



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



**Capacidad de adsorción de los polvos de
conchas de ostión (*Crassostrea virginica*)
de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+}**

TESIS

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

Ing. Candelario Ramón de los Santos

Directora:

Dra. Laura Lorena Díaz Flores

Cunduacán, Tabasco, México.

Agosto de 2017



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura

DIRECCIÓN

OFICIO DAIA/1619/2017
FECHA: 7 de Julio 2017
ASUNTO: Autorización de impresión
definitiva

C. ING. CANDELARIO RAMÓN DE LOS SANTOS
PASANTE DE LA MAestrÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE.

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis, para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería en el cual ha sido la Dra. Laura Lorena Díaz Flores Directora de Tesis denominado:

"CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS POLVOS DE CONCHAS DE OSTION (*Crassostrea virginica*) DE IONES DE Cd^{2+} Y Cu^{2+} "

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE


DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES
DIRECTOR

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE
DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



C.c.p. Archivo

DR'CBT/Dr.JBF/apl***



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura

COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Cunduacán, Tabasco, a 5 de Julio de 2017

MEM/MCI/015/2017

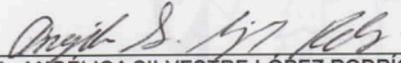
PARA: DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES
DIRECTOR DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN TESIS DE MAESTRIA

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

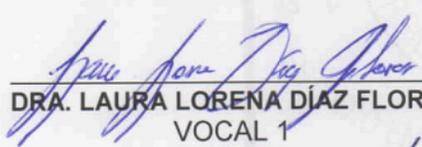
"CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS POLVOS DE CONCHAS DE OSTION
(*Crassostrea virginica*) DE IONES DE Cd^{2+} Y Cu^{2+} "

Desarrollado por el C. ING. CANDELARIO RAMÓN DE LOS SANTOS de la
Maestría en Ciencias en Ingeniería, le comunicamos que aceptamos la impresión
del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

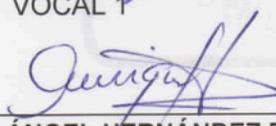
COMISIÓN SINODAL


DRA. ANGÉLICA SILVESTRE LÓPEZ RODRÍGUEZ
PRESIDENTE


DR. JOSÉ GUADALUPE FABIAN RIVERA TREJO
SECRETARIO


DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES
VOCAL 1


DR. JUAN BARAJAS FERNÁNDEZ
VOCAL 2


DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ RIVERA
VOCAL 3

c.c.p. Archivo

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada " Capacidad de adsorción de los polvos de conchas de ostión (*Crassostrea virginica*) de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} ", de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la UJAT tenga relación institucional.

Por lo anterior, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 20 días del mes de agosto de 2017.

Autorizo


Candelario Ramón de los Santos

AGRADECIMENTOS

A la UJAT, por la oportunidad de formarme como estudiante en sus aulas de la División Académica de Ingeniería Química y obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería.

Al CONACYT, por el apoyo de beca 413826, para la realización de mis estudios de Tiempo Completo y el financiamiento de BECA MIXTA de Movilidad Nacional, para realizar una estancia de investigación en el Instituto Tecnológico de Aguascalientes (ITA).

A mi Directora de Tesis Dra. Laura Lorena Díaz Flores quien me orientó en la solución del planteamiento del problema propuesto en este trabajo de tesis y apoyó en la formación como investigador.

Al Dr. Adrián Bonilla Petriciolet, profesor del Departamento de Ingeniería Química del ITA por compartir su conocimiento y amplia experiencia en el área de los procesos químicos de adsorción y asesorarme durante la estancia de investigación.

A la Dra. Hilda Elizabeth Reynel Ávila y a la Dra. Didilia Ileana Mendoza Castillo, quienes me apoyaron en el laboratorio, compartiendo sus técnicas y procesos de análisis.

A los profesores revisores de este trabajo Dra. Angélica Silvestre López Rodríguez, Dr. Fabián Rivera Trejo, Dr. Miguel Ángel Hernández Rivera, y Dr. Juan Barajas Fernández, por su dedicación y paciencia en las correcciones y observaciones

A los demás profesores de la Maestría en Ciencias en Ingeniería, quienes con su habilidad docente, me impartieron las asignaturas de la curricula ofertada y compartieron experiencias, conocimientos y técnicas que me apoyaron en mi formación intelectual, social y humana.

Agradezco a la M.C. Beatriz Heredia Cervera del CINVESTAV Mérida, por su apoyo en las mediciones de SEM. Así como también, por los análisis por difracción de rayos X, que se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (Financiado por Fomix-Yucatán y CONACYT), CINVESTAV-IPN. Unidad Mérida.

Agradezco a la Dra. Patricia Quintana por el acceso al LANNBIO y al M.C. Daniel Aguilar por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas.

Finalmente, este trabajo también es producto de la investigación relacionada con el proyecto Convocatoria de INFRA 2014 con número de referencia CONACYT 2014 INFRA 225962.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

*A mí amada esposa Laura y mi
pequeña hija Carolina.
A mis queridos padres Sra. Antonia
y Sr. Candelario (†)*

ÍNDICE	PÁGINA
RESUMEN	7
ABSTRACT	8
CAPÍTULO I	9
INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO II	14
MARCO TEÓRICO	14
2.1 Fundamentos teóricos	14
2.1.1 Proceso de adsorción: definición y tipos	14
2.1.2 Mecanismo de adsorción	14
2.1.3 Cinéticas de adsorción	16
2.1.4 Isotermas de adsorción	17
CAPÍTULO III	22
DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
3.1 Preparación del material adsorbedor a partir de la concha de ostión	22
3.2 Evaluación del pH experimental de adsorción	22
3.3 Determinación de las cinéticas de adsorción	24
3.4 Determinación de las isotermas de adsorción	25
3.5 Evaluación de las muestras calcinadas en la adsorción de metales	27
3.6 Caracterización del material adsorbedor	30
3.6.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	30
3.6.2 Difracción de rayos X (DRX)	30
3.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	30
3.6.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	30
CAPÍTULO IV	31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1 Análisis y discusión de los resultados de la determinación del pH experimental	31
4.2 Análisis y discusión de los resultados de las cinéticas de adsorción.	32
4.3 Análisis y discusión de los Resultados de las isotermas de adsorción	38
4.3.1 Correlación de datos experimentales con los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich	39
4.3.2 Afinidad de adsorción	42
	2

4.4 Resultados de la determinación de la capacidad de adsorción de las muestras sometidas a tratamientos de calcinación	45
4.5 Caracterización estructural y morfológica de los polvos de conchas de ostión	49
4.5.1 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las muestras de conchas de ostión en estado natural antes y después de los experimentos de adsorción de iones de Cu^{2+} y Cd^{2+}	49
4.5.2 Análisis de la composición y estructura de los polvos de conchas de ostión por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).	50
4.5.3 Análisis estructural del estado cristalino de los polvos de conchas de ostión por Difracción de Rayos X.	52
4.5.4 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras de polvos de conchas de ostión sometidos a tratamientos de calcinación	55
4.5.5 Análisis de la composición y estructura de los polvos de conchas de ostión sometidos a tratamientos térmicos.	57
4.5.6 Análisis estructural del estado cristalino de los polvos de conchas de ostión por Difracción de Rayos X	60
4.5.7 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	63
CAPÍTULO V	65
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	65
5.1 Perspectivas del trabajo	66
REFERENCIAS	67

Tabla de contenidos

Tabla 1. Diseño experimental para la calcinación de los polvos de conchas de ostión.	28
Tabla 2. Resultados de datos correlacionado de cinéticas de adsorción de polvos de conchas de ostión en estado natural de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} .	35
Tabla 3. Resultados de los modelos de isotermas de adsorción de la remoción de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} en polvos de conchas de ostión.	41
Tabla 4. Datos del porcentaje de adsorción y el coeficiente de distribución para cada concentración de metal añadido.	44
Tabla 5. Datos de las capacidades de adsorción experimental de las muestras sometidas a tratamientos térmicos.	46
Tabla 6. Datos de los cambios de pH después de los experimentos de adsorción de las muestras tratadas térmicamente.	48
Tabla 7. Datos para la identificación del sistema cristalino mediante las condiciones de Redes de Bravais.	63
Tabla 8. Datos de la composición y fase cristalina de los polvos de conchas de ostión en estado natural y los sometidos a tratamientos térmicos.	64

Figuras

Figura 1. Actividad ostrícola en el estado de Tabasco y problemática ambiental de los desechos de conchas de ostión.	11
Figura 2. Ostión "Crassostrea virginica" explotado en Tabasco.	12
Figura 3. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.	19
Figura 4. Diagrama esquemático para la preparación del material adsorbedor a base de Conchas de Ostión.	23
Figura 5. Diagrama esquemático de la preparación de las soluciones metálicas y su evaluación de los valores de pH de reacción con los polvos de conchas de ostión en estado natural.	24
Figura 6. Diagrama esquemático de la determinación de las Cinéticas de reacción para la adsorción de iones metálicos de Cu^{2+} y Cd^{2+} .	25
Figura 7. Diagrama esquemático para la determinación de las capacidades de adsorción de los iones de Cu^{2+} y Cd^{2+} en polvos de conchas de ostión en estado natural.	26
Figura 8. Diagrama esquemático de la determinación de la capacidad de adsorción de los polvos de conchas de ostión sometidos a tratamiento térmicos.	29
Figura 9. Capacidad de adsorción de los polvos de conchas de ostión es estado natural de iones metálicos de Cu^{2+} y Cd^{2+} en función del pH de las soluciones.	31
Figura 10. Cinéticas de adsorción de polvos de conchas de ostión en estado natural de Cd^{2+} . Condiciones experimentales: 10 ml de solución del metal, 30°C, 0.02 g de adsorbente y pH=5.	33
Figura 11. Cinéticas de adsorción de polvos de conchas de ostión en estado natural de Cu^{2+} . Condiciones experimentales: 10 ml de solución del metal, 30°C, 0.02 g de adsorbente y pH=5.	34
Figura 12. Correlación de datos experimentales y calculados de Cd^{2+} . a) y b) para Cd^{2+} 100 ppm, pseudo-primer y pseudo-segundo-orden respectivamente; c) y d) para Cd^{2+} 300 ppm, pseudo-primer y pseudo-segundo-orden respectivamente.	35
Figura 13. Correlación de datos experimentales y calculados de Cu^{2+} . a) y b) para Cu^{2+} 60 mgL^{-1} , pseudo-primer y pseudo-segundo-orden respectivamente; c) y d) para Cu^{2+} 190 mgL^{-1} , pseudo-primer y pseudo-segundo-orden respectivamente.	36
Figura 14. Comparación de los datos experimentales con los calculados. a) y b) cinéticas de Cd^{2+} de 100 y 300 mgL^{-1} respectivamente; c) y d) cinéticas de Cu^{2+} de 60 y 190 mgL^{-1} respectivamente.	37
Figura 15. Isothermas de adsorción de iones a) Cd^{2+} y b) Cu^{2+} en polvos de conchas de ostión en estado natural. Condiciones iniciales: 10 ml de solución metálica con 0.02 g de adsorbente a 30 °C y pH=5. Concentraciones entre 10 y 500 mgL^{-1} .	38

Figura 16. Correlación de datos de capacidades de adsorción de los polvos en estado natural experimentales con las calculadas, a) y b) Langmuir y Freundlich para isoterma de Cd^{2+} , respectivamente; c) y d) Langmuir y Freundlich para isoterma de Cu^{2+} , respectivamente.	40
Figura 17. Comparación de los datos experimentales con los calculados; a) datos correspondientes a la isoterma de Cd^{2+} y b) datos correspondientes a la isoterma de Cu^{2+} de los polvos de conchas de ostión en estado natural.	42
Figura 18. Capacidades de adsorción de iones de Cu^{2+} y Cd^{2+} en polvos de conchas de ostión sometidos a tratamientos térmicos	47
Figura 19. Diagrama de especiación de los iones metálicos de Cd^{2+} y Cu^{2+} .	49
Figura 20. Micrografías de los polvos de conchas de ostión a) apariencia física del material en estado natural, b) concha de ostión en estado natural, c) concha natural después de la remoción de Cu^{2+} y d) concha natural después de la remoción de Cd^{2+}	50
Figura 21. Espectro de Infrarrojo correspondiente a los polvos de conchas de ostión en estado natural.	51
Figura 22. Espectro de Infrarrojo correspondiente a los polvos de conchas de ostión en estado natural y su comparación con los espectros después de los experimentos con iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} .	52
Figura 23. Difractograma correspondiente a los polvos de concha de ostión en estado natural antes de los experimentos de adsorción.	53
Figura 24. Difractograma de los polvos de conchas de ostión en estado natural después de los experimentos de adsorción.	54
Figura 25. Fotografía de los materiales obtenidos después de los tratamientos térmicos.	55
Figura 26. Micrografía de los polvos de conchas de ostión sometidos a tratamientos térmicos, a) 500-4 Aire, b) 500-4 Nitrógeno, c) 700-4 Aire, d) 700-4 Nitrógeno, e) 900-4 Aire y f) 900-4 Nitrógeno.	56
Figura 27. Espectro de Infrarrojo de los polvos de conchas de ostión en estado natural y los sometidos a tratamientos térmicos en atmosfera de Aire.	58
Figura 28. Espectro de Infrarrojo de los polvos de conchas de ostión en estado natural y los sometidos a tratamientos térmicos en atmosfera de Nitrógeno.	59
Figura 29. Difractograma de los polvos de conchas de ostión en estado natural y los sometidos a tratamientos de calcinación en atmosfera de aire.	60
Figura 30. Difractograma de los polvos de conchas de ostión en estado natural y los sometidos a tratamientos de calcinación en atmosfera de Nitrógeno.	62
Figura 31. Micrografías de los polvos de conchas de ostión a) estado natural y b) calcinada a 700 °C.	63

RESUMEN

Tabasco, es un estado costero de la República Mexicana, donde se produce el ostión (*Crassostrea virginica*) como fuente de alimento. Sin embargo, la concha se desecha y queda acumulada en los patios, generando mal aspecto, despidiendo olores fétidos por la parte orgánica que queda adherida a ellas, e incluso fomentando la proliferación de mosquitos. Por lo que en esta investigación, se propone el reúso de las conchas de ostión, como un material adsorbedor alternativo de bajo costo para la eliminación de iones metálicos de Cd^{2+} y Cu^{2+} en soluciones acuosas. Los materiales adsorbedores fueron obtenidos a partir de la trituración y molienda de los desechos de conchas de ostión, separados posteriormente por el tamaño de grano y finalmente tratados térmicamente a 300, 500, 700 y 900°C. Se determinó que la mayor capacidad de adsorción, se obtuvo con las soluciones ajustadas a valores de $\text{pH}=5$ y el tiempo requerido para la reacción fue de 10 a 14 h, datos confirmados con las cinéticas de adsorción. Las capacidades máximas que se obtuvieron para el ion Cd^{2+} fue de 18.61 mgg^{-1} y para el ion Cu^{2+} fue de 22.66 mgg^{-1} en las partículas de CaCO_3 . Todos los datos se correlacionaron mediante los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

Los tratamientos de calcinación a los que fueron sometidos los polvos de las conchas de ostión, no favorecieron la capacidad de adsorción de los iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} , lo que se atribuyó a que existe un cambio de fase en el material. Es decir, con el tratamiento de calor el CaCO_3 presente en forma de Calcita y Aragonita se transforma a Ca(OH)_2 en forma de Portlandita. Los resultados mostraron que el uso de este desecho, resulta eficaz para la eliminación de estos iones de metales pesados. Incluso, tienen mejor rendimiento en la adsorción que otros materiales de origen sintético y naturales, tales como los carbones activados comerciales y los carbones obtenidos de algunas semillas de frutas. Por lo que la concha de ostión en estado natural puede ser utilizada para tratamientos de agua residuales, como una aplicación ecológica útil para la gestión y el cuidado del medio ambiente y darle un valor agregado en beneficio de los productores ostrícolas de la región.

ABSTRACT

Tabasco is a coastal State of the Mexican Republic, which produces the oyster (*Crassostrea virginica*) as a source of food. However, the shell is discarded and accumulates in the courtyards of the fishermen, creating unsightly, bouncing foul odors by the organic part that is attached to them, and even encouraging the proliferation of mosquitoes. So in this study, it is proposed the reuse of this waste of shells of oysters, as an alternative adsorber material of low cost for the removal of metal ions of Cd^{2+} and Cu^{2+} in aqueous solutions. Adsorbers materials were obtained from the crushing and grinding of waste oyster shells, later separated by grain size and finally thermal annealed to 300, 500, 700 y 900°C. It was determined that the greater adsorption capacity, was obtained with solutions adjusted to pH=5 and the time required for the reaction was 10 to 14 h, confirmed with the kinetics of adsorption data. The maximum capacities obtained for ion Cd^{2+} was 18.61 mgg^{-1} and for ion Cu^{2+} was 22.66 mgg^{-1} in CaCO_3 particles. All data were correlated with Langmuir and Freundlich isotherm models.

Treatments of calcination that were subjects of waste oyster shell powders, not favored the adsorption capacity of these metal ions, which can be attributed to that there is a phase change material. I.e., with heat treatment the CaCO_3 present in the form of Calcite and Aragonite turns to Ca(OH)_2 in the form of Portlandite. The results showed that the use of this waste, is effective for the removal of these ions of heavy metals. Even have better performance in the adsorption than other natural and synthetic materials such as commercial activated carbons and coals obtained from some fruit seeds. So it is possible to propose the reuse of this waste material from oyster shells in its natural state for waste water treatment. All of the above, as part of an ecological useful application for the management and care of the environment and give it a value added benefit of oyster producers in the region.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Debido a la acumulación de sustancias tóxicas en el ambiente, se presentan cambios complejos en la estructura y funcionamiento de los ecosistemas naturales, originando que se produzcan impactos ecológicos negativos por la presencia de concentraciones altas de contaminantes. En este contexto es necesario conocer de manera general las distintas interacciones que se producen entre los diferentes elementos del ecosistema y la forma en la que el contaminante puede afectarlas [1]. La actividad humana, al modificar las características naturales de un ecosistema, produce degradación en la calidad del mismo, tornándolo hostil al propio ser humano; el caso más obvio es cuando un contaminante afecta de manera directa la salud.

Los metales pesados se encuentran distribuidos de manera natural en el medio ambiente y son biológicamente importantes para el funcionamiento de los organismos, pero cuando se encuentran en concentraciones elevadas resultan tóxicos para los seres vivos incluyendo a los humanos [2]. Los metales pesados representan una de las principales fuentes de contaminación del agua. Parte de los responsables de esto son las industrias, ya que descargan en sus efluentes diferentes metales pesados que son tóxicos, tales como el cromo, cadmio, cobre, plomo, entre otros; a estos metales se les atribuyen diferentes enfermedades tales como afectar el funcionamiento del hígado, el riñón, entre otros [3]. Por esta razón en los años recientes, las investigaciones acerca de las formas de remover los metales pesados de las aguas residuales han tomado mayor atención [4,5].

En la actualidad existen muchos métodos físicos y químicos convencionales para el tratamiento de aguas residuales, estas tecnologías incluyen la coagulación, filtración, evaporación, precipitación, oxidación-reducción, tratamientos electroquímicos, intercambio iónico y osmosis inversa, que son las más utilizadas para la eliminación de los metales pesados de los sistemas acuosos [6]. Algunos de estos métodos resultan no ser económicamente viables y muy complejos al momento de realizarlos, algunos incluso solo

pueden ser usados para casos muy específicos de saneamiento de estas aguas [7-11]. Además la mayoría de estos procesos son eficaces cuando hay altos niveles de metales en solución acuosa [12,13]. Por esta razón, ha aumentado el interés en el desarrollo de nuevos materiales capaces de eliminar los metales pesados tóxicos de las aguas en cantidades menores a ppm [14].

1 El proceso de adsorción, es una tecnología efectiva y de bajo costo si se utiliza el adsorbente adecuado y es la técnica más utilizada y eficaz para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos tóxicos ya sean orgánicos o inorgánicos [15-18]. En este contexto, se han reportado algunos trabajos acerca de la adsorción de metales pesados en soluciones monocompuestas, con las propuestas de adsorbedores de bajo costo como: arcillas [19], sepiolita [20], cascara de huevo [21], cenizas volantes [22], areniscas [23], cenizas de cascara de arroz [24], zeolitas [25], conchas de ostión [26], entre otros.

Con respecto, al uso de conchas de ostión, en los últimos años, las publicaciones científicas, patentes y páginas electrónicas de algunos países o empresas realizan estudios y exponen los avances en la producción, caracterización y aplicaciones de los componentes de la concha de ostión [27].

4 Se ha comprobado que los materiales que son producto de las especies calcáreas pueden considerarse como materiales híbridos naturales, ya que están constituidos por compuestos tales como hidróxido de calcio, carbonato de calcio y óxido de calcio [28]. Hoy en día estos compuestos son utilizados en procesos que benefician la calidad de vida de los humanos como su aprovechamiento en la restauración de suelos contaminados [29], en la purificación de aguas [30], su uso como materiales de construcción [31], y en suplementos nutricionales de uso comercial basados en calcio. Estos materiales presentan estructuras muy complejas y ordenadas con buenas propiedades mecánicas y químicas. Actualmente muchas investigaciones se

han direccionado a la obtención de nanopartículas de CaCO_3 a partir de síntesis químicas para diversas aplicaciones [32,33].

En Tabasco, como en muchos estados costeros el consumo de ostiones va en aumento, porque ha sido considerado como producto gourmet por su sabor, palatabilidad, apariencia y más secundariamente por algunos mitos sobre sus supuestos poderes “afrodisíacos”. Sin embargo, lo anterior no representa ningún problema para Tabasco ya que es uno de los principales productores ostrícolas y ha contribuido con un alto porcentaje de la producción a nivel nacional. Además, su captura es la principal actividad para los pobladores en las lagunas costeras del Estado; el problema subsiste cuando no se sabe qué hacer con la parte no comestible de este producto marino (Figura 1). Esta problemática afecta tanto a los restauraneros, la población civil y autoridades del mismo, puesto que se generan toneladas de desechos de conchas de ostión y solo una cuarta parte es utilizada para la reproducción del molusco aductor.

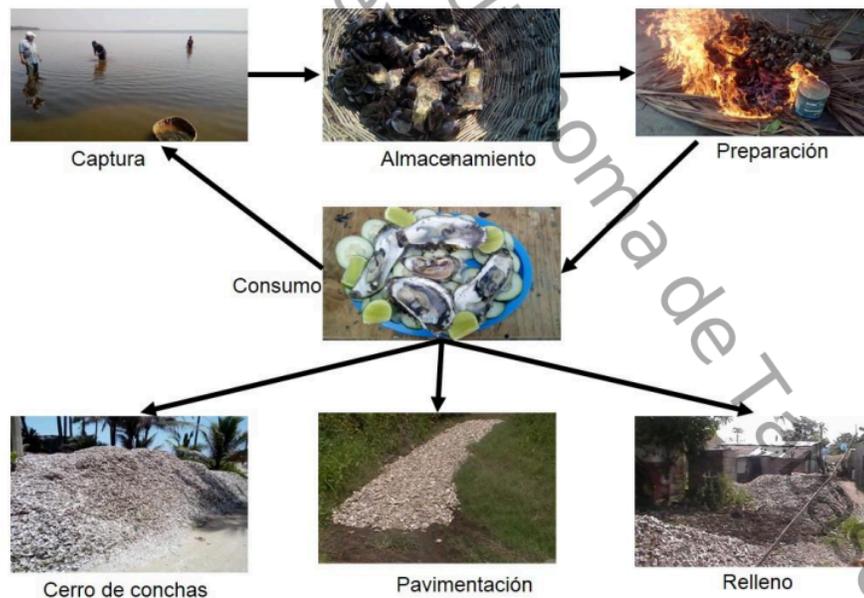


Figura 1. Actividad ostrícola en el estado de Tabasco y problemática ambiental de los desechos de conchas de ostión.

Lo anterior, no es un problema exclusivo del Estado, también se ven afectados a nivel nacional otros estados mexicanos costeros como Tamaulipas, Veracruz y Campeche. Las conchas de ostión *Crassostrea virginica* que es la especie explotada comercialmente en Tabasco (Figura 2), representan hoy en día un problema de contaminación. Inconscientemente, en los municipios de Paraíso y Comalcalco y localidades costeras de Cárdenas, las conchas de ostión, son vertidas en las calles o en lugares públicos e incluso en los rellenos sanitarios, o más comúnmente acumuladas en las casas. En ocasiones las utilizan para rellenar huecos en las carreteras en mal estado, provocando de esta manera mal aspecto al lugar, poca higiene y la propagación de plagas de mosquitos.



Figura 2. Ostión "*Crassostrea virginica*" explotado en Tabasco.

4 El hecho de desechar las conchas en estos lugares genera considerables inconvenientes, principalmente por su insolubilidad en el agua y su resistencia a la biodegradación. Una de las problemáticas que más preocupa a las comunidades, es el crecimiento del mosquito portador del dengue dentro de las conchas ostión, ya que ésta presenta una forma irregular y asimétrica, cuya cara exterior es áspera y oscura, contrastando con el interior, que representa una superficie lisa en forma cóncava que da pie a que el agua quede retenida en ella.

Los productores ostrícolas del estado de Tabasco, dedicados en su mayoría a la engorda del ostión, requieren de tecnologías alternativas para comercializar los desechos de las conchas y no nada más aprovechar el molusco. Por lo anterior, en este trabajo, se propuso utilizar el desecho de conchas de ostión para estudiar el efecto de la disminución de tamaño en la capacidad de adsorción de los polvos de conchas de ostión en estado natural y los sometidos a tratamientos térmicos de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} . Para esto se preparó un material a base de desechos de conchas de ostión y se analizó la estructura del CaCO_3 , así como también la morfología y tamaño de los nanopolvos obtenidos. Se determinaron las condiciones de pH que favorecen la adsorción y se determinó el orden de las cinéticas de reacción y la cantidad de metales removidos por la nanopartícula. Todos los experimentos se realizaron por lotes y los resultados se modelaron con los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich. Para el caso de las muestras pirolizadas se elaboró un diseño experimental y se calcularon las capacidades de adsorción para cada muestra diferente.

Lo anterior, se describe detalladamente en los siguientes Capítulos del presente documento. En el Capítulo II, se mencionan los trabajos previos del marco referencial y conceptual que dieron origen a esta Tesis; en el Capítulo III, se describe el desarrollo experimental llevado a cabo; en el Capítulo IV, se presentan los resultados obtenidos de la parte experimental, con la discusión y análisis de la explicación de los fenómenos ocurridos; finalmente, en el Capítulo V, se presentan las conclusiones de la investigación y las perspectivas para la continuación de este trabajo.

CAPÍTULO II

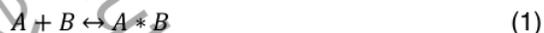
MARCO TEÓRICO

2.1 Fundamentos teóricos

2.1.1 Proceso de adsorción: definición y tipos

La adsorción es una operación unitaria en la que un compuesto llamado adsorbato contenido en una fase líquida o gaseosa, se transfiere a la superficie de una fase sólida llamada adsorbente.

La adsorción sirve principalmente para remover, por adherencia, las impurezas (líquidos, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos e iones disueltos) de la sustancia en la superficie del adsorbente. Este proceso se puede representar con la siguiente reacción química:



Dónde A es el adsorbato o sustancia adsorbida, B es el adsorbente y A*B es el compuesto formado con la adsorción. En el proceso de adsorción se observan dos aspectos importantes: la cinética y el equilibrio. El primero evalúa el tiempo de contacto necesario entre el adsorbente y la solución, el segundo la capacidad del adsorbente, que es una medida de su vida útil [34].

2.1.2 Mecanismo de adsorción

El mecanismo de la adsorción consta de una serie de pasos, donde la transferencia de un adsorbato de la fase líquida hacia un sitio de adsorción, se realiza en cuatro etapas principales [35]:

1. Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia la fase situada a proximidad de la superficie del adsorbente.

2. Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente.

3. Difusión del adsorbato al interior de los poros del adsorbente bajo el efecto de un gradiente de concentración. La molécula puede ser difundida de un sitio de adsorción a otro (difusión superficial) o difundirse en la fase líquida al interior del grano hasta un sitio de adsorción (difusión porosa).

4. Adsorción. Después del transporte a los lugares disponibles, se da la adsorción entre el adsorbato y el adsorbente. Este paso es muy rápido y es el resultado de uno de los pasos precedentes de la difusión y controla la velocidad a la cual las moléculas se remueven de la solución. Si la adsorción está acompañada de una reacción química la cual cambia la naturaleza de la molécula, dicha reacción puede ser más lenta que el paso de la difusión y por lo tanto controla la velocidad de remoción del compuesto.

De esta manera, el proceso de adsorción comprende tres etapas de transferencia y una etapa de fijación sobre el material, la cual se refiere a la adsorción propiamente dicha. Debido a que esas cuatro etapas se efectúan en serie, la velocidad de adsorción está limitada por la etapa más lenta. La última etapa es extremadamente rápida con respecto a las otras tres y su contribución a la cinética del proceso es despreciable. En las unidades de adsorción de régimen estático o dinámico, las condiciones hidrodinámicas del sistema están generalmente controladas para favorecer un tiempo de contacto máximo entre la fase fluida y el adsorbente. Debido a esta condición la primera etapa del mecanismo de adsorción es suficientemente rápida y no es tampoco considerada como la etapa limitante. Por consecuencia, la cinética de adsorción de un soluto sobre una partícula de adsorbente está determinada por la velocidad de transferencia del adsorbato a través de la película líquida externa (segunda etapa) y por la velocidad de difusión del adsorbato al interior de la partícula del adsorbente (tercera etapa).

2.1.3 Cinéticas de adsorción

2.1.3.1 Modelos cinéticos

En la literatura existe un número considerable de modelos que son utilizados ampliamente para el análisis de las cinéticas de los procesos de adsorción, algunos de ellos presentan maneras muy simples de análisis por lo que presentan ventajas en comparación con otros modelos, específicamente los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden.

2.1.3.1.1 Modelo de pseudo-primero orden

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado, de modo que la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación [6]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Donde k_1 (min^{-1}) es la velocidad de pseudo-primero orden, q_e y q_t (mngg^{-1}) se corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente. Integrando la ecuación 2 entre las condiciones de límites $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ cuando $t = t$, se obtiene la ecuación 3:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

De esta forma representando los valores de $\ln(q_e - q_t)$ frente a t , se puede obtener el valor de la constante de la velocidad del proceso de adsorción k_1 y la concentración del soluto en el equilibrio (q_e) a partir de la pendiente y la ordenada.

2.1.3.1.2 Modelo de pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química. La ecuación de este modelo se muestra a continuación [36]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Donde k_2 ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de pseudo segundo orden. Integrando la ecuación 4 entre las condiciones límites $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ en el instante $t = t$ se obtiene la ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

13

Si se representa t/q_t frente a t se puede obtener a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, los valores de q_e y k_2 , respectivamente.

2.1.4 Isotermas de adsorción

2.1.4.1 Generalidades

La capacidad de adsorción está definida con base en las isotermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio [20].

La efectividad de algún material para ser usado como adsorbente puede ser predicha usando isotermas de equilibrio de adsorción, desarrollada mediante pruebas experimentales. Las isotermas de Freundlich y Langmuir son las más usuales. Una isoterma simple puede definirse con la siguiente función:

$$q = f(c) \quad T = \text{Constante} \quad (6)$$

La evaluación de una isoterma de adsorción consiste en adicionar una cantidad definida de adsorbente m a una cantidad específica de solución L , a concentraciones iniciales del adsorbato c_n . Asumiendo que el proceso de adsorción es el responsable de la reducción de la concentración en la fase líquido, el siguiente balance de masa es válido para cualquier tiempo:

$$L(c_0 - c) = m(q - q_0) \quad (7)$$

Donde L es el volumen de la solución en litros, c_0 la concentración inicial en la fase líquida c es la concentración en la fase líquida al tiempo " t " en mgL^{-1} , q_0 es la concentración inicial en la fase sólida, q es la concentración en la fase sólida al tiempo " t " en mgg^{-1} y m es la masa del adsorbente en g.

Usualmente la concentración del adsorbente al inicio de la prueba es cero por lo que el balance de masa puede simplificarse bajo estas condiciones quedando:

$$q = \frac{L}{m}(c_0 - c) \quad (8)$$

Los diferentes puntos que representan a la isoterma pueden obtenerse por dos métodos:

- a) Adicionar las mismas cantidades de adsorbente ($L/m = \text{constante}$) a soluciones con diferentes concentraciones iniciales.
- b) Adicionar a la solución de la misma concentración inicial ($c_0 = \text{constante}$) diferentes cantidades de adsorbentes.

2.1.4.2 Tipos de isotermas de adsorción

5 Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción. En la Figura 3 se muestra un esquema de cada una de ellas.

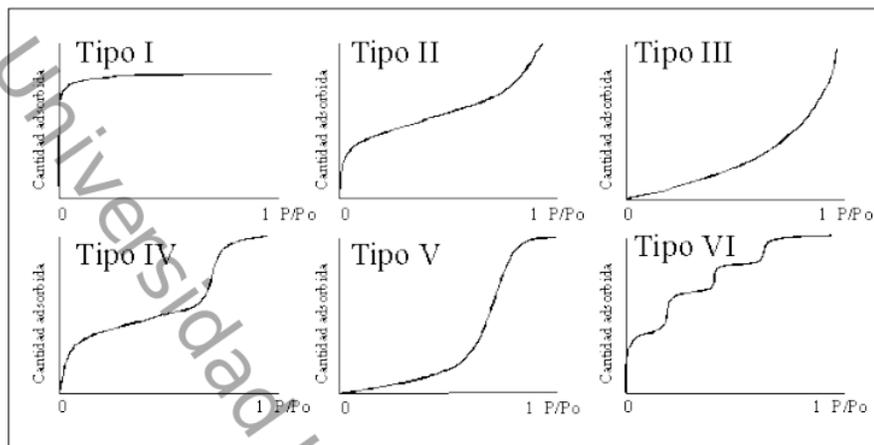


Figura 3. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común, pero es interesante desde el punto de vista teórico [37].

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como los carbones. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en carbón grafitizado. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

2.1.4.3 Modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich

Los modelos de Langmuir y Freundlich, se han utilizado para el análisis de isotermas de adsorción. En primera instancia el modelo de Langmuir asume que la adsorción se produce en una monocapa donde los sitios activos son idénticos y energéticamente equivalentes [38,39], esta isotermas está dada por:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

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

El modelo de Langmuir es obtenido a partir de un equilibrio dinámico de moléculas adsorbidas y desorbidas. Es una de las ecuaciones más cómodas y mejor fundamentadas. Se admite generalmente para la quimisorción y para la adsorción física a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas. Supone una capa monomolecular de adsorbente, uniformidad en la superficie del adsorbente y la no interacción entre moléculas del adsorbato.

Alternativamente el modelo de Freundlich es un modelo empírico, cuya expresión es utilizada para describir un sistema heterogéneo [40], que se define como

$$q_e = K_f C_e^{1/n_1} \quad (10)$$

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

La isoterma de Freundlich se desarrolló originalmente sobre bases empíricas, supone adsorción física, la no asociación de moléculas después de su adsorción y que la superficie del adsorbente es heterogénea; se usa para presiones bajas y expresa la relación entre la concentración del adsorbente y la concentración en la solución.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación del material adsorbedor a partir de la concha de ostión

Los residuos de las conchas de ostión fueron recolectados en la zona costera de los municipios de Comalcalco y Paraíso, Tabasco México. Con la finalidad de eliminar las impurezas adheridas en las conchas, éstas fueron lavadas solamente con agua y una esponja sin utilizar ningún tipo de agente químico. Posterior al lavado de las conchas y para eliminar la mayor cantidad de agua absorbida se secaron al sol durante dos días. Posteriormente se trituraron con un martillo para reducir su tamaño. Una vez trituradas y con el uso de un mortero se obtuvieron polvos finos que se tamizaron en mallas #80 y #100 para tener control sobre el tamaño de partícula. Una vez tamizados los polvos se lavaron con agua desionizada en un termobañó con agitación a 30 °C y 120 rpm hasta mantener el pH de los sobrenadantes constante; los polvos así obtenidos se secaron a 50 °C durante 48 h. Después del secado se tamizaron nuevamente para obtener partículas de tamaño homogéneo. De los polvos resultantes, una parte fue separada y se dejó en su estado natural y la otra parte fue sometida a tratamientos térmicos bajo un diseño experimental con tres variables de tratamiento (la temperatura, el tiempo y la atmosfera) (Figura 4).

3.2 Evaluación del pH experimental de adsorción

Para evaluar el pH experimental al que se presenta la mayor capacidad de adsorción de iones de Cu^{2+} y Cd^{2+} , se prepararon tres soluciones de 500 mgL^{-1} a partir de sales de Nitrato de Cadmio tetrahidratado ($\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y Nitrato de Cobre pentahidratado ($\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (grado analítico) con agua desionizada, para obtener a los iones en solución se ajustaron los valores de pH de 3, 4 y 5 con soluciones de NaOH y HNO_3 0.1 N; cabe mencionar que estos valores de $\text{pH} < 6$ para los experimentos se consideraron para evitar la precipitación de los metales pesados debido a la formación de especies de metales hidrolizados.

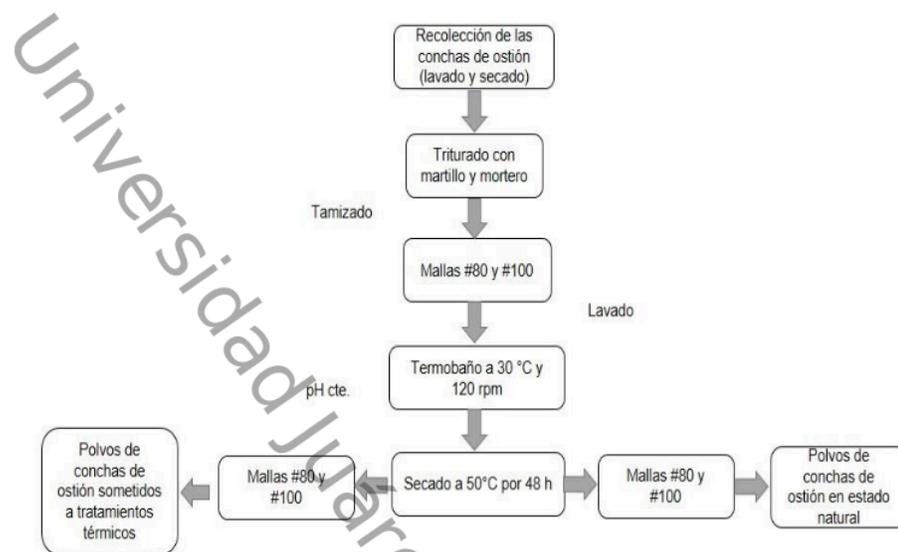


Figura 4. Diagrama esquemático para la preparación del material adsorbedor a partir de conchas de ostión.

Una vez preparadas las soluciones y ajustadas a los valores de pH descritos se mezclaron 10 ml de cada solución con 0.02 g del material adsorbedor en celdas cilíndricas de policarbonato de 15 ml de volumen con tapas y se colocaron en un termobañío con agitación a 30 °C y 120 rpm por un periodo de 24 h. Pasado este tiempo se separaron los polvos de las conchas de la solución metálica con ayuda de una centrifuga a 160 rpm durante 10 min. Posterior a los experimentos se midieron los cambios de pH y se diluyeron a concentraciones menores de 30 mgL⁻¹ para Cd y 70 mgL⁻¹ para Cu, para leer la concentración final de los metales en solución mediante espectroscopía de absorción atómica con lámparas para Cu²⁺ y Cd²⁺ con curvas de calibraciones lineales para valores máximos de Cd²⁺ y Cu²⁺ de 30 y 70 mgL⁻¹ respectivamente y se calcularon las capacidades de adsorción. Los experimentos se replicaron cuatro veces para confirmar los resultados y se utilizaron los valores medios (Figura 5).

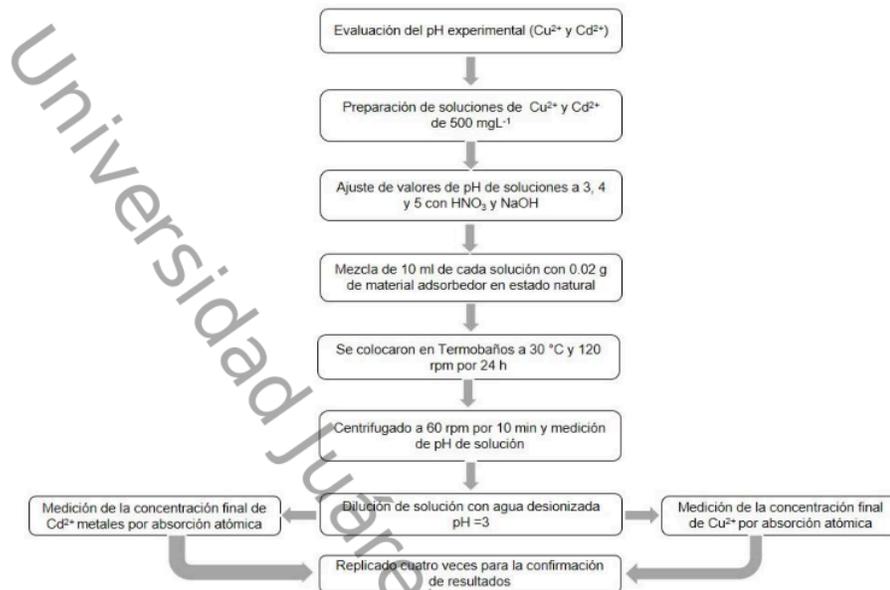


Figura 5. Diagrama esquemático de la preparación de las soluciones metálicas y su evaluación de los valores de pH de reacción con los polvos de conchas de ostión en estado natural.

3.3 Determinación de las cinéticas de adsorción

Los experimentos cinéticos se realizaron con concentraciones iniciales de 100 y 300 mgL⁻¹ para Cd²⁺ y de 60 y 160 mgL⁻¹ para Cu²⁺ y se ajustaron a pH=5 con NaOH y HNO₃ 1N, los experimentos se realizaron por lotes, mezclando 10 ml de cada solución con 0.02 g del material adsorbedor en celdas cilíndricas de policarbonato con tapas de 15 ml por tiempos de 5 a 1080 min. Se colocaron en un termobañó a 30 °C Y 120 rpm después de cada experimento las mezclas de soluciones metálicas con polvos de conchas se separaron por centrifugación a 60 rpm y tiempo de 10 min y se leyeron los valores finales de pH, antes de la lectura de la concentración final por espectroscopía de absorción atómica se diluyeron las muestras con agua pH=3 de manera que los valores estuvieran dentro de los valores de las curvas de calibración y poder calcular las capacidades de adsorción, los resultados experimentales se correlacionaron con los modelos típicos pseudo-primer y pseudo-segundo orden (Figura 6).

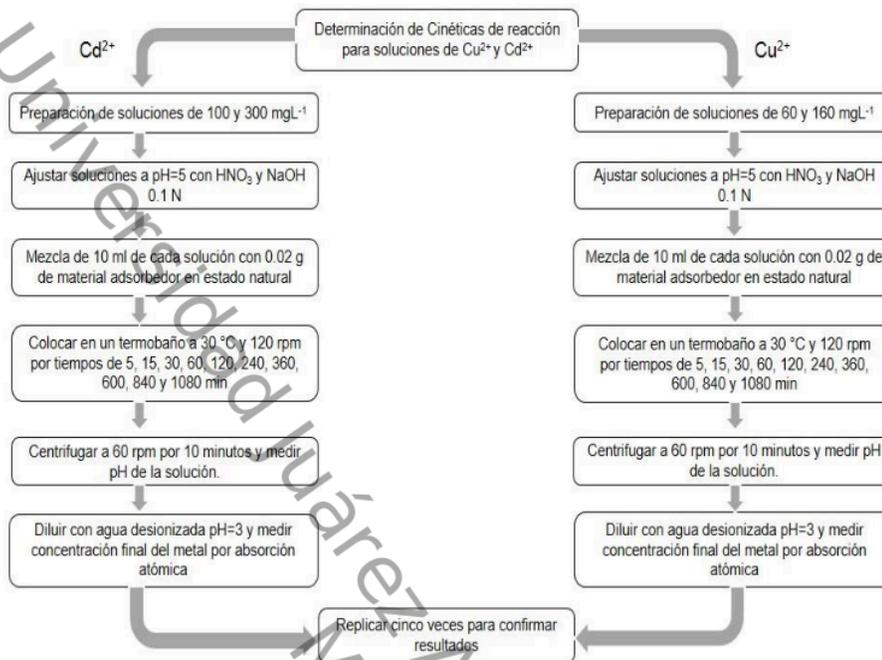


Figura 6. Diagrama esquemático de la determinación de las Cinéticas de reacción para la adsorción de iones metálicos de Cu^{2+} y Cd^{2+} .

3.4 Determinación de las isotermas de adsorción

Las capacidades de adsorción de los iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} en los polvos de conchas de ostión se determinaron a través de las isotermas de adsorción. Se prepararon soluciones a partir de sales de Nitrato de Cadmio tetrahidratado ($\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y Nitrato de Cobre pentahidratado ($\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (grado analítico) con agua desionizada, con concentraciones iniciales entre 10 y 500 mgL^{-1} de cada metal. Todas las soluciones se ajustaron a $\text{pH}=5$ con soluciones de NaOH y HNO_3 1N. Los experimentos por lotes consistieron en mezclar 10 ml de cada solución con 0.02 g del material de las conchas de ostión, en celdas cilíndricas con tapas de policarbonato con volumen de 15 ml; se colocaron en termostatos a 30°C y 120 rpm por tiempos de 14 h.

Después de los experimentos se separaron las mezclas de solución metálica con polvos de conchas de ostión centrifugando las mezclas a 60 rpm durante 10 min. Se separaron para medir los cambios en el pH y finalmente diluir con agua desionizada pH=3 para medir la concentración por Espectroscopía de Absorción Atómica. Los experimentos se replicaron cinco veces para la confirmación de los resultados. Los polvos de conchas de ostión después de los experimentos se secaron en hornos a 50 °C por 48 h y se caracterizaron para analizar los cambios en su estructura y morfología (Figura 7).

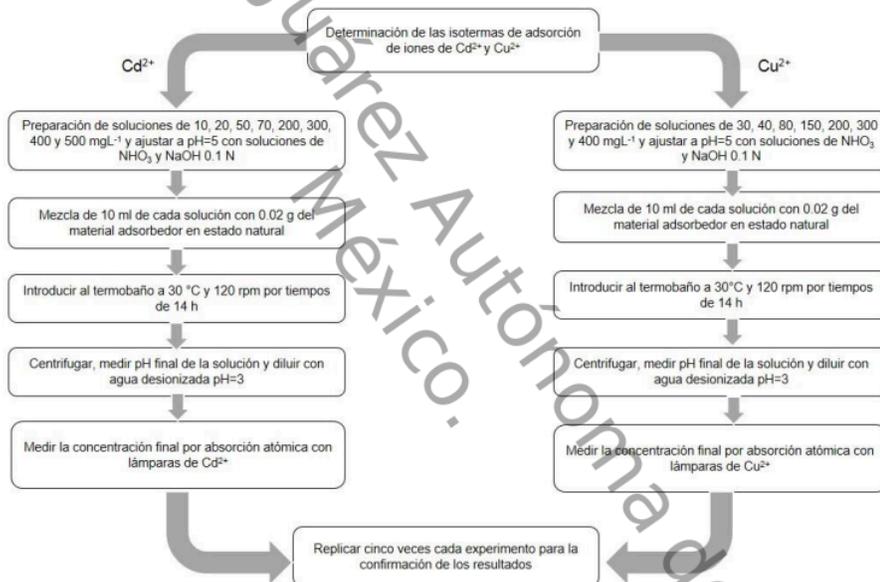


Figura 7. Diagrama esquemático para la determinación de las capacidades de adsorción de los iones de Cu^{2+} y Cd^{2+} en polvos de conchas de ostión en estado natural.

3.5 Evaluación de las muestras calcinadas en la adsorción de metales

Una parte de los polvos obtenidos de los tratamientos de molienda fueron sometidos a tratamientos de calcinación a temperaturas de 300, 500, 700 y 900 °C, por tiempos de 2 y 4 h, en atmósfera de aire y Nitrógeno, tal y como se muestra en la Tabla 1. Se obtuvieron 16 materiales diferentes, los cuales se evaluaron para cada metal por separado, se prepararon soluciones equimolares de sales de Nitrato de Cadmio tetrahidratado ($\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y Nitrato de Cobre pentahidratado ($\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (grado analítico) con agua desionizada para los dos metales, las concentraciones iniciales fueron 280 mgL^{-1} para Cu^{2+} y 500 mgL^{-1} para Cd^{2+} . Ambas soluciones se ajustaron a $\text{pH}=5$ con soluciones de NaOH y HNO_3 1N. Posteriormente se mezclaron 10 ml de la solución con una muestra de 0.02 g de cada material en celdas cilíndricas de policarbonato de 15 ml con tapas. Se colocaron en un termobañero a 30°C y 120 rpm por tiempos de 14 h. Después de los experimentos las mezclas se separaron por centrifugación a 60 rpm durante 10 minutos y se midieron los cambios en el pH. Una vez separada la muestra se diluyó con agua $\text{pH}=3$ para medir la concentración final por espectroscopía de absorción atómica. Los experimentos se replicaron cinco veces para la confirmación de los resultados. Los polvos después de la remoción se analizaron para determinar sus cambios en la composición y morfología (Figura 8).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Tabla 1. Diseño experimental para la calcinación de los polvos de conchas de ostión.

Muestra	Atmosfera de tratamiento	Temperatura de calcinación	Tiempo de calcinación
1	Aire	300	2
2	Aire	300	4
3	Aire	500	2
4	Aire	500	4
5	Aire	700	2
6	Aire	700	4
7	Aire	900	2
8	Aire	900	4
9	Nitrógeno	300	2
10	Nitrógeno	300	4
11	Nitrógeno	500	2
12	Nitrógeno	500	4
13	Nitrógeno	700	2
14	Nitrógeno	700	4
15	Nitrógeno	900	2
16	Nitrógeno	900	4

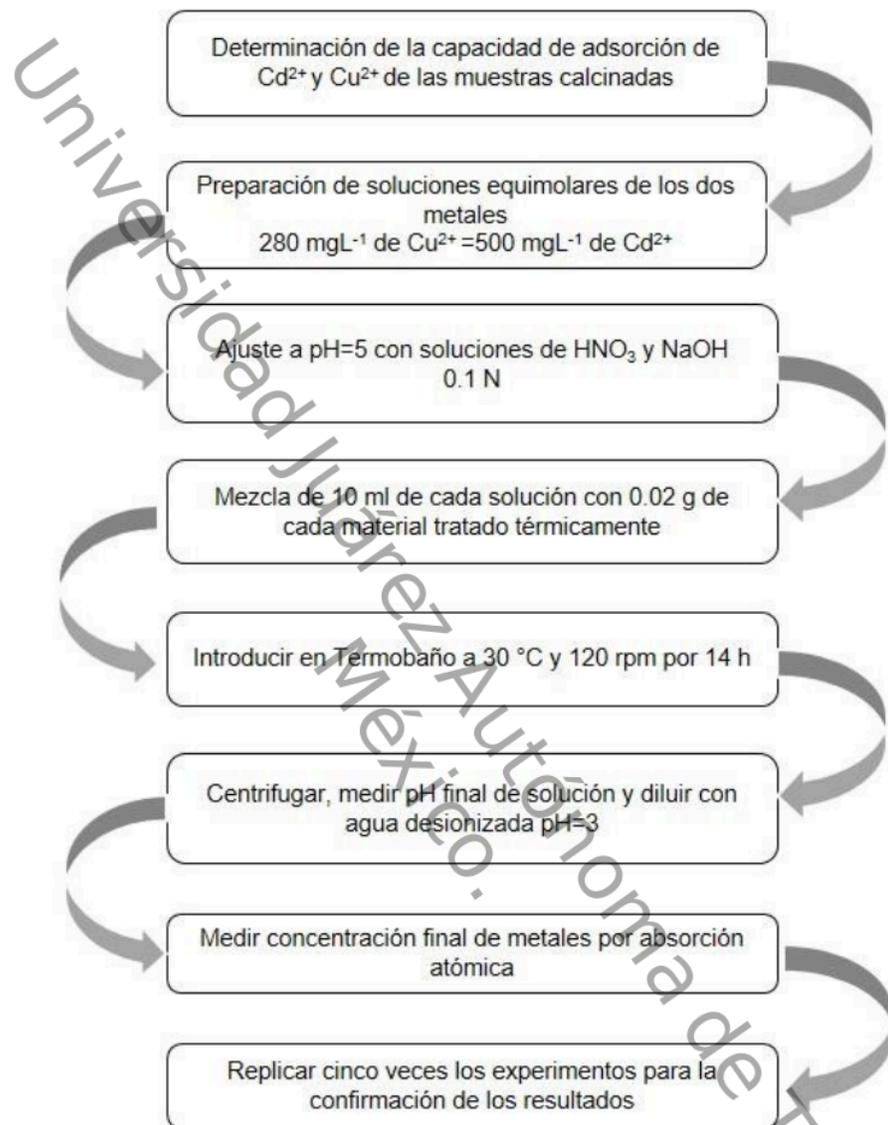


Figura 8. Diagrama esquemático de la determinación de la capacidad de adsorción de los polvos de conchas de ostión sometidos a tratamiento térmicos.

3.6 Caracterización del material adsorbedor

3.6.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar la presencia de los grupos funcionales, los polvos de conchas de ostión se analizaron por la técnica de ATR empleando un espectrofotómetro Nicolet iS10 de Thermo Scientific y un accesorio Smart iTR. Los análisis se obtuvieron en un rango de número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} . En cada muestra se realizaron 32 barridos.

3.6.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La identificación de fases cristalinas, la determinación de cambios de fase y tamaños promedio de cristal se realizaron por difracción de rayos X para los polvos. Se empleó un ánodo de Cu, siendo la radiación correspondiente a la transición $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.5418 Å de 10° a 80° en la escala 2 theta, en un paso de 0.02° y con un tiempo de conteo de 127 segundos.

3.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los análisis de morfología de los polvos se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para el análisis, las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en un portamuestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F a 5 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 5000X. Las imágenes se procesaron en el Software InTouchScopeTM.

3.6.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Para analizar las transformaciones de fase del material adsorbedor se empleó la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (HRTEM), para esto se utilizó un equipo modelo JEM-2100 de ultra alta resolución. La preparación de las muestras consistió en sonicar las muestras de los polvos con alcohol isopropílico.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis y discusión de los resultados de la determinación del pH experimental

En los resultados de la evaluación del pH experimental de la Figura 9 se aprecia que cuando hay una disminución en el valor de pH la capacidad de adsorción del material adsorbedor decrece; esto debido a que la concentración de protones aumenta cuando disminuye el valor de pH de la solución, compitiendo por los sitios activos del adsorbente, afectando la capacidad de adsorción de los iones de Cu^{2+} y Cd^{2+} . Cuando el adsorbente se pone en contacto con soluciones de pH menores a su valor estable ($\text{pH}=7$), estos se cargan positivamente, atribuido a esto las partículas de CaCO_3 contenidas en los polvos de conchas de ostión tienden a atraer aniones y a repeler cationes. Estos resultados sugieren que las interacciones Coulumbicas entre los iones metálicos y las superficie cargada de los polvos de conchas de ostión, contribuyen para que el proceso de adsorción se lleve a cabo [6].

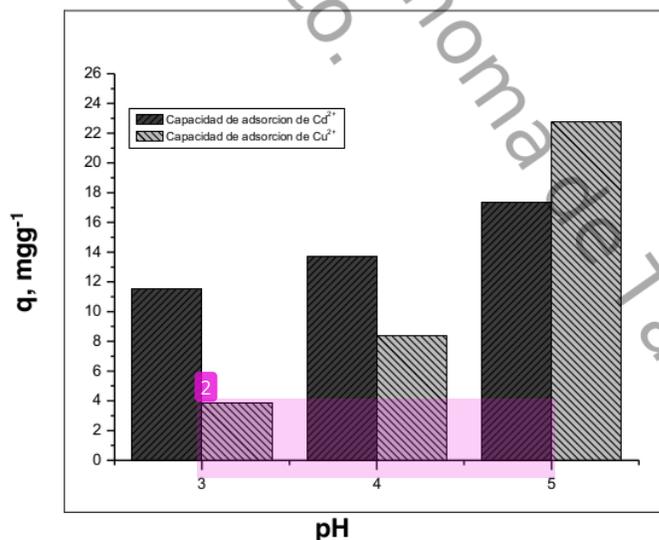


Figura 9. Capacidad de adsorción de los polvos de conchas de ostión es estado natural de iones metálicos de Cu^{2+} y Cd^{2+} en función del pH de las soluciones.

4.2 Análisis y discusión de los resultados de las cinéticas de adsorción

En general, la velocidad de reacción depende del pH de la solución y de la concentración inicial de las soluciones de los iones metálicos. Por lo que al establecer en las condiciones de reacción el pH=5, concentraciones de 100 y 300 mgL⁻¹ para Cd²⁺ y 60 y 190 mgL⁻¹ para Cu²⁺, en todos los casos de la Figura 10 y Figura 11 se observa que la velocidad de reacción (C_t/C_0) ocurre en promedio entre tiempos de 600 a 840 minutos (10 a 14 h), tiempo requerido para que el material adsorbedor resulte insuficiente para la adsorción y llegue al equilibrio; por lo que fue el tiempo al cual se experimentó para determinar las isotermas de adsorción de los iones de Cd²⁺ y Cu²⁺. Cabe mencionar que para el caso de los modelamientos se omitieron los valores de 360 min para las cinéticas de Cu²⁺, debido a que se presentaron errores experimentales durante el desarrollo del proyecto.

Para el análisis de los datos cinéticos obtenidos experimentalmente, se utilizaron los modelos de reacción de pseudo-primero orden (Ecuación 3) y pseudo-segundo orden (Ecuación 5) [6].

$$q = q_{pred,1}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Donde k_1 (min⁻¹) es la velocidad de pseudo-primero orden, q y q_{pred} (mgg⁻¹) corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente. Y para el otro caso

$$q = \frac{q_{pred,2}^2 K_2 t}{1 + q_{pred,2} K_2 t} \quad (5)$$

Donde k_2 (mgg⁻¹min⁻¹) es la velocidad de pseudo-segundo orden, q y q_{pred} (mgg⁻¹) corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente.

La correlación de datos de los resultados experimentales se obtuvieron utilizando una aproximación de regresión no lineal [41-43] basada en la minimización del error de los datos experimentales y los calculados con la función objetivo (Ecuación 11).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{n_{dat}} \left(\frac{q_e^{exp} - q_e^{cal}}{q_e^{exp}} \right)_i^2 \quad (11)$$

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

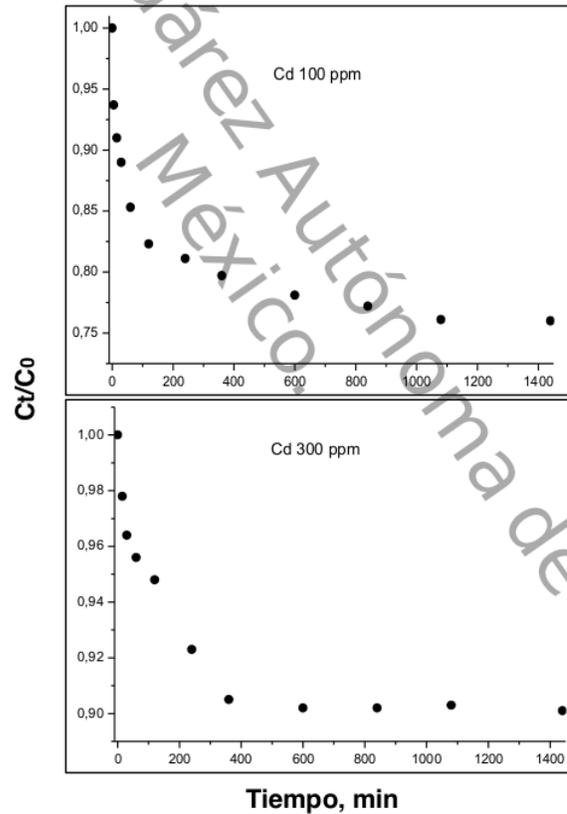


Figura 10. Cinéticas de adsorción de polvos de conchas de ostión en estado natural de Cd^{2+} . Condiciones experimentales: 10 ml de solución del metal, 30 °C, 0.02 g de adsorbente y pH=5.

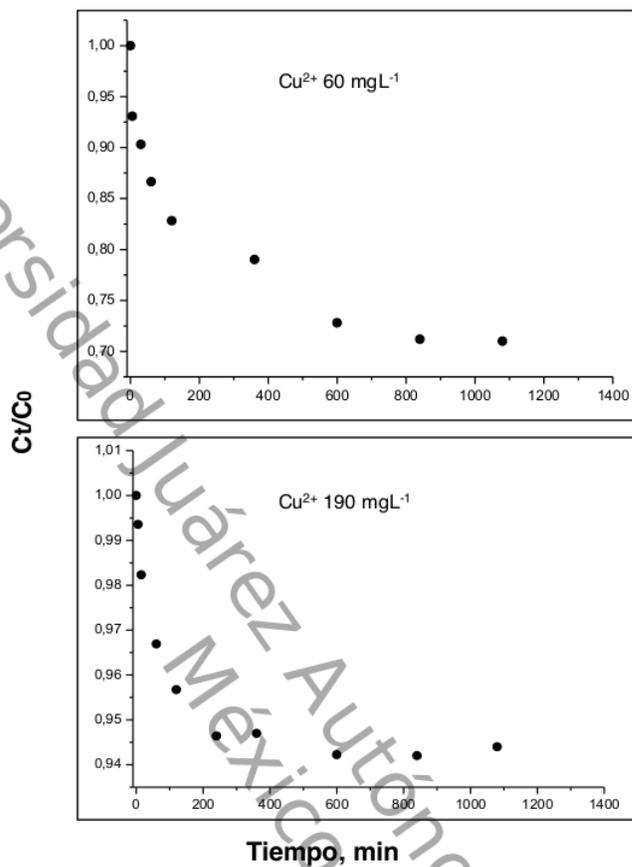


Figura 11. Cinéticas de adsorción de polvos de conchas de ostión en estado natural de Cu^{2+} . Condiciones experimentales: 10 ml de solución del metal, 30 °C, 0.02 g de adsorbente y pH=5.

Los resultados de los datos correlacionados con estos modelos se presentan en la Tabla 2 y para fines ilustrativos la Figura 12 y la Figura 13 muestran el análisis de regresión lineal para los datos cinéticos obtenidos a pH 5, donde los resultados del ajuste cinético indican que el modelo de pseudo-segundo orden ofrece los mejores coeficientes de correlación para los metales pesados probados. Específicamente los valores de coeficientes de correlación son de 0.95 y 0.96 para Cd^{2+} y 0.95 y 0.99 para Cu^{2+} . Las capacidades de adsorción calculadas por estos modelos son muy cercanas a las medidas en los experimentos de adsorción.

Tabla 2. Resultados de datos correlacionado de cinéticas de adsorción de polvos de conchas de ostión en estado natural de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} .

Metal	C_0 (mg/L)	pH	Modelos de cinéticas de adsorción							
			Pseudo-primer orden				Pseudo-segundo orden			
			k_1, h^{-1}	$q_{pred},$ (mgg^{-1})	R^2	F_{obj}	k_2 ($gm^{-1}g^{-1}h^{-1}$)	$q_{pred},$ mg/g	R^2	F_{obj}
Cd^{2+}	100	5	2.34	8.38	0.89	0.40	0.35	9.04	0.95	0.17
	300	5	1.06	11.01	0.91	0.32	0.09	12.59	0.96	0.15
Cu^{2+}	60	5	0.84	8.27	0.94	0.66	0.16	8.53	0.95	0.46
	190	5	1.42	4.35	0.96	0.11	0.31	4.85	0.99	0.02

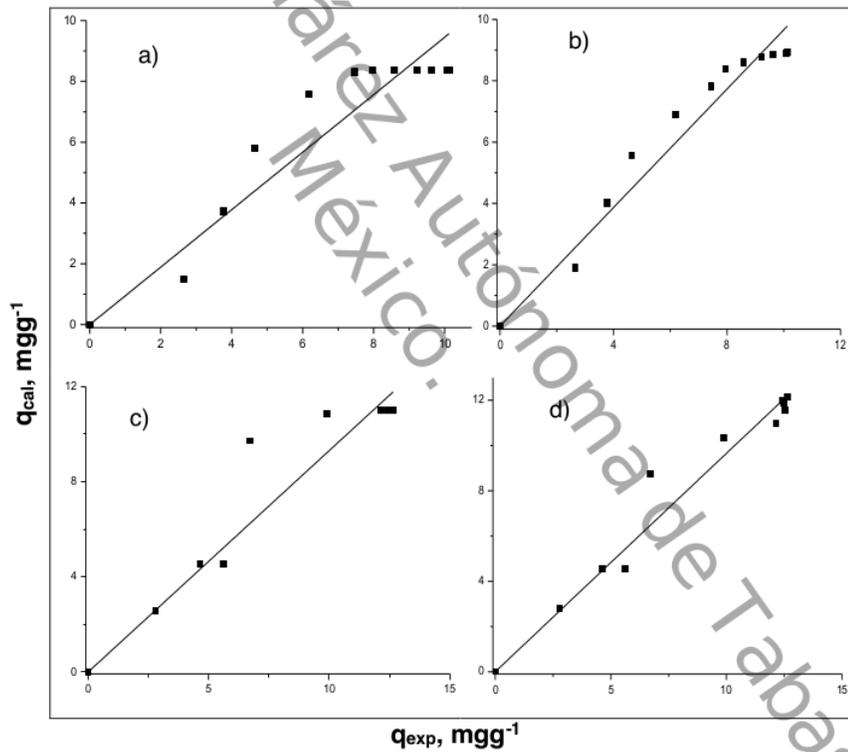


Figura 12. Correlación de datos experimentales y calculados de Cd^{2+} . a) y b) para Cd^{2+} 100 ppm, pseudo-primer y pseudo-segundo-orden respectivamente; c) y d) para Cd^{2+} 300 ppm, pseudo-primer y pseudo-segundo-orden respectivamente.

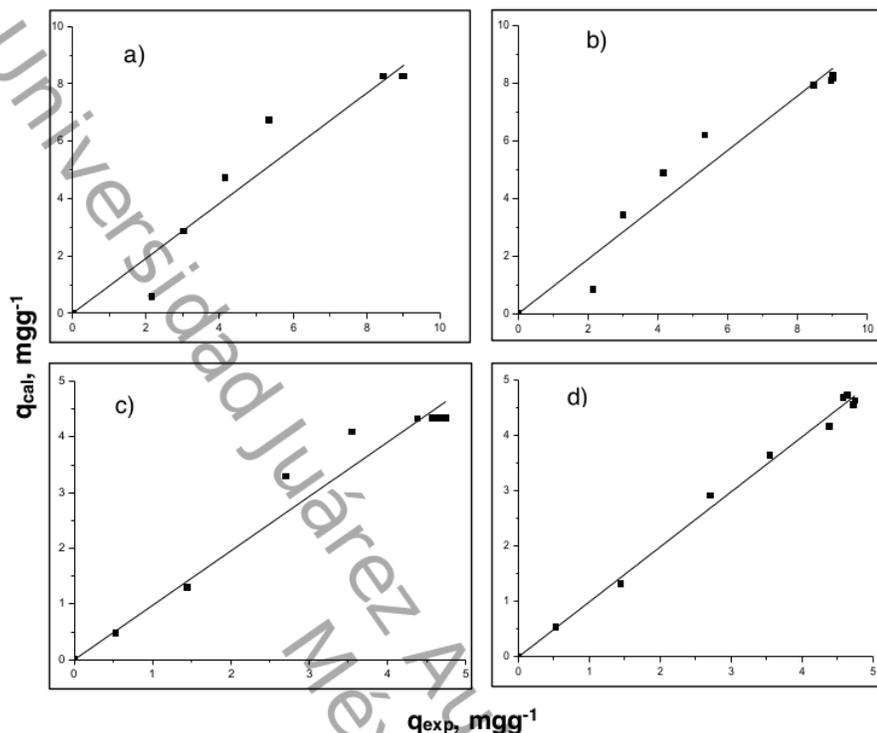


Figura 13. Correlación de datos experimentales y calculados de Cu^{2+} . a) y b) para Cu^{2+} $60 mgL^{-1}$, pseudo-primero y pseudo-segundo-orden respectivamente; c) y d) para Cu^{2+} $190 mgL^{-1}$, pseudo-primero y pseudo-segundo-orden respectivamente.

Por esta razón el modelo de pseudo-segundo orden resulta el más apropiado para las cinéticas obtenidas en esta investigación, en la Figura 14 se presenta de manera gráfica los datos obtenidos por experimentación y su comparación con los ajustes de los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden. Las constantes de velocidad de adsorción (K_2) oscilaron entre 0.09 y 0.35 para Cd^{2+} y de 0.16 a 0.31 para el caso del Cu^{2+} .

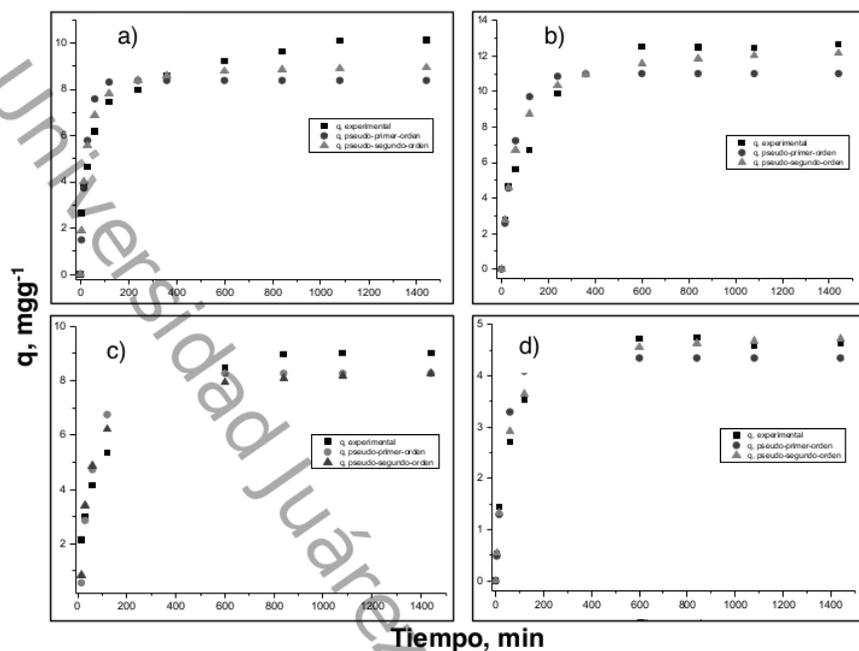


Figura 14. Comparación de los datos experimentales con los calculados. a) y b) cinéticas de Cd^{2+} de 100 y 300 mgL^{-1} respectivamente; c) y d) cinéticas de Cu^{2+} de 60 y 190 mgL^{-1} respectivamente.

Adicionalmente se muestra la comparación de los resultados obtenidos experimentalmente para las cinéticas de adsorción y se comparan con los dos modelos seleccionados, es decir, el modelo de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

Aquí es evidente que para todos los casos el modelo de pseudo-segundo orden es el que más se ajusta a los resultados experimentales; este modelo asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química [36].

4.3 Análisis y discusión de los Resultados de las isotermas de adsorción

Las capacidades de adsorción (Figura15) se obtuvieron bajo el siguiente balance de masa [44]:

$$q_e \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{V(C_i - C_e)}{W} \quad (8)$$

Donde C_i es la concentración inicial de la solución metálica en (mgL^{-1}), V es el volumen en L , y W es la masa del adsorbente en gr . Las capacidades máximas que se obtuvieron para el Cd^{2+} fueron de $18.61 mg/g$ y de $22.66 mg/g$ para Cu^{2+} .

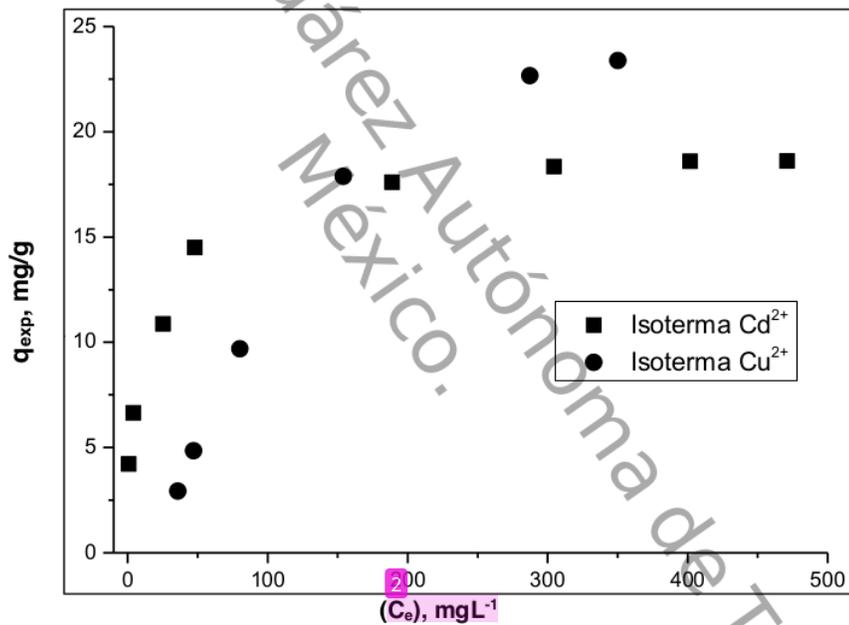


Figura 15. Isotermas de adsorción de iones a) Cd^{2+} y b) Cu^{2+} en polvos de conchas de ostión en estado natural. Condiciones iniciales: 10 ml de solución metálica con 0.02 g de adsorbente a $30\text{ }^{\circ}C$ y $pH=5$. Concentraciones entre 10 y $500\text{ }mgL^{-1}$.

Las curvas isotérmicas de equilibrio en la Figura 15 se presentan graficando la concentración en el equilibrio a partir de los resultados de las mediciones por absorción atómica en mgL^{-1} contra la capacidad de adsorción calculada en mg/g . los resultados indican que las dos curvas muestran un comportamiento no lineal. La forma de las isothermas de adsorción depende de factores como el pH y la concentración inicial de las soluciones y no siempre es lineal como lo indicó Msaky y Calvet en 1990.

1 Generalmente se pueden describir cuatro tipos de isothermas de adsorción (S, H, L y C). La isoterma de tipo S es un indicador de baja afinidad de adsorción a concentraciones bajas y que aumenta al aumentar la concentración, mientras que una isoterma tipo L indica alta afinidad de adsorción a bajas concentraciones, que luego disminuye cuando la concentración aumenta. La isoterma tipo H muestra una alta adsorción como resultado de la fuerte interacción adsorbato-adsorbente. La isoterma tipo C, explica un mecanismo de partición cuando no hay unión entre al adsorbato y el adsorbente. En el presente estudio las isothermas de adsorción para ambos metales se pueden describir como isothermas de tipo H (alta afinidad de adsorción) [45].

4.3.1 Correlación de datos experimentales con los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich

1 Las capacidades de adsorción de los iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} fueron analizadas con los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich. Estos modelos de isothermas fueron utilizados por que son las más comunes para la interpretación de los datos de equilibrio [46].

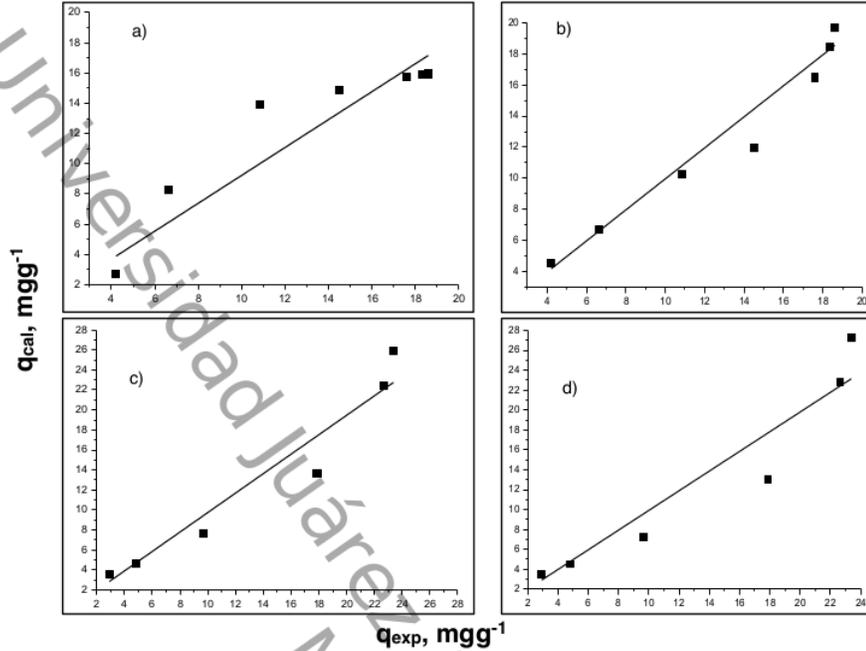


Figura 16. Correlación de datos de capacidades de adsorción de los polvos en estado natural experimentales con las calculadas, a) y b) Langmuir y Freundlich para isoterma de Cd^{2+} , respectivamente; c) y d) Langmuir y Freundlich para isoterma de Cu^{2+} , respectivamente.

La correlación de datos de los resultados de las isothermas se obtuvieron utilizando una aproximación de regresión no lineal, misma que para el caso de las cinéticas [41-43] basada en la minimización del error de los datos experimentales y los calculados con la función objetivo (Ecuación 11).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{n_{dat}} \left(\frac{q_e^{exp} - q_e^{cal}}{q_e^{exp}} \right)_i^2 \quad (11)$$

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

1 Los parámetros obtenidos de los modelos se presentan en la Tabla 3 y para fines ilustrativos la Figura 16 muestra el análisis de regresión lineal para los datos de isotermas obtenidos a pH=5, donde los resultados del ajuste de los modelos indican que el modelo de isoterma de Freundlich ofrece el mejor coeficiente de correlación para Cd²⁺ (Figura 16b) específicamente 0.95, y el modelo de Langmuir se ajusta mejor para los datos de isotermas de Cu²⁺ (Figura 16c) con valor de 0.94.

1 **Tabla 3.** Resultados de los modelos de isotermas de adsorción de la remoción de iones de Cd²⁺ y Cu²⁺ en polvos de conchas de ostión.

	Metal	Cd ²⁺	Cu ²⁺
		pH 5	pH 5
Langmuir $q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$	q_m (mg/g)	16.07	90.58
	K_L (L/mg)	0.25	1x10 ⁻³
	R^2	0.86	0.94
	F_{obj}	0.34	0.17
Freundlich $q_e = K_f C_e^{1/n_1}$	K_f	4.78	0.14
	$1/n_1$	0.24	0.90
	R^2	0.95	0.92
	F_{obj}	0.06	0.21

1 Los resultados de la Tabla 3 muestran los valores para la función objetivo (F_{obj}), para el caso del Cd²⁺, el valor para el ajuste del modelo de Langmuir es de 0.34 y para el caso de Freundlich 0.06, por lo que se sugiere que el modelo que más se ajusta a los datos experimentales es el de Freundlich; contrario a esto para el caso del Cu²⁺ los valores de la función objetivo muestran que para el modelo de Langmuir este valor es de 0.17 y para el caso del modelo de Freundlich el valor es de 0.21 por lo que el modelo de isoterma de Lagmuir modelo es que el mejor se correlaciona con los datos experimentales. Los resultados gráficos de esta comparación se presentan en la Figura 17.

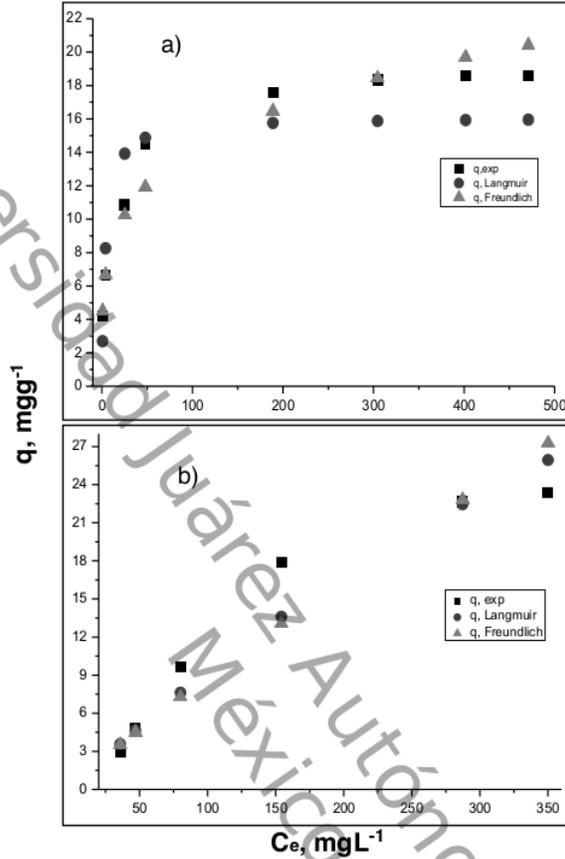


Figura 17. Comparación de los datos experimentales con los calculados; a) datos correspondientes a la isoterma de Cd²⁺ y b) datos correspondientes a la isoterma de Cu²⁺ de los polvos de conchas de ostión en estado natural.

4.3.2 Afinidad de adsorción

Para evaluar la afinidad de adsorción, el porcentaje de adsorción del metal y el coeficiente de distribución se calcularon usando las Ecuaciones 12 y 13 respectivamente [26]:

$$\text{Porcentaje de metal removido (\%)} = \left[\frac{C_i - C_e}{C_i} \right] \times 100 \quad (12)$$

$$K_d = \frac{q}{C_e} \quad (13)$$

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

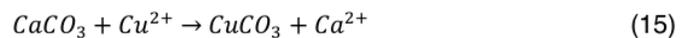
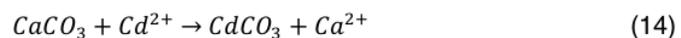
La eficiencia de la adsorción de los metales pesados en sólidos depende de varios mecanismos entre los que se incluyen el intercambio iónico, la quimisorción, la complejación y la superficie de interacción [47-48]. Los resultados de los porcentajes de remoción de los metales pesados por los polvos de conchas de ostión, se muestran en la Tabla 4.

Los resultados revelaron que para el caso del Cd^{2+} casi todo el metal se removió cuando la concentración era baja, sin embargo, esta eficiencia fue disminuyendo conforme aumento la concentración inicial del metal de 91.44% a 7.32% y para el caso del Cu^{2+} con valores de porcentaje de remoción máximos y mínimos de 19.45% a 11.78% respectivamente.

Con base en los resultados obtenidos, el porcentaje de adsorción de los metales estuvo influenciado por la carga superficial, que se define como la cantidad de metal añadido por unidad de masa de adsorbente [49]. Independientemente del tipo de metal pesado que se trate, el porcentaje de metal eliminado disminuye con el aumento de la carga superficial. Estos resultados demuestran que la eliminación de Cd^{2+} y Cu^{2+} de las soluciones es altamente dependiente de la concentración [50].

Atribuido al aumento de la carga superficial del material debido a los cambios en el pH hubo un aumento en las interacciones intermoleculares, lo que dio paso a que ocurriera la adsorción [49]. Los resultados de esta investigación coinciden con los reportados por Saha *et al* [51] y Usman [52], quienes explicaron que la adsorción de los metales solo tiene lugar en los sitios específicos del material adsorbente, y que con el aumento de la concentración inicial los sitios de fijación del adsorbente resultan insuficientes, por lo que existe una reducción en la capacidad de adsorción del metal.

Papadopoulos y Rowell [53] explicaron que la adsorción de estos iones metálicos debe a un intercambio entre el calcio y el metal. De igual manera Yavuz *et al* [54] propusieron las siguientes reacciones:



Con la formación de estos nuevos compuestos metálicos que resultan menos agresivos al ambiente se contribuye al mejoramiento de este y como consecuencia a la calidad de vida de los seres vivos.

Tabla 4 Datos del porcentaje de adsorción y el coeficiente de distribución para cada concentración de metal añadido

Concentración inicial (mgL ⁻¹)	q _{ads} (mgg ⁻¹)	% Ads	K _d Lkg ⁻¹
---	---------------------------------------	-------	----------------------------------

1 Se calcularon los valores del coeficiente de distribución; el cual representa un índice útil para comparar la capacidad de adsorción de diferentes materiales para un ion en particular bajo las mismas condiciones experimentales [52]. Se define como la relación de la concentración de metal en la fase sólida y la concentración de la solución en el equilibrio después de un tiempo de reacción específico [55]. Un valor alto de K_d indica una alta retención del metal en la fase sólida a través de la adsorción y reacción química. Por el contrario un valor bajo de K_d indica que una gran cantidad del metal se quedó en la solución [26].

Basándose en los valores del coeficiente de distribución K_d y porcentaje de adsorción del metal, la secuencia de selectividad del metal adsorbido sobre los polvos de conchas de ostión es $Cd^{2+} > Cu^{2+}$. Esta mayor afinidad del Cd^{2+} puede ser explicado por su gran radio iónico (0.097) en comparación con el Cu^{2+} (0.073). Algunos estudios sobre la adsorción de metales pesados coinciden con esta selectividad por las siguientes razones: (a) mayor radio iónico y como consecuencia menor hidratación del radio, (b) mayor masa atómica y (c) mayor hidrólisis [52].

4.4 Resultados de la determinación de la capacidad de adsorción de las muestras sometidas a tratamientos de calcinación

Los resultados de la determinación de la capacidad de adsorción de las muestras sometidas a tratamientos térmicos arrojaron resultados que no favorecen la adsorción de los iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} en comparación con la muestra en estado natural. Estos resultados se presentan en la Tabla 5 y para fines ilustrativos la Figura 18 presenta los datos de adsorción de cada muestra.

Analizando los resultados se logra apreciar un cambio importante en la muestra calcinada en atmosfera de Nitrógeno por 4 h con capacidad de adsorción de 80.91 para Cd^{2+} y 82.43 para Cu^{2+} , en primera instancia podría pensarse que es el material que resulta más eficaz para la adsorción de estos

metales; sin embargo, se midieron los pH de todas las soluciones después de los experimentos y los resultados se presentan en la Tabla 6.

Tabla 5 Datos de las capacidades de adsorción experimental de las muestras sometidas a tratamientos térmicos

Muestra	Atmosfera	Temperatura de calcinación	Tiempo de calcinación	q_{ads} (mgg ⁻¹)
Cd²⁺				
Natural	-	-	-	18,77
1	Aire	300	2	18,01
2	Aire	300	4	16,68
3	Aire	500	2	7,23
4	Aire	500	4	6,15
5	Aire	700	2	3,73
6	Aire	700	4	0,92
7	Aire	900	2	0,00
8	Aire	900	4	0,00
9	Nitrógeno	300	2	14,46
10	Nitrógeno	300	4	12,20
11	Nitrógeno	500	2	9,35
12	Nitrógeno	500	4	7,82
13	Nitrógeno	700	2	18,18
14	Nitrógeno	700	4	80,91
15	Nitrógeno	900	2	0,00
16	Nitrógeno	900	4	0,00
Cu²⁺				
Natural	-	-	-	22,85
1	Aire	300	2	16,44
2	Aire	300	4	15,45
3	Aire	500	2	0,00
4	Aire	500	4	0,00
5	Aire	700	2	0,00
6	Aire	700	4	0,00
7	Aire	900	2	0,00
8	Aire	900	4	0,00
9	Nitrógeno	300	2	14,22
10	Nitrógeno	300	4	12,65
11	Nitrógeno	500	2	2,30
12	Nitrógeno	500	4	0,00
13	Nitrógeno	700	2	20,21
14	Nitrógeno	700	4	82,43
15	Nitrógeno	900	2	0,00
16	Nitrógeno	900	4	0,00

Cada solución inicial se ajustó a pH=5 y se pusieron en contactos con las muestras calcinadas. En la mayoría de los experimentos no hubo cambios drásticos en los valores de pH, no así para la muestra calcinada a 700°C por 4 horas en atmosfera de Nitrógeno con cambios de pH inicial de 5 a pH final de 8.41 para el Cd^{2+} y de PH=5 inicial a pH=6.19 para el Cu^{2+} . Con base en estos resultados y de acuerdo a los diagramas de especiación de la Figura 19 de cada metal, a estos valores de pH los iones de los metales no se encuentran en forma de solución, sino que se precipitan.

Todas las concentraciones finales se midieron por absorción atómica y atribuido a estos cambios considerables en los valores de pH de cada muestra, los resultados arrojaron valores grandes en la capacidad de adsorción. Para este caso específico es muy complicado saber cuánto metal se adsorbió en la partícula y cuánto se precipito. Por lo que se requiere otro tipo de estudio más especializado para poder cuantificar estos valores.

Este mismo fenómeno se presentó en las muestras tratadas a 900°C, donde se aprecian cambios considerables en los valores de pH específicamente entre 11 y 13.

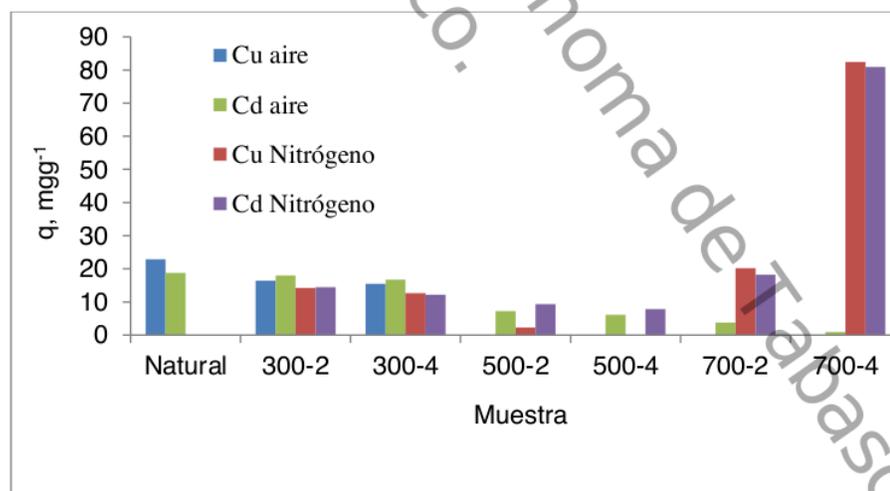


Figura 18. Capacidades de adsorción de iones de Cu^{2+} y Cd^{2+} en polvos de conchas de ostión sometidos a tratamientos térmicos

Tabla 6. Datos de los cambios de pH después de los experimentos de adsorción de las muestras tratadas térmicamente.

Muestra	Atmosfera	Temperatura	Tiempo	pH inicial	pH final
Cd²⁺					
Natural	-	-	-	5	6,77
1	Aire	300	2	5	6,27
2	Aire	300	4	5	6,22
3	Aire	500	2	5	6,03
4	Aire	500	4	5	5,96
5	Aire	700	2	5	6,09
6	Aire	700	4	5	6,08
7	Aire	900	2	5	11,58
8	Aire	900	4	5	12,32
9	Nitrógeno	300	2	5	6,21
10	Nitrógeno	300	4	5	6,26
11	Nitrógeno	500	2	5	5,89
12	Nitrógeno	500	4	5	5,75
13	Nitrógeno	700	2	5	6,79
14	Nitrógeno	700	4	5	8,41
15	Nitrógeno	900	2	5	11,34
16	Nitrógeno	900	4	5	11,36
Cu²⁺					
Natural	-	-	-	5	5,87
1	Aire	300	2	5	5,88
2	Aire	300	4	5	5,66
3	Aire	500	2	5	5,55
4	Aire	500	4	5	5,66
5	Aire	700	2	5	5,52
6	Aire	700	4	5	5,49
7	Aire	900	2	5	11,73
8	Aire	900	4	5	11,72
9	Nitrógeno	300	2	5	5,95
10	Nitrógeno	300	4	5	5,96
11	Nitrógeno	500	2	5	5,96
12	Nitrógeno	500	4	5	5,79
13	Nitrógeno	700	2	5	5,92
14	Nitrógeno	700	4	5	6,19
15	Nitrógeno	900	2	5	12,05
16	Nitrógeno	900	4	5	12,08

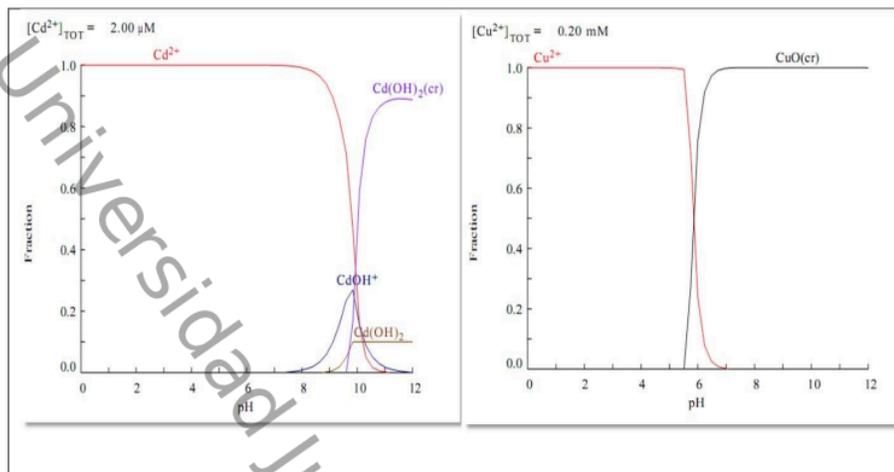


Figura 19. Diagrama de especiación de los iones metálicos de Cd^{2+} y Cu^{2+} .

4.5 Caracterización estructural y morfológica de los polvos de conchas de ostión

A continuación, se presentan los resultados de las técnicas de caracterización empleadas para el análisis estructural y morfológico de los polvos de conchas de ostión antes y después de los experimentos de adsorción.

4.5.1 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las muestras de conchas de ostión en estado natural antes y después de los experimentos de adsorción de iones de Cu^{2+} y Cd^{2+}

El análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido se presenta en la Figura 20, a escala de $1\mu\text{m}$ y 5000 X. Las imágenes corresponden a los polvos de conchas de ostión en estado natural (a) y los obtenidos después de los experimentos de adsorción de Cu^{2+} (b) y Cd^{2+} (c). La micrografía correspondiente a la muestra en estado natural presenta una estructura morfológica granulada y foliada. Además, mediante las escalas de $1\mu\text{m}$, de cada una de las micrografías, es posible observar que todos los polvos tienen tamaño homogéneo menor a $1\mu\text{m}$, e incluso se aprecian gránulos de aproximadamente 500 nm.

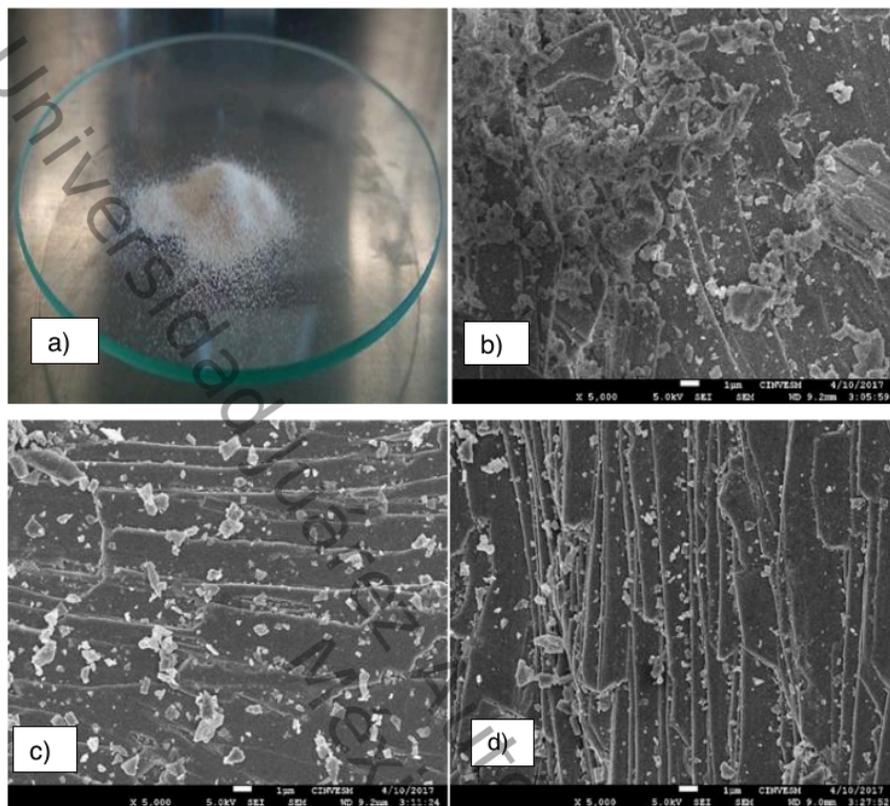


Figura 20. Micrografías de los polvos de conchas de ostión a) apariencia física del material en estado natural, b) concha de ostión en estado natural, c) concha natural después de la remoción de Cu^{2+} y d) concha natural después de la remoción de Cd^{2+} .

4.5.2 Análisis de la composición y estructura de los polvos de conchas de ostión por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar la composición de los polvos de conchas de ostión en estado natural se utilizó la técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica, permite identificar los modos vibracionales de los enlaces entre el metal y el oxígeno, en este caso el Calcio. En la Figura 21, se presenta el espectro de IR medido en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} en modo absorbancia, este espectro corresponde a los polvos de conchas de ostión en estado natural, las bandas principales que se observan asociadas

al grupo funcional C=O, se encuentran en 1470, 845 y 715 cm^{-1} , estas bandas están asociadas a un estiramiento simétrico de $\nu\text{C=O}$ [56]. Adicionalmente se analizaron las bandas correspondientes a los grupo N-H cercana a los 3500 cm^{-1} , C-H entre 2800 y 3000 cm^{-1} , S-H en 2500 cm^{-1} y una amida primaria en 1780 cm^{-1} . Estas vibraciones son atribuidas a que los compuestos al ser de origen natural presentan componentes biológicos en su composición [57]. Con este análisis se confirma que el CaCO_3 es el principal componente de los desechos de conchas de ostión [58]

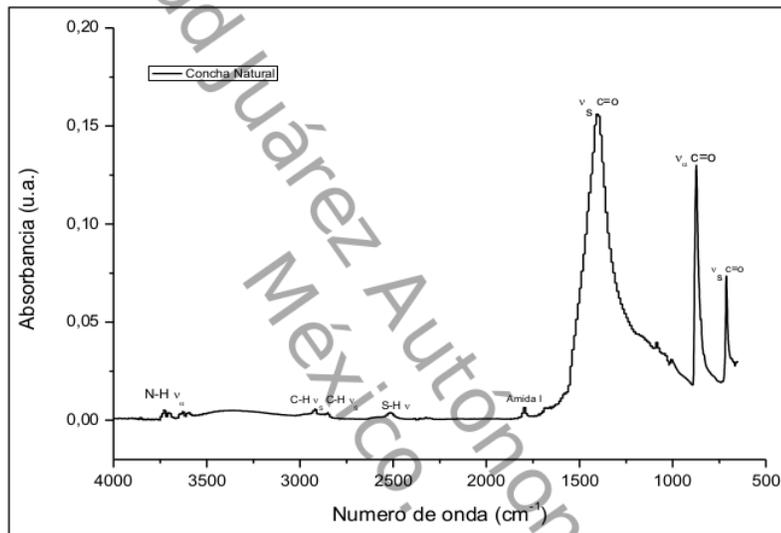


Figura 21. Espectro de Infrarrojo correspondiente a los polvos de conchas de ostión en estado natural.

Los espectros presentados en la Figura 22, corresponden a los polvos de conchas de ostión en estado natural y su comparación con los espectros de los polvos después de los experimentos de adsorción de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} . No se aprecian cambios notables en la intensidad y aparición o desaparición de bandas representativas del material. En este contexto lo más importante es resaltar que el material no sufrió cambios significativos en sus bandas de absorción características del CaCO_3 . Por lo que, en futuras investigaciones, podrían estudiarse los efectos de desorción para la reutilización del material adsorbedor.

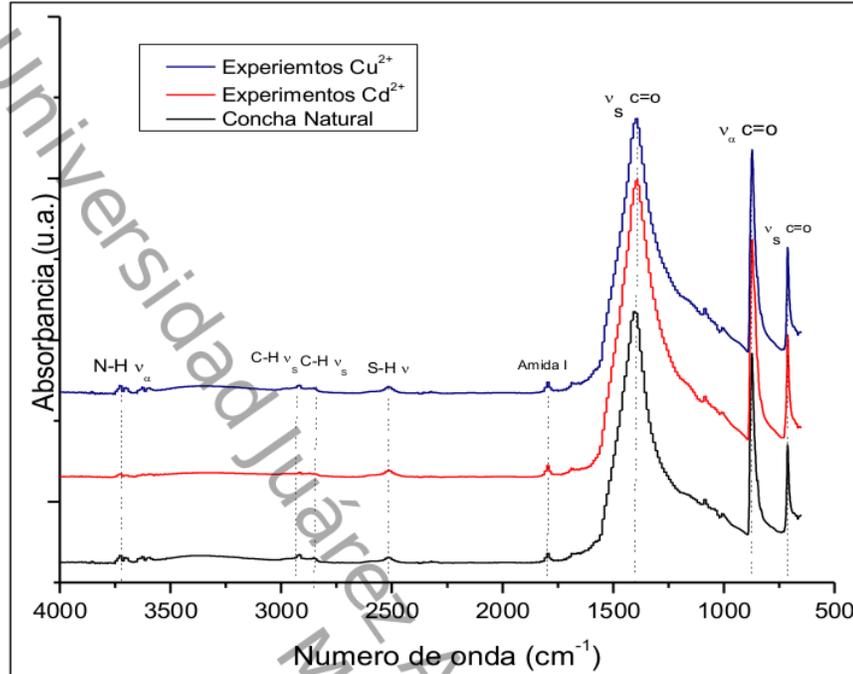


Figura 22. Espectro de Infrarrojo correspondiente a los polvos de conchas de ostión en estado natural y su comparación con los espectros después de los experimentos con iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} .

4.5.3 Análisis estructural del estado cristalino de los polvos de conchas de ostión por Difracción de Rayos X

Para identificar las fases cristalinas de los polvos de conchas de ostión, se empleó la técnica de difracción de rayos-x. En la Fig. 23 se presenta el difractograma de los polvos de conchas de ostión en estado natural, medido en un rango de 10 a 80 2θ . Analizando el patrón de difracción se observa que la muestra es altamente cristalina, y poseen una gran proporción a los patrones de difracción de la calcita (CaCO_3), con indización de los planos (104), (113), (202) y (018) tipo romboédrico, con señales características en $2\text{-theta}=29.34^\circ$, 39.41° , 43.16° y 47.11° (Según PDF, No. 471743, base de datos JCPDS).

En adición al carbonato de calcio en forma de Calcita, también está presente la Aragonita otro tipo de carbonato de calcio pero con diferente estructura cristalina. En la Figura 23 y la Figura 24, correspondiente a las muestras en estado natural antes y después de los experimentos de adsorción, es posible identificar los picos correspondientes de la Aragonita marcados con la letra A y los picos de la calcita marcados con la letra C. El carbonato de calcio está presentes en dos estructuras cristalinas diferentes, la romboédrica de calcita [59] y la ortorrómbica de la Aragonita [60], y cuando se aplica calor ocurren cambios en la estructura, este proceso es descrito por Yoshioka y Kitano (1985), quienes asumen que esta transformación puede deberse a la cantidad de agua presente en la estructura de la Aragonita y que juega un papel importante en la transición de fases [61].

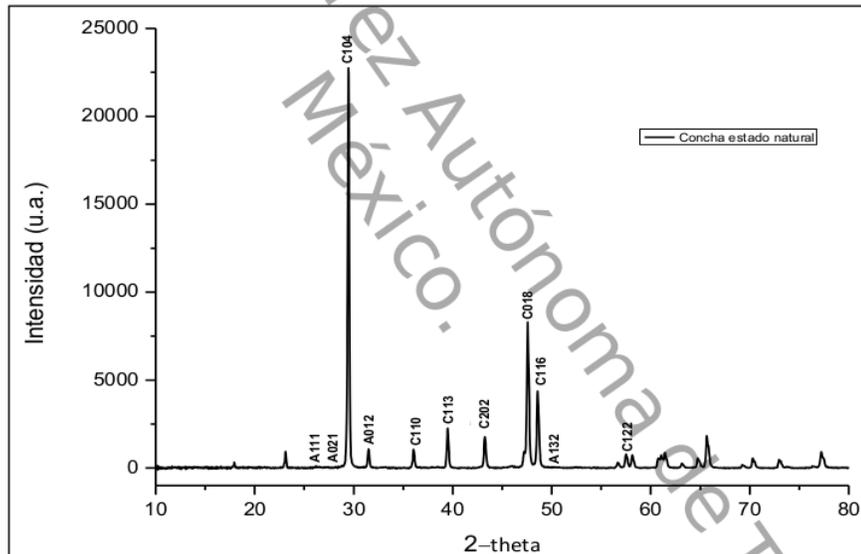


Figura 23. Difractograma correspondiente a los polvos de concha de ostión en estado natural antes de los experimentos de adsorción.

También de estos patrones de DRX se calculó el tamaño de grano, estos cálculos se realizaron empleando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 16), la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta B)} \quad (16)$$

Donde se considera un factor de forma $K = 0.9$, $\lambda = 1.544$, y B es el ancho medio del pico de mayor intensidad en radianes (0.003635 rads) y θB es el ángulo correspondiente con el máximo pico ($2\theta B$). Los cálculos se realizaron a partir de los resultados de la Figura 23, arrojando valores para el tamaño de grano del material adsorbente del orden de los 45 nm.

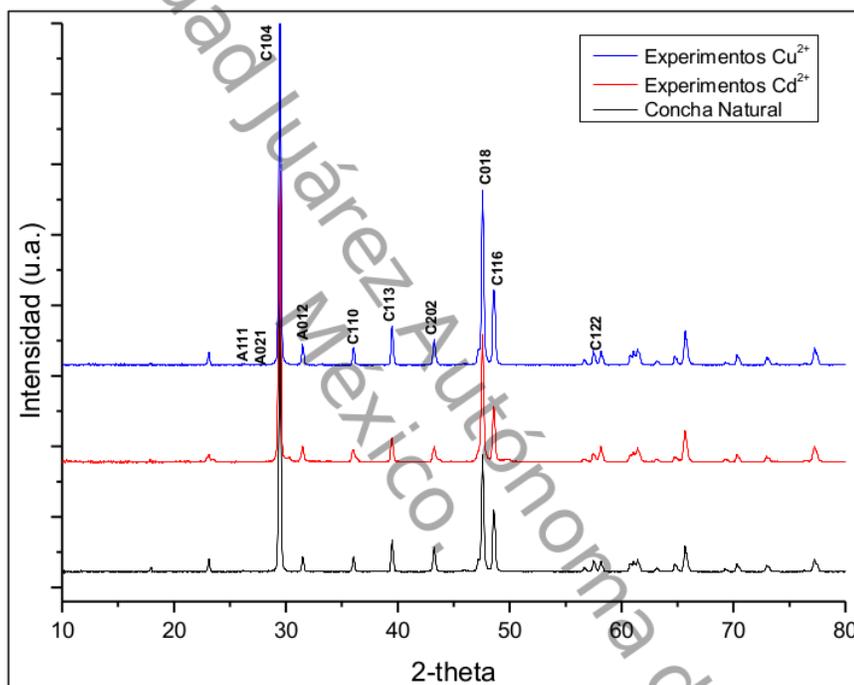


Figura 24. Difractograma de los polvos de conchas de ostión en estado natural después de los experimentos de adsorción.

Los difractogramas presentados en la Figura 24, corresponden a los polvos de conchas de ostión en estado natural y su comparación con los difractogramas después de los experimentos de adsorción de los iones metálicos. Igual que en el caso del análisis de espectroscopia de Infrarrojo, no se aprecian cambios, lo cual puede deberse a la baja concentración de contaminación de los iones metálicos Cu^{2+} o Cd^{2+} sobre el material. De esta

forma se analiza que el material adsorbedor no sufrió ningún cambio significativo en su estructura cristalina, manteniendo su estructura romboédrica; con estos resultados y los de FTIR se hace evidente que para investigaciones posteriores la desorción sería un caso de estudio interesante para aumentar la vida útil de este material.

4.5.4 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido de las muestras de polvos de conchas de ostión sometidos a tratamientos de calcinación

En la Figura 25 se presenta la fotografía de los materiales obtenidos después de someterlos a los tratamientos térmicos, apreciándose un cambio en la apariencia física, por lo que mediante las técnicas de caracterización se lograron identificar los cambios en su composición y estructura.



Figura 25. Fotografía de los materiales obtenidos después de los tratamientos térmicos.

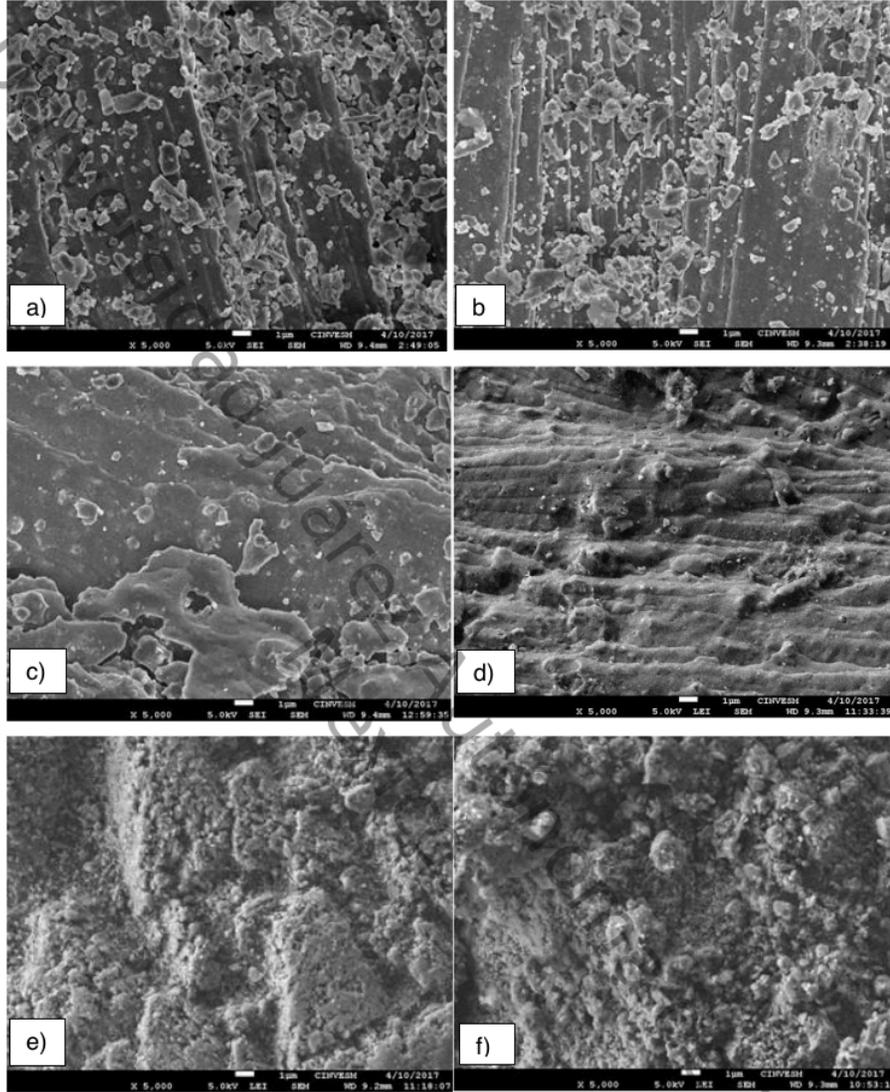


Figura 26. Micrografía de los polvos de conchas de ostión sometidos a tratamientos térmicos, a) 500-4 Aire, b) 500-4 Nitrógeno, c) 700-4 Aire, d) 700-4 Nitrógeno, e)900-4 Aire y f) 900-4 Nitrógeno.

En la Figura 26 se presenta el análisis morfológico por SEM de las muestras más significativas, con escala de $1\mu\text{m}$ y 5000 X. Como puede verse todas las imágenes presentan estructura foliada y formas irregulares. Se analizó que conforme aumenta la temperatura el tamaño de partícula disminuye a efecto

del desprendimiento de agua durante el proceso de calcinación [28]. No hay cambio evidente por efecto de la atmosfera del tratamiento térmico. Sin embargo, por efecto del aumento de la temperatura, se aprecia un cambio en la forma de una estructura laminar romboédrica de tamaño de micras, a estructuras nanométricas hexagonales de la Portlandita.

4.5.5 Análisis de la composición y estructura de los polvos de conchas de ostión sometidos a tratamientos térmicos

Para determinar la diferencia en composición de las muestras de polvos sin tratamiento térmico y las tratadas térmicamente, se analizaron los espectros obtenidos por FTIR. Todos los espectros fueron medidos en el rango del IR medio, (4000 a 500 cm^{-1}). La Figura 27 corresponde a los tratamientos de calcinación en atmosfera de aire por tiempos de 2 y 4 horas. Encontrándose que todos los espectros tienen una banda centrada entre 1450 y 1500 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento asimétrico de carbonato $\nu\text{C}=\text{O}$. Estos datos sugieren que la calcita (CaCO_3) es el principal componente de los residuos de las conchas de ostión para los espectros en estado natural y las calcinadas a 300 , 500 y 700 °C .

Los espectros de infrarrojo, correspondientes a la calcinación de la concha de ostión a 900 °C en atmosfera de aire, se identifican las mismas bandas que en los espectros anteriores correspondientes a los enlaces $\text{C}=\text{O}$ en 711 , 876 y 1437 cm^{-1} [62] sin embargo aparece una banda de absorción en la longitud de onda 3641 cm^{-1} asociada al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ atribuido a la absorción de humedad del ambiente [27].

Para el caso de los tratamientos en atmosfera de Nitrógeno (Figura 28), la diferencia más notoria es que a partir de los tratamientos a 700 °C empieza a ocurrir un cambio en la composición del material, ya que se ve en pequeña proporción la banda característica del enlace $\text{O}-\text{H}$ en la longitud de onda de 3641 cm^{-1} correspondiente al $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En este caso a la temperatura de 700 °C se obtiene un material heterogéneo en cuanto a fase y apariencia. Y con la temperatura de 900 °C se observan bandas de mayor intensidad con

respecto a la atmosfera de aire para el enlace O-H, por lo que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es el compuesto principal de las conchas a estas condiciones.

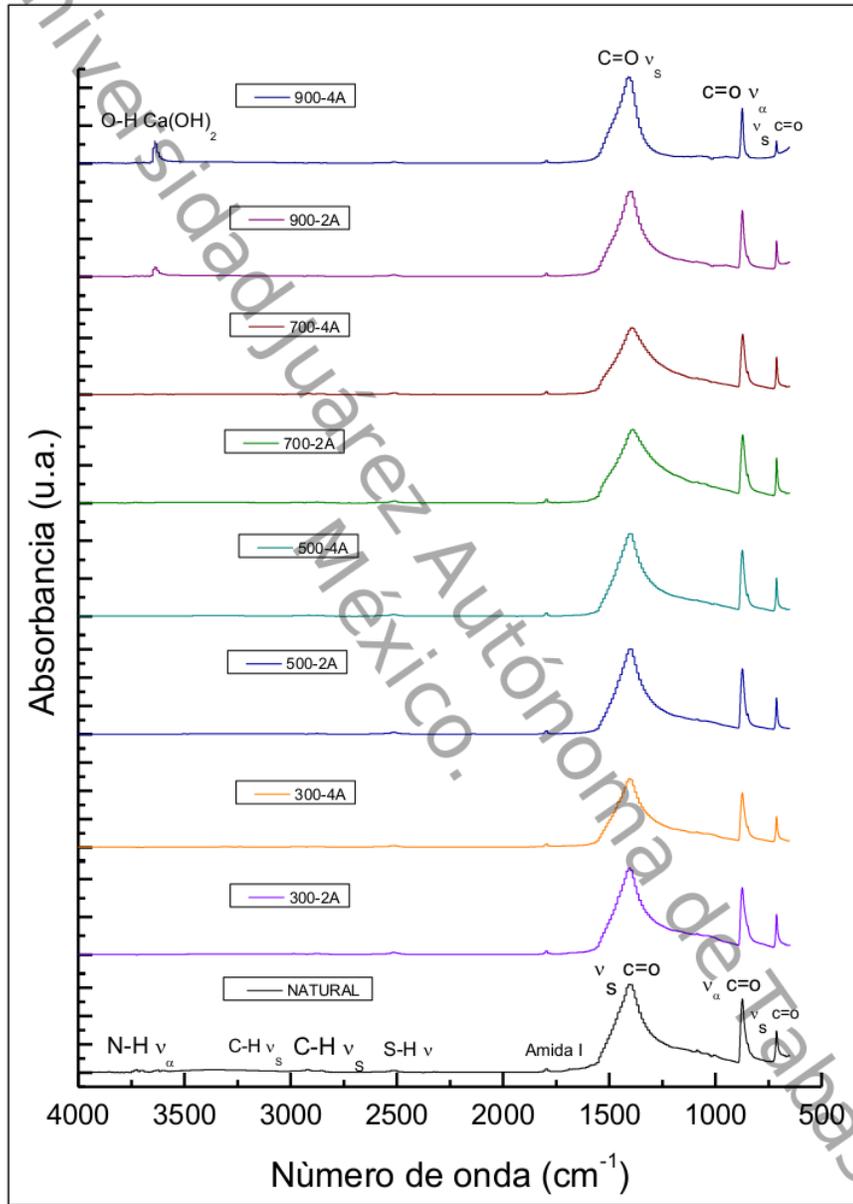


Figura 27. Espectro de Infrarrojo de los polvos de conchas de ostión en estado natural y los sometidos a tratamientos térmicos en atmosfera de Aire.

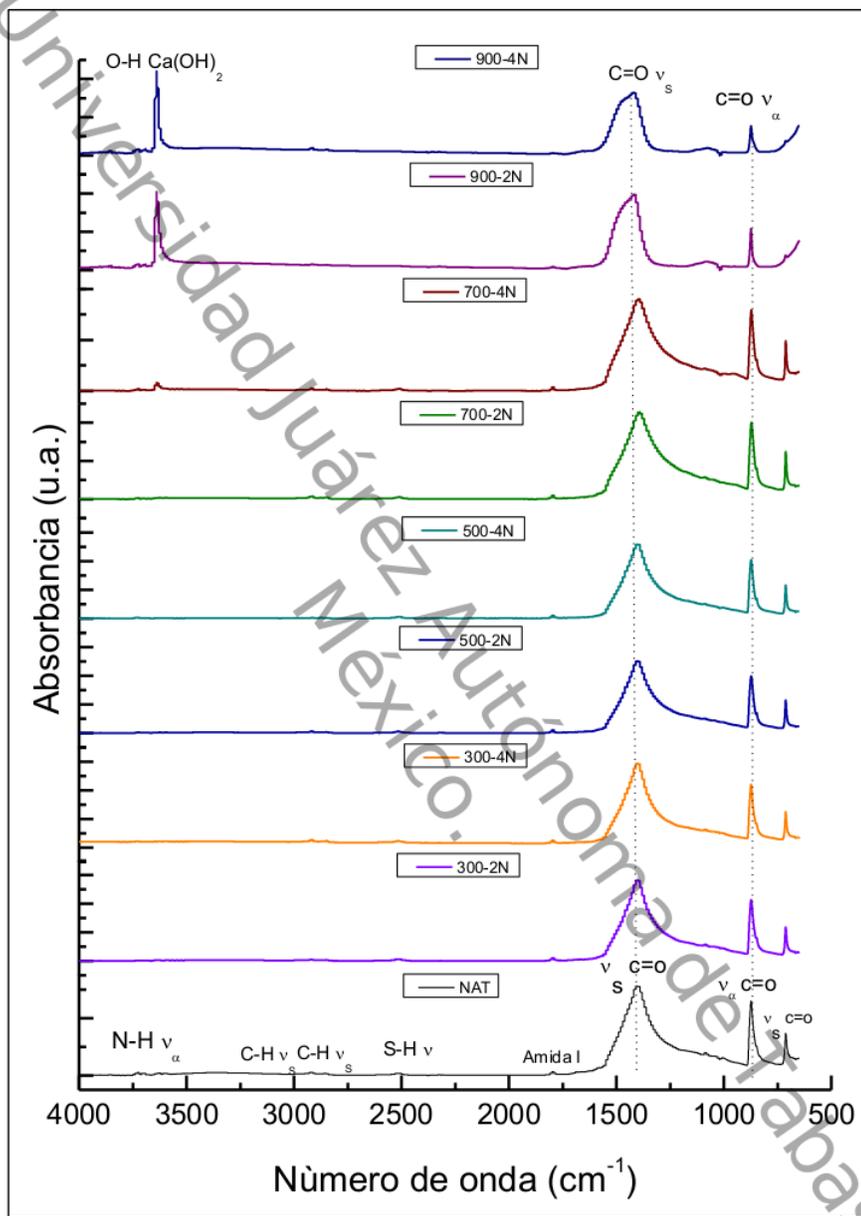


Figura 28. Espectro de Infrarrojo de los polvos de conchas de ostión en estado natural y los sometidos a tratamientos térmicos en atmosfera de Nitrógeno.

4.5.6 Análisis estructural del estado cristalino de los polvos de conchas de ostión por Difracción de Rayos X

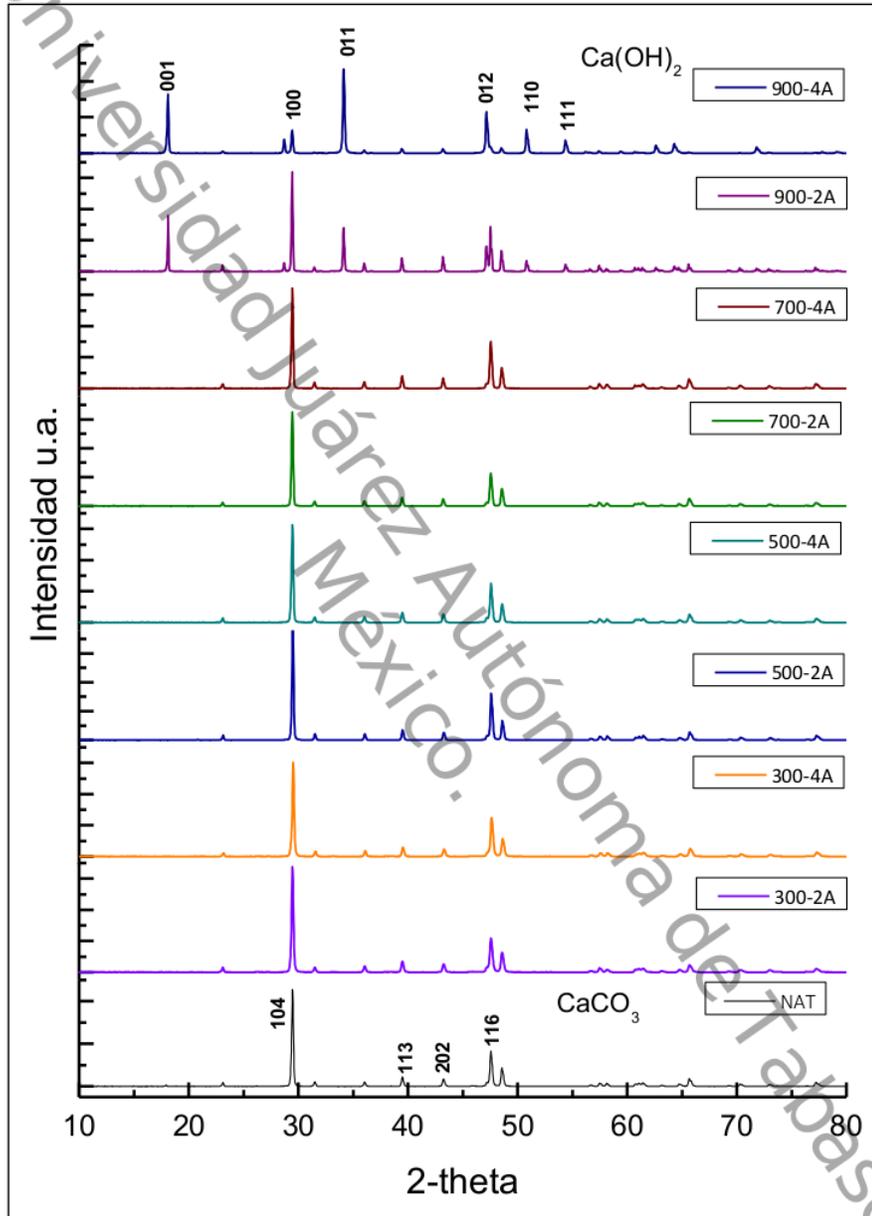


Figura 29. Difractograma de los polvos de conchas de ostión en estado natural y los sometidos a tratamientos de calcinación en atmosfera de aire.

Para los análisis de la estructura cristalina de los polvos de conchas de ostión sometidos a tratamientos de calcinación se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Los resultados corresponden a los obtenidos previamente por el análisis de espectroscopia infrarroja, donde se muestra que debido a los tratamientos térmicos ocurre un cambio en la estructura y composición de los polvos de conchas de ostión. En la Figura 29 se muestran los difractogramas de los polvos de conchas de ostión sometidos a tratamientos térmicos en atmosfera de aire, medidos en un rango de 10 a 80 2-theta.

Analizando los difractogramas de los polvos en estado natural y los sometidos a tratamientos de hasta 700°C, en ellos se pueden observar la posición del pico de mayor intensidad correspondiente al CaCO_3 (104) en 29 2-theta y una mayor proporción de picos característicos del CaCO_3 tipo rombohédrico, en la fase calcita con señales características en 2-theta=39.41°, 43.16° y 47.11° (Según PDF, No. 471743, base de datos JCPDS). Para el caso de las muestras sometidas a tratamientos térmicos de 900°C ocurre una transformación en la estructura del carbonato de calcio y cambia a hidróxido de calcio con estructura cristalina asociada a la Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (011) con mayor intensidad en el pico 33 2-theta.

No se observan cambios significativos en comparación a las muestras sometidas a tratamientos térmicos en atmosfera de nitrógeno (Figura 30), solo un pequeño pico en 18 2-theta (001) correspondiente a la Portlandita, que no es observado en las muestras tratadas con aire.

Con estos resultados es posible determinar la presencia del CaCO_3 en forma de calcita en las conchas de ostión en estado natural y las sometidas hasta temperaturas de 700°C e hidróxido de calcio en forma de Portlandita en las muestras calcinadas a 900°C [63]

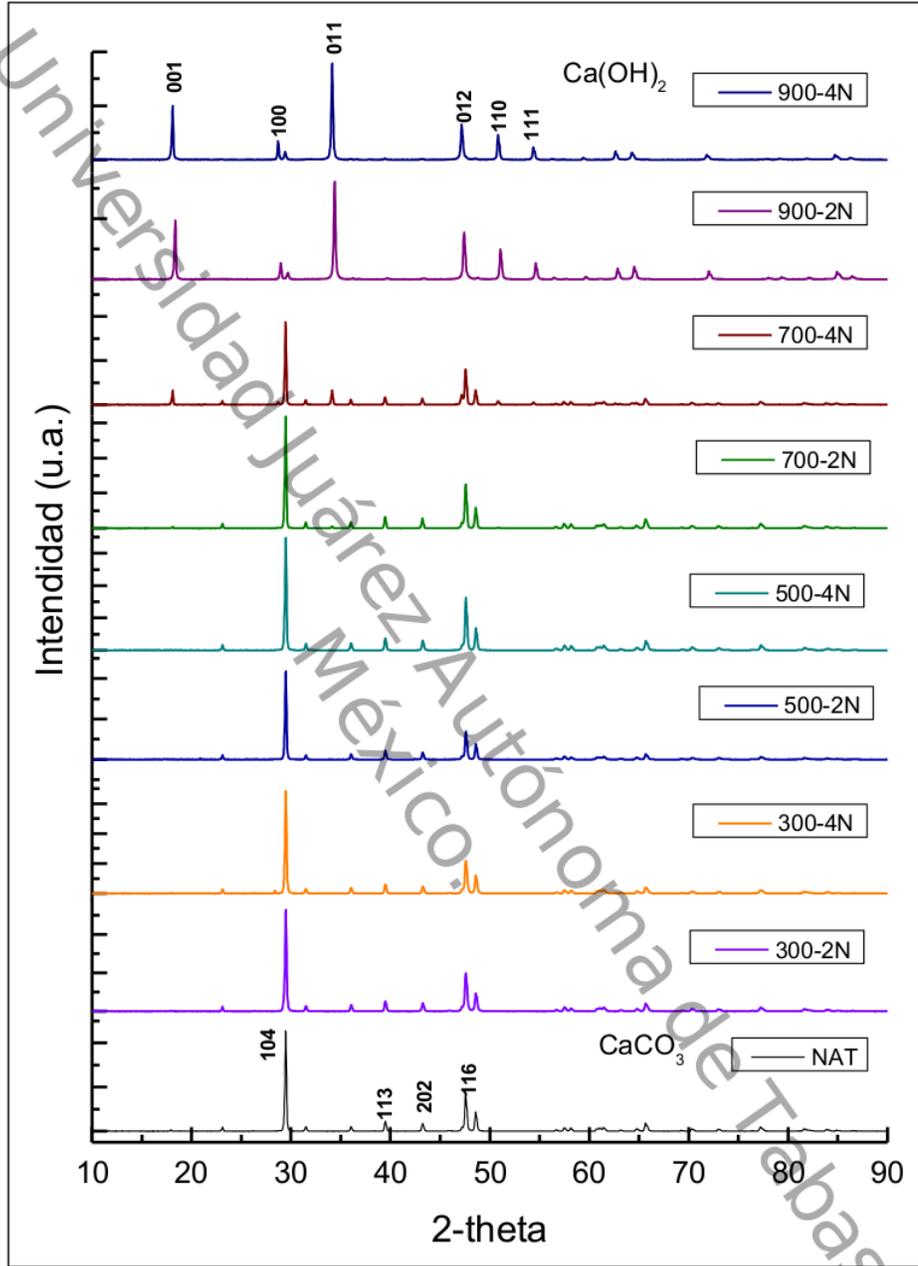


Figura 30. Difractograma de los polvos de conchas de ostión en estado natural y los sometidos a tratamientos de calcinación en atmosfera de Nitrógeno.

4.5.7 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

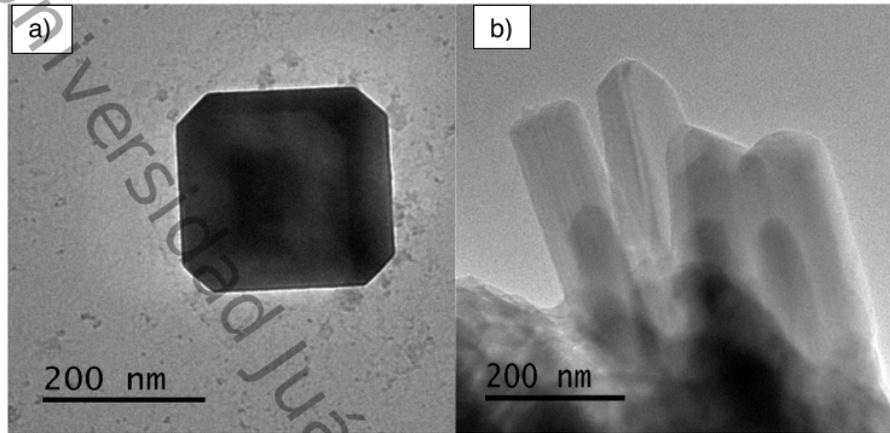


Figura 31. Micrografías de los polvos de conchas de ostión a) estado natural y b) calcinada a 700 °C.

Para la confirmación de la estructura cristalina del material adsorbedor y su transformación por efecto de los tratamientos térmicos se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) como se muestra en la Figura 31. Se identificó el sistema cristalino mediante las condiciones de las redes de Bravais. Los resultados de la Tabla 7 corresponden a la muestra natural y los polvos calcinados a 700°C. Para el primer caso la condición resultante arroja que $a_1=a_2 \neq a_3$ y los ángulos $\alpha= \beta= \gamma=90^\circ$ y corresponde a una estructura ortorrómbica. Para el caso de la muestra calcinada los valores mostrados indican que $a_1=a_2 \neq a_3$ y los ángulos $\alpha= \beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$, estas condiciones son características de una estructura hexagonal.

Tabla 7. Datos para la identificación del sistema cristalino mediante las condiciones de Redes de Bravais.

Muestra	$a_1(\text{Å})$	$a_2(\text{Å})$	$a_3(\text{Å})$	α (°)	β (°)	γ (°)
Natural	4.981775	4.981775	17.037275	90	90	90
700°C	3.593086	3.593086	4.921228	90	90	120

A manera de resumen de los análisis por Difracción de rayos X y espectroscopia Infrarroja de los 17 materiales obtenidos, en la Tabla 8 se presentan los resultados del análisis de la composición y la fase cristalina de cada material por separado. Los resultados sugieren que nuestro material en estado natural es polimórfico a lo que le podemos atribuir sus propiedades adsorbedoras de los iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} .

Tabla 8. Datos de la composición y fase cristalina de los polvos de conchas de ostión en estado natural y los sometidos a tratamientos térmicos.

Muestra	Atmosfera	Temperatura	Tiempo	Composición	Fase Cristalina
Natural				CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO	Calcita, Aragonita
1	Aire	300	2	CaCO_3	Calcita
2	Aire	300	4	CaCO_3	Calcita
3	Aire	500	2	CaCO_3	Calcita
4	Aire	500	4	CaCO_3	Calcita
5	Aire	700	2	CaCO_3	Calcita
6	Aire	700	4	CaCO_3	Calcita
7	Aire	900	2	Ca(OH)_2	Portlandita
8	Aire	900	4	Ca(OH)_2	Portlandita
9	Nitrógeno	300	2	CaCO_3	Calcita
10	Nitrógeno	300	4	CaCO_3	Calcita
11	Nitrógeno	500	2	CaCO_3	Calcita
12	Nitrógeno	500	4	CaCO_3	Calcita
13	Nitrógeno	700	2	CaCO_3	Calcita
14	Nitrógeno	700	4	CaCO_3 , Ca(OH)_2	Calcita, Portlandita
15	Nitrógeno	900	2	Ca(OH)_2	Portlandita
16	Nitrógeno	900	4	Ca(OH)_2	Portlandita

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este estudio se utilizaron los desechos de conchas de ostión como una alternativa de material adsorbedor en la adsorción de iones metálicos de Cd^{2+} y Cu^{2+} en solución acuosa. Mediante el análisis de los resultados se demostró que el carbonato de calcio (CaCO_3) en forma de Calcita y Aragonita es el principal componente de los residuos de conchas en estado natural. Así como también que por efecto del tratamientos térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$, ocurre una transformación de fase y el nuevo componente es el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en forma de Portlandita. Para el caso de los experimentos de adsorción, el material natural presentó los valores más altos en la capacidad de adsorción en comparación con los materiales tratados térmicamente. Las capacidades máximas que se obtuvieron para el Cd^{2+} fueron de 18.61 mgg^{-1} y para Cu^{2+} de 22.66 mgg^{-1} .

Para los análisis de los modelos cinéticos se utilizaron los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. El modelo de pseudo-segundo orden es el que más se ajustó a los resultados experimentales; este modelo asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química. Los ajustes de los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich sugieren que la adsorción se da por el intercambio iónico del calcio y los iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} .

Con los resultados obtenidos se concluye que es posible la reutilización los desechos de conchas de ostión en estado natural sometidos únicamente a procesos de molienda para tratamientos adsorción de iones metálicos en medios acuosos. Es un material con una aplicación ecológica para la gestión y el cuidado del medio ambiente, dándole un valor agregado a los desechos de las conchas de ostión, en beneficio de los productores ostrícolas de la región.

5.1 Perspectivas del trabajo

Para continuar con la investigación relacionada con los polvos de conchas de ostión y los procesos de adsorción de iones metálicos de Cd^{2+} y Cu^{2+} , se requiere de profundizar la investigación en los siguientes aspectos:

- Para el caso de los materiales tratados térmicamente se sugiere probar en otras condiciones de pH para determinar su capacidad de adsorción de metales pesados.
- Se sugiere que el material natural sea probado en sistema BATCH, para una mezcla binaria de los dos metales probados en esta investigación.
- Se propone el estudio del proceso de adsorción en sistemas monocomponente mediante el uso de columnas empacadas.
- Finalmente, evaluar la competencia de los iones metálicos por los sitios activos de material adsorbedor en una mezcla binaria mediante sistemas de flujo continuo.

-
-
- [13] R. Gargarello, S. Cavalitto, D. Gregorio, J.F. Niello, H. Huck, A. Pardo, H. Somacal, G. Curutchet, *Environ. Technol.* 29, p. 1341, 2008.
- [14] Briga-Sa A, Nascimento D, Teixeira N, Pinto J, Caldeira F, Varum H, Paiva A, «Textile waste as an alternative thermal insulation building material solution,» *Constr Build Mater* 38, p. 155–160, 2013.
- [15] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., «Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review,» *J. Environ. Manage.* 85, p. 833–846, 2007.
- [16] Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chantai, S., Ruangviriyachai, C., «Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physic-chemical properties,» *Chem. Eng. Res. Des.* 89, p. 335–340, 2011.
- [17] Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L., «Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide and carbon nanotubes,» *Chem. Eng. Res. Des.* 91, p. 361–368, 2013.
- [18] Monsalvo, V.M., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., «Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents,» *Chem. Eng. Res. Des.* 90, p. 1807–1814, 2012.
- [19] Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G., «Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II),» *Appl. Clay Sci.* 30, pp. 199-208, 2005.
- [20] Bingol, D., Tekin, N., Alkan, M., «Brilliant yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design,» *Appl. Clay Sci.* 50, pp. 315-321, 2010.
- [21] Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., «Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes,» *Chemosphere* 65, pp. 1999-2008, 2006.
- [22] Lin, J.X., Zhan, S.L., Fang, M.H., Qian, X.Q., Yang, H., «Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash,» *J. Environ. Manag.* 87, pp. 193-200, 2008.

-
-
- [23] Atun, G., Tunçay, M., Hisarlı, G., Talman, R.Y., Hos, görmez, H., «Adsorption equilibria between dye and surfactant in single and binary systems onto geological materials,» *Appl. Clay Sci.* 45, pp. 254-261, 2009.
- [24] Mane, V.S., Mall, I.D., Srivastava, V.C., «Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash,» *J. Environ. Manag.* 84, pp. 390-400, 2007.
- [25] Turan, M., Mart, U., Yüksel, B., Çelik, M.S., «Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite,» *Chemosphere* 60, pp. 1487-1492, 2005.
- [26] Mahtab Ahmad, Adel R.A. Usman, Sang Soo Lee, Sung-Chul Kim, Jin-Ho Joo, «Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, pp. 198-204, 2012.
- [27] Carlos Rodriguez-Navarro, Kerstin Elert and Radek Sevcik, «Amorphous and crystalline calcium carbonate phases during carbonation of nanolimes: implications in heritage conservation,» *CrystEngComm*, vol. 18, pp. 6594-6607, 2016.
- [28] Michele Regina Rosa Hamester, Palova Santos Balzer and Daniela Becker, «Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene,» *Materials Research*, vol. 15, n° 2, pp. 204-208, 2012.
- [29] Yong Sik Ok, Sang-Eun Oh, Mahtab Ahmad, Seunghun Hyun, Kwon-Rae Kim, Deok Hyun Moon, Sang Soo Lee, Kyoung Jae Lim, Weon-Tai Jeon, Jae E. Yang, «Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils,» *Environ Earth Science*, vol. 61, p. 1301-130, 2010.
- [30] K. H. J. H. K. B. Lee CW, «A new recycling material for removing phosphorous from water,» *Journal Clean Production*, vol. 17, p. 683-687, 2009.
- [31] Yoon GL, Kim BT, Kim BO, Han SH., «Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell,» *Waste Managment*, vol. 23, n° 9, pp. 825-34, 2003.

-
-
- [32] Kh. Nurul Islam, Md Zuki Bin Abu Bakar, Md. Eaqub Ali, Mohd Zobir Bin Hussein, Mustapha M. Noordin, M.Y. Loqman, Gous Miah, Hanif Wahid and Uda Hashim, «A novel method for the synthesis of calcium carbonate (aragonite) nanoparticles from cockle shells,» *Powder Technology*, vol. 235, p. 70–75, 2013.
- [33] Manjusha Hariharan, Neethumol Varghese, Dr. A. Benny Cherian, Dr. P.V. Sreenivasan, Jenish Paul, and Asmy Antony. K.A., «Synthesis and Characterisation of CaCO₃ (Calcite) Nano Particles from Cockle Shells Using Chitosan as Precursor,» *International Journal of Scientific and Research Publications*, vol. 4, n° 10, pp. 1-5, 2014.
- [34] Montes-Rojas., *Estudio de los procesos avanzados de ozonación y adsorción de carbón activado para la potabilización de agua*, U.N.A.M. Facultad de Química, 2000.
- [35] Lagergren., S., «Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens,» *Handlingar*, 24, pp. 1-39, 1898.
- [36] V.P. Vinod, T.S. Anirudhan., «Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay,» *Water Air and Soil Pollution*, 150, pp. 193-217, 2003.
- [37] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57, p. 603, 1985.
- [38] I. Langmuir, «The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum,» *Journal of the American Chemical Society* 40, p. 1361–1403, 1918.
- [39] Y. L. Y. Liu, «Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics,» *Separation and Purification Technology* 61, p. 229–242, 2008.
- [40] H. Freundlich, «Over the adsorption in solution,» *Journal of Physical Chemistry* 57, pp. 385-470, 1906.
- [41] Basha, S.; Murthy, Z. V. P.; Jha, B., «Sorption of Hg(II) from Aqueous Solutions onto Carica papaya: Application of Isotherms,» *Eng. Chem. Res.* 47, p. 980, 2008.

-
-
- [42] Bonilla-Petriciolet, A.; Lira-Padilla, M. G.; Soto-Becerra, C. A., «Aplicacion del Metodo de Recocido Simulado en la Regresion de Isotermas de Adsorcion,» *Rev. Int. Contam. Ambiental* 21, p. 201, 2005.
- [43] Kundu, S.; Gupta, A. K., «Arsenic Adsorption onto Iron Oxide-Coated Cement (IOCC): Regression Analysis of Equilibrium Data with Several Isotherm Models and Their Optimization,» *Chem. Eng. J.* 122, p. 93, 2006.
- [44] H. Treviño-Cordero, L.G. Juárez-Aguilar, D.I. Mendoza-Castillo, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M.A. Montes-Morán, «Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water,» *Industrial Crops and Products*, pp. 315-323, 2013.
- [45] Sparks, D.L., *Environmental Soil Chemistry*, Academic press, New York, 2003.
- [46] M. Zargarán, A.M. Shoushtari, M. Abdouss, *J. Appl. Polym. Sci.* 118. vol. 135, 2010.
- [47] P.A. Brown, S.A. Gill, S.J. Allen, *Water Res.* 34, p. 3907, 2000.
- [48] L.H. Wang, C.I. Lin, J. Tai, *Inst. Chem. Eng.* 41, p. 585, 2010.
- [49] M.O. Corapcioglu, C.P. Huang, *Water Res.* 21, p. 1031, 1987.
- [50] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, *Water Res.* 19, p. 869, 1985.
- [51] U.K. Saha, S. Taniguchi, K. Sakurai, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, p. 117, 2002.
- [52] Usman, A.R.A., *Geoderma* 144, p. 334, 2008.
- [53] Papadopoulos, P., & Rowell, D., «The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces,» *European Journal of Soil Science*, 39, p. 23–36, 2006.
- [54] Yavuz, O., Guzel, R., Aydin, F., Tegin, I., & Ziyadanogullari, R., «Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite,» *Polish Journal of Environmental Studies*, 16(3), p. 467–471, 2007.

-
- [55] T. C. P.R. Anderson, *J. Soil Sci.* 39, p. 15, 1988.
- [56] Shan-Yang Lin, Mei-Jane Li and Wen-Ting Cheng, «FT-IR and Raman vibrational microspectroscopies used for spectral biodiagnosis of human tissues,» *Spectroscopy*, vol. 21, pp. 1-30, 2007.
- [57] M. Yousefpour, N. Askari and H. Abdollah-Pour, «Investigation on Biological Properties of Dental Implant by Ce-TZP/Al₂O₃/HA Bio-nano-composites,» *Biotechnology and Biomaterials*, vol. 1, n° 2, pp. 1-4, 2011.
- [58] Y.S. Ok, S.S. Lee, W.T. Jeon, S.E. Oh, A.R.A. Usman, D.H. Moon, «Environ. Geochem. Health 33,» 2011.
- [59] F. J. E.-D. a. A. B. R.-N. Antonio G. Checa, «Crystallographic structure of the foliated calcite of bivalves,» *Journal of Sctructural Biology*, vol. 157, p. 393–402, 2007.
- [60] YU YE, JOSEPH R. SMYTH AND PAUL BON, «Crystal structure and thermal expansion of aragonite-group carbonates by single-crystal X ray difracction,» *American Mineralogist*, vol. 97, n° 97, p. 707–712, 2012.
- [61] KITANO, SAYOKO YOSHIOKA and YASUSHI, «Transformation of aragonite to calcite through heating,» *Geochemical Journal*, vol. 19, pp. 245-24, 1985.
- [62] Shan-Yang Lin, Mei-Jane Li and Wen-Ting Cheng, «FT-IR and Raman vibrational microspectroscopies used for espectral biodiagnosis of human tissues.,» *Spectroscopy*, vol. 21, pp. 1-30, 2007.
- [63] Manjusha Hariharan, Neethumol Varghese, Dr. A. Benny Cherian, Dr. P.V. Sreenivasan, Jenish Paul and Asmy Antony. K.A, «Synthesis and Characterisation of CaCO₃ (Calcite) Nano Particles from Cockle Shells Using Chitosan as Precursor,» *International Journal of Scientific and Research Publications*, vol. 4, No. 10, 2014.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

ANEXOS



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



AMIDIQ

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

Nuevas tecnologías y tendencias en la Ingeniería Química

Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a:

Candelario Ramón de los Santos, Danelly López Dionicio, Javier Lorenzo Vargas Sepulveda, Laura Lorena Díaz Flores

Por la presentación del trabajo:

OBTENCIÓN DE NANOPARTICULAS DE CaCO_3 A PARTIR DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y MECÁNICOS DE CONCHAS DE OSTIÓN "CRASSOSTREA VIRGINICA"

Título: Quetzalcóatl

Diseño: Aurelio Agustín Rojas Robledo, Pintor

Ejecución: Raúl Solís Medina, Escultor

Colaboradores: Macedonio López, Beatriz Adriana Rodríguez Andrade, Cecilia Rangel Mexicano, Dulce María Elizabeth Contreras Orduña, Alejandro Lemus Ortiz

Fecha: 24 de Agosto de 2015

Mural ubicado en la Unidad de Convivencia Estudiantil del Campus II del Instituto Tecnológico de Celaya

XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ

Puerto Vallarta, Jalisco, México, del 3 al 6 de mayo de 2016


Dr. Mauricio Sales Cruz
PRESIDENTE DE AMIDIQ


Dr. Pedro Alberto Quintana Hernandez
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR


Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO



August 2016

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Candelario Ramón de Los Santos, Angélica López-Rodríguez, Pío Sifuentes Gallardo, Miguel Angel Hernández Rivera, Ma Guadalupe Garnica Romo, Laura Lorena Díaz Flores* presented the contribution: **CHARACTERIZATION OF A NANOCOMPOSITE OF CaCO_3 , OBTAINED FROM THE CALCINATION OF WASTE OYSTER SHELLS.**, in the Materials and the Environment Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2016.

Sincerely,

José Gerardo Cabañas Moreno
President



Universidad Autónoma de Chiapas
Coordinación General de la Universidad Virtual
Dirección Editorial de la Revista Espacio I+D Innovación más Desarrollo



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
23 de Octubre de 2016
CARTA DE ACEPTACIÓN

Candelario Ramón de los Santos
Angélica Silvestre López Rodríguez
Pío Sifuentes Gallardo
Miguel Ángel Hernández Rivera
José Guadalupe Fabian Rivera Trejo
Laura Lorena Díaz Flores
PRESENTE

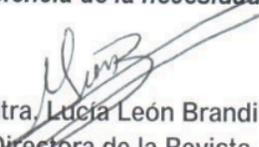
La Universidad Autónoma de Chiapas, hace de su conocimiento que hemos recibido en la Coordinación Editorial de la Revista *Espacio I+D Innovación más Desarrollo*, ISSN: 2007-6703 su artículo denominado **REUSO DE DESECHOS DE CONCHAS DE OSTIÓN "CRASSOSTREA VIRGINICA". PARA LA OBTENCIÓN DE UN MATERIAL COMO AGLOMERANTE DE MORTERO A PARTIR DE TRATAMIENTOS DE MOLIENDA Y CALCINACIÓN**

El cual ha sido aprobado por el Comité Editorial y dictaminadores asignados y está publicado en el número 12, el 23 de octubre 2016 en www.espacioimasd.unach.mx

Sin otro particular, agradecemos su valiosa participación en nuestra publicación y los invitamos a continuar formando parte de este espacio.

ATENTAMENTE

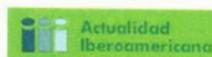
"Por la conciencia de la necesidad de servir"


Mtra. Lucía León Brandi
Directora de la Revista

Espacio I+D Innovación más Desarrollo



Ciudad Universitaria, Edificio D, Carretera Ejido Emiliano Zapata, Kilómetro 8, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas;
México. C.p. 29000 Email: espacioimasd@gmail.com y espacioimasd@unach.mx
www.espacioimasd.unach.mx



latindex



Recepción: Mayo 16, 2016 | Aceptación: Julio 22, 2016

REUSO DE DESECHOS DE CONCHAS
DE OSTIÓN «*CRASSOSTREA VIRGINICA*»
PARA LA OBTENCIÓN DE UN MATERIAL
COMO AGLOMERANTE DE MORTERO
A PARTIR DE TRATAMIENTOS DE
MOLIENDA Y CALCINACIÓN

Candelario Ramón de los Santos¹, Angélica Silvestre López Rodríguez²,
Pío Sifuentes Gallardo³, Miguel Ángel Hernández Rivera⁴,
José Guadalupe Fabián Rivera Trejo⁵, Laura Lorena Díaz Flores⁶

¹ calen89_teco@hotmail.com, ² angiesilvestre625@yahoo.com,

³ psifuentes1@yahoo.com.mx, ⁴ mahrivera1956@gmail.com,

⁵ jgfabianrivera@gmail.com, ⁶ laura.diaz@ujaes.mx

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Av Universidad s/N Zona de la Cultura,
Col Magisterial, CP 86040 Villahermosa Centro Tabasco México.



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



Instituto Tecnológico®
de Aguascalientes



ISO9001:2008
PROCESO DE REGISTRO
RSGC627
Vigencia 2015.10.01





VIII Congreso Nacional en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Cuernavaca, Mor. a 10 de marzo del 2017

A quien corresponda
PRESENTE

El Comité Organizador del VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales otorga la presente

CONSTANCIA

Candelario Ramón de los Santos, Angélica Silvestre López Rodríguez, Pío Sifuentes Gallardo, Miguel Ángel Hernández Rivera, Fabián Rivera Trejo y Laura Lorena Díaz Flores

Por la contribución **El reuso de los desechos de conchas de ostión como absorbedores de metales pesados** presentada en el VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, celebrado en la ciudad de Cuernavaca Morelos del 8 al 10 de Marzo del 2017.

ATENTAMENTE
"Por mi raza hablará el espíritu"

Dra. Socorro Valdez Rodríguez.
Investigador
Instituto de Ciencias Físicas,
UNAM-Campus Morelos.



CCYTET
Consejo de Ciencia y
Tecnología del Estado de
Tabasco

**Dirección de Formación
de Recursos y Apoyo a
Investigadores**

2016, AÑO DEL NUEVO
SISTEMA DE JUSTICIA PENAL

Oficio no. CCYTET/DFRyAI/05-163/16

Asunto: **Respuesta incorporación PEI**

Villahermosa, Tabasco, a 14 de julio de 2016

**Lic. Candelario Ramón De los Santos
PRESENTE**

En referencia a su postulación para incorporarse al Padrón Estatal de Investigadores (PEI), me permito informarle que luego de revisar su expediente **ha sido aceptado**, por lo que su número de registro es **PEI/16/1989**. Su registro estará vigente por tres años, la aceptación en el Sistema Estatal de Investigadores renovará su vigencia.

Así mismo le informo, que de acuerdo a lo establecido en el Reglamento del Sistema Estatal de Investigadores (SEI), se encuentra en posibilidad de postular a dicho Sistema en la Convocatoria 2016, siempre que la presente conforme a lo indicado en la misma.

Los datos proporcionados en el formato de registro del PEI, podrán ser públicos en el marco del aviso de privacidad del CCYTET, con fundamento en los "*Lineamientos para la Protección de Datos Personales en Posesión de los Sujetos Obligados del Estado de Tabasco*".

Sin otro particular, reciba un cordial saludo, deseándole éxito en sus actividades.

LA DIRECTORA

**M.C. AURORA HIDALGO CASTILLO
DIRECTORA DE FORMACIÓN DE RECURSOS
Y APOYO A INVESTIGADORES**

**Gobierno del Estado de
Tabasco**



**Consejo de Ciencia y Tecnología
del Estado de Tabasco**



Miembro de la Red Nacional de Consejos y Organismos Estatales
de Ciencia y Tecnología
www.rednacecyt.org

Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Tabasco
Doctor Lamberto Castellanos Rivera No. 313 (Arboledas)
Col. Centro, C.P. 86000
Tel.: (993) 142-0316 al 18
cctet@cctet.gob.mx



El Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Tabasco

En cumplimiento a lo dispuesto en el Artículo 28 de la "Ley de Fomento para la Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico del Estado de Tabasco".
Conforme a lo establecido en la Convocatoria respectiva y a la verificación de su productividad científica y/o tecnológica demostrada, otorga el

Nombramiento

A: Candelario Ramón De los Santos

Como miembro del
Sistema Estatal de Investigadores
durante el período comprendido de
diciembre de 2016 a diciembre de 2017.

Villahermosa, Tabasco, Diciembre 15 de 2016



M.C. Mirna Cécilia Villanueva Guevara
Directora General del Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Tabasco

Sistema Estatal
de Investigadores
2016

Capacidad de adsorción de los polvos de conchas de ostión (Crassostrea virginica) de iones de Cd²⁺ y Cu²⁺

ORIGINALITY REPORT

18%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	www.elsevier.es Internet	1149 words — 8%
2	c.coek.info Internet	230 words — 2%
3	hdl.handle.net Internet	220 words — 2%
4	docplayer.es Internet	190 words — 1%
5	publicaciones.ua.es Internet	185 words — 1%
6	Candelario Ramón de los Santos, Juan Barajas Fernández, Germán Pérez Hernández, Miguel Ángel Hernández Rivera et al. "Adsorción de cobre (II) y cadmio (II) en suspensiones acuosas de CaCO ₃ biogénico nanoestructurado", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2018 Crossref	155 words — 1%
7	core.ac.uk Internet	101 words — 1%
8	congresos.cio.mx Internet	63 words — < 1%

9	espacioimasd.unach.mx Internet	39 words — < 1%
10	repositorio.imta.mx Internet	39 words — < 1%
11	tesis.ipn.mx Internet	30 words — < 1%
12	www.ptolomeo.unam.mx:8080 Internet	30 words — < 1%
13	digital.csic.es Internet	25 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES ON
EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES OFF
EXCLUDE MATCHES < 20 WORDS