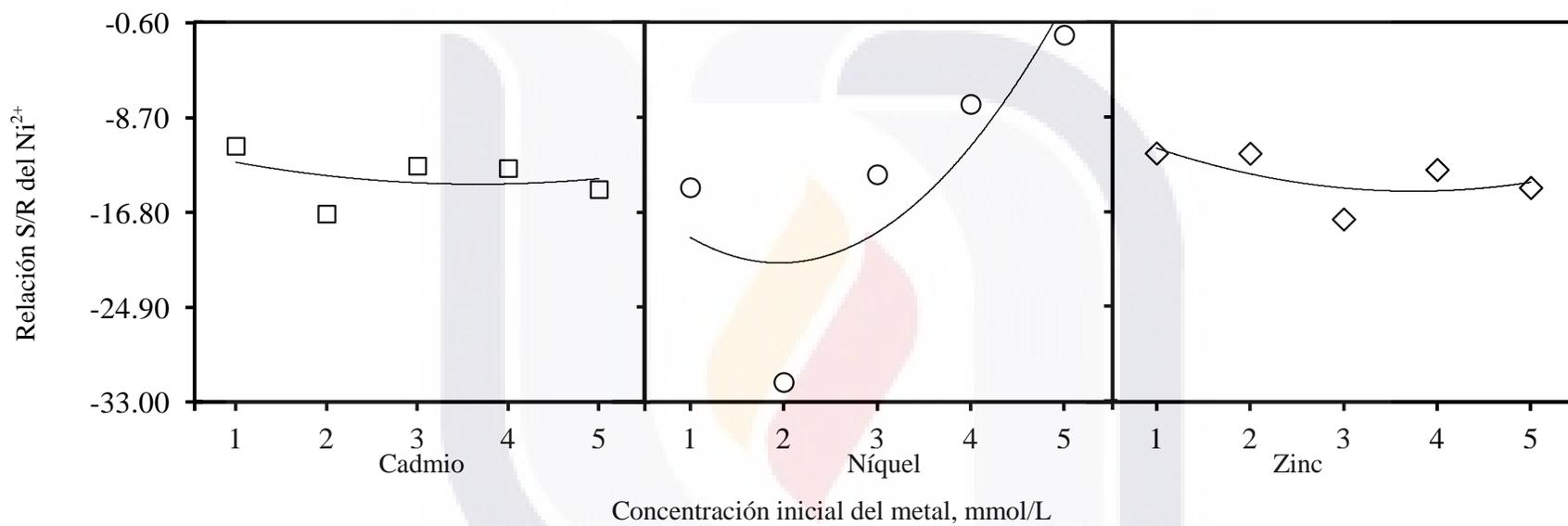
Figura 4.20. Relación de capacidades de sorción  $R_{q,i}$  obtenidas en la remoción multicomponente de  $(\blacksquare) Cd^{2+}$ ,  $(\square) Ni^{2+}$  y  $(\blacksquare) Zn^{2+}$  en sistemas acuosos ternarios empleando carbón de hueso.

**Tabla 4.9.** Datos de equilibrio y  $R_q$  obtenidos en la remoción multicomponente de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en sistemas ternarios empleando carbón de hueso.

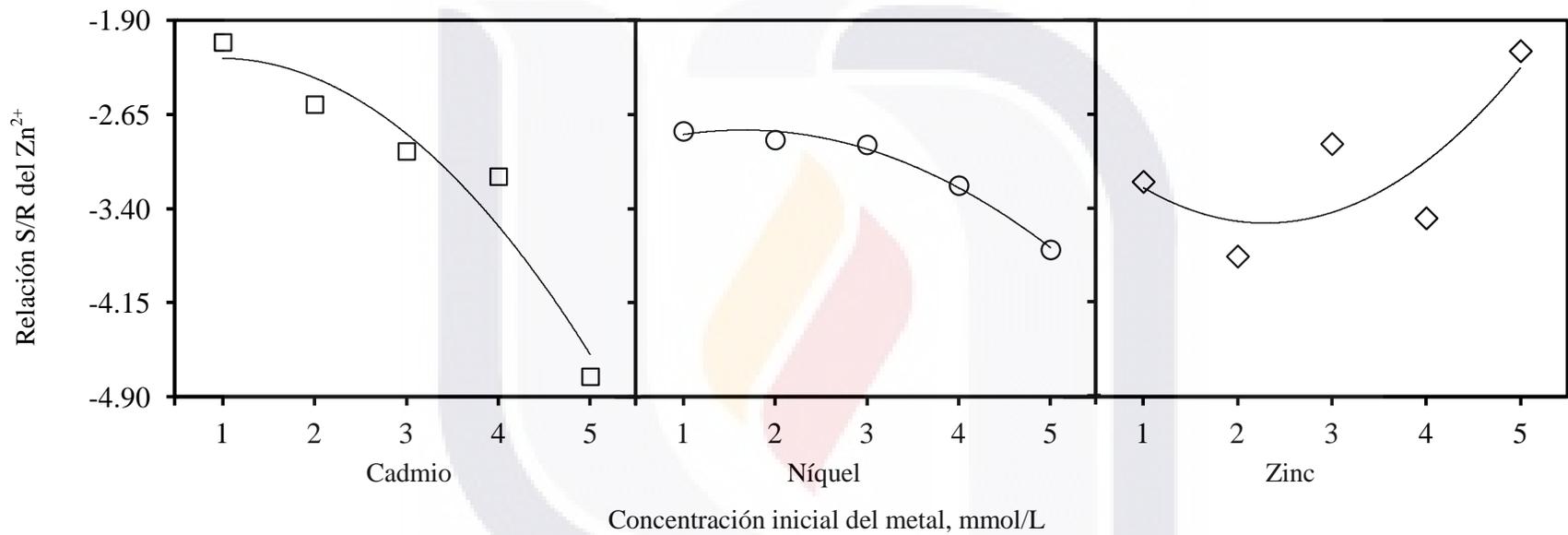
No. Exp	$q_e$ mmol/g			$R_{q,prom}$		
	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$
1	0.090	0.031	0.096	0.726	0.337	0.803
2	0.086	0.036	0.228	0.696	0.062	0.707
3	0.063	0.359	0.472	0.506	0.220	0.819
4	0.062	1.974	0.861	0.497	0.464	0.820
5	0.060	5.604	0.891	0.480	0.818	0.847
6	0.201	0.022	0.218	0.780	0.239	0.678
7	0.183	0.021	0.432	0.710	0.037	0.750
8	0.179	0.351	0.809	0.693	0.214	0.769
9	0.173	1.868	0.845	0.746	0.435	0.691
10	0.202	5.917	0.089	0.731	0.840	0.666
11	0.341	0.021	0.427	0.756	0.192	0.709
12	0.332	0.032	0.775	0.743	0.054	0.761
13	0.318	0.355	0.847	0.686	0.200	0.663
14	0.316	1.849	0.082	0.675	0.438	0.654
15	0.310	5.752	0.214	0.665	0.845	0.709
16	0.513	0.017	0.746	0.721	0.194	0.733
17	0.504	0.031	0.801	0.743	0.054	0.761
18	0.465	0.327	0.079	0.686	0.200	0.663
19	0.459	1.862	0.211	0.675	0.438	0.654
20	0.452	5.789	0.409	0.665	0.845	0.709
21	0.538	0.018	0.771	0.721	0.194	0.733
22	0.517	0.034	0.079	0.692	0.058	0.665
23	0.510	0.382	0.206	0.683	0.233	0.640
24	0.532	1.855	0.325	0.712	0.436	0.564
25	0.500	5.365	0.722	0.670	0.783	0.687



**Figura 4.21.** Efecto de la concentración inicial de cadmio, níquel y zinc sobre la relación S/N obtenida en la remoción de Cd<sup>2+</sup> empleando carbón de hueso en sistemas ternarios.



**Figura 4.22.** Efecto de la concentración inicial de cadmio, níquel y zinc sobre la relación S/N obtenida en la remoción de Ni<sup>2+</sup> empleando carbón de hueso en sistemas ternarios.



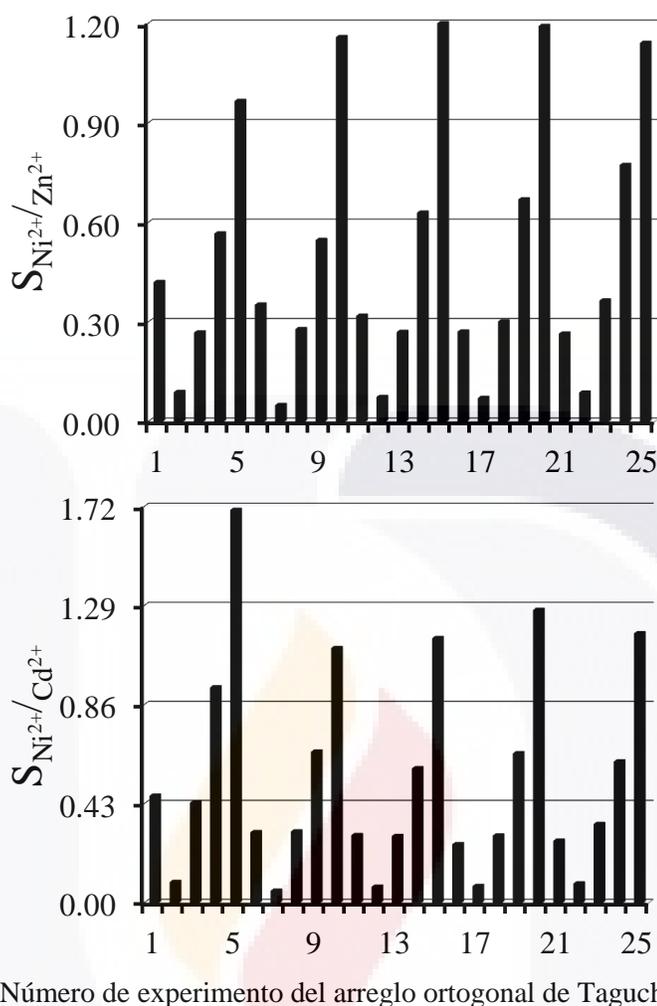
**Figura 4.23.** Efecto de la concentración inicial de cadmio, níquel y zinc sobre la relación S/N obtenida en la remoción de Zn<sup>2+</sup> empleando carbón de hueso en sistemas ternarios.

**Tabla 4.10.** Análisis de varianza del arreglo ortogonal de Taguchi utilizado en la remoción simultánea de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en soluciones ternarias empleando carbón de hueso.

Concentración inicial	Relación S/N promedio para					
	$R_q$ de $Cd^{2+}$		$R_q$ de $Ni^{2+}$		$R_q$ de $Zn^{2+}$	
	$SS_A$	$\sigma_A$	$SS_A$	$\sigma_A$	$SS_A$	$\sigma_A$
Cadmio	228.83	57.21	3300.38	825.10	193.17	48.29
Níquel	221.11	55.28	7259.33	1814.83	164.65	41.16
Zinc	204.19	51.05	3324.37	831.09	172.62	43.15

El factor de selectividad  $S_i$  para la sorción multicomponente de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en los sistemas ternarios empleando CH se reporta en la Figura 4.24. Este parámetro se calculó con respecto al tipo de contaminante y a la concentración inicial de éste, tomando como referencia las capacidades de sorción del  $Ni^{2+}$ . Como es de esperarse, la selectividad depende de la concentración inicial de los cationes e incrementa a medida que aumenta la concentración del ion de referencia, es decir  $Ni^{2+}$ . Dicho comportamiento se presenta debido al incremento del efecto competitivo de los iones metálicos de la solución multicomponente. En forma particular, la selectividad en el sistema ternario incrementa en el siguiente orden:  $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+}$ . Los resultados obtenidos indican que la selectividad del CH para estos cationes es inferior a la obtenida en las mezclas binarias. Con este resultado se puede concluir que el comportamiento de las especies metálicas es completamente distinto en cada sistema multicomponente.

En la Tabla 4.11 se presentan los resultados de la modelación multicomponente para los sistemas ternarios considerados en este trabajo. Como se puede observar, los modelos de isotermas empleados en el ajuste de los datos son inadecuados para correlacionar la remoción multicomponente de metales pesados dado que los porcentajes de desviación son elevados ( $E$ ). Sin embargo, entre las diferentes ecuaciones utilizadas, el modelo no modificado de Sips proporciona una mejor correlación que las isotermas de Langmuir. Cabe destacar, que todas las expresiones de equilibrio muestran una exactitud inapropiada al correlacionar la información experimental del  $Ni^{2+}$ . Dicho comportamiento puede atribuirse a que las capacidades de sorción de dicho catión son hasta 90 y 86% superiores a las de  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , respectivamente. Por tanto, dicho factor influye considerablemente sobre el ajuste de los datos.



**Figura 4.24.** Selectividad del carbón de hueso para la remoción simultánea de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en mezclas ternarias.

Los resultados de los modelos de MSR se reportan en la Tabla 4.12 donde se observa claramente que dichas relaciones empíricas proporcionan una mejor correlación de los datos de sorción obtenidos en todas las soluciones ternarias. En términos generales los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) de estos modelos son superiores a 0.90 en los diferentes sistemas considerados. Además, los porcentajes de desviación absolutos oscilan entre 4.15 y 21.18 %. Debido a lo anterior, se concluye que este tipo de herramientas son una alternativa adecuada para los procesos de ingeniería que incluyen la remoción multicomponente de metales pesados. Sin embargo, estos resultados reflejan la necesidad de desarrollar modelos más exactos para la correlacionar la información experimental obtenida en los sistemas multicomponentes.

**Tabla 4.11.** Resultados del ajuste de las expresiones de equilibrio empleadas para modelar la sorción simultánea de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en solución acuosas ternarias empleando CH.

<i>Modelo</i>	<i>Metal</i>			$F_{obj}$
	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	
<i>Langmuir extendido</i>				
$q_{max}$ 1.855	$K_L$ 0.253	0.038	0.182	18.404
	$E, \%$ 29.88 ± 18.11	68.13 ± 33.82	16.78 ± 11.71	
<i>Langmuir no modificado</i>				
$q_L$	1.296	8.000	2.685	17.800
$K_L$	0.366	0.008	0.117	
$E, \%$	22.24 ± 12.43	69.14 ± 33.01	21.23 ± 14.36	
<i>Sips no modificado</i>				
$a_s$	0.342	0.045	0.277	8.267
$b_s$	1.409	0.342	1.335	
$n_s$	0.159	0.001	0.032	
$E, \%$	15.07 ± 7.05	45.32 ± 28.52	10.55 ± 9.42	

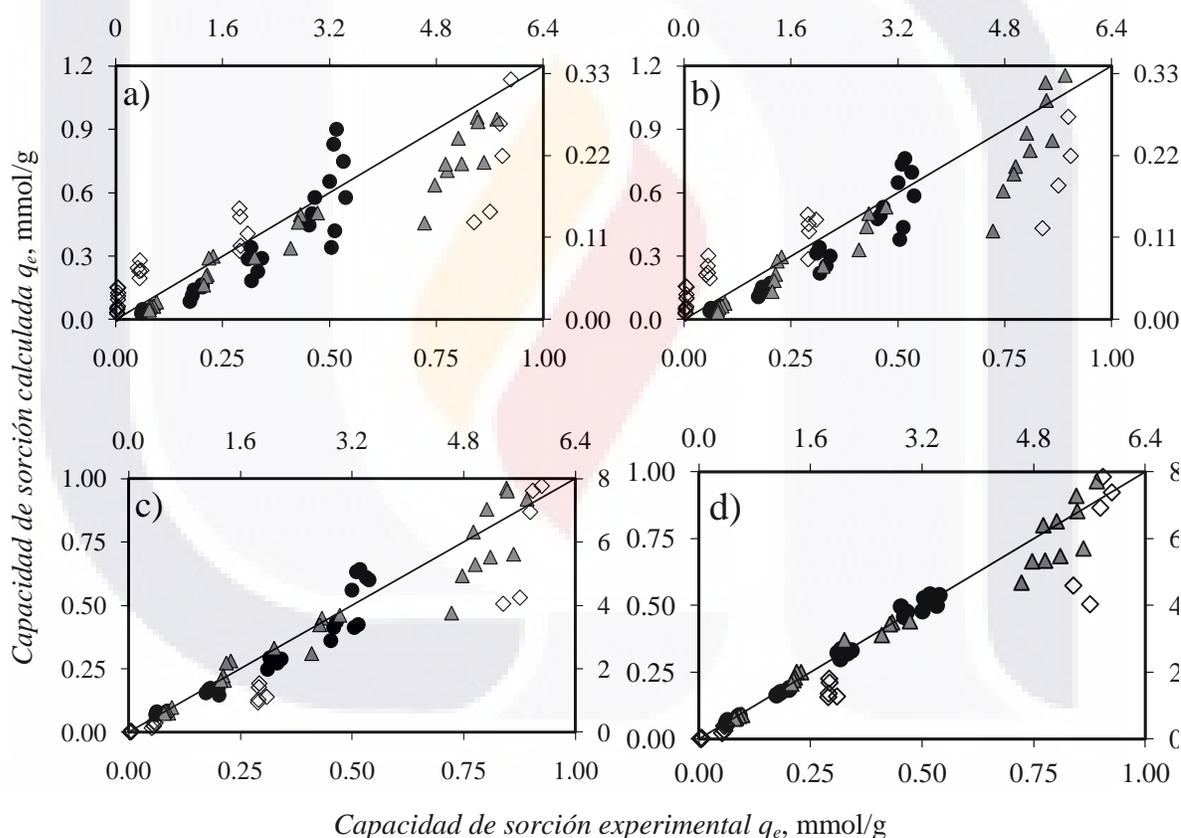
En la Figura 4.25 se ilustra el comportamiento de las diversas expresiones multicomponentes usadas en la correlación de datos de los sistemas ternarios. Nuevamente, las correlaciones para  $Ni^{2+}$  presentan mayor error en las diversas mezclas evaluadas. La distribución de residuales confirma que los modelos de MSR describen adecuadamente los datos de equilibrio de los sistemas ternarios, ver Figura 4.26.

Finalmente, con fines comparativos, en la Tabla 4.13 se presentan algunas capacidades de sorción reportadas en la literatura para la remoción de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en sistemas multicomponentes empleando diferentes sorbentes. Dichas capacidades fueron estandarizadas y se presentan en base molar para hacer comparación una directa debido a que el análisis del comportamiento de sorción puede malinterpretarse cuando este parámetro se encuentra en base másica (Mohan y col., 2006; Reynel-Ávila y col., 2010). Estas capacidades de sorción deben considerarse como una referencia de valores que pueden alcanzarse bajo condiciones específicas en lugar de un comportamiento de máxima sorción, dado que la literatura de referencia no ofrece la totalidad de las condiciones experimentales utilizadas y éstas pueden variar considerablemente de un estudio a otro (Reynel-Ávila y col., 2010).

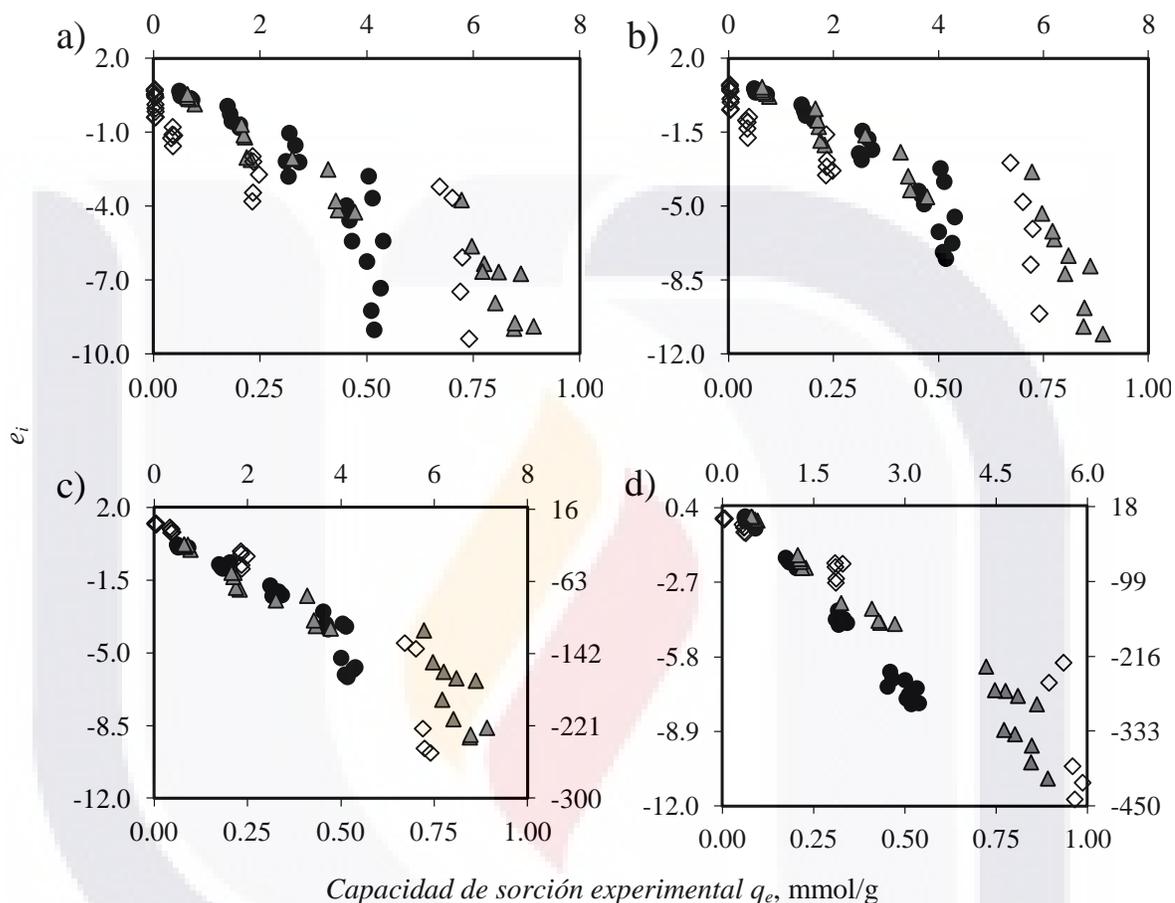
**Tabla 4.12.** Modelos de superficie de respuesta usados para correlacionar la sorción simultánea de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en mezclas ternarias empleando CH.

Modelos de superficie de respuesta	$F_{obj}$	$R^2$	$E, \%$
$q_{Cd^{2+}} = 0.049 + 0.327C_{e,Cd^{2+}} - 0.021C_{e,Ni^{2+}} + 0.002C_{e,Zn^{2+}} + 0.001C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Ni^{2+}} - 0.003C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Zn^{2+}}$ $- 0.003C_{e,Nd^{2+}}C_{e,Zi^{2+}} - 0.049C_{e,Cd^{2+}}^2 + 0.003C_{e,Ni^{2+}}^2 + 0.001C_{e,Zn^{2+}}^2$	0.064	0.99	$4.15 \pm 2.97$
$q_{Ni^{2+}} = 0.081 - 0.026C_{e,Cd^{2+}} - 0.224C_{e,Ni^{2+}} + 0.011C_{e,Zn^{2+}} - 0.013C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Ni^{2+}} - 0.009C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Zn^{2+}}$ $- 0.025C_{e,Nd^{2+}}C_{e,Zi^{2+}} + 0.007C_{e,Cd^{2+}}^2 + 0.212C_{e,Ni^{2+}}^2 + 0.005C_{e,Zn^{2+}}^2$	1.539	0.90	$21.18 \pm 13.20$
$q_{Zn^{2+}} = 0.038 + 0.002C_{e,Cd^{2+}} + 0.004C_{e,Ni^{2+}} + 0.198C_{e,Zn^{2+}} - 0.008C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Ni^{2+}} - 2 \times 10^{-5}C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Zn^{2+}}$ $+ 0.005C_{e,Nd^{2+}}C_{e,Zi^{2+}} + 3 \times 10^{-4}C_{e,Cd^{2+}}^2 - 2 \times 10^{-4}C_{e,Ni^{2+}}^2 - 0.013C_{e,Zn^{2+}}^2$	0.206	0.96	$7.06 \pm 5.83$

Como es de esperarse, el efecto competitivo en el proceso de sorción es más evidente a medida que incrementa el número de metales en la solución (ver Tabla 4.13). Además, el comportamiento del sorbente puede variar significativamente para los diferentes cationes. En general, se observa que el efecto competitivo entre diversos los iones es antagónico. En particular, el  $Cd^{2+}$  ha sido ampliamente utilizado como co-ion para evaluar los efectos de competencia sobre la sorción de varios materiales. Las capacidades de sorción multicomponente obtenidas en el presente trabajo para los diferentes metales son superiores que las obtenidas con otros sorbentes sintéticos y naturales reportados en la literatura. Considerando lo anterior, se concluye que el carbón de hueso puede ser una alternativa adecuada y viable para tratar efluentes contaminados por la presencia simultánea de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .



**Figura 4.25.** Capacidad de sorción experimental vs. calculada de los modelos: a) Langmuir extendido, b) Langmuir no modificado, c) Sips no modificado y d) Modelo de superficie de respuesta para la sorción simultánea de (●)  $Cd^{2+}$ , (◇)  $Ni^{2+}$  y (▲)  $Zn^{2+}$  empleando carbón de hueso en mezclas ternarias. Condiciones experimentales: relación sorbente-solución de 0.3 g/L, 30 °C y velocidad de agitación de 200 rpm. Los datos de  $Ni^{2+}$  se presentan en los ejes secundarios.



**Figura 4.26.** Análisis de errores relativos de los modelos de isotermas de a) Langmuir extendido, b) Langmuir no modificado, c) Sips no modificado y d) Modelo de superficie de respuesta para la sorción simultánea de (●)  $Cd^{2+}$ , (◇)  $Ni^{2+}$  y (▲)  $Zn^{2+}$  empleando carbón de hueso en sistemas ternarios. Condiciones experimentales: relación sorbente-solución de 0.3 g/L, 30 °C y velocidad de agitación de 200 rpm. Los datos de  $Ni^{2+}$  se presentan en los ejes secundarios.

Sorción multicomponente de metales pesados en agua empleando carbón de hueso

**Tabla 4.13.** Capacidades de sorción y efectos competitivos reportados para diferentes materiales empleados en la remoción multicomponente de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en solución acuosa.

Sorbente	Capacidad de sorción, mmol/g				Efecto competitivo			Referencia
	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Pb^{2+}$	Ant.	Sin.	N-In	
Cenizas de bagazo	0.041	0.098			√			Srivastava y col. (2006)
Cenizas de cáscara de arroz	0.022	0.073			√			Srivastava y col. (2009a)
Corteza de pino	0.052	0.085				√ ( $Ni^{2+}$ )	√ ( $Cd^{2+}$ )	Al-Asheh y col. (2000)
Cenizas de cáscara de arroz	0.024		0.071		√			Srivastava y col. (2008)
Carbón de hueso	0.350		0.320		√			Cheung y col. (2003)
Lignina	0.328		N.R		√ ( $Cd^{2+}$ )			Mohan y col. (2006)
Residuos de naranja	0.130		0.180		√			Pérez-Marín y col. (2008)
Turba	0.100		0.080		√			McKay y Porter (1997)
Turba	0.223		0.275		√			Balasubramanian y col. (2009)
<i>Chlorella vulgaris</i>	0.609	0.482			√			Aksu y Dönmez (2006)
Plumas de pollo		0.100	0.100		√			Al-Asheh y col. (2002)
Paja de trigo		0.085	0.122		√			Baig y col. (2009)
Cenizas de cáscara de arroz	0.022	0.061	0.070		√			Srivastava y col. (2009b)
Turba	0.115		0.137	0.106	√			Balasubramanian y col. (2009)
<i>Eichhornia crassipes</i>	0.026		0.051	0.067	√			Mahamadi y Nharingo (2010)
Corteza de pino	0.027	0.058		0.041	√	√ ( $Ni^{2+}$ )		Al-Asheh y Duvnjak (1997)

Nomenclatura: Ant. = Antagonismo, Sin. = Sinergia, N.In = No-interacción, N.R = Información no reportada

## 5. Conclusiones

La capacidad de sorci3n del carb3n de hueso es altamente dependiente de la fracci3n inorg3nica del material. Dicho par3metro se reduce en un 74, 92 y 57% para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente, cuando el esqueleto inorg3nico del mismo es eliminado del sorbente. Espec3ficamente, los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  tienen una contribuci3n importante en la remoci3n de cationes ya que permiten el intercambio i3nico con los iones met3licos que se encuentran en soluci3n. Este proceso de intercambio i3nico es el principal mecanismo de sorci3n cuando se emplean materiales que dentro de su estructura contienen a la hidroxiapatita. Sin embargo, la sorci3n del CH puede atribuirse a tres mecanismos de remoci3n. Primeramente, hay una r3pida complejaci3n superficial de los iones met3licos con el grupo fosfato de la hidroxiapatita, posteriormente se presenta una disoluci3n parcial del  $\text{Ca}^{2+}$  seguida de una precipitaci3n de la apatita mediante intercambio i3nico y finalmente, hay una sorci3n qu3mica. Por otra parte, cuando el sorbente es tratado con una soluci3n 3cida la remoci3n de los metales se lleva a cabo por la formaci3n de complejos en la superficie del sorbente y un d3bil proceso de intercambio i3nico. En s3ntesis, se puede concluir que los iones met3licos son removidos casi en su totalidad por los componentes minerales del CH, mientras que el proceso de remoci3n de los metales empleando el CH-A se debe principalmente a la reacci3n de los mismos con los 3xidos del sorbente. Los resultados obtenidos indican que la afinidad del CH sobre los diferentes cationes depende de las propiedades fisicoqu3micas del soluto siendo el radio i3nico y la electronegatividad los factores dominantes.

Con respecto a los sistemas multicomponentes, la capacidad de sorci3n es inferior a la obtenida en los sistemas monomet3licos. Este resultado indica que en todos los casos de estudio existe un efecto de antag3nico de sorci3n donde existe un decremento en la remoci3n de un metal cuando otros iones met3licos est3n presentes en el mismo medio. Este efecto de competencia entre los cationes aumenta a medida que la concentraci3n de los co-iones en soluci3n incrementa y el n3mero. Espec3ficamente, la capacidad de sorci3n de los sistemas binarios disminuyen entre 0.18 y 51.7 % para  $\text{Cd}^{2+}$ , 7.33 y 57.05% en el caso del  $\text{Ni}^{2+}$  y desde 4.41 hasta 41.79% para el  $\text{Zn}^{2+}$ , en comparaci3n con los sistemas monomet3licos. Adicionalmente, los resultados obtenidos de las mezclas binarias indican que el  $\text{Ni}^{2+}$  es m3s sensible a la presencia de otro ion en la soluci3n, mientras que el  $\text{Zn}^{2+}$  es el metal menos susceptible a dicha presencia. En forma particular, la sorci3n de  $\text{Ni}^{2+}$  se ve menos afectada por la presencia de  $\text{Zn}^{2+}$  que por la presencia de  $\text{Cd}^{2+}$ . Por otra parte, la remoci3n de  $\text{Zn}^{2+}$  bajo las condiciones evaluadas decrece casi en el mismo orden de magnitud cuando se encuentra en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$ . Seg3n estos resultados, el  $\text{Ni}^{2+}$  tiene una mayor

capacidad de sorción que el  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , y este comportamiento está relacionado con la electronegatividad y radio iónico de los elementos.

En el caso de la remoción simultánea de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en las mezclas ternarias, existe una mayor supresión en la remoción de los iones en comparación con los sistemas binarios. Esta supresión progresiva en la remoción de los metales está asociada a la presencia de efectos de sorción antagónicos más intensos derivados de la competencia de más iones metálicos presentes en la solución. Específicamente, el porcentaje de reducción en las capacidades de sorción bajo las condiciones evaluadas osciló entre 19.55 y 52.01% para  $\text{Cd}^{2+}$ , desde 13.59 a 96.30 % para  $\text{Ni}^{2+}$  y de 15.28 hasta 43.56 %  $\text{Zn}^{2+}$ , con respecto a los sistemas monocomponentes. Nuevamente, la remoción del  $\text{Ni}^{2+}$  es más susceptible a la presencia de los otros co-iones en la solución, mientras que el  $\text{Zn}^{2+}$  es el metal menos afectado durante la remoción multicomponente. La remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  en este sistema se ve más afectada por la presencia de  $\text{Ni}^{2+}$  que por los iones de  $\text{Zn}^{2+}$ , mientras que el efecto antagónico del  $\text{Cd}^{2+}$  y el  $\text{Zn}^{2+}$  sobre la remoción de  $\text{Ni}^{2+}$  es similar. Con respecto al  $\text{Zn}^{2+}$ , el  $\text{Ni}^{2+}$  es menos sensible que el  $\text{Cd}^{2+}$  sobre la sorción de éste. De forma global se observa que el  $\text{Ni}^{2+}$  tiene mayor efecto antagónico sobre la remoción de los metales, mientras que el  $\text{Zn}^{2+}$  es el parámetro menos significativo.

Cabe destacar que se pudo visualizar detalladamente el efecto de la concentración de los diferentes cationes sobre la remoción multicomponente de los mismos mediante gráficas de la relación S/R. Es importante resaltar que en la práctica los datos de equilibrio no pueden ser representados gráficamente mediante isotermas de sorción convencionales cuando el sistema multicomponente posee más de dos contaminantes. Por tanto, este trabajo proporciona nuevas herramientas para el análisis e interpretación de datos de equilibrio obtenidos de la remoción multicomponente de metales pesados.

Los resultados del ajuste de los diferentes modelos de isotermas de sorción tanto para sistemas simples como multicomponentes muestran que estadísticamente el modelo empleado si tiene efecto sobre la calidad del ajuste de parámetros en todos los casos de estudio. Concretamente, el modelo de isoterma de Sips es el más adecuado para la correlación de los sistemas monocomponentes, mientras que los modelos de superficie de respuesta pueden usarse satisfactoriamente para diseñar y optimizar procesos que involucren la remoción multicomponente de metales pesados.

Finalmente, las capacidades de sorción obtenidas en el presente trabajo para los diferentes metales son superiores que las obtenidas con otros sorbentes sintéticos y naturales reportados en la literatura. Considerando lo anterior, se concluye que el carbón de hueso puede ser una alternativa adecuada para tratar efluentes contaminados con  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Además, los huesos de res son

residuos de la industria cárnica que se producen en grandes cantidades y, dado que el consumo de carne de res a nivel mundial va en aumento, la generación de este desecho como subproducto de la industria alimenticia también incrementará. Por tanto, dicho residuo bovino es un recurso renovable que puede tener un significado ecológico importante en el tratamiento de aguas residuales.



## ***6. Recomendaciones y sugerencias***

Es recomendable evaluar la capacidad de sorción del carbón de hueso en soluciones multicomponente que contengan diferentes tipos de contaminantes, por ejemplo colorantes-metales pesados ya que de este tipo de mezclas se asemejan a la realidad. También, sería conveniente analizar el desempeño del sorbente empleando columnas empacadas con la finalidad de determinar las condiciones de operación más propicias para la aplicación del material a nivel industrial. Así mismo, se recomienda estudiar la factibilidad de utilizar el sorbente en fluidos reales provenientes de plantas industriales. Es importante realizar estudios de desorción para establecer la regeneración del sorbente y su ciclo de vida y finalmente es necesario determinar un posible manejo para el material sorbente después de que se encuentre saturado de cationes u otros contaminantes.

## ***7. Glosario***

### **Sorción**

Es un término generalizado que implica la transferencia de un soluto en solución a una superficie sólida coexistente. Este proceso incluye la adsorción sobre la superficie externa del sólido a través de la complejación o intercambio iónico, la absorción o difusión en el sólido y, fenómenos de precipitación o coprecipitación, respectivamente (Monteil-Rivera y col., 2000; Prasad y Saxena, 2004).

## 8. Bibliografía

Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research* 37: 1619-1627.

Ahmadpour A., Wang K., Do D.D., 1998. Comparison of models on the prediction of binary equilibrium data of activated carbons. *AIChE Journal* 44: 740-752.

Aksu Z., Açıkel Ü., Kabasakal E., Tezer S., 2002. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. *Water Research* 36: 3063-3073.

Aksu Z., Dönmez G., 2006. Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters. *Process Biochemistry* 41: 860-868.

Al-Asheh S., Banat F., Al-Omari R., Duvnjak Z., 2000. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere* 41: 659-665.

Al-Asheh S., Banat F., Al-Rousan D., 2002. Adsorption of copper, zinc and nickel ions from single and binary metal ion mixtures on to chicken feathers. *Adsorption Science and Technology* 20: 849-864.

Al-Asheh S., Duvnjak Z., 1997. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials* 56: 35-51.

Alomá I., Martín-Lara M.A., Rodríguez I.L., Blázquez G., Calero M., 2012. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43: 275-281.

Antoniadis V., Tsadilas C.D., 2007. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems. *Applied Geochemistry* 22: 2375-2380.

ATSDR 2005. *Reseña Toxicológica del Cadmio*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EEUU.

Badawy N.A., El-Bayaa A.A., Abd A.E., 2010. Vermiculite as an exchanger for copper(II) and Cr(III) ions, kinetic studies. *Ionics* 16: 733-739.

Baig K.S., Doan H.D., Wu J., 2009. Multicomponent isotherms for biosorption of Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. *Desalination* 249: 429-439.

Balasubramanian R., Perumal S.V., Vijayaraghavan K., 2009. Equilibrium Isotherm Studies for the Multicomponent Adsorption of Lead, Zinc, and Cadmium onto Indonesian Peat. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48: 2093-2099.

Basso M. C., Cerrella E. G., Cukierman A. L., 2002. Activated Carbons Developed from a Rapidly Renewable Biosource for Removal of Cadmium(II) and Nickel(II) Ions from Dilute Aqueous Solutions. *Industrial & Engineering Chemical Research* 41: 180-189.

Bhattacharya A. K., Mandal S.N., Das S.K., 2006. Adsorption of Zn(II) from Aqueous Solution by using Different Adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 123: 43-51.

Bilgiç C., Aşkın A., 2003. Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of some hydrocarbons on alumina and molecular sieves 3A and 5A by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1006: 281-286.

Bonilla-Petriciolet A., Lira-Padilla M.G., Soto-Becerra C.A., 2005. Aplicación del método de optimización de recocido simulado en la regresión de isothermas de adsorción. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 21: 201-206.

Bradl H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277: 1-18.

Bradl H.B., 2005. Sources and Origins of Heavy Metals. *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation* 6: 1-27.

Brown T.L., Bursten B.E., LeMay H.E., Murphy C.J., 2006. *Chemistry: The central Science*. United States of America: Prentice Hall 260-266.

Bueno B.Y.M., Torem M.L., Molina F., De Mesquita L.M.S., 2008. Biosorption of lead(II), chromium(III) and copper(II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies. *Minerals Engineering* 21: 65-75.

Caliskan N., Riza K.A., Alkan S., Gokirmak E.S., Alacabey I., 2011. Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* 193: 27-36.

Carlisle Edith M., 1970. Silicon: A Possible Factor in Bone Calcification. *Science* 167: 279-280.

Carlisle Edith M., 1988. Silicon as a trace nutrient. *The Science of the Total Environment* 73: 95-106.

Chacón Z., LaVerde D., Pedraza J., 2008. Interacción de bromuro cetiltrimetilamonio con los sitios superficiales activos de la caolinita durante la flotación. *Dyna* 154: 73-80.

Chand R., Watari T., Inoue K., Luitel H.N., Torikai T., Yada M., 2009. Chemical modification of carbonized wheat and barley straw using  $\text{HNO}_3$  and the adsorption of Cr (III). *Journal of Hazardous Materials* 167: 319-324.

Chen S., Yue Q., Gao B., Xu X., 2010. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue. *Journal of Colloid and Interface Science* 349: 256-264.

Chen S.B., Zhu Y.G., Y.B. Ma, McKay G., 2006. Effect of bone char application on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil *Environmental Pollution* 139: 433-439.

Chen Y.N., Chai L.Y., Shu Y.D., 2008. Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 160: 168-172.

Cheng-Chung L., Ming-Kuang W., Chyow-San C., Yuan-Shen L., Chia-Yi Y., Yu-An L., 2009. Biosorption of chromium, copper and zinc by wine-processing waste sludge: Single and multi-component system study. *Journal of Hazardous Materials* 171: 386-392.

Cheung C. W., Chan C. K., Porter J. F., McKay G., 2001a. Film-Pore Diffusion Control for the Batch Sorption of Cadmium Ions from Effluent onto Bone Char. *Journal of Colloid and Interface Science* 234: 328-336.

Cheung C. W., Porter J. F., McKay G., 2000. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. *Separation and Purification Technology* 19: 55-64.

Cheung C. W., Porter J. F., McKay G., 2001b. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research* 35: 605-612.

Cheung C.W., Choy K.K.H., Porter J.F., McKay G., 2005. Empirical Multicomponent Equilibrium and Film-Pore Model for the Sorption of Copper, Cadmium and Zinc onto Bone Char. *Adsorption* 11: 15-29.

Cheung C.W., Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G., 2003. Binary Metal Sorption on Bone Char Mass Transport Model Using IAST. *Langmuir* 19: 4144-4153.

Cheung C.W., Porter J.F., McKay G., 2002. Removal of Cu(II) and Zn(II) Ions by Sorption onto Bone Char Using Batch Agitation. *Langmuir* 18: 650-656.

Chojnacka K., 2005. Equilibrium and kinetic modelling of chromium(III) sorption by animal bones. *Chemosphere* 59: 315-320.

Chou C.C., Hanson K.R., 1971. Characteristics of Bone Clear Carbon. *Industrial Engineering Chemical Product Research and Development* 10: 2-9.

Choy K.K.H., Ko D.C.K., Cheung C.W., Porter J.F., McKay G., 2004. Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *Journal of Colloids and Interface Science* 271: 284-295.

Choy K.K.H., McKay G., 2005. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere* 60: 1141-1150.

Clemens S., 2006. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie* 88: 1707-1719.

Corami A., Mignardi S., Ferrini V., 2007. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials* 146: 164-170.

Corami A., Mignardi S., Ferrini V., 2008. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science* 317: 402-408.

Corana A., Marchesi M., Martini C. y Ridella S., 1987. Minimizing multimodal functions of continuous variables with the simulated annealing algorithm. *ACM Transactions on Mathematical Software* 13: 262-280.

Dahbi S., Azzi M., de la Guardia M., 1999. Removal of hexavalent chromium from wastewaters by bone charcoal. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 363: 404-407.

Dahbi S., Azzi M., Saib N., de la Guardia M., Faure R., Durand R., 2002. Removal of trivalent chromium from tannery wastewaters using bone charcoal. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374: 540-546.

Daneshvar N., Khataee A.R., Rasoilifars M.H., Pourhassan M., 2007. Biodegradation of Dye Solution containing Malachite Green: Optimization of Effective Parameters using Taguchi Method. *Journal of Hazardous Materials* 143: 214-219.

Dasgupta P., Singh A., Adak S., Purohit K. M., 2004. Synthesis and characterization of hydroxyapatite produced from eggshell. *International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering* 1-6.

Demirbas A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157: 220-229.

Denkhaus E., Salnikow K., 2002. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 42: 35-56.

Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management* 85: 833-846.

Donnet J. B., Park S. J., Balard H., 1991. Evaluation of Specific Interactions of Solid Surfaces by Inverse Gas Chromatography A New Approach Based on Polarizability of the Probes. *Chromatographia* 31: 434-440.

Doyurum S., Celik A., 2006. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *Journal of Hazardous Materials B138*: 22-28.

Dwivedi C.P., Sahu J.N., Mohanty C.R., Mohana B.R., Meikap B.C., 2008. Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal. *Journal of Hazardous Materials 156*: 596-603.

Elizalde-Gonzalez M.P., Hernandez-Montoya V., 2009. Removal of acid orange 7 by guava seed carbon: A four parameter optimization study. *Journal of Hazardous Materials 168*: 515-522.

Elkady M.F., Mahmoud M.M., Abd-El-Rahman H.M., 2011. Kinetic approach for cadmium sorption using microwave synthesized nano-hydroxyapatite. *Journal of Non-Crystalline Solids 357*: 1118-1129.

Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Yi-Hsu J., Indraswati N., Ismadji S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials 162*: 616-645.

Feng Y., Gong J.L., Zeng G.M., Niu Q.Y., Zhang H.Y., Niu C.G., Deng J.H., Yan M., 2010. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal 162*: 487-494.

Fereidouni M., Daneshi A., Younesi H., 2009. Biosorption equilibria of binary Cd(II) and Ni(II) systems onto *Saccharomyces cerevisiae* and *Ralstonia eutropha* cells: Application of response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials 168*: 1437-1448.

Ferreira B. R., Marinuchi R., Martins G.J., Conceição O.I., Augusto A.A., Granhen T.C.R., Barros M.A.S.D., 2010. Equilibrium Studies of Mn(II), Pb(II) and Cr(III) in Bone Char. *Chemical Engineering Transactions 21*: 721-726.

Freundlich H., 1909. *Kapillarchemie*: Leipzig, 1181.

Fu F., Wang Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management 92*: 407-418.

Gerçel O., Gerçel H., 2007. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*. *Chemical Engineering Journal 132*: 289-297.

Ghanizadeh Gh., Asgari G., 2010. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis 102*: 124-142.

González-Serrano E., Cordero T., Rodríguez-Mirasol J., Cotoruelo L., Rodríguez J.J., 2004. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research 38*: 3043-3050.

Guedes T.S., Magalhães F.S., Rocha S.D.F., 2005. Potencial de adsorção de metais pesados por carvão de ossos bovinos. XXI ENTMME, Natal-RN.

Guedes T.S., Mansur M.B., Rocha S.D.F., 2007. A perspective of Bone Char use in the treatment of industrial liquid effluents containing heavy metals. XXII ENTMME / VII MSHMT, Ouro Preto-MG.

Guijarro-Aldaco A., Hernández-Montoya V., Bonilla-Petriciolet A., Montes-Morán M.A., Mendoza-Castillo D.I., 2011. Improving the adsorption of heavy metals from water using commercial carbons modified with egg shell wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50: 9354-9362.

Günay A., Arslankaya E., Tosun I., 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 146: 362-371.

Gupta N., Kushwaha A.K., Chattopadhyaya M.C., 2012. Adsorptive removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43: 125-131.

Gupta V.K., Nayak A., 2012. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and  $Fe_2O_3$  nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 180: 81-90.

Gupta V.K., Suhas., 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90: 2313-2342.

Gutiérrez-Segura E., Solache-Ríos E., Colín-Cruz A., Fall C., 2012. Adsorption of cadmium by Na and Fe modified zeolitic tuffs and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Environmental Management* 97: 6-13.

Hamdaoui O., Saoudi F., Chiha M., Naffrechoux E., 2008. Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal* 143: 73-84.

Hassan S.S.M., Awwad N.S., Aboterika A.H.A., 2007. Removal of Mercury (II) from Wastewater Using Camel Bone Charcoal. *Journal of Hazardous Materials* 154: 992-997.

Hernández T.R., Palma C.R., Piña B.M.C., 1999. Hidroxiapatita y sus aplicaciones. *Revista Mexicana de Física* 45(S1): 144-147.

Hernández-Montoya V., Elizalde-González M.P., Trejo-Vázquez R., 2007. Screening of commercial sorbents for removal of fluoride in synthetic and groundwater. *Environmental Technology* 28: 595-607.

Hernández-Montoya V., Mendoza-Castillo D.I., Bonilla-Petriciolet A., Montes-Morán M.A., Pérez-Cruz M.A., 2011. Role of the pericarp of *Carya illinoensis* as biosorbent and as precursor of activated carbon for the removal of lead and acid blue 25. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92: 143-151.

Ho Y.S., McKay G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34: 451-465.

Ibrahim D., Froberg B., Wolf A., Rusyniak D.E., 2006. Heavy Metal Poisoning: Clinical Presentations and Pathophysiology. *Clinics in Laboratory Medicine* 26: 67-97.

Kalavathy M.H., Miranda L.R., 2010. Comparison of copper adsorption from aqueous solution using modified and unmodified *Hevea brasiliensis* saw dust. *Desalination* 255: 165-174.

Kalderis D., Bethanis S., Paraskeva P., Diamadopoulos E., 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology* 99: 6809-6816.

Kawasaki N., Ogata F., Tominaga H., Yamaguchi I., 2009. Removal of fluoride ion by bone char produced from animal biomass. *Journal of Oleo Science* 58: 529-535.

Khan M.A., Ngabura M., Choong T.S.Y., Masood H., Chuah L.A., 2012. Biosorption and desorption of Nickel on oil cake: Batch and column studies. *Bioresource Technology* 103: 35-42.

Khazali O., Rajab A.E.H., Khaldoun A.S., 2007. Removal of copper (II) from aqueous solution by Jordanian pottery materials. *Journal of Hazardous Materials B139*: 67-71.

Ko D.C.K., Cheung C.W., Choy K.K.H., Porter J.F., McKay G., 2004. Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere* 54: 273-281.

Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G., 1999. Correlation-Based Approach to the Optimization of Fixed-Bed Sorption Units. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38: 4868-4877.

Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G., 2000. Optimized correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. *Chemical Engineering Science* 55: 5819-5829.

Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G., 2001. Determination of solid-Phase Loading for the Removal of Metal Ion from Effluents Using Fixed-Bed Adsorbers. *Environmental Science and Technology* 35: 2797-2803.

Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G., 2003. Mass Transport Model for the Fixed Bed Sorption of Metal Ions on Bone Char. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42: 3458-3469.

Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G., 2005. Application of the concentration-dependent surface diffusion model on the multicomponent fixed-bed adsorption systems. *Chemical Engineering Science* 60: 5472-5479.

Kongsuwan A., Patnukao P., Pavasant P., 2009. Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15: 465-470.

Körbahti B. K., Artut K., Geçgel C., Özer A., 2011. Electrochemical Decolorization of Textile Dyes and Removal of Metal Ions from Textile Dye and Metal Ion Binary Mixtures. *Chemical Engineering Journal* 173: 677-688.

Lagergren S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24: 1-39.

Langmuir I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society* 38:2221-2295.

Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* 41: 207-219.

Lesmana S.O., Febriana N., Soetaredjo F.E., Sunarso J., Ismadji S., 2009. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal* 44: 19-41.

Li X., Tang Y., Cao X., Lu D., Luo F., Shao W., 2008. Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317: 512-521.

Liao D., Zheng W., Li X., Yang Q., Yue X., Guo L., Zeng G., 2010. Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste. *Journal of Hazardous Materials* 177: 126-130.

Lu W.B., Kao W.C., Shi J.J., Chang J.S., 2008. Exploring multi-metal biosorption by indigenous metal-hyperresistant enterobacter sp. J1 using experimental design methodologies, *Journal of Hazardous Materials* 153: 372-381.

Mahamadi C., Nharingo T., 2010. Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions onto Eichhornia crassipes in binary and ternary systems. *Bioresource Technology* 101: 859-864.

Mahamuni N.N., Adewuyi Y.G., 2010. Application of Taguchi Method to Investigate the Effects of Process Parameters on the Transesterification of Soybean Oil Using High Frequency Ultrasound. *Energy Fuels* 24: 2120-2126.

McKay G., Porter J.F., 1997. Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 69: 309-320.

Medellin-Castillo N.A., Leyva-Ramos R., Ocampo-Perez R., Garcia de la Cruz R.F., Aragon-Piña A., Martinez-Rosales J.M., Guerrero-Coronado R.M., Fuentes-Rubio L., 2007. Adsorption of

Fluoride from Water Solution on Bone Char. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46: 9205-9212.

Meeker David L., Hamilton C. R., 2006. Todo sobre la industria de los subproductos de origen Animal. Lo imprescindible del reciclaje-Perspectiva general de la industria del reciclaje de subproductos de origen animal, Virginia, EUA: Kirby Lithographic Company 15-34.

Meski S., Ziani S., Khireddine H., Boudboub S., Zaidi S., 2011.. Factorial design analysis for sorption of zinc on hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials* 186: 1007-1017.

Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Teller E., 1953. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics* 21: 1087-1090.

Mobasherpour I., Salahi E., Pazouki M., 2011a. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano-crystalline calcium hydroxyapatite. *Journal of Saudi Chemical Society* 15: 105-112.

Mobasherpour I., Salahi E., Pazouki M., 2011b. Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite. *Desalination* 266: 142-148.

Mohan D., Pittman Jr. C.U., Bricka M., Smith F., Yancey B., Mohammad J., Steele P.H., Alexandre-Franco M.F., Gómez-Serrano V., Gong H., 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science* 310: 57-73.

Mohan D., Pittman Jr. C.U., Steele P.H., 2006. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science* 297: 489-504.

Mohapatra H., Gupta R., 2005. Concurrent sorption of Zn(II), Cu(II) and Co(II) by *Oscillatoria angustissima* as a function of pH in binary and ternary metal solutions. *Bioresource Technology* 96: 1387-1398.

Monteil-Rivera F., Fedoroff M., Jeanjean J., Minel L., Barthes M.G., Dumonceau J., 2000. Sorption of Selenite ( $SeO_3^{2-}$ ) on Hydroxyapatite: An Exchange Process. *Journal of Colloid and Interface Science* 221: 291-300.

Moreno J.C., Gómez R., Giraldo L., 2010. Removal of Mn, Fe, Ni and Cu Ions from Wastewater Using Cow Bone Charcoal. *Materials* 3: 452-466.

Mottershead C., 2011. Los inusuales usos de los animales. BBC Mundo. Disponible en: [http://www.bbc.co.uk/mundo/noticias/2011/06/110608\\_inusuales\\_usos\\_de\\_los\\_animales.shtml](http://www.bbc.co.uk/mundo/noticias/2011/06/110608_inusuales_usos_de_los_animales.shtml)

Mouni L., Merabet D., Robert D., Bouzaza A., 2009. Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> onto Amizour soil (Algeria). *Geoderma* 154: 30-35.

Nabarlatz D., de Celis J., Bonelli P., Cukierman A.L., 2012. Batch and dynamic sorption of Ni(II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor. *Journal of Environmental Management* 97: 109-115.

Nabizadeh R., Naddafi K., Saeedi R., Mahvi A.H., Vaezi F., Yaghmaeian K., Nazmara S., 2005. Kinetic and equilibrium studies of lead and cadmium biosorption from aqueous solutions by *Sargassum SPP.* biomass. *Iranian Journal of Environmental Health, Science Engineering* 2: 159-168.

Navarro-Aviñó J.P., Aguilar-Alonso I., López-Moya J.R., 2007. Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas* 16: 10-25.

Nebel B.J., Wright R.T., 2006. *Environmental science: The way the world works*, New Jersey: Prentice Hall.

Nurchi V., Crisponi G., Villaescusa I., 2010. Chemical equilibria in wastewaters during toxic metal ion removal by agricultural biomass. *Coordination Chemistry Reviews* 254:2181-2192.

Ofomaja, A.E., Ho, Y.S., 2007. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *Journal of Hazardous Materials B139*: 356-362.

Özacar M., Sengil I.A., Türkmenler H., 2008. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chemical Engineering Journal* 143: 32-42.

Pagnanelli F., Esposito A., Veglio F., 2002. Multi-metallic modelling of biosorption of binary systems. *Water Research* 36: 4095-4105.

Pan X., Wang J., Zhang D., 2009. Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism. *Desalination* 249: 609-614.

Panzer U., Schreiber H.P., 1992. On the Evaluation of Surface Interactions by Inverse Gas Chromatography. *Macromolecules* 25: 3633-3637.

Papageorgiou S.K., Katsaros F.K., Kouvelos E.P., Kanellopoulos N.K., 2009. Prediction of binary adsorption isotherms of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> on calcium alginate beads from single adsorption data. *Journal of Hazardous Materials* 162: 1347-1354.

Papandreou A., Stournaras C.J., Panias D., 2005. Adsorption of Cu(II) on ceramic structures made from greek fly ash. *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology A*: 1181-1187.

Peralta-Videa J.R., Lopez M.L., Narayan M., Saupe G., Gardea-Torresdey J., 2009. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 41: 1665-1677.

Pérez-Marín A.B., Ballester A., González F., Blázquez M.L., Muñoz J.A., Sáez J., Meseguer Zapata V., 2008. Study of cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method. *Bioresource Technology* 99: 8101-8106.

Prasad M., Saxena S., 2004. Sorption Mechanism of Some Divalent Metal Ions Onto Low-Cost Mineral Adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43: 1512-1522.

Prieto O., Vicente M.A., Bañares-Muñoz M.A., 1999. Study of the Porous Solids Obtained by Acid Treatment of a High Surface Area Saponite. *Journal of Porous Materials* 6: 335-344.

Qiu W., Zheng Y., 2009. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal* 145: 483-488.

Reynel-Avila H.E., Mendoza-Castillo D.I., Hernández-Montoya V., Bonilla-Petriciolet A., 2010. Multicomponent removal of heavy metals from aqueous solution using low-cost sorbents. *Water Production and Wastewaters Treatment*, New York: Nova Science Publisher 69-99.

Rezaee A., Ghanizadeh Gh., Behzadiyannejad Gh., Yazdanbakhsh A., Siyadat S. D., 2009. Adsorption of Endotoxin from Aqueous Solution Using Bone Char. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 82: 732-737.

Ribeiro M.V., 2011. Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para Uso em Abastecimento Público. Tesis de Maestría. Universidad Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG.

Rosas-Escobar R., 2005. Los animales vivos como materia prima industrial. Disponible en <http://foros.fox.presidencia.gob.mx/read.php?23,164590>

Roskopyfová O., Galamboš M., Rajec P., 2011. Study of sorption processes of strontium on the synthetic Hydroxyapatite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 287: 715-722.

Rubín E., Rodríguez P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., 2010. Adsorption of Methylene Blue on Chemically Modified Algal Biomass: Equilibrium, Dynamic, and Surface Data. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55: 5707-5714.

Sáez P.B., Rittman B.E., 1992. Model-parameter estimation using least squares. *Water Research* 26: 789-796.

Schiewer S., Balaria A., 2009. Biosorption of  $Pb^{2+}$  by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 146: 211-219.

Sharma P., Kumari P., Srivastava M.M., Srivastava S., 2007. Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled Moringa oleifera seeds. *Bioresource Technology* 98: 474-477.

Sheng P.X., Ting Y.P., Chen J.P., 2007. Biosorption of heavy metals ions (Pb, Cu and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *sargassum s.p.* in single- and multiple-metal systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46: 2438-2444.

Sips R., 1948. On the Structure of a Catalyst Surface. *Journal of Chemical Physics* 16: 490-495.

Smičiklas I., Onjia A., Raičević S., Janačković Đ., Mitrić M., 2008. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials* 152: 876-884.

Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M., 2007. Multicomponent Adsorption Study of Metal Ions onto Bagasse Fly Ash Using Taguchi's Design of Experimental Methodology. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46: 5697-5706.

Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M., 2008. Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 312: 172-184.

Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M., 2009a. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48: 370-379.

Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M., 2009b. Equilibrium modeling of ternary adsorption of metal ions onto rice husk ash. *Journal of Chemical and Engineering Data* 54: 705-711.

Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., 2006. Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal* 117: 79-91.

Stötzel C., Müller F.A., Reinert F., Niederdraenk F., Barralet J.E., Gbureck U., 2009. Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 74: 91-95.

Sud D., Mahajan G., Kaur M.P., 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresource Technology* 99: 6017-6027.

Sundaram S.C., Viswanathan N., Meenakshi S., 2008. Uptake of fluoride by nanohydroxyapatite / chitosan, a bioinorganic composite. *Bioresource Technology* 99: 8226-8230.

Suzuki T., Ishigaki K., 1985. Removal of toxic  $Pb^{2+}$  ions by synthetic hydroxyapatites. *Chemical Engineering Communications* 34: 143-151.

Tan I.A.W., Hameed B.H., Ahmad A.L., 2007. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 127: 111-119.

Tarangini K., 2009. Biosorption of Heavy Metals using Individual and Mixed cultures of *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus subtilis*. Master Dissertation, National Institute of Technology, Orissa, India.

Tovar-Gómez R., Rivera-Ramírez D.A., Hernández-Montoya V., Bonilla-Petriciolet A., Durán-Valle C.J., Montes-Morán M.A., 2012. Synergic adsorption in the simultaneous removal of

acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-modified carbon. *Journal of Hazardous Materials* 199-200: 290-300.

Unger M., Chiappe Barbará. M.A., 2008. Importancia fisiológica de los microminerales en el metabolismo óseo. *Revista Electrónica de Veterinaria IX*: 1695-7504.

Vadivelan V., Vasanth Kumar K., 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science* 286: 90-100.

Vieira A.P., Santana S.A.A., Bezerra C.W.B., Silva H.A.S., de Melo J.C.P., da Silva F.E.C., Airoidi C., 2010. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. *Chemical Engineering Journal* 161: 99-105.

Visa M., Bogatu C., Duta A., 2010. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. *Applied Surface Science* 256: 5486-5491.

Volesky B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59: 203-216.

Vullo D.L., 2003. Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente. *Química Viva* 2: 93-104.

Wang J., Chen C., 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27: 195-226.

Wang S., Zhu Z., 2007. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes Pigments* 75: 306-314.

Wase D.A., Forster C., 1997. Biosorption of heavy metals: an introduction. *Biosorbents for Metal Ions*, Londres: CRC Press 1-9.

Weber W.J., Morris J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal. Sanitary Engineering Division* 89: 31-60.

WHO 2005. Nickel in Drinking-water Quality, World Health Organization (Guidelines for Drinking-water Quality).

Wilson J.A., Pulford I.D., Thomas S., 2003. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environmental Geochemistry and Health* 25: 51-56.

Xu H.Y., Yang L., Wang P., Liu Y., Peng M.S., 2008. Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate Hydroxyapatite. *Journal of Environmental Management* 86: 319-328.

Xu Y., Schwartr F.W. Tralna S.J., 1994. Sorption of Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on Hydroxyapatite Surfaces. *Environmental Science and Technology* 28: 1472-1480.

Yadav S.K., 2009. Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African Journal of Botany* 76: 167-179.

Zhang L., Wang X., Millet Jean-Marc M., Matter P.H., Ozkan Umit S., 2008. Investigation of highly active Fe-Al-Cu catalysts for water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General* 351: 1-8.

Zhou S., Xue A., Zhao Y., Wang Q., Chen Y., Li M., Xing W., 2011. Competitive adsorption of  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Co^{2+}$  ions on polyacrylamide/attapulgite. *Desalination* 270: 269-274.



## *Anexos*

### *Anexo A. Descripci3n del m3todo estoc3stico de optimizaci3n global: Simulated Annealing*

El *Simulated Annealing* (SA) es uno de los m3todos de optimizaci3n global m3s utilizados en aplicaciones cient3ficas y de ingenier3a. Este algoritmo realiza una b3squeda parcial estoc3stica dentro de la regi3n permitida para un conjunto de variables de optimizaci3n. En este algoritmo un punto de prueba es generado en forma aleatoria. La funci3n objetivo es evaluada en este punto de prueba y su valor es comparado con el obtenido para el punto inicial. El criterio de Metropolis y col. (1953) es utilizado para aceptar o rechazar el punto de prueba, considerando un par3metro  $T_{SA}$  que simula a la temperatura del sistema (funci3n objetivo bajo estudio). Al inicio de la secuencia de optimizaci3n, se sugieren valores altos para  $T_{SA}$  con la finalidad de permitir una b3squeda exhaustiva. Si el punto de prueba es aceptado, se contin3a con la b3squeda a partir de ese valor mientras que, en caso de rechazo, se selecciona otro punto. El par3metro  $T_{SA}$  es reducido empleando un factor  $RT$  despu3s de realizar un conjunto de  $NT*NS*nv$  perturbaciones siendo  $NT$  el n3mero de iteraciones antes de la reducci3n de  $T_{SA}$ ,  $NS$  es el n3mero de ciclos para el ajuste de la longitud de paso utilizada en la generaci3n de los puntos de prueba y  $nv$  es el n3mero de variables consideradas en el proceso de optimizaci3n, respectivamente. Si  $T_{SA}$  decrece, las perturbaciones que ocasionan incrementos en la funci3n objetivo, para el caso de problemas de minimizaci3n, tienen menor probabilidad de ser aceptadas. Esto ocasiona que el m3todo SA se enfoque en la regi3n m3s prometedora para la optimizaci3n de la funci3n objetivo. El algoritmo anterior se repite hasta satisfacer una tolerancia preestablecida para el m3todo. En la Figura A.1 se muestra el diagrama de flujo para el m3todo estoc3stico SA.

Con base en los resultados reportados por Bonilla-Petriciolet y col. (2005), en el proceso de ajuste de los modelos de isoterma se emplearon los siguientes valores para los par3metros del m3todo SA:  $T_{SA} = 1000$ ,  $RT = 0.85$ ,  $NS = 20$  y  $NT = 5n_p$ , donde  $n_p$  es el n3mero de par3metros de ajuste del modelo bajo estudio. Debido a la naturaleza estoc3stica del m3todo SA, todos los problemas fueron resueltos en 25 ocasiones con estimaciones iniciales aleatorias. En todos los c3lculos realizados, se consider3 una tolerancia de 1.0E-06 para la convergencia del m3todo de optimizaci3n.

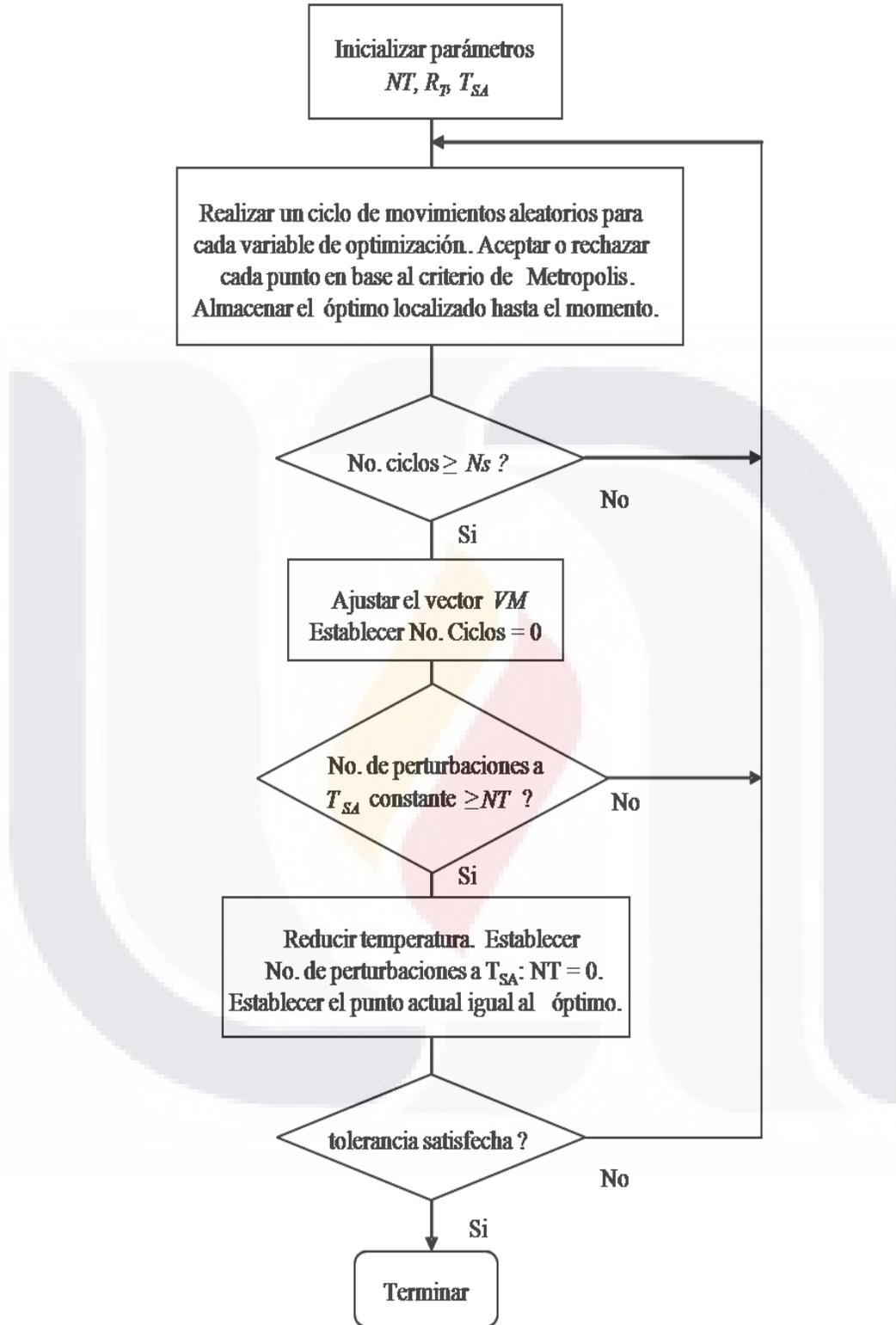


Figura A.1. Diagrama de flujo del algoritmo SA (Corana y col., 1987)

## *Funciones de Padé para la modelación de datos de adsorción*

Didilia I. Mendoza-Castillo <sup>2</sup>, Adrián Bonilla-Petriciolet <sup>1\*</sup>, Juan Jáuregui-Rincón <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Depto. de Ing. Química. Av. López Mateos 1801, Aguascalientes,

Aguascalientes, C.P. 20256, México. <sup>2</sup> Universidad Autónoma de Aguascalientes, Depto. de Ing.

Bioquímica. Av. Universidad 940, Aguascalientes, Aguascalientes, C.P. 20100, México

*Padé functions for the modeling of adsorption data  
Comunicació breu. Funcions de Padé per a la modelació de dades d'adsorció*

*Recibido: 1 de noviembre de 2009; revisado: 14 de abril de 2010; aceptado: 19 de mayo de 2010*

### RESUMEN

En este estudio se describe la aplicación de funciones de Padé en la modelación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción. Específicamente, se realiza un comparativo del proceso de ajuste de datos usando este tipo de funciones racionales y modelos clásicos del área. Como caso de estudio, se analiza la adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Los resultados obtenidos indican que las funciones de Padé son modelos alternativos y flexibles para mejorar los resultados del proceso de correlación de datos de adsorción.

**Palabras clave:** Adsorción, Funciones de Padé, Cadmio, Carbón de Hueso

### SUMMARY

In this study, we report the application of Padé approximants for fitting of adsorption kinetic and equilibrium data. Specifically, we have compared the results of data fitting using these rational functions and those obtained with conventional adsorption models. The adsorption of cadmium ions from water by bone char was used as case of study. Our results show that Padé approximants is an alternative and flexible approach to improve the results of adsorption data modeling.

**Key words:** Adsorption, Padé functions, Cadmium, Bone char

### RESUM

**Mots clau:** Adsorció, Funcions de Padé, cadmi, Carbó de Os

**Autor de correspondencia:**  
e-mail: petriciolet@hotmail.com

**INTRODUCCIÓN**

Los procesos de adsorción, principalmente aquellos basados en la aplicación de adsorbentes de bajo costo tales como biomasas, residuos o subproductos industriales, son tecnologías efectivas y económicas que presentan una sencilla implementación y operación para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados por sustancias orgánicas e inorgánicas (Volesky, 2001; Liu y Liu, 2008; Sud et al., 2008).

En la literatura se ha reportado una gran variedad de materiales adsorbentes sintéticos y naturales que pueden emplearse para la remoción de diversos compuestos tóxicos presentes en efluentes acuosos (Ko et al., 2004; Horsfall y Spiff, 2005; Wankasi et al., 2006; Igwe y Abia, 2007; Basha et al., 2008; Bonilla-Petriciolet et al., 2008; De la Rosa et al., 2008; Sud et al., 2008). Generalmente, el comportamiento de adsorción de estos materiales es evaluado a través de la realización de estudios cinéticos y de equilibrio donde se analiza el efecto de la temperatura, pH, concentración y fuerza iónica, entre otros parámetros. La información experimental obtenida en dichos estudios es utilizada posteriormente en una etapa de modelación con el objeto de obtener expresiones matemáticas teóricas o empíricas que describan al sistema evaluado y puedan emplearse para fines de interpretación y predicción (interpolación o extrapolación). Es conveniente indicar que dicha modelación es necesaria y fundamental para el diseño y operación de equipos destinados al tratamiento de efluentes contaminados. Por tanto, modelos y estrategias de correlación adecuadas deben ser utilizadas en esta etapa de simulación.

Una gran variedad de modelos teóricos, semi-teóricos y empíricos se encuentra disponible en la literatura para la representación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción. Generalmente, los modelos clásicos de Langmuir y Freundlich son utilizados para la correlación de isotermas; mientras que los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden son empleados en el estudio de datos cinéticos (Liu y Liu, 2008). Para el caso de la adsorción de un solo componente, los modelos convencionales presentan dos ó tres parámetros de ajuste; aunque existen otras expresiones, generalmente empíricas, con un mayor número de parámetros (Beolchini et al., 2003; Basha et al., 2008). Si bien es cierto que se dispone de varios modelos teóricos para la correlación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción, estos modelos presentan limitaciones significativas en la representación de algunos sistemas. Es importante considerar que la modelación y descripción del fenómeno de adsorción es compleja debido principalmente al carácter heterogéneo de las propiedades microscópicas del adsorbente (en forma particular sitios activos del mismo) y a los procesos de transferencia de masa que se llevan a cabo (Liu y Liu, 2008). Bajo este contexto, los modelos empíricos son una opción atractiva, y en algunas ocasiones también necesaria y factible, para obtener correlaciones con mayor exactitud que puedan emplearse para fines de diseño y escalamiento.

Las funciones racionales basadas en expresiones polinomiales han sido aplicadas exitosamente para la representación de funciones no lineales y su uso también se ha extendido a la correlación de datos experimentales asociados a diversas propiedades fisicoquímicas (Focke y Plessis, 2004; Langa et al., 2007; Guerrero et al., 2008). En forma particular, las funciones de Padé son expresiones polinomiales que pueden proporcionar una aproximación

adecuada de una función altamente no lineal dentro de un intervalo definido empleando un número reducido de parámetros de ajuste (Focke y Plessis, 2004; Guerrero et al., 2008). Es importante mencionar que las funciones de Padé y los modelos de isotermas y cinéticas de adsorción tienen una estructura matemática equivalente. Además, algunos modelos cinéticos e isotermas se pueden derivar a través de este tipo de funciones racionales (Kakiuchi et al., 2002).

Considerando lo anterior, este trabajo describe la aplicación de las funciones de Padé para la modelación de cinéticas e isotermas de adsorción. Como caso de estudio se han utilizado datos experimentales obtenidos de la remoción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Dicha información experimental fue modelada empleando expresiones cinéticas e isotermas convencionales y los resultados obtenidos fueron comparados con respecto a las correlaciones realizadas con funciones de Padé. Finalmente, este estudio describe brevemente las ventajas del uso de funciones racionales para la modelación de datos de adsorción.

**DESCRIPCIÓN DE FUNCIONES DE PADÉ PARA LA MODELACIÓN DE DATOS DE ADSORCIÓN**

Las expresiones de Padé son funciones racionales que involucran a dos funciones polinomiales. Específicamente, una función de Padé puede definirse como

$$f = \frac{\sum_{i=0}^m \alpha_i x^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i x^i} \quad (1)$$

donde  $f$  es la variable dependiente,  $x$  es la variable independiente,  $\alpha_i$  y  $\beta_i$  son los parámetros de ajuste de la función de Padé, respectivamente. Este tipo de funciones proporcionan correlaciones adecuadas dentro de un intervalo cerrado y pueden representar funciones no lineales complejas empleando un número reducido de parámetros (Focke y Plessis, 2004; Guerrero et al., 2008). El orden de los polinomios determina la capacidad de correlación de la función de Padé. Generalmente, polinomios de grado ( $m, n$ )  $\leq 2$  son suficientes para la modelación de propiedades fisicoquímicas (Focke y Plessis, 2004; Guerrero et al., 2008). No obstante, polinomios de mayor grado pueden utilizarse para obtener correlaciones con mayor precisión. Como se había mencionado, algunos modelos de isoterma o expresiones cinéticas de adsorción pueden derivarse a partir de este tipo de funciones racionales. Por ejemplo, la isoterma teórica de Langmuir es un modelo clásico y fundamental que considera un proceso de adsorción de monocapa donde los sitios activos del adsorbente son equivalentes en términos de energía. Este modelo se define como

$$q_s = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (2)$$

donde  $q_s$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio,  $C_e$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio,  $q_m$  es la capacidad máxima teórica para una monocapa del adsorbente y  $K$  es la constante de equilibrio de Langmuir,

respectivamente. Este modelo de isoterma corresponde a la siguiente función de Padé

$$f = \frac{\alpha_0 + \alpha_1 x}{\beta_0 + \beta_1 x} \quad (3)$$

siendo  $f = q_t$ ,  $x = C_e$ ,  $\alpha_0 = 0$ ,  $\beta_0 = 1$ ,  $\alpha_1 = q_m K$  y  $\beta_1 = K$ . Esta analogía ha sido observada en otros estudios, por ejemplo, se puede mencionar el trabajo reportado por Kakiuchi et al. (2002).

Por otra parte, algunos modelos cinéticos ampliamente utilizados en la literatura también pueden derivarse empleando funciones de Padé. Con fines ilustrativos, considere el modelo de pseudo-segundo orden que se define como

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

donde  $q_t$  es la capacidad de adsorción en el tiempo  $t$ ,  $q_e$  es la capacidad teórica de adsorción en el equilibrio y  $k_2$  es la velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden, respectivamente. Este modelo cinético nuevamente corresponde a la función de Padé descrita por la Ec. (3) donde  $f = q_t$ ,  $x = t$ ,  $\alpha_0 = 0$ ,  $\beta_0 = 1$ ,  $\alpha_1 = q_e^2 k_2$  y  $\beta_1 = q_e k_2$

Entonces, las observaciones anteriores sugieren que la Ec. (1) puede utilizarse para derivar una gran variedad de modelos alternativos para la correlación de datos de adsorción. Es importante indicar que las funciones racionales obtenidas a partir de la Ec. (1) deben satisfacer las siguientes restricciones para el caso de un modelo cinético ó isoterma de adsorción:  $q_t \rightarrow 0$  cuando  $t \rightarrow 0$  y  $q_e \rightarrow 0$  cuando  $C_e \rightarrow 0$ . Por tanto, es conveniente definir  $\alpha_0 = 0$  en las expresiones obtenidas a partir de la Ec. (1) para la modelación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción. En este estudio se ilustra la aplicación de estas funciones racionales como una alternativa para la correlación de isothermas y cinéticas de adsorción. Dichos modelos fueron comparados con respecto a los resultados obtenidos empleando expresiones cinéticas y modelos de isothermas clásicas.

### CASOS DE ESTUDIO: ADSORCIÓN DE CADMIO EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO CARBÓN DE HUESO

En este trabajo se utilizó como caso de estudio la información experimental correspondiente a cinéticas e isothermas adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Los datos experimentales fueron obtenidos empleando carbón de hueso grado comercial. Es importante indicar que el carbón de hueso es un adsorbente con propiedades atractivas para la remoción de diferentes contaminantes del agua tales como los fluoruros y metales pesados (Cheung et al., 2002; Ko et al., 2004; Medellín-Castillo et al., 2007). De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, Ko et al. (2001; 2003) y Cheung et al. (2003) han reportado la aplicación de dicho adsorbente en la remoción de cadmio en soluciones acuosas a 20 °C y pH 5. Considerando lo anterior, en el presente trabajo se han estudiado otras condiciones experimentales para evaluar la capacidad de adsorción de cadmio de dicho material. La siguiente metodología fue utilizada para la realización de los experimentos de adsorción. En primera instancia, el carbón de hueso fue lavado con agua desionizada y

tratado con una solución de HNO<sub>3</sub> 1 N previamente a la realización de los experimentos. Posteriormente, el adsorbente fue secado a 110 °C durante 5 horas. Se realizó una reducción de tamaño hasta obtener un partícula de dimensión 40 – 50 mallas. Para este adsorbente, se realizaron análisis para determinar la morfología superficial y propiedades texturales. Los resultados obtenidos en estos análisis indicaron que el carbón de hueso posee una estructura meso-porosa con una distribución mono-modal del tamaño de poro cuyo valor es de 34.5 Å y un área superficial de 810 m<sup>2</sup>/g (ver Figura 1).

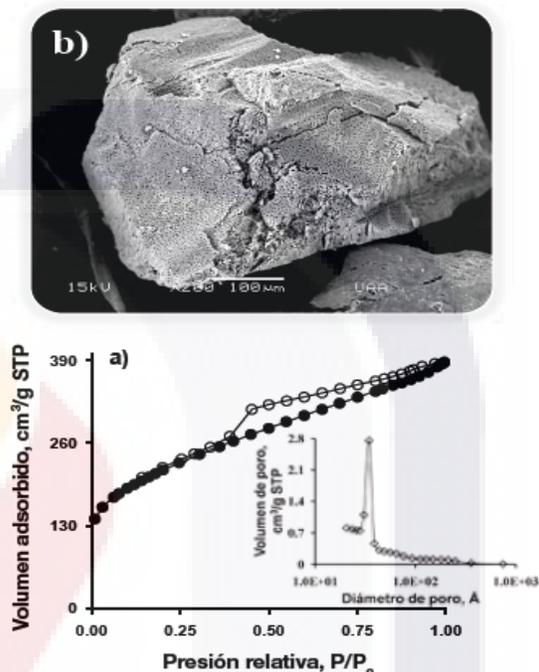


Figura 1. (a) Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno (a 77.35 K) y distribución del tamaño de poro del carbón de hueso. (b) Micrografía de barrido electrónico del carbón de hueso previo a la adsorción de iones de Cd<sup>2+</sup> en solución acuosa.

Para los experimentos de adsorción, se empleó una relación sorbente-sorbato de 4 mg/mL. Las soluciones de cadmio fueron preparadas con nitrato de cadmio grado reactivo y agua desionizada. Los estudios se realizaron empleando soluciones con concentración inicial de 10 – 100 mg/L. Todos los experimentos se realizaron a 30 °C y bajo un régimen de agitación constante de 200 rpm. Las cinéticas e isothermas se realizaron a dos niveles de pH: 2 y 3. El adsorbente fue equilibrado al pH deseado y, en todos los casos, ácido nítrico diluido fue utilizado para acondicionar al adsorbente y realizar el ajuste de pH en las soluciones de cadmio.

En el caso de los estudios cinéticos, el adsorbente y la solución interactuaron por diferentes intervalos de tiempo y la concentración remanente del metal en la solución fue determinada después de retirar al adsorbente por medio de filtración. Un espectro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 100 equipado con un quemador de aire-acetileno fue empleado en la cuantificación de la concen-

tración de cadmio en todas las soluciones. Las cuantificaciones de cadmio se realizaron empleando una curva de calibración de 0.5 – 10 mg/L. Para aquellas soluciones con una concentración superior al de la curva de calibración, se realizaron diluciones empleando agua desionizada. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y, en términos generales, la diferencia porcentual entre las réplicas fue inferior al 5%. El valor promedio de las réplicas fue utilizado para el análisis de datos. La capacidad de adsorción fue calculada con la siguiente expresión

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5)$$

donde m es la cantidad de adsorbente empleado en los experimentos reportada en g, V es el volumen de la solución del metal reportado en L,  $C_0$  y  $C_e$  son las concentraciones del metal inicial y en el equilibrio ambas reportadas en mg/L, respectivamente. Para la obtención de las isothermas se emplearon las concentraciones de equilibrio y sus respectivas capacidades de adsorción de cadmio.

Es importante mencionar que las condiciones de experimentación reportadas en este estudio no han sido utilizadas en la literatura para evaluar el comportamiento de adsorción de iones de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Por tanto, este estudio reporta nuevos datos experimentales para el sistema carbón de hueso – cadmio en solución acuosa. Adicionalmente, la experiencia de los autores y los resultados reportados en otros estudios (por ejemplo, de la Rosa et al., 2008) indican que los modelos tradicionales pueden ser inadecuados para la correlación de datos de adsorción a niveles bajos de pH y de concentración. Es decir, dichos modelos presentan coeficientes de correlación muy bajos con desviaciones significativas entre los datos experimentales y las cantidades estimadas a través del modelo. Esta observación también motivó el estudio y selección de estas condiciones experimentales para evaluar la capacidad de correlación de las funciones de Padé y establecer sus ventajas relativas con respecto a los modelos disponibles en la literatura.

### ESTRATEGIA PARA LA CORRELACIÓN Y COMPARACIÓN DE LOS MODELOS DE ADSORCIÓN

Para la correlación de los datos experimentales obtenidos en el presente estudio, y por consecuencia para determinar los parámetros de ajuste de los modelos considerados, se utilizó la siguiente función objetivo

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^{ndat} \left( \frac{q^{exp} - q^{calc}}{q^{exp}} \right)_i^2 \quad (6)$$

donde  $q^{exp}$  es la capacidad de adsorción experimental en mg/g,  $q^{calc}$  es la capacidad de adsorción predicha por el modelo también reportada en mg/g y ndat es el número de datos experimentales utilizados para el ajuste del modelo, respectivamente. Es importante notar que dicha función objetivo ofrece la ventaja de normalizar los datos experimentales obtenidos tanto en zonas de alta y baja concentración ocasionando que toda la información experimental utilizada presente el mismo peso dentro del proceso de correlación de datos.

Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos empleando los diferentes modelos estudiados en este trabajo, se han considerado los siguientes criterios para caracterizar los resultados del proceso de correlación de datos: Coeficiente de correlación del modelo  $R^2$ . Desde el punto de vista estadístico, es conveniente que un modelo presente un coeficiente de correlación cercano a la unidad. Este parámetro es el más utilizado dentro de la literatura para caracterizar la calidad del ajuste de los modelos de adsorción (Vasanth y Sivanesan, 2005; Kundu y Gupta, 2006). Sin embargo, el coeficiente de correlación debe complementarse con otros indicadores para llevar a cabo una discriminación apropiada de modelos.

Error porcentual promedio (E) entre las capacidades de adsorción experimentales y las calculadas por el modelo, es decir

$$E = \frac{100}{ndat} \sum_{i=1}^{ndat} \left| \frac{q^{exp} - q^{calc}}{q^{exp}} \right|_i \quad (7)$$

Evaluación de la distribución de los residuales relativos de las capacidades de adsorción  $e_i = (q_i^{exp} - q_i^{calc}) / q_i^{exp}$  con el objeto de identificar tendencias. Con base a criterios estadísticos, un modelo es adecuado si su distribución de residuales no muestra tendencias, es decir, es aleatoria (Wisniak y Polishuk, 1999). Generalmente, el análisis de residuales es omitido dentro del proceso de ajuste de datos en los estudios realizados dentro del área de adsorción.

Por otra parte, el proceso de correlación de datos debe llevarse a cabo empleando una estrategia de optimización robusta que permita minimizar globalmente a la función objetivo y establecer en forma confiable los valores de los parámetros del modelo en cuestión. Bonilla-Petriciolet et al. (2005) han establecido que a pesar de la sencillez matemática presentada por los modelos cinéticos e isothermas de adsorción, la función objetivo empleada en el ajuste de parámetros puede ser no convexa y con varios óptimos locales. Esta observación también aplica para las funciones de Padé, las cuales son funciones no lineales (Focke y Plessis, 2004). Bajo este contexto, estrategias de optimización global deben emplearse con el objeto de establecer los parámetros del modelo que permitan la mejor descripción del sistema además de asegurar una comparación objetiva entre los resultados obtenidos para los diferentes modelos empleados. En forma particular, Bonilla-Petriciolet et al. (2005) han evaluado el comportamiento numérico del método de Simulated Annealing (SA) en la regresión no lineal de modelos de isothermas de adsorción y han indicado que éste es adecuado para tal propósito. El algoritmo de Corana et al. (1987) para el SA fue empleado en este trabajo para la minimización de la función objetivo, Ec. (6), y para la determinación de los parámetros de ajuste de los modelos estudiados. Dicho método de optimización es de fácil implementación, es aplicable a problemas multivariables, solamente requiere los valores de la función objetivo evitando el cálculo de derivadas, es robusto y eficiente si es implementado adecuadamente.

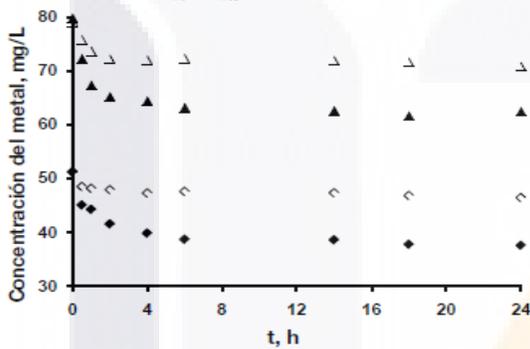
En la siguiente sección se describen los resultados obtenidos de la modelación de datos de adsorción de iones de cadmio en carbón hueso empleando funciones de Padé y su comparación con respecto a modelos convencionales.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con fines ilustrativos, la Figura 2 muestra los datos cinéticos obtenidos para la adsorción de cadmio en solución

acuosa a 30 °C, pH 2 y 3 y dos concentraciones iniciales: 50 y 80 mg/L. Como se puede observar, el tiempo de equilibrio se alcanza a las 24 horas de contacto adsorbente – solución de metal y la mayor parte de la remoción del metal se lleva a cabo durante las primeras 4 horas. Estos resultados indican que la capacidad de adsorción del carbón de hueso incrementa con respecto al incremento en el pH de la solución. Este comportamiento generalmente se atribuye a la protonización de los sitios activos del adsorbente, y como consecuencia a la competencia existente entre los iones metálicos y protones por ocupar dichos sitios, fenómeno que se acentúa conforme el pH decrece (Doyurum y Celik, 2006). En primera instancia, estos datos cinéticos fueron correlacionados utilizando el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden. El modelo cinético de pseudo-primer orden está dado por

$$q_t = q_{te}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$



**Figura 2.** Cinéticas de adsorción de Cd<sup>2+</sup> en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. (◄) 50 mg/L, pH<sub>0</sub>=2; (▲) 80 mg/L, pH<sub>0</sub>=2; (◄) 50 mg/L, pH<sub>0</sub>=3; (Δ) 80 mg/L, pH<sub>0</sub>=3.

donde k<sub>1</sub> es la constante de velocidad del modelo cinético mientras que el modelo de pseudo-orden corresponde a la Ec. (4), respectivamente. Ambos modelos presentan dos parámetros de ajuste: la constante de velocidad (k<sup>1</sup> o k<sup>2</sup>) y la capacidad de equilibrio de adsorción teórica q<sub>te</sub>. Los resultados obtenidos de

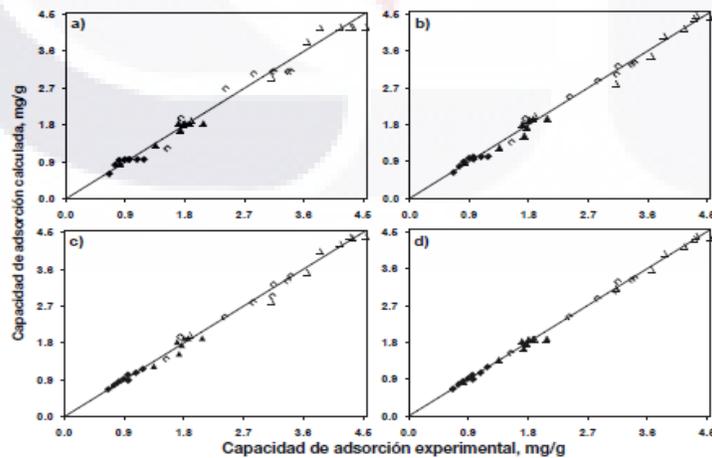
la correlación de estos modelos se muestran en la Figura 3 y Tabla 1. Para el caso de los datos cinéticos obtenidos a pH = 2 y concentración inicial de 50 mg/L, ambos modelos presentan un coeficiente de correlación bajo (R<sup>2</sup> < 0.8) y errores porcentuales promedio superiores al 5%. Es decir, la información experimental no puede correlacionarse en forma satisfactoria empleando estos modelos cinéticos. Por otra parte, para los datos cinéticos obtenidos a pH = 3, los resultados de las correlaciones mejoran sustancialmente para ambos modelos. En general, el modelo cinético de pseudo-segundo orden proporciona los mejores resultados en el ajuste de esta información experimental. Con fines comparativos, dos funciones de Padé fueron utilizadas para la modelación de estos datos cinéticos

$$q_t = \frac{\alpha_1 t}{\beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 t^2} \quad (9)$$

$$q_t = \frac{\alpha_1 t + \alpha_2 t^2}{\beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 t^2} \quad (10)$$

**Tabla 1.** Resultados del ajuste de las expresiones cinéticas empleadas en la modelación de la adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso

Modelo	C <sub>0</sub> , mg/L	pH <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>	F <sub>obj</sub>	E <sub>abs</sub>
Pseudo primer orden	50	2	0.5246	0.0982	9.26 ± 6.49
	80	2	0.9185	0.0238	4.37 ± 3.49
	50	3	0.8858	0.0893	8.79 ± 6.26
	80	3	0.9423	0.0194	4.21 ± 2.73
Pseudo segundo orden	50	2	0.7499	0.0488	6.86 ± 3.98
	80	2	0.8976	0.0416	6.66 ± 2.95
	50	3	0.9691	0.0306	4.76 ± 4.21
	80	3	0.9633	0.0197	4.01 ± 3.14
Padé (Eq. 9)	50	2	0.9397	0.0133	3.00 ± 2.95
	80	2	0.8948	0.0411	6.55 ± 3.11
	50	3	0.9708	0.0266	4.22 ± 4.20
	80	3	0.9645	0.0179	3.87 ± 2.91
Padé (Eq. 10)	50	2	0.9504	0.0113	3.02 ± 2.38
	80	2	0.9386	0.0176	3.37 ± 3.48
	50	3	0.9923	0.0028	1.30 ± 1.44
	80	3	0.9894	0.0031	1.46 ± 1.45

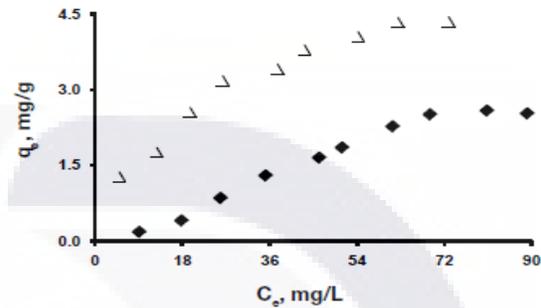


**Figura 3.** Correlación entre datos experimentales y calculados para iones de Cd<sup>2+</sup> en solución acuosa empleando carbón de hueso. Modelo cinético: a) Pseudo-primer orden, b) Pseudo-segundo orden, c) Función de Padé (Eq. 9), d) Función de Padé (Eq. 10). (◄) 50 mg/L, pH<sub>0</sub>=2 (▲) 80 mg/L, pH<sub>0</sub>=2, (◄) 50 mg/L, pH<sub>0</sub>=3 (Δ) 80 mg/L, pH<sub>0</sub>=3.

donde  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son los parámetros de ajuste de estas funciones racionales. Los resultados de las correlaciones empleando a las Ecs. (9) - (10) también se reportan en la Figura 3 y Tabla 1, respectivamente. Para los datos experimentales considerados, ambas funciones de Padé proporcionan mejores correlaciones que los otros modelos cinéticos evaluados. En forma particular, para el caso de los datos experimentales a pH 2 y 50 mg/L de concentración inicial del metal, el ajuste mejora sustancialmente y ambos modelos superan en forma significativa a las expresiones cinéticas de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Los errores porcentuales promedio obtenido con estas funciones racionales es inferior al 5%. Con respecto a la distribución de residuales (ver Figura 4), las funciones de Padé presentan una distribución con mayor aleatoriedad y menor tendencia. En general, la Eq. (10) es más adecuada para realizar la correlación de estos datos cinéticos. Es conveniente indicar que el incremento en el número de parámetros de ajuste de estas funciones racionales no implica problemas numéricos para la optimización de la función objetivo empleando el método estocástico Simulated Annealing. Este método de optimización es robusto para llevar a cabo el proceso de correlación de datos de adsorción considerando modelos no lineales con varios parámetros de ajuste.

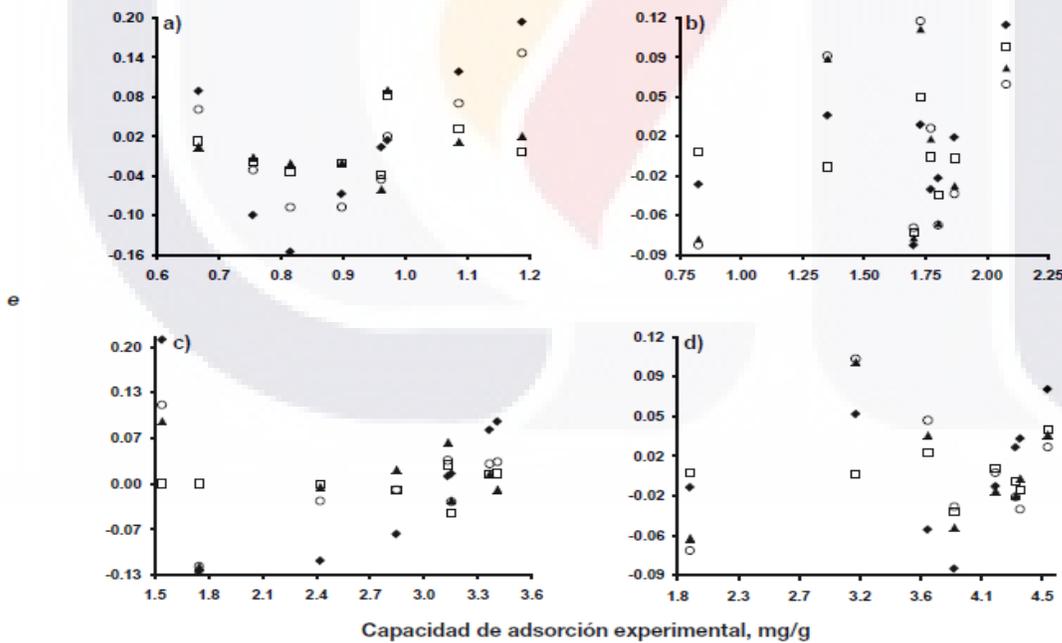
Por otra parte, las isotermas de adsorción de cadmio a 30 °C y pH de 2 y 3 se muestran en la Figura 5. La capacidad de adsorción del carbón de hueso varía entre 0.18 y 2.5 mg/g para los experimentos realizados a pH = 2, y de 1.2 a 5.2 mg/g para los estudios efectuados a pH = 3. Estas capacidades de adsorción corresponden a porcentajes de remoción en un rango de 11.3 a 28.3%, y de

20.0 a 50.7% para los niveles de pH indicados y condiciones experimentales utilizadas. Nuevamente, los resultados anteriores confirman que el proceso de remoción se favorece con respecto al incremento del pH de la solución y son consistentes con el comportamiento reportados para la remoción de metales pesados en solución acuosa empleando otros materiales adsorbentes (Tüzün et al., 2005; Aydın et al., 2008; De la Rosa et al., 2008).



**Figura 5.** Isotermas de adsorción de  $Cd^{2+}$  en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. (★)  $pH_0=2$ , ( $\Delta$ )  $pH_0=3$ .

Con respecto al ajuste de los datos experimentales, los modelos de Langmuir y Freundlich fueron utilizados en la modelación de estas isotermas. El modelo de Langmuir



**Figura 4.** Análisis de residuales relativos de los modelos cinéticos para la adsorción de  $Cd^{2+}$  en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. a) 50 mg/L,  $pH_0=2$ ; b) 80 mg/L,  $pH_0=2$ ; c) 50 mg/L,  $pH_0=3$ ; d) 80 mg/L,  $pH_0=3$ . Modelo cinético: (★) Pseudo-primer orden, (▼) Pseudo-segundo orden, (▲) Función de Padé (Eq. 9), (◻) Función de Padé (Eq. 10).

está descrito por la Ec. (2) mientras que el modelo de Freundlich, el cual es un modelo empírico, se define como

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (11)$$

donde  $K_f$  y  $n$  son las constantes de ajuste de la isoterma. Los resultados derivados del ajuste de dichos modelos se presentan en la Figura 6 y Tabla 2. Se puede observar que ambas isotermas presentan un coeficiente de correlación mayor a 0.85 unidades y son adecuadas para el ajuste de los datos experimentales obtenidos. Con fines comparativos, y en analogía al análisis de la información cinética, se emplearon las funciones de Padé descritas por las Ecs. (9) – (10) pero considerando como variables a ( $q_e$ ,  $C_e$ ), es decir

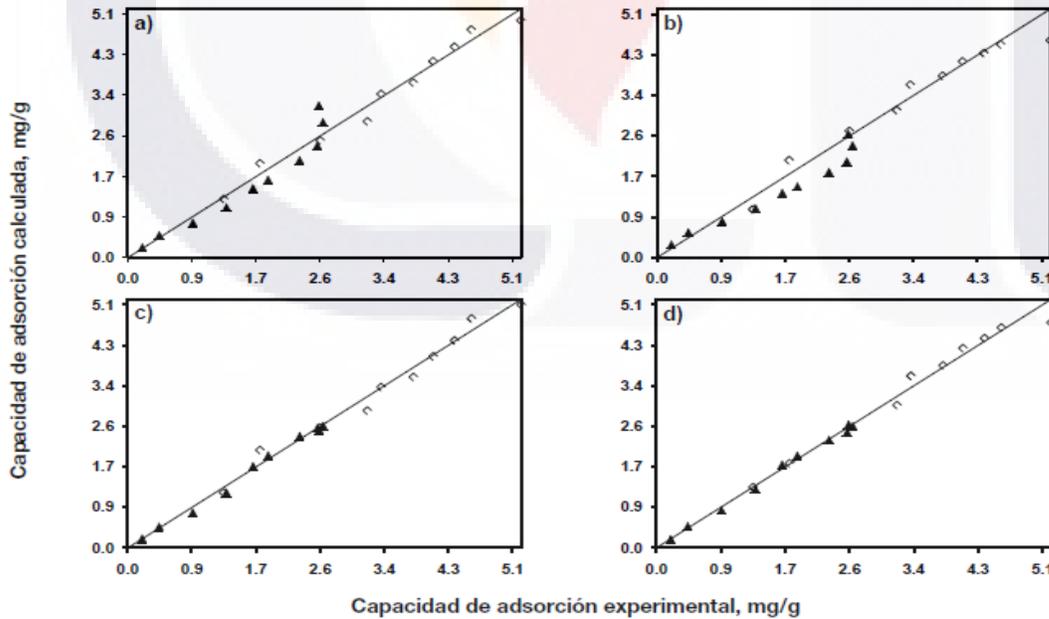
$$q_e = \frac{\alpha_1 C_e}{\beta_0 + \beta_1 C_e + \beta_2 C_e^2} \quad (12)$$

$$q_e = \frac{\alpha_1 C_e + \alpha_2 C_e^2}{\beta_0 + \beta_1 C_e + \beta_2 C_e^2} \quad (13)$$

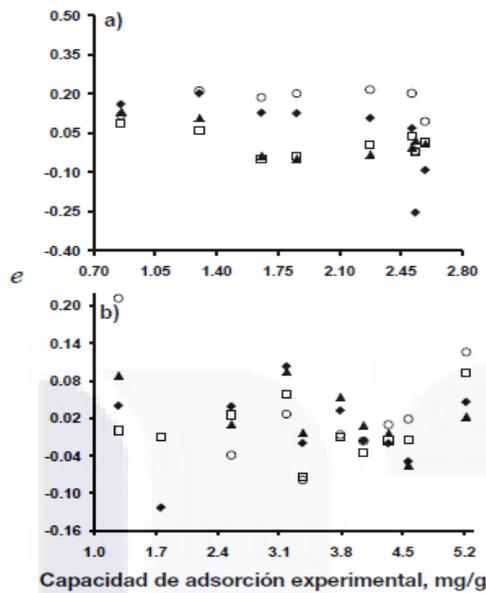
En la Tabla 2 y Figura 6 se muestran los resultados obtenidos de la regresión de estas funciones racionales para las dos isotermas consideradas en este estudio. En general, las funciones de Padé presentan una mejor correlación que las otras isotermas convencionales. Específicamente, la expresión de Padé con cinco parámetros mejora significativamente el ajuste de los datos experimentales obtenidos a  $\text{pH} = 2$ . Si bien es cierto que las isotermas de Langmuir y Freundlich son capaces de correlacionar estos datos experimentales en forma satisfactoria, las funciones racionales propuestas son más convenientes si existe la necesidad de modelos con mayor precisión para la etapa de simulación y escalamiento del proceso de adsorción. Con respecto al análisis de residuales, en la Figura 7 se muestran las distribuciones correspondientes para las correlaciones realizadas de las isotermas. Se puede apreciar que la distribución de los residuales de los diferentes modelos no sigue una tendencia. Sin embargo, se observa que las funciones de Padé presentan residuales más aleatorios. Este resultado es consecuencia del mayor número de parámetros de ajuste de las funciones de Padé en comparación con los modelos convencionales, el cual es un comportamiento estadístico que se encuentra documentado dentro de la literatura (Wisniak y Polishuk, 1999).

**Tabla 2.** Parámetros obtenidos del ajuste de modelos de isotermas empleados en la modelación de la adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso

Modelo	pH <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>	F <sub>crit</sub>	E <sub>95%</sub>
Freundlich	2	0.8961	0.2147	13.68 ± 5.52
	3	0.9783	0.0354	4.87 ± 3.59
Langmuir	2	0.8755	0.4999	19.62 ± 11.28
	3	0.9512	0.0959	6.94 ± 7.28
Padé (Eq. 12)	2	0.9925	0.0428	5.10 ± 4.32
	3	0.9777	0.0521	5.10 ± 5.37
Padé (Eq. 13)	2	0.9946	0.0278	4.46 ± 2.95
	3	0.9739	0.0200	3.35 ± 3.12



**Figura 6.** Correlación entre datos experimentales y calculados para iones de Cd+2 en solución acuosa empleando carbón de hueso. Modelo de isoterma: a) Freundlich, b) Langmuir, c) Función de Padé (Eq. 12), d) Función de Padé (Eq. 13). (▲) pH=2, (○) pH=3.



**Figura 7.** Análisis de residuales relativos de los modelos de isotermas para la adsorción de Cd<sup>2+</sup> en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. a) pH<sub>0</sub>=2, b) pH<sub>0</sub>=3. Modelo de isoterma: (●) Freundlich, (○) Langmuir, (▲) Función de Padé (Eq. 12), (◻) Función de Padé (Eq. 13).

Por tanto, es de esperarse que los coeficientes de correlación y distribución de residuales mejoren sustancialmente con este tipo de funciones racionales.

Los resultados anteriores indican que la aplicación de funciones de Padé es un enfoque alternativo para la modelación de datos del área de adsorción. A juicio de los autores, la principal ventaja de estas funciones racionales radica en su flexibilidad ya que se pueden obtener una gran variedad de expresiones cuya precisión puede modularse dependiendo de las necesidades requeridas para el análisis del sistema bajo estudio. Finalmente, es conveniente utilizar la función racional de menor orden con el objeto de reducir la posibilidad de varios óptimos locales en la función objetivo utilizada dentro del proceso de correlación de datos ya que los métodos estocásticos son estrategias robustas, pero no ofrecen una garantía teórica para la optimización global de una función objetivo.

### CONCLUSIONES

La modelación de cinéticas e isotermas de adsorción empleando funciones de Padé es una estrategia alternativa para la obtención de expresiones matemáticas sencillas y precisas que pueden emplearse para fines de diseño y escalamiento. En forma particular, este tipo de funciones pueden ser utilizadas cuando los modelos convencionales no son capaces de representar datos de adsorción en sistemas o condiciones de experimentación de difícil tratamiento. Generalmente, este tipo de funciones ofrecen mejores coeficientes de correlación y mejores distribuciones de residuales que las obtenidas con modelos

convencionales. Es importante notar que el incremento en el número de parámetros de estas funciones racionales no representa una problemática desde el punto de vista numérico, siempre y cuando, se utilice un método robusto de optimización tal como el Simulated Annealing u otros métodos de optimización global deterministas o estocásticos. En estudios futuros, se pretende desarrollar modelos de adsorción para sistemas multicomponentes empleando este tipo de funciones racionales.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las facilidades otorgadas por el Instituto Tecnológico de Aguascalientes y la Universidad Autónoma de Aguascalientes para la realización de este estudio.

### BIBLIOGRAFIA

1. Aydin H., Bulut Y., Yerlikaya Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. Environ. Manage.* 87, 37-45.
2. Basha S., Murthy Z., Jha B. (2008). Sorption of Hg(II) from aqueous solutions onto *carica papaya*. Application of isotherms. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 980-986.
3. Beolchini F., Pagnanelli F., Reverberi A.P., Veglio F. (2003). Copper biosorption onto *rhizopus oligosporus*: pH-edge tests and related kinetic and equilibrium modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 4881-4887.
4. Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D.I., Monroy-Figueroa J., Tapia-Picazo J.C. (2008). Removal of Pb<sup>2+</sup> using natural and synthetic sorbents in aqueous solution. *Proceedings of the Third International Meeting on Environmental Technology and Engineering*, Palma de Mallorca, España.
5. Bonilla-Petriciolet A., Soto-Becerra C., Lira-Padilla M.G. (2005). Aplicación del método de optimización de recocido simulado en la regresión de isotermas de adsorción. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 21, 201-206.
6. Cheung C.W., Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G. (2003). Binary metal sorption on bone char mass transport model using IAST. *Langmuir* 19, 4144-4153.
7. Cheung C.W., Porter J.F., McKay G. (2002). Removal of Cu(II) and Zn(II) ions by sorption onto bone char using batch agitation. *Langmuir* 18, 650-656.
8. Corana A., Marchesi M., Martini C., Ridella S. (1987). Minimizing multimodal functions of continuous variables with the simulated annealing algorithm. *ACM T. Math. Software* 13, 262-280.
9. De la Rosa G., Reynel-Avila H.E., Bonilla-Petriciolet A., Cano-Rodríguez I., Velasco-Santos C., Martínez-Hernández A.L. (2008). Recycling poultry feathers for Pb removal from wastewater: kinetic and equilibrium studies. *Int. J. Chem. Biomol. Eng.* 1, 185-193.
10. Doyorum S., Celik A. (2006). Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *J. Hazard. Mater.* B138, 22-28.
11. Focke W. W., Plessis B. D. (2004). Correlating multicomponent mixture properties with homogeneous rational functions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 8369-8377.
12. Guerrero M.P., Toselli LA., Valderrama J.O. (2008). Correlación de propiedades de aceites vegetales y sebo vacuno usando aproximantes de Padé. *Inf. Tecnol.* 19, 19-24.

13. Horsfall M. Jr., Spiff A.I. (2005). Effects of temperature on the sorption of  $Pb^{+2}$  and  $Cd^{+2}$  from aqueous solution by caladium bicolor (wild cocoyam) biomass. *Electron. J. Biotechnol.* 8, 162-169.
14. Igwe J.C., Abia A.A. (2007). Equilibrium sorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions detoxification from waste water using unmodified and EDTA-modified maize husk. *Electron. J. Biotechnol.* 10, 536-548.
15. Kakiuchi T., Usui H., Hobara D., Yamamoto M. (2002). Voltammetric properties of the reductive desorption of alkanethiol self-assembled monolayers from a metal surface. *Langmuir* 18, 5231-5238.
16. Ko D.C.K., Cheung C.W., Choy K.K.H., Porter J.F., McKay G. (2004). Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere* 54, 273-281.
17. Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G. (2001). Determination of solid-phase loading for the removal of metal ion from effluents using fixed-bed adsorbers. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2797-2803.
18. Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G. (2003). Mass transport model for the fixed bed sorption of metal ions on bone char. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3458-3469.
19. Kundu S., Gupta A.K. (2006). Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chem. Eng. J.* 122, 93-106.
20. Langa E., Mainar A.M., Pardo J.I., Urieta J.S. (2007). Excess enthalpy, density, and speed of sound for the mixtures  $\beta$ -pinene + 2-methyl-1-propanol or 2-methyl-2-propanol at several temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 52, 2182-2187.
21. Liu Y., Liu Y.J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep. Purif. Technol.* 61, 229-242.
22. Medellín-Castillo N.A., Leyva-Ramos R., Ocampo-Pérez R., García de la Cruz R.F., Aragon-Piña A., Martínez-Rosales J.M., Guerrero-Coronado R.M., Fuentes-Rubio L. (2007). Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 9205-9212.
23. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. (2008). Agricultural waste materials as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review. *Biores. Technol.* 99, 6017-6027.
24. Tüzün I., Bayramoğlu G., Yalçın E., Gökben B., Gökçe Ç., Anca M.Y. (2005). Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *J. Environmen. Manage.* 77, 85-92.
25. Vasanth K.K., Sivanesan S. (2005). Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. *J. Hazard Mater.* B123, 288-292.
26. Volesky B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59: 203-216.
27. Wankasi D., Horsfall M. Jr., Spiff A.I. (2006). Sorption kinetics of  $Pb^{+2}$  and  $Cu^{+2}$  ions from aqueous solution by nipah palm (*Nypa fruticans wurmb*) shoot biomass. *Electron. J. Biotechnol.* 9, 587-592.
28. Wisniak J., Polishuk A. (1999). Analysis of residuals – a useful tool for phase equilibrium data analysis. *Fluid Phase Equil.* 164, 61-82.