



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CAPTACIÓN DEL Cd(II) EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE EL
USO DE RESIDUOS ORGÁNICOS GENERADOS DE LAS
ACTIVIDADES ACUÍCOLAS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

SUSTENTA

NORA ANGÉLICA MARTÍNEZ VALDEZ

DIRIGIDA POR:

DR. EDUARDO CAMPOS MEDINA

DRA. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ



ÍNDICE

RESUMEN	5
ABSTRACT	6
INTRODUCCIÓN	7
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	9
1.1. Contaminación por metales pesados	9
1.2. Cadmio, ambiente y salud.....	10
1.3. Métodos para la eliminación de cadmio.....	11
1.4. Biosorción de metales pesados	13
1.5. Ejemplo de biosorbentes utilizados para la remoción de metales.....	14
1.6. Biosorbentes utilizados para la remoción de Cadmio	17
1.7. Huesos de animales como biosorbentes	19
2. JUSTIFICACIÓN	22
3. HIPÓTESIS	24
4. OBJETIVOS	24
4.1. Objetivo General.....	24
4.2. Objetivos Especificos	24
5. MÉTODOS Y MATERIALES	25
5.1. Etapa I. Preparación de Biomaterial	25
5.1.1. Recolección del Biomaterial.....	25
5.1.2. Secado.....	26
5.1.3. Triturado y tamizado	26
5.1.4. Pretratamiento del biomaterial	27
5.1.5. Caracterización del biomaterial por MEB-EDS	27
5.1.6. Caracterización por Espectroscopia Infrarrojo.....	28
5.2. Etapa II. Preparación de Soluciones de Cd.....	28
5.2.1. Soluciones de Cd	28
5.2.2. Curva patrón de Cd.....	29
5.2.3. Determinación del Cd por absorción atómica	29
5.3. Etapa III. Fenómeno de Adsorción.....	29
5.3.1. Tiempo de contacto.....	29
5.3.2. Determinación de remoción de Cd.....	30

5.3.3.	<i>Ajuste de los resultados de cinética de sorción a un modelo matemático</i>	30
5.3.4.	<i>Estudio de las Isotermas</i>	31
5.3.5.	<i>Caracterización del biomaterial por MEB-EDS</i>	32
5.4.	<i>Estudio de desorción</i>	32
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
6.1.	<i>Resultados no publicados</i>	33
6.1.1.	<i>Caracterización del biosorbente</i>	33
6.1.1.1.	<i>Análisis MEB-EDS</i>	33
6.1.1.2.	<i>Espectrofotometría de infrarrojo</i>	36
6.1.2.	<i>Determinación de remoción de cadmio</i>	37
6.1.3.	<i>Cinética de adsorción</i>	39
6.1.3.1.	<i>Cinética de psuedo-primer orden</i>	39
6.1.3.2.	<i>Cinética de psuedo-segundo orden</i>	40
6.1.4.	<i>Estudio de las Isotermas</i>	41
6.1.4.1.	<i>Isoterma de Langmuir</i>	42
6.1.4.2.	<i>Isoterma de Freundlich</i>	42
6.1.5.	<i>Estudio de desorción</i>	43
6.2.	<i>Artículo de investigación</i>	45
6.2.1.	<i>Carta recepción</i>	45
6.2.2.	<i>Documento enviado</i>	46
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	63
7.1.	<i>Conclusiones</i>	63
7.2.	<i>Recomendaciones</i>	64
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
	ANEXOS	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los tratamientos fisicoquímicos	12
Tabla 2. Diferentes trabajos realizados con biomasa.....	16
Tabla 3. Resultados del modelo de pseudo-primer orden	40
Tabla 4. Resultados del modelo de pseudo-segundo orden para la biomasa A y B	41
Tabla 5. Constantes de remoción para los modelos de Langmuir y Freundlich.....	43
Tabla 6. Cuantificación de cadmio en el estudio de desorción.....	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de las etapas de investigación.....	25
Figura 2. Esqueletos recolectados con residuos de carne.....	26
Figura 3. Huesos de pescado lavados, secos y triturados	26
Figura 4. a) huesos en contacto con ácido sulfúrico, b) huesos lavado y secos una vez puestos en contacto con ácido sulfúrico.....	27
Figura 5. Diagrama de distribución de especies de Cd	28
Figura 6. MED-EDS huesos de pescado sin tratamiento ácido.....	34
Figura 7 MEB-EDS huesos de pescado tratados con ácido sulfúrico.	35
Figura 8. MEB-EDS de los huesos de pescado después del contacto con soluciones de Cd(II).....	35
Figura 9. IR de los huesos de pescado con y sin tratamiento ácido.	36
Figura 10. Porcentaje de remoción de cadmio en las diferentes soluciones utilizadas con el biomaterial en su forma natural.....	38
Figura 11. Porcentaje de remoción de cadmio en las diferentes soluciones utilizadas con el biomaterial tratado con ácido sulfúrico	38
Figura 12. Cinética de psuedo-primer orden de la biomasa B para las soluciones	39
Figura 13. Cinética de psuedo-segundo orden de la biomasa B para las soluciones.....	41
Figura 14. Isoterma de Langmuir	42
Figura 15. Isoterma de Freundlich.....	43

RESUMEN

En este trabajo se utilizó como material bioadsorbente huesos de pescado (*Oreochromis niloticus*) ya que es un material económico y de fácil acceso, con el fin de remover iones de cadmio presentes en soluciones utilizadas como modelo de aguas contaminadas con diferentes concentraciones de este metal.

El estudio consistió en utilizar el biomaterial de dos formas; a) huesos de forma natural, b) huesos tratados con ácido sulfúrico (H_2SO_4) (1:2 biomaterial-ácido sulfúrico). Ambos tratamientos fueron caracterizados mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y microanálisis elemental (EDS) antes y después de las pruebas de contacto, se manejó un intervalo de pH de 2 a 4 en las diferentes soluciones de Cd que se prepararon en el laboratorio. Al llevar a cabo las pruebas de contacto con ambos materiales, los mejores resultados en la remoción de cadmio se obtuvieron con los huesos tratados con H_2SO_4 .

ABSTRACT

In this work it used as bioasorbent material fish bones (*Oreochromis niloticus*) because it is cheap, easily accessible, for removing cadmium ions presents in solutions used as model of waste water with different concentrations of this metal.

The study consisted of two ways using the biomaterial; a) natural bone, b) bones treated with sulfuric acid (1:2 bones-sulfuric acid). Both materials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) before and after contact, for both treatments a pH of 2 to 4 was handled in different solution of cadmium. When performing tests contact with both materials, the best results in the removal of cadmium were obtained with the bones treated with H₂SO₄.

INTRODUCCIÓN

El cadmio (Cd) es una sustancia natural en la corteza terrestre que generalmente se encuentra como mineral combinado con otras sustancias tales como oxígeno (óxido de cadmio), cloro (cloruro de cadmio), o azufre (sulfato de cadmio, sulfuro de cadmio). Sin embargo en México se producen al año alrededor de 1,600 toneladas de Cd y es utilizado en baterías, pigmentos, revestimientos para metales, fertilizantes, estabilizadores en plástico y tubos PVC y aleaciones por mencionar algunos

El Cd no se oxida fácilmente, por lo que la población ingiere el metal ya sea por la cadena alimenticia, el agua contaminada o por el consumo de tabaco abonado con fertilizantes fosfatados que contienen ese elemento. Ocasionando daños severos en los riñones, hipertensión arterial, cáncer, daños a los hueso (osteomalacia y osteoporosis) y anemia.

Debido a las propiedades químicas del Cd y sus usos, no es difícil suponer que éste se encuentre disuelto en cuerpos de agua cuyo origen son las aguas residuales de las empresas privadas que lo utilizan para la fabricación de algunos productos, lo que genera que se encuentre en altas concentraciones en el ambiente.

Existen una gran variedad de métodos que se utilizan para eliminar el Cd presente en aguas residuales industriales antes de ser descargadas en un cuerpo de agua natural, las principales tecnologías de tratamiento incluyen precipitación, coagulación, oxidación, intercambio iónico, tecnología de membranas y tecnologías electrolíticas. Sin embargo estos son caros y su eficiencia es cuestionable.

Por lo anterior, este proyecto de investigación pretende estudiar el grado de remoción del Cd presente en soluciones acuosas, mediante proceso de adsorción empleo de los huesos de pescado de la especie *Oreochromis niloticus*, normalmente conocida como mojarra tilapia, debido a que hay una buena disponibilidad del mismo tanto a nivel nacional como estatal, ya que se producen alrededor de 74,126 toneladas y 1,100 toneladas respectivamente.

En esta propuesta se planteó que el estudio de adsorción se llevara a cabo de dos maneras: a) empleando el biomaterial o biomasa en forma natural, b) utilizar la biomasa con un pretratamiento ácido. En los dos casos la biomasa se transfirió a tubos de ensayo para ponerse en contacto con soluciones sintéticas de Cd(II), esto para conseguir la adsorción del analito. Cabe señalar que en este proceso se cuidaron las variables de concentración de adsorbato, el pH de las soluciones de Cd(II) y el tiempo de contacto del adsorbato con el adsorbente, con la finalidad de establecer la eficacia del biomaterial. También se realizó la caracterización del biomaterial mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) así como el microanálisis elemental (EDS) antes y después de la adsorción. Al final se establecieron las condiciones óptimas en el laboratorio a las cuales se alcance la mayor remoción del Cd(II).

A fin de dilucidar el comportamiento de la adsorción se incluyó el modelamiento de las cinéticas por medio de los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden para determinar cómo se comportó la adsorción en el sistema. Posterior al análisis de las cinéticas de adsorción, se llevó a cabo el estudio de los modelos de las isothermas de Langmuir y Freundlich, esto con la finalidad de establecer el tipo de adsorción que se presenta en este fenómeno, estableciendo si durante la adsorción se presenta la formación de una monocapa o bicapa.

Una vez concluida esta etapa se realizó un estudio de desorción del biomaterial empleado, esto con la finalidad de establecer la factibilidad de reutilizarlo nuevamente en un segundo o quizá tercer proceso de adsorción de este mismo analito.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. Contaminación por metales pesados

La preocupación por la contaminación ambiental ha dado como resultado, la introducción de tecnologías limpias en los procesos industriales que han logrado disminuir las descargas de sustancias contaminantes al ambiente, sin embargo aún se generan aguas residuales con concentraciones de sustancias contaminantes de consideración (Toriz et al., 2006), tal es el caso de los metales pesados

En muchas regiones del mundo, la contaminación por metales pesados es resultado de la liberación antropogénica de trazas metálicas, que ha generado problemas de salud pública debido a su toxicidad y persistencia en el medio ambiente (Robinson-Lora and Brennan, 2009), así como al contacto directo que el hombre tiene con los distintos productos elaborados potencialmente con microestructuras metálicas tales como; sensores, microchips, tecnologías médicas (Jha et al., 2010). En las variadas fuentes de contaminación, se incluyen los procesos de manufactura, actividades metalmecánica, refinación, fertilización agrícola, tratamiento de aguas residuales, entre otras. (Schneegurt et al., 2001)

La contaminación del agua es sin duda uno de los problemas universales, se dice que dicha contaminación es de origen químico, entre los principales agentes de contaminación del agua se encuentran los metales pesados o metaloides, cuya peligrosidad es mayor, y una vez emitidos pueden permanecer en el ambiente por cientos de años (Buseti et al., 2005, von der Heyden and New, 2004). Producen severos daños a la vida acuática, además de que eliminan microorganismos durante los tratamientos biológicos de aguas residuales, lo que ocasiona que el proceso de purificación decaiga (Hussein et al., 2004). Aunado a lo anterior las sales de estos metales pesados son solubles en agua y por consecuencia no pueden ser separadas por los métodos de tratamiento tradicionales (Özer and Piringçi, 2006).

Algunas características de los metales pesados en cuanto su toxicidad: (1) la toxicidad puede durar mucho tiempo en la naturaleza, (2) algunos metales pesados que son

considerados de baja toxicidad podrían ser transformados en especies más tóxicas, tal es el caso de mercurio (3) la bioacumulación de metales pesados en la cadena alimentaria podría poner en peligro la vida del ser humano, (4) los metales sólo pueden ser transformados, pero no puede ser degradados por cualquier método incluyendo los biotratamientos; (5) la toxicidad de los metales pesados se da a bajas concentraciones, entre 1.0-10 mgL⁻¹ (Wang and Chen, 2006). Sin embargo, algunos iones metálicos tales como Hg⁺ y Cd⁺, son muy tóxicos a una concentración de 0.001-0.1 mgL⁻¹ (Alkorta et al., 2004).

1.2. Cadmio, ambiente y salud

El cadmio (Cd) es un metal pesado poco abundante en la corteza terrestre, es un elemento del grupo 12 de la tabla periódica con número atómico de 48, valencia de 2, su estado de oxidación es de ⁺², su masa atómica es de 112.4 gmol⁻¹, su densidad es de 8.65 gmL⁻¹ y es divalente en todos sus compuestos estables. (Choong et al., 2014, Yalçinkaya et al., 2002)

Es uno de los metales pesados que forman parte del “Big Three” (plomo, mercurio y cadmio) (Volesky, 2007), no degradable y más persistente en el agua, suelo y aire (Krika et al., 2012, Acosta et al., 2007), altamente tóxico para plantas, humanos y animales (Järup and Åkesson, 2009), ha sido incluido en la lista roja de contaminantes prioritarios por el Departamento del Medio Ambiente del Reino Unido, así como en la lista negra de sustancias peligrosas de la Comunidad Económica Europea (CEE); la Agencia de Protección Ambiental (EPA), el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) lo ha clasificado en el Grupo B1 carcinogénico (Choong et al., 2014, Järup and Åkesson, 2009, Iqbal et al., 2007), además de ser uno de los microcontaminantes más conocidos en las aguas residuales domésticas e industriales (Waseem et al., 2011).

Se dice que la causa principal por la cual el Cd se encuentra en el medio ambiente en altas concentraciones es debido a los residuos procedentes de procesos industriales tales como galvanoplastia, fundición, fabricación de aleaciones, plásticos, baterías de níquel-cadmio, fertilizantes, pesticidas, la minería, pigmentos y colorantes y refinación; (Choong et al., 2014, Rao et al., 2010a), dicho contaminante es descargado al medio ambiente alcanzando

concentraciones por encima de los valores permisibles, siendo las fuentes de agua las de mayor riesgo por su alta velocidad de propagación.

Su eliminación del medio ambiente es prioritaria ya que una ingesta a través del consumo de agua en concentraciones superiores a 0.005 mgL^{-1} puede ocasionar lesiones en pulmones, irritación al estómago, daño renal y óseo, así como hipertensión (Järup and Åkesson, 2009), además de ser carcinogénico, embriotóxico, teratogénico y mutagénico, ocasiona hiperglicemia, reducciones en el sistema inmunológico y anemia (Acosta et al., 2007), daños a los riñones y huesos (Min et al., 2004), calambres musculares, salivación, alteraciones sensoriales, lesión hepática, convulsiones y shock (Iqbal et al., 2007).

1.3. Métodos para la eliminación de cadmio

Existen varios métodos fisicoquímicos para la eliminación de metales pesados en aguas residuales, entre estos se encuentra la precipitación química, que funciona formando hidróxidos, el inconveniente de este procedimiento es la generación de lodos secundarios los cuales propician más problemas de tratamiento (Hidalgo-Vázquez et al., 2011). La oxidación química, el tratamiento electroquímico, la filtración, el intercambio iónico y tecnología de membranas (Chang et al., 2006, Ahmady-Asbchin et al., 2008) son algunos otros métodos fisicoquímicos para la eliminación de metales pesados presentes en el agua, que han sido utilizados ampliamente en el tratamiento de aguas industriales.

Desafortunadamente estos procesos pueden ser inefectivos, caros y complicados de implementar (Pan et al., 2009, Hammami et al., 2003, Pagnanelli et al., 2011), especialmente cuando los iones de los metales están disueltos en soluciones acuosas en el orden de $1-100 \text{ mgL}^{-1}$ (Akar and Tunali, 2006) y además porque pueden causar intoxicación por exposición a los trabajadores involucrados en dichos métodos de tratamiento (Farang and Kareem, 2009). En la tabla 1 se muestran algunas de las ventajas y desventajas que se tienen al utilizar este tipo de métodos.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los tratamientos fisicoquímicos

MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad de operación • Alto nivel de eliminación de metales pesados bajo costo de operación 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento • No es selectivo • Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente. • Generación de lodos con alto costo de tratamiento
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones • Presenta alta selectividad • Es posible al recuperación de los metales por electrolisis 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de calcio, sodio y magnesio disminuye su rendimiento debido a que puede saturar la resina • La posible competencia entre metales pesados y otros cationes • Las resinas no son muy tolerantes al cambio de pH • Los materiales orgánicos pueden envenenar la resina • La solución contaminada debe ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión
Osmosis Inversa	<ul style="list-style-type: none"> • Altos niveles de remoción • Es un proceso fácilmente automatizado • No hay cambio en la composición química de las aguas residuales • La recuperación de metales pesados es posible 	<ul style="list-style-type: none"> • Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH • Bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas • Requiere de presiones muy altas para su funcionamiento • Requiere de mantenimiento frecuente para evitar saturación de la membrana • Alto costo por reemplazar la membrana • Es necesario separar las partículas insolubles o en suspensión para evitar saturación de las membranas
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente efectivo a muy bajas concentraciones del metal • Fácil de operar • Permite la fijación de metales en presencia de otros cationes • La recuperación de metales pesados es posible • El adsorbente puede ser regenerado 	<ul style="list-style-type: none"> • El costo del adsorbente y su regeneración pueden ser muy altos • La capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH • Es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado.

Fuente: (Toriz et al., 2006)

Debido a que se tienen más desventajas que ventajas en el uso de los tratamientos fisicoquímicos para la remoción de metales pesados en agua, se ha buscado la generación de nuevas tecnologías, con la finalidad de reducir las concentraciones de los metales pesados y metaloides presentes en el ambiente y al mismo tiempo aminorar los costos de tratamiento.

En este sentido, existen alternativas de solución tales como la sorción que es uno de los métodos más importantes para el tratamiento de aguas residuales y ofrece varias ventajas, especialmente cuando las concentraciones de metales están en el intervalo de 1-100 mgL⁻¹. Si el sorbente es adecuado, los resultados obtenidos pueden mejorar los reportados en otras técnicas debido a su eficacia, viabilidad, versatilidad, simplicidad de diseño, facilidad de operación y el bajo costo del biomaterial (Aguayo-Villarreal et al., 2011)

1.4. Biosorción de metales pesados

La biosorción es una técnica alternativa versátil que en los últimos años ha demostrado ser muy eficaz en la remoción de iones metálicos en aguas residuales (Massara et al., 2008, Ahluwalia and Goyal, 2007), se dice que es la propiedad que tienen ciertas biomoléculas (o tipos de biomasa) para enlazar y concentrar los iones seleccionados u otras moléculas a partir de soluciones acuosas (Volesky, 2007), es conceptualizado como un proceso fisicoquímico sencillo parecido al de adsorción o intercambio de iones, la diferencia reside en la naturaleza del sorbente, en este caso el material es de origen biológico (Chojnacka, 2010), es sencilla y de bajo costo, debido a que la biomasa proviene de la naturaleza y/o ser un material de desecho (Krika et al., 2012, Solisio et al., 2008). Biosorbentes tales como algas, hongos y bacterias son ejemplos de biomasa probada para la biosorción de varias especies de metales, obteniendo resultados muy alentadores (Singh et al., 2010) comparados con las técnicas anteriores.

El tratamiento consiste en la remoción de contaminantes o iones metálicos en soluciones acuosas a través de un biosorbente que es un biomaterial, que están de forma inerte y que posee ciertas características para poder eliminar casi en su totalidad dichos contaminantes por diferentes mecanismos que incluyen a la quimisorción (intercambio iónico, complejación, coordinación y quelación, microprecipitación), la adsorción física y/o la microprecipitación (Hidalgo-Vázquez et al., 2011, Martín-Lara, 2008, Volesky, 2001). En términos generales implica la retención pasiva (no hay consumo de energía metabólica) de los metales pesados presentes en soluciones acuosas mediante el uso de materiales biológicos no vivos o no activos metabólicamente, a los que se les denomina “biosorbentes” (Volesky, 2007).

Algunas de las ventajas que se tiene al utilizar la biosorción es la disponibilidad de los biomateriales, los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas de toxicidad o inactivación térmica, es rápida y eficiente en la eliminación de metales que después pueden ser liberados fácilmente y recuperados por medio de soluciones ácidas (Cañizares-Villanueva, 2000, Martín-Lara, 2008). Sin embargo, como cualquier técnica, tiene sus desventajas entre las cuales se encuentra; la rápida saturación del biosorbente, el secuestro por adsorción es sensible al pH, el estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente.

1.5. Ejemplo de biosorbentes utilizados para la remoción de metales

Los estudios de adsorción de iones metálicos por medio de biosorbentes se han incrementado en los últimos diez años, los desenlaces han sido prometedores, lo que ha generado que sean considerados por la comunidad científica orientada al área ambiental. (Romera et al., 2008). Los primeros ensayos que se llevaron a cabo fueron con los iones de cromo, plomo, cadmio y zinc (Choksi and Joshi, 2007, Hubicki and Wójcik, 2006, Özcan et al., 2005), obteniéndose resultados satisfactorios en cuanto a la remoción de dichos elementos en solución acuosa. A pesar de esto, algunos científicos debaten que dichos estudios en la práctica no funcionan de igual manera, ya que las aguas residuales contienen más de un metal disuelto, lo que ocasiona que se puedan presentar interferencias y competencias por los sitios de adsorción que tiene el biomaterial. Sin embargo, es importante mencionar que como primer paso para predecir e interpretar la adsorción en estos modelos de mezclas de iones, es necesario entender el comportamiento de un ión individual en un medio acuoso (Martino et al., 2003).

Debido a la diversificación de la técnica de biosorción, existen una gran cantidad de biosorbentes que son factibles en la remoción de metales, en la tabla 2 se muestran algunos ejemplos de estudios llevados a cabo con diferentes materiales en donde se determina su efectividad. Martín-Lara (2008) hace una clasificación de los biomateriales con respecto sus características fisicoquímicas de la siguiente manera:

-
- Cortezas y materiales ricos en taninos: La corteza de árbol es un residuo de madera que resulta efectiva como adsorbente debido a su alto contenido en taninos. El principal constituyente de los taninos es el ácido gálico y los componentes con grupos polihidroxi-polifenol son las especies activas en el proceso de adsorción. Sin embargo uno de los problemas que presentan este tipo de biosorbentes es que dan color al agua por la presencia de fenoles solubles.
 - Lignina: Es un residuo de la industria papelera, y su capacidad de adsorción se debe a los fenoles y otros grupos funcionales presentes en su superficie. El intercambio iónico es uno de los mecanismos más importantes de la biosorción por lignina.
 - Quitosán: Es el producto desacetilado de la quitina, la cual se encuentra formando parte del exoesqueleto de los crustáceos, es un polisacárido y constituye el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa. Su gran capacidad de remoción de metales es atribuida a su alto carácter hidrofílico.
 - Turba (carbón): material complejo con materia orgánica en descomposición que contiene lignina y celulosa principalmente, contiene grupos funcionales polares, como alcoholes, aldehídos, ácidos, hidróxidos fenólicos y ésteres lo que lo convierten en un adsorbente efectivo.
 - Algas: Debido a las propiedades de intercambio iónico asociadas a su contenido en polisacáridos. Las algas constituyen una importante fuente de biosorbentes. Las algas tienen una alta afinidad de unión con metales pesados, sus paredes celulares tienen diferentes grupos funcionales (tales como carboxilo, fosfato hidroxilo, o amina) que puede unirse a iones metálicos y, dependiendo del pH, estos grupos son bien protonados o desprotonados (Murphy et al., 2009, Saeed et al., 2005)
 - Hongos y Levaduras; Presentan una alta eficiencia en la remoción de metales en soluciones acuosas, ya que algunos grupos funcionales de sus células actúan como sitios activos para captar iones metálicos. Muchas especies de hongos, como *Aspergillus niger* (Liu et al., 2006), *Mucor rouxi* (Yan and Viraraghavan, 2003), *Phanerochaete chrysosporium* (Iqbal and Edyvean, 2004), *Phomopsis* sp. (Saiano et al., 2005), y *Trametes versicolor* (Jarosz-Wilkołazka et al., 2002) han sido probados

y la capacidades de biosorción de metal para la mayoría de estos hongos es muy atractivo.

Tabla 2. Diferentes trabajos realizados con biomasa

BIOMATERIAL	METAL	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	AUTOR
Azadirachta indica	Zn	33.49 mgg ⁻¹	(King et al., 2008)
Pinus brutia Ten (corteza de pino)	Pb(II)	76.8 mgg ⁻¹	(Gundogdu et al., 2009)
Eriobotrya japonica (corteza de níspero)	Ni(II)	27.548 mgg ⁻¹	(Salem and Awwad, 2011)
Ligninas kraft y organosolv	Cu y Cd	80.6 mmolg ⁻¹ y 28.7 mmolg ⁻¹	(Harmita et al., 2009)
Caparazón del cangrejo	Hg	80% a partir de 500 mgL ⁻¹ en 60 min.	(Rae et al., 2009)
	Zn(II)	Entre 105.6 y 67.6 mgg ⁻¹	(Lu et al., 2007)
Turba con algas tratadas	_____	Remoción de metales a un pH de 3.0	(Lourie and Gjengedal, 2011)
Turba	Fosfato	8.91 mgg ⁻¹	(Xiong and Mahmood, 2010)
Saccharomyces cerevisiae (levadura pastelera)	Cd	_____	(Vasudevan et al., 2003)

Fuente: Elaboración propia del autor, 2012.

La efectividad de los biomateriales no sólo depende de sus características fisicoquímicas sino también de las variables como el tiempo de equilibrio, temperatura, pH, fuerza iónica, pretratamiento del biosorbente y la presencia de otros iones metálicos (Naja et al., 2009). El tiempo de equilibrio es el instante a partir del cual se satura el biosorbente, por lo que no aumenta la cantidad de metal eliminado. La mayoría de los investigadores indican que el proceso es rápido, ya que entre 15 y 30 minutos ya se ha retirado un porcentaje considerable del metal. El efecto de la temperatura presenta diferentes comportamientos

dependiendo del biosorbente y el metal. En la biosorción de Cd al aumentar la temperatura se tiene una mayor capacidad de remoción.

1.6. Biosorbentes utilizados para la remoción de Cadmio

Para el caso específico del Cd se ha realizado varias investigaciones destinadas a removerlo de solución acuosa, entre las cuales citamos:

Lezcano y Colaboradores (2011) quienes utilizaron biomasa recolectada de estanques de riego, la cual estaba conformada de algas y plantas caducifolias. La biosorción se realizó a valencias mono y dimetálicas para los elementos de Cu, Cd y Pb. Al final se determinó que dependiendo de estas valencias existen diferentes afinidades de la biomasa por los elementos estudiados.

Dos Santos y colaboradores (2011) utilizaron *Agave sisalana* como un biosorbente natural para los iones de Pb(II) y Cd(II) a partir de soluciones acuosas, donde se encontró que la capacidad máxima de biosorción era 1.85 mgg^{-1} para Cd (II) y $1,34 \text{ gmg}^{-1}$ para Pb(II) a un valor de pH 7 y K. 296.

Singh y Colaboradores (2010) analizaron la biosorción de Pb, Cd y Cu, para lo cual manejaron biomasa de un hongo el *Trichoderma viride* como adsorbente. En esta investigación se analizaron varias propiedades termodinámicas, esto mediante los valores experimentales generados de los ensayos realizados. Los resultados mostraron que la biosorción del Pb mediante el adsorbente es más endotérmica y espontánea que los otros dos iones.

Azouaou y Colaboradores (2010) analizaron la adsorción del Cd(II) en solución acuosa, empleando granos de café. La investigación se realizó tomando en consideración las cinéticas, el tiempo de contacto, la dosis del adsorbente, el pH inicial, el tamaño de partícula, la concentración del Cd y la temperatura. Al final se estableció que la adsorción se ajustó al modelo de Langmuir, y la capacidad de adsorción fue de 15.65 mgg^{-1} .

Rao y colaboradores (2010b), emplearon hinojo como biomasa para la eliminación de Cd(II), el porcentaje que se obtuvo en la bioadsorción fue del 92% a un valor de pH 4.3. La capacidad máximas de biosorción de Cd(II) se presentó a los 30, 40 y 50 °C y fue de 21, 24 y 30 mgg⁻¹, respectivamente.

Anayurt y colaboradores (2009) Realizaron estudios de cinética, termodinámica y equilibrio químico de la biosorción de Cd(II) a través de la biomasa de un hongo basidiomiceto. Los parámetros óptimos fueron determinados experimentalmente y se determinó a un valor de pH de 5.5, un tiempo de contacto de 60 minutos, una concentración de biomasa de 4gL⁻¹ y a una temperatura de 20 °C, la máxima capacidad de bisorción fue de 56.2 mgg⁻¹ para Pb(II) y 53.1 mgg⁻¹ para Cd(II).

Sari y Tuzen (2009), llevaron a cabo un estudio de biosorción de Pb(II) y Cd(II) utilizando una especie de hongo (*Amanita rubescens*). Se encontró que la capacidad máxima de biosorción de Pb(II) y Cd(II) fue de 38.4 y 27.3 mgg⁻¹ respectivamente, en condiciones óptimas a un valor de pH 5.0, el tiempo de contacto de 30 min., la dosificación de biomasa de 4 gL⁻¹, y la temperatura de 20 °C. La recuperación de ambos iones metálicos fue superior al 90%.

Sari y colaboradores (2008) estudiaron la bisorción del Cd(II) y Cr(III) de solución acuosa, manejando la biomasa de musgo. La biosorción óptima fue determinada en función del pH, la dosis de biomasa, el tiempo de contacto y la temperatura. Los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin–Radushkevich fueron utilizados para describir la biosorción de estos analitos. La máxima capacidad de biosorción alcanzada fue de 32.5 mgg⁻¹ para el Cd(II) y 42.1 mgg⁻¹ para Cr(III).

Özer y Piriñçi (2006) emplearon salvado de trigo tratado con ácido sulfúrico para la adsorción de Cd(II), en este estudio el pH y la temperatura fueron variables determinantes en la bisorción, encontrándose que a un pH de 5.4 se alcanza la mayor capacidad de adsorción.

Omorogie y colaboradores (2012) realizaron el secuestro de Cd(II) y Hg(II) utilizando como biosorbente la semilla de *Nauclea diderrichii* (árbol de hojas caducifilias). Los datos experimentales se ajustaron al modelo cinético de pseudo-segundo orden. Los resultados obtenidos revelaron que la cinética de biosorción de Cd(II) y Hg(II) mejoró con el aumento de la temperatura, obteniendo una remoción de Cd(II) y Hg(II) de 6.30 mgg^{-1} y 6.15 mgg^{-1} respectivamente.

Acosta y colaboradores (2007), determinaron la bioadsorción de Cd(II) en solución por la biomasa celular de quince hongos, por el método colorimétrico de la ditizona. La biomasa de *Mucor rouxii* IM-80 fue más eficiente en la remoción de Cd(II) en solución (8.2 mgg^{-1}) seguida de *M. rouxii* mutante (7.1 mgg^{-1}). La mayor bioadsorción fue a un valor de pH 5.0-6.0, a 28°C durante 40 horas con $1.0 \text{ mg}/200 \text{ mL}$ de concentración inicial de Cd(II) y $80 \text{ mg}/200 \text{ mL}$ de biomasa celular.

1.7. Huesos de animales como biosorbentes

Como se puede apreciar se han utilizado varios tipos de biomaterial con la finalidad de remover el Cd obteniendo resultados favorables, por lo cual en esta propuesta de investigación se plantea el uso del hueso de pescado de la especie *Oreochromis niloticus*, ya que este también es un material de desecho y es fácil acceder a él. Como antecedente se tienen algunos estudios realizados con huesos de algunos animales, así como de pescado.

Chojnacka (2005) investigó la sorción de Cr(III) en solución acuosa mediante el uso de huesos de pollo, que resultaron ser un sorbente eficiente debido a que la capacidad de sorción fue de un 40% y 98.7% de Cr(III), esta última a 50°C y un pH de 5.

Pan y colaboradores (2009) emplearon huesos de cerdo como biosorbente para remover Co(II) en solución acuosa a una concentración inicial de 200 mgL^{-1} donde se obtuvo 75.31% que equivalen a 15.06 mgg^{-1} durante los primeros 5 min., mientras que a 24 hrs. fue de 18.37 mgg^{-1} .

Chojnacka y Michalak (2009) utilizaron cenizas de hueso de animal para la eliminación de metales de Cr(III), Cd(II), Zn(II), Cu(II) y Ni(II) en soluciones acuosas. El proceso de remoción fue determinado por el pH, la concentración de ceniza y la concentración inicial del metal. Se consiguió remover el 15.2 meqg^{-1} bajo las siguientes variables; un pH de 5, T $20 \text{ }^\circ\text{C}$, CS 1.0 gL^{-1} .

Kizilkaya y colaboradores (2010) realizó un estudio para la eliminación de Cu^{2+} en un sistema acuoso utilizando huesos de varias especies de pescado. Las variables que determinaron la eficiencia de remoción fueron el pH, tiempo de contacto, la concentración inicial del metal, la temperatura, proceso de limpieza, las especies de peces y la dosis adsorbente. La máxima capacidad de adsorción fue 150.7 mgg^{-1} en condiciones óptimas.

Lim y colaboradores (2012) determinaron la viabilidad del uso de los huesos de pescado como adsorbente para la eliminación de Zn(II) en solución acuosa. Los resultados del estudio, revelaron que pudo ser retenido el 98% de Zn(II) en las mejores condiciones de adsorción: pH 5.0, dosis adsorbente 1.80 g/100 mL , y 12 horas fue el tiempo de reacción. Los resultados se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden.

Zayed y colaboradores (2013) utilizaron huesos de peces salmonete proveniente del Mar Rojo para la eliminación Cd y Pb, los cuales fueron injertados con ácido acrílico mediante polimerización inducida por radiación. Las capacidades máximas de adsorción de iones de plomo y de cadmio fueron de 855 mgg^{-1} y 785 mgg^{-1} , respectivamente en condiciones óptimas.

Wei y colaboradores (2013), emplearon carbón proveniente de huesos de cerdo para la eliminación de Cr(VI), el material demostró una capacidad máxima de adsorción de 398.40 mgg^{-1} a un pH de 2. Los datos experimentales se ajustaron al modelo cinético de pseudo-segundo orden así como al modelo de Langmuir, el material se comparó con un carbón activado comercial sin embargo resulto ser más eficiente el carbón de hueso de cerdo.

Cechinel y colaboradores (2014) evaluaron la capacidad de adsorción de plomo a través de carbón proveniente de huesos de vaca, el cual fue modificado químicamente con HNO₃, obtuvieron porcentajes de remoción de 32.1, 50.1 y 42.3 mgg⁻¹ para concentraciones de 100, 150 y 200 mgL⁻¹ respectivamente.

Por lo anterior se considera que la propuesta de esta investigación empleando el uso del biomaterial *Oreochromis niloticus* para remover el Cd(II) en soluciones acuosas, es novedoso e inédito ya que no se encontró ninguna referencia la cual citara el estudio de adsorción del Cd con este biomaterial.

2. JUSTIFICACIÓN

La eliminación de metales pesados y en especial del Cd en agua es importante debido a los impactos que produce en la salud humana y el medio ambiente a bajas concentraciones, debido a que es uno de los metales más tóxico. Desafortunadamente a pesar de las evidencias de los efectos a la salud de Cd la exposición a este metal continúa. Por lo tanto es necesario que se evite la contaminación en los medios acuáticos por dicho metal y que sobre todo las industrias reduzcan su concentración en la descarga de aguas residuales.

La importancia de estudiar la remoción de Cd como ya se menciona anteriormente es por los daños a la salud como puede ser; afectación en los riñones, se considera es el causante de enfisema pulmonar y enfermedades de los huesos (osteomalacia y osteoporosis), ocasiona anemia, decoloración de los dientes y pérdida del sentido del olfato (anosmia), y la consecuencia más seria es la aparición de cáncer.

Por ello en la propuesta de investigación se pretendió de utilizar un material de desecho como sorbente en el método de adsorción a nivel laboratorio, para contribuir a evitar que el Cd se encuentre en altas concentraciones en el agua procedente principalmente del sector industrial, agrícola y doméstico, y así prevenir que se rebasen los límites que establecen las Normas Oficiales Mexicanas; NOM-127-SSA1-1994 "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización", NOM-001-SEMARNAT-1997 "Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales".

En la investigación se determinará el comportamiento del Cd con el biomaterial, y con base en los resultados generados se establecerá su viabilidad, que dependerá del porcentaje de remoción que se alcance en la fase experimental. En cuanto a la selección del biomaterial, que se utilizará en dicha investigación, se realizó la búsqueda bibliográfica correspondiente y se detectaron varias materias primas de origen orgánico que fueron utilizadas como biomasa, entre estas tenemos: algas, plantas caducifolias, agave, granos de café, hinojo,

musgo y salvado de trigo, en lo que respecta al empleo de huesos de pescado las investigaciones han sido reducidas. Sin embargo, las investigaciones que han empleado los materiales de origen biológico tales como residuos agrícolas o de animales han resultado eficaces en la eliminación de metales pesados. Por ello, el biomaterial (huesos) que se usó proviene de la mojarra tilapia (*Oreochromis niloticus*), los huesos en general se utilizan para el forraje de animales o en el peor de los casos es considerado como basura y no es aprovechado.

La composición de este biomaterial es 30% de compuestos orgánicos y 70% compuestos inorgánicos. La fase inorgánica se compone principalmente de hidroxiapatita (HAP) cálcica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, la cual ha resultado ser un material eficaz de adsorción, ya que tiene una alta capacidad de remoción de metales pesados (Kizilkaya et al., 2010).

Los huesos han resultado un adsorbente barato y eficiente para la eliminación de metales pesados que ha llamado mucho la atención, debido a sus ventajas sobre otros adsorbentes, algunas de sus ventajas es que son relativamente baratos y de acuerdo a sus características óseas se ha demostrado como un versátil adsorbente para una amplia variedad de contaminantes, incluyendo metales pesados (Chen et al., 2008).

La disponibilidad de este biomaterial es abundante ya que de acuerdo a datos de la Comisión Nacional de Acuacultura y Pesca la producción Nacional de mojarra en el 2012 fue de 74,126 toneladas, mientras que para el Estado de México la producción en ese mismo año fue de 1,100 toneladas. (CONAPESCA, 2012)

Por lo anterior, es de suponer que la cantidad de residuos de pescado que se generan a nivel nacional es muy alta, por lo cual se plantea utilizar los huesos de este residuo y emplearlos para llevar a cabo un estudio de adsorción de Cd, que como se ha mencionado anteriormente tiene efectos tóxicos sobre el ser humano y el ambiente.

3. HIPÓTESIS

Empleando el biomaterial *Oreochromis niloticus*, la captación del Cd(II) en soluciones sintéticas alcanzará porcentajes de remoción favorables para las diferentes concentraciones utilizadas.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

Determinar el porcentaje de remoción de Cd(II) que se obtiene al emplear el biomaterial *Oreochromis niloticus* en soluciones acuosas.

4.2. Objetivos Específicos

- Efectuar el proceso de adsorción del cadmio en solución acuosa, con el biomaterial *Oreochromis niloticus* con y sin el pretratamiento ácido, con la finalidad de valorar cuál de las dos pruebas genera los mejores resultados de remoción del cadmio.
- Caracterizar el biomaterial *Oreochromis niloticus* antes y después de la adsorción mediante Microscopia Electrónica de Barrido, así como la realización del microanálisis elemental.
- Analizar las cinéticas de adsorción.
- Analizar los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich y BET, con el propósito de establecer cómo se comporta el fenómeno de adsorción.
- Establecer el porcentaje de remoción que se alcanzará con los dos ensayos señalados que son el biomaterial con y sin el pretratamiento ácido.
- Estudiar el proceso de desorción del cadmio en el biomaterial *Oreochromis niloticus*.

5. MÉTODOS Y MATERIALES

En la siguiente figura se muestra de manera resumida las etapas que se desarrollaron durante la investigación.

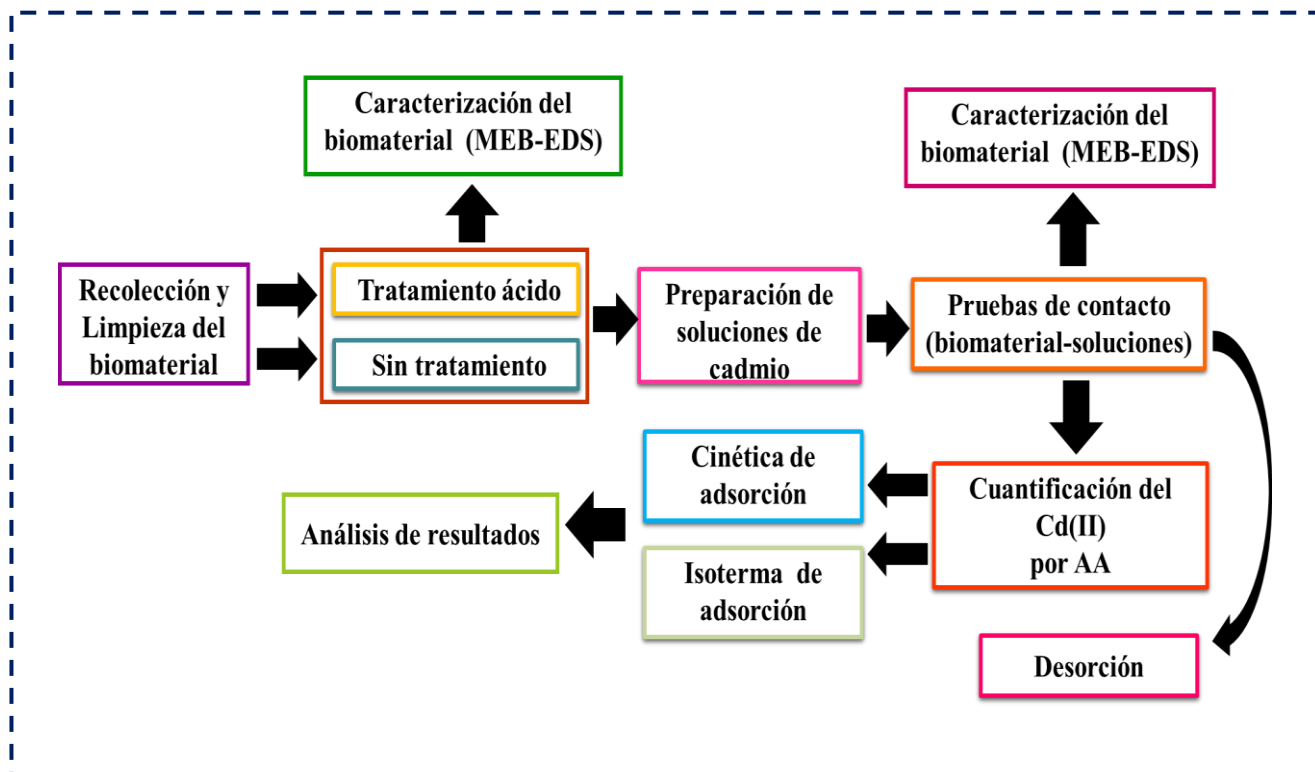


Figura 1. Diagrama de las etapas de investigación

5.1. Etapa I. Preparación de Biomaterial

5.1.1. Recolección del Biomaterial

El biomaterial se recolecta en las pescaderías que se encargan de filetear la mojarra tilapia en San Luis Mextepec, Municipio de Zinacantepec (Fig. 2). Los esqueletos de pescado se lavaron en varias ocasiones con agua corriente para quitar los restos de carne y posteriormente con agua desionizada.



Figura 2. Esqueletos recolectados con residuos de carne

5.1.2. Secado

En este tratamiento se utilizaron huesos de *Oreochromis niloticus* (mojarra tilapia), los cuales se secaron por 7 días a los rayos del sol, posteriormente se terminaron de deshidratar a 70 °C durante 5 horas en una estufa del laboratorio.

5.1.3. Triturado y tamizado

Una vez seca la biomasa se trituro con la ayuda de un molino Wiley G.E. No. 4352, hasta que se obtuvieron partículas que pasaron por una malla de 40 mesh.



Figura 3. Huesos de pescado lavados, secos y triturados

5.1.4. *Pretratamiento del biomaterial*

El biomaterial se dividió a manera de trabajar con dos tipos de biomasa; uno sin un pretratamiento ácido (biomasa A) y otro con el pretratamiento ácido (biomasa B). Esto con la finalidad de valorar el proceso de adsorción en ambos ensayos.

El biomaterial destinado al pretratamiento se dispuso de la siguiente manera: a) se colocó el biomaterial en un recipiente y se agregó un volumen de una solución al 2% de ácido sulfúrico (H_2SO_4) durante 12 hrs., b) posteriormente el biomaterial resultante se lavó con agua desionizada, en varias ocasiones para eliminar los residuos de ácido, c) se dejó secar el biomaterial en la estufa por 24 horas a 70 °C y se colocó en un desecador hasta ser utilizado.

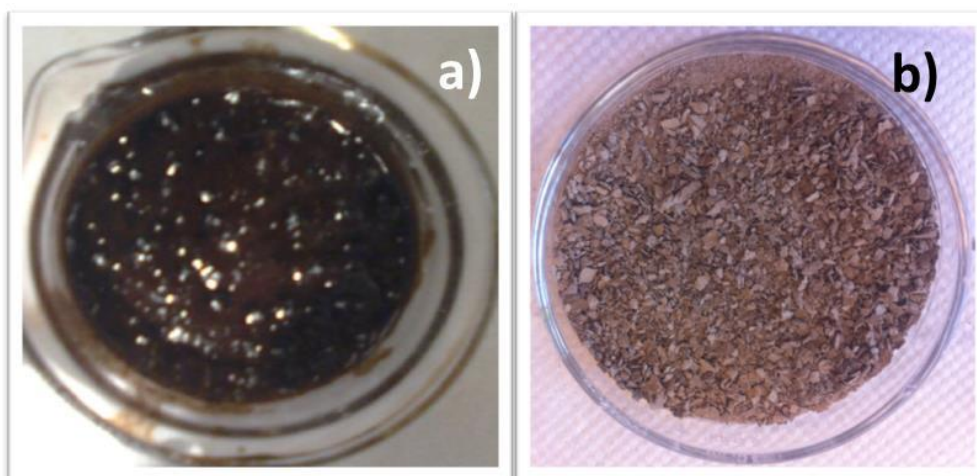


Figura 4. a) huesos en contacto con ácido sulfúrico, b) huesos lavado y secos una vez puestos en contacto con ácido sulfúrico.

5.1.5. **Caracterización del biomaterial por MEB-EDS**

Se tomaron pequeñas muestras de los dos biomateriales y se colocaron cada una por separado en un soporte de grafito el cual se introdujo en un Microscopio Electrónico Philips XL-30 a bajo vacío, esto con la finalidad de obtener las micrografías de las muestras, así como el microanálisis correspondiente. Cabe señalar que este equipo se encuentra en las instalaciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

5.1.6. Caracterización por Espectroscopia Infrarrojo

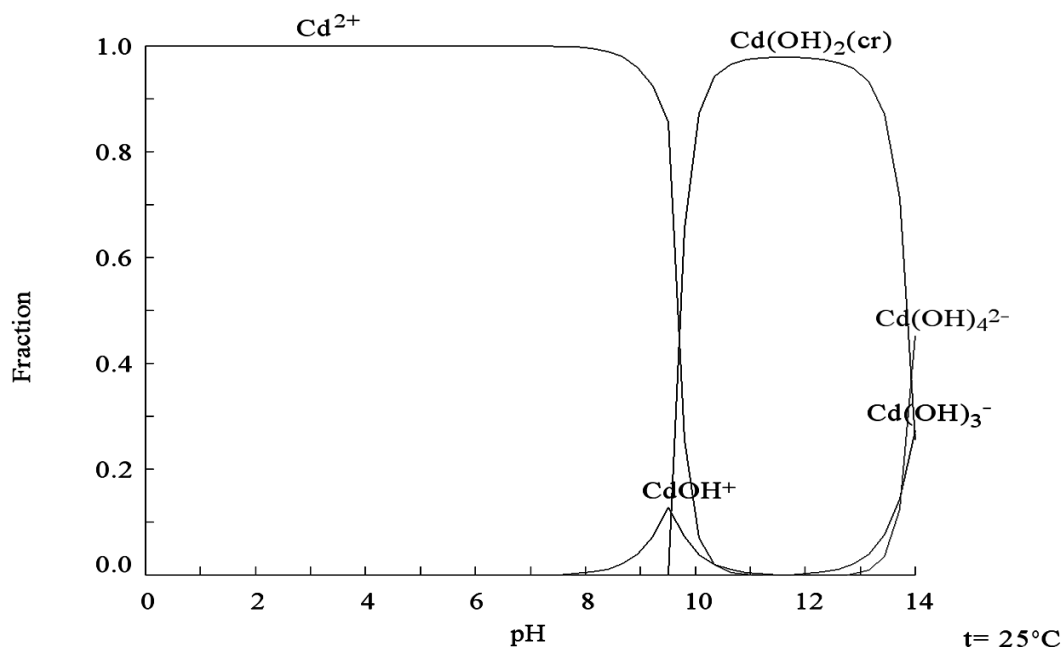
En un mortero de ágata se preparó una muestra colocando una relación de 3:1 en gramos de bromuro de potasio (KBr) con la biomasa A y B (cada una por separado) para generar los espectros correspondientes que permitieron detectar los cambios en el biomaterial. Se utilizó un espectrómetro infrarrojo marca Nicolet Avatarn360 FT-IR, software Ominic versión 6.2 perteneciente al laboratorio de análisis instrumental de la Facultad de Química de la UAEM.

5.2. Etapa II. Preparación de Soluciones de Cd

5.2.1. Soluciones de Cd

Se preparó en un matraz aforado de 1L una solución madre de 500 mgL^{-1} a partir de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, a dicha solución se le agregó ácido nítrico (HNO_3) con la finalidad de fijar el pH alrededor de 2-4 para encontrar al Cd(II) en solución, esto se corrobora en el diagrama de predominio de especies de la Figura 5.

Figura 5. Diagrama de distribución de especies de Cd



Posteriormente de la solución madre mediante diluciones, se prepararon soluciones de 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mgL⁻¹ del mismo elemento.

Con estas soluciones se preparó la curva patrón con la cual se trabajó en cuanto a la determinación de la cantidad de Cd removida de las soluciones que van a ponerse en contacto con el biomaterial en sus dos modalidades mencionadas en el punto anterior.

5.2.2. Curva patrón de Cd

Como se indicó, se tienen las soluciones de 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mgL⁻¹ de CdCl₂, se tomaron muestras de 5 mL de cada una para posteriormente ser trasladadas al equipo de absorción atómica para la cuantificación de Cd.

5.2.3. Determinación del Cd por absorción atómica

Las soluciones de Cd se llevaron a un equipo de absorción atómica, con las condiciones de una lámpara de cátodo hueco de Cd, a una longitud de 228.8 nm, flujo de aire 13.50 Lmin⁻¹, una flama de aire/acetileno y un flujo de acetileno de 2 Lmin⁻¹. Las cuantificaciones generarán los correspondientes valores de absorbancia.

Con estos valores de absorbancia y concentración se determinó la ecuación de la recta, así como su coeficiente de correlación, y mediante esta recta se determinaron posteriormente las remociones de Cd correspondientes de las soluciones sintéticas que estuvieron en contacto con el biomaterial.

5.3. Etapa III. Fenómeno de Adsorción

5.3.1. Tiempo de contacto

De la *Oreochromis niloticus* que no tuvo ningún tratamiento previo, es decir se utilizó de forma natural, se pesaron 100 mg de la biomasa para cada una de las soluciones de Cd.

De cada una de estas soluciones de Cd se tomaron 10 mL de muestra, las cuales tienen un valor de pH de 2 y 4, y se pusieron en contacto con la biomasa en tubos de ensayo.

Mediante agitación mecánica por medio de un rotor se llevó a cabo la adsorción, los tiempos de contacto fueron de 5, 10, 15, 20, 25, 30 minutos, este proceso se realizó por triplicado.

5.3.2. *Determinación de remoción de Cd*

Una vez llevada a cabo la adsorción, para cada una de las soluciones se procedió a la separación del biomaterial, mediante filtración. La solución resultante contenía el Cd no adsorbido por el biomaterial, a estas soluciones se les determino la cantidad de Cd disuelto, mediante la Eq.1 (Lim et al., 2012, Sun et al., 2011) se determinó el porcentaje de remoción de cadmio.

$$(\%) = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Donde C_i y C_e = Es la concentración inicial y en equilibrio del metal en la solución respectivamente (mgL^{-1})

5.3.3. *Ajuste de los resultados de cinética de sorción a un modelo matemático*

La cinética de adsorción se utilizó como parámetro que ayudo a establecer una relación entre el sorbente (*Oreochromis niloticus*) y el sorbato (Cd), dependiendo de la afinidad y características de uno hacia el otro; así como la velocidad a la cual el sorbente fue capaz de inmovilizar las diferentes especies en relación con el Cd.

Los modelos matemáticos que se utilizaron para determinar la velocidad de reacción de esta adsorción, fueron los de pseudo-primer orden o ecuación de Lagergren (Eq. 2), la cual es una ecuación que describe la adsorción de un sistema de fase líquido-sólido, donde la velocidad de adsorción está basada en la capacidad de adsorción y la velocidad de sorción del adsorbato en la superficie que es proporcional a la cantidad de adsorbato adsorbido (Bulgariu and Bulgariu, 2012, Azouaou et al., 2010). La ecuación linealizada es la siguiente:

$$\ln(q_e - q_o) = \ln(q_e - K_t t) \quad (\text{Eq. 2})$$

Donde q_e y q_o = Es la capacidad de sorción en el equilibrio y en el tiempo t respectivamente.

K_t = es la constante de velocidad ($L\text{min}^{-1}$).

El modelo de pseudo segundo orden (Eq. 3) depende de la cantidad del ion metálico en la superficie del sorbente y de la cantidad del ión metálico sorbido en el equilibrio (Guyo et al., 2014). Este modelo matemático se utilizará para definir el transcurso de la adsorción respecto al tiempo y su reacción, se presenta a continuación

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}} + \frac{t}{q_{qe}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Donde k_2 = Es la constante de velocidad ($\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

q_e = Es la cantidad de ión metálico sorbido en el equilibrio (mgg^{-1})

q_t = Cantidad de ión metálico en la superficie del sorbente a cualquier tiempo t (mgg^{-1}).

5.3.4. Estudio de las Isotermas

Con los datos que se obtuvieron, se calcularon las respectivas isotermas de Langmuir (Eq. 4), Freundlich (Eq. 5) después de los contactos (Dawlet et al., 2013, Gupta and Rastogi, 2008)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{bQ_o C_e} \quad (\text{Eq. 4})$$

Donde q_e = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente (mgg^{-1})

Q_o = Cantidad de moles soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente (mgg^{-1})

b = Constate empírica ($L\text{mg}^{-1}$)

C_e = Concentración en equilibrio (mgL^{-1})

El modelo de isoterma de Langmuir indica una reducción de los sitios de interacción disponibles conforme aumenta la concentración del metal, asume que la adsorción es en monocapa (Areco et al., 2012, Reddy et al., 2010, Pan et al., 2009).

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_{eq} \quad (\text{Eq. 5})$$

Donde q_e = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente (mgg^{-1})

K_f = Constante de Freundlich (mgg^{-1})

$1/n$ = Coeficiente de Freundlich

C_e = Concentración en equilibrio (mgL^{-1})

El modelo de Freundlich predice la ausencia de saturación del adsorbente por el sorbato, implica un recubrimiento infinito, lo que indica la adsorción de múltiples capas sobre una superficie heterogénea. (Zayed et al., 2013, Azouaou et al., 2010)

5.3.5. Caracterización del biomaterial por MEB-EDS

Los lodos generados por la biosorción de las muestras tratadas se secaron con la finalidad de evaporar el agua que contengan, posteriormente se colocaron en un soporte de grafito el cual se introdujo en un Microscopio Electrónico Philips XL-30 a bajo vacío, esto con la finalidad de obtener las imágenes de los lodos así como el microanálisis correspondiente.

5.4. Estudio de desorción

La biomasa empleada en la adsorción del Cd, se puso en contacto con una solución ácida al 2% de ácido sulfúrico (H_2SO_4), durante un tiempo de 2 horas, con la finalidad de remover el Cd adsorbido. Posteriormente a estas soluciones se filtró para separar el biomaterial de la solución acuosa, estas últimas se preparan para cuantificar el Cd mediante absorción atómica. Estos resultados mostrarán la factibilidad de la recuperación del Cd.

Posteriormente se secará nuevamente el biomaterial y se procederá a una nueva prueba de adsorción con las soluciones de Cd ya mencionadas en esta sección de metodología, con la finalidad de valorar si dicha biomasa conserva sus propiedades de adsorción.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en cada una de las etapas de la investigación, se clasificaron como resultados no publicados y publicados, estos últimos corresponden al artículo de investigación que ha sido enviado a la revista *Process Safety and Environmental Protection*.

6.1. Resultados no publicados

6.1.1. Caracterización del biosorbente

Los huesos de pescado fueron caracterizados a través de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) a bajo vacío que permite la observar y caracterizar la superficie de materiales inorgánicos y orgánicos, así como por Energía Dispersante de Electrones (EDS) con el fin de conocer la composición elemental del biomaterial utilizado. Del mismo modo el biomaterial fue caracterizado por espectrometría de infrarrojos la cual puede ser utilizada para identificar un compuesto o la composición de una muestra.

6.1.1.1. Análisis MEB-EDS

La composición elemental de la biomasa A y B se determinó mediante MEB-EDS, la figura 6 muestra una micrografía de los huesos de pescado sin tratamiento antes del proceso de adsorción, se puede apreciar una morfología porosa y heterogénea que podría servir para que el Cd sea adsorbido en la superficie del material.

El microanálisis elemental muestra que el biomaterial está compuesto por; Ca, P, O y C, siendo el carbono y oxígeno los elementos mayoritarios, representando un 56.92% y 21.54% respectivamente, del total del peso.

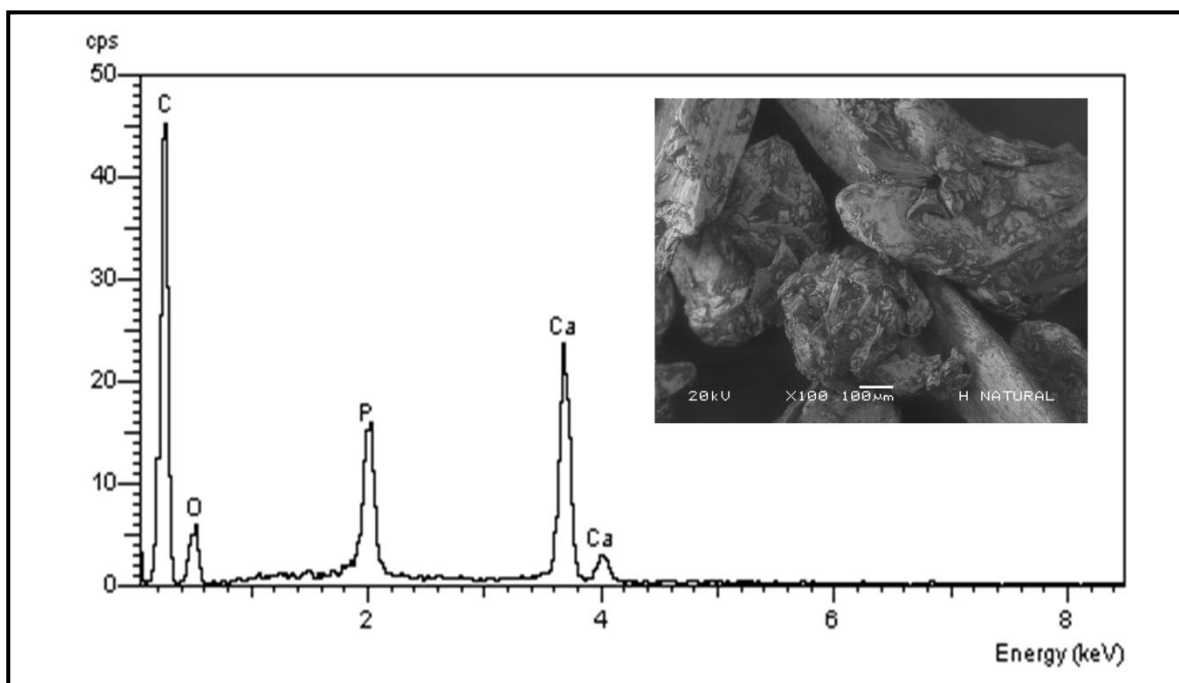


Figura 6. MED-EDS huesos de pescado sin tratamiento ácido

De manera general, los huesos están compuestos por una fase orgánica y una inorgánica, esta última se encuentra constituida por hidroxapatita cálcica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Rojas-Mayorga et al., 2013, Mobasherpour et al., 2012, Kizilkaya et al., 2010). Por lo tanto, el MEB-EDS nos ayuda a corroborar lo que la literatura menciona.

Para el caso del biomaterial puestos en contacto con ácido sulfúrico en la figura 7, se presenta la micrografía en la cual se puede percibir una forma amorfa y porosa, en comparación con el microanálisis anterior hay presencia de azufre, lo cual era de esperarse debido al tratamiento que se dio a los huesos, los cambios de porcentajes del total del peso para cada elemento que componen al biomaterial se debe al pretratamiento.

En la figura 8 se observa la composición elemental de los huesos de pescado después de contacto con las soluciones de Cd(II), en la cual se puede apreciar la presencia de Cd en menor proporción con respecto a los otros elementos, sin embargo, nos ayuda a deducir que el proceso de adsorción entre las soluciones de Cd(II) y el biomaterial se llevó a cabo.

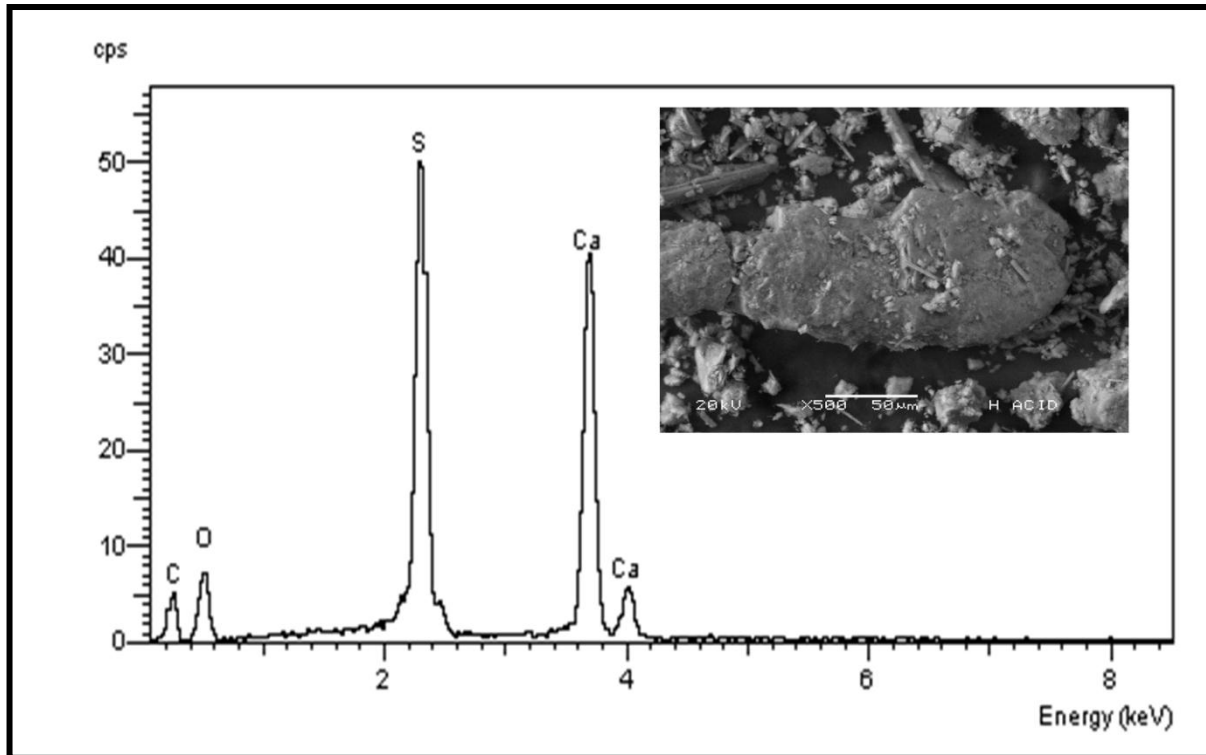


Figura 7 MEB-EDS huesos de pescado tratados con ácido sulfúrico.

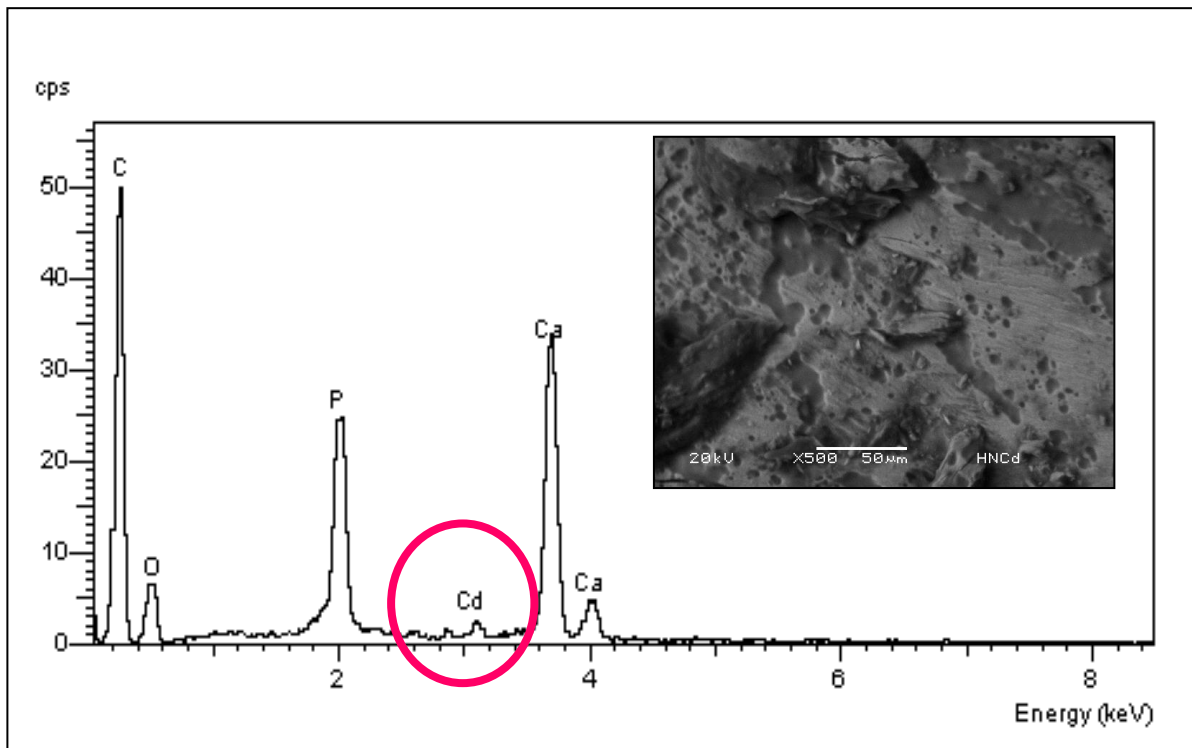


Figura 8. MEB-EDS de los huesos de pescado después del contacto con soluciones de Cd(II).

6.1.1.2. Espectrofotometría de infrarrojo

Se obtuvo el espectro de IR de para la biomasa tipo A y B el cual se muestra en la figura 9, se puede apreciar que en el espectro de los huesos de forma natural destacan las vibraciones de los picos en 3428.20 cm^{-1} es característica de un grupo $-\text{OH}$ del agua, entre 3100 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} con máximo en 2925.30 cm^{-1} y 2854.62 cm^{-1} se atribuye a grupos alifáticos $-\text{CH}_2$. Se registra una banda con su máximo en 1100.18 cm^{-1} que representa las vibraciones $-\text{PO}_4^{-3}$, mientras que para la banda de 1743.90 cm^{-1} son grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). Los picos a 1461.96 cm^{-1} representan vibraciones provenientes de los grupos $\text{N}=\text{O}$, mientras que en el pico 1027.56 cm^{-1} pueden ser vibraciones de los grupos $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ o $\text{C}-\text{C}$.

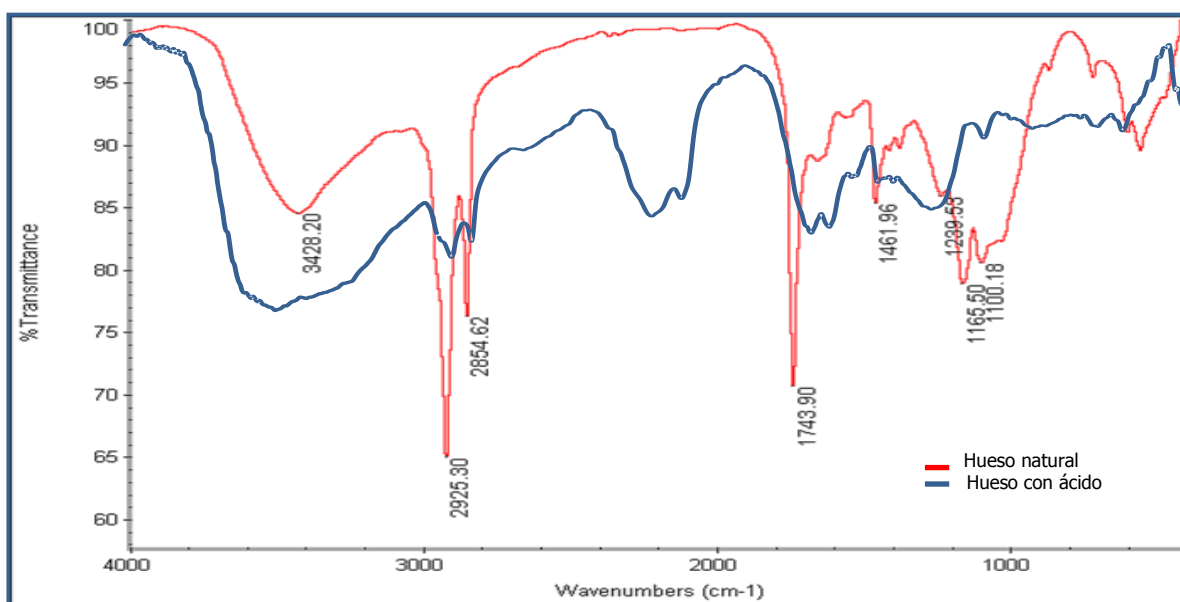


Figura 9. IR de los huesos de pescado con y sin tratamiento ácido.

En los huesos tratados con H_2SO_4 se aprecian los picos entre 3200 cm^{-1} – 3600 cm^{-1} son movimientos de stretching que se atribuyen a las vibraciones del grupo funcional $-\text{OH}$ del agua los cuales se disminuyen con respecto a los huesos de forma natural, así mismo se vieron afectados los picos a las longitudes de onda entre 2925 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} que corresponden a los grupos alifáticos $-\text{CH}$, mientras que aproximadamente a los 2200 cm^{-1} se presenta un pico correspondiente a los grupos $\text{C}\equiv\text{C}$, los grupos funcionales $\text{C}=\text{O}$ se identificaron mediante los picos sobrepuestos entre $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. En comparación con

los huesos que no recibieron tratamiento el IR de los huesos tratados registra una banda con su máximo en aproximadamente $1300-1355\text{ cm}^{-1}$ que representa las vibraciones $\text{SO}_2\text{OH-}$, así como los grupos S-O- (compuestos de azufre) a una longitud de onda de $678-775\text{ cm}^{-1}$

6.1.2. Determinación de remoción de cadmio

Se realizaron pruebas preliminares de la adsorción de cadmio con la biomasa de manera natural para valorar el comportamiento entre el adsorbente y el adsorbato, los ensayos generaron bajos rendimientos, por lo tanto se determinó realizar un pretratamiento con ácido sulfúrico con la finalidad de incrementar el porcentaje de remoción.

Para ambos tipos de biomasa se determinaron los porcentajes de remoción para las concentraciones de; 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mgL^{-1} de cadmio. En la figura 10 se aprecia que el porcentaje de remoción máximo alcanzado fue de 41.6% para la concentración de 5mgL^{-1} en un tiempo de 25 minutos, conforme aumento la concentración fue disminuyendo generando porcentajes de entre 25 y 37 % para las concentraciones de 60 y 10 mgL^{-1} respectivamente. Se puede interpretar que la disminución en cuanto a los porcentajes de remoción se debe a que los sitios activos del biomaterial son ocupados rápidamente por el analito.

En la figura 11 se puede apreciar que los porcentajes de remoción fueron más altos que los presentados con el biomaterial de forma natural, ya que el máximo porcentaje alcanzado fue de 88.1%. Sin embargo la tendencia es similar, conforme aumenta la concentración de cadmio el porcentaje de remoción disminuye. Por lo tanto también se puede interpretar que los sitios activos son ocupados rápidamente por el analito. Por lo anterior el mejor tratamiento que arrojó mejores resultados de remoción de cadmio fue el tratamiento con ácido sulfúrico.

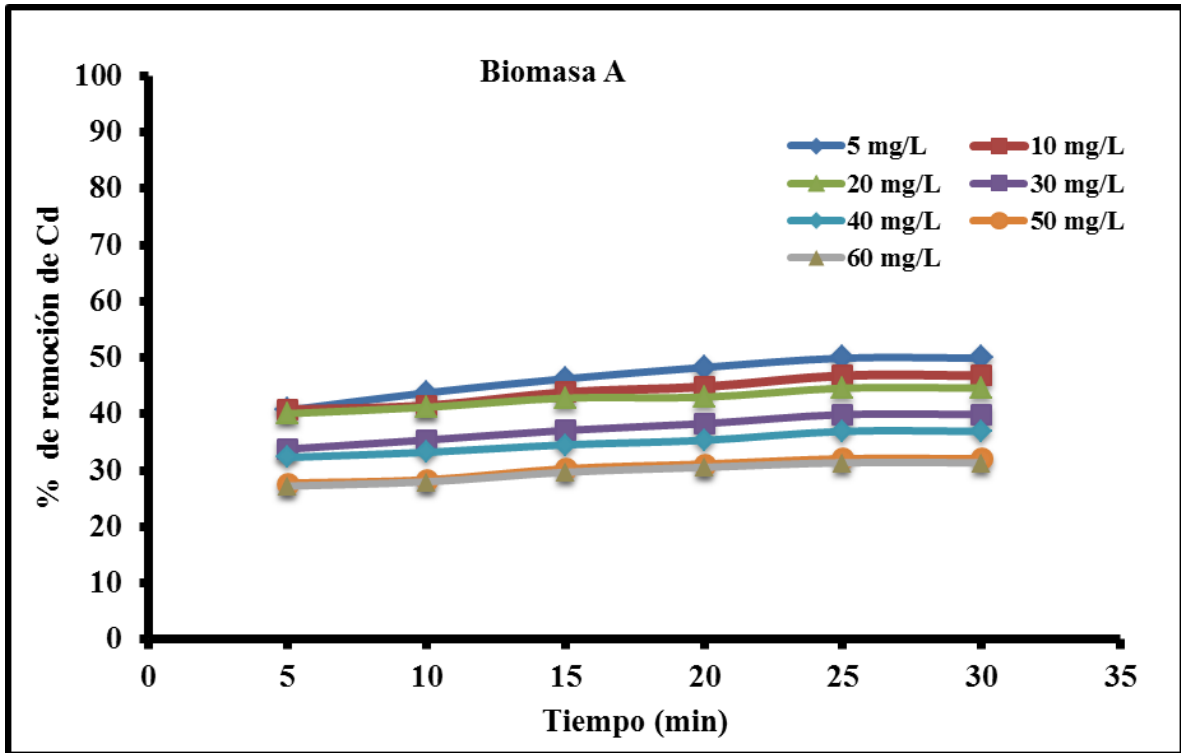


Figura 10. Porcentaje de remoción de cadmio en las diferentes soluciones utilizadas con el biomaterial en su forma natural

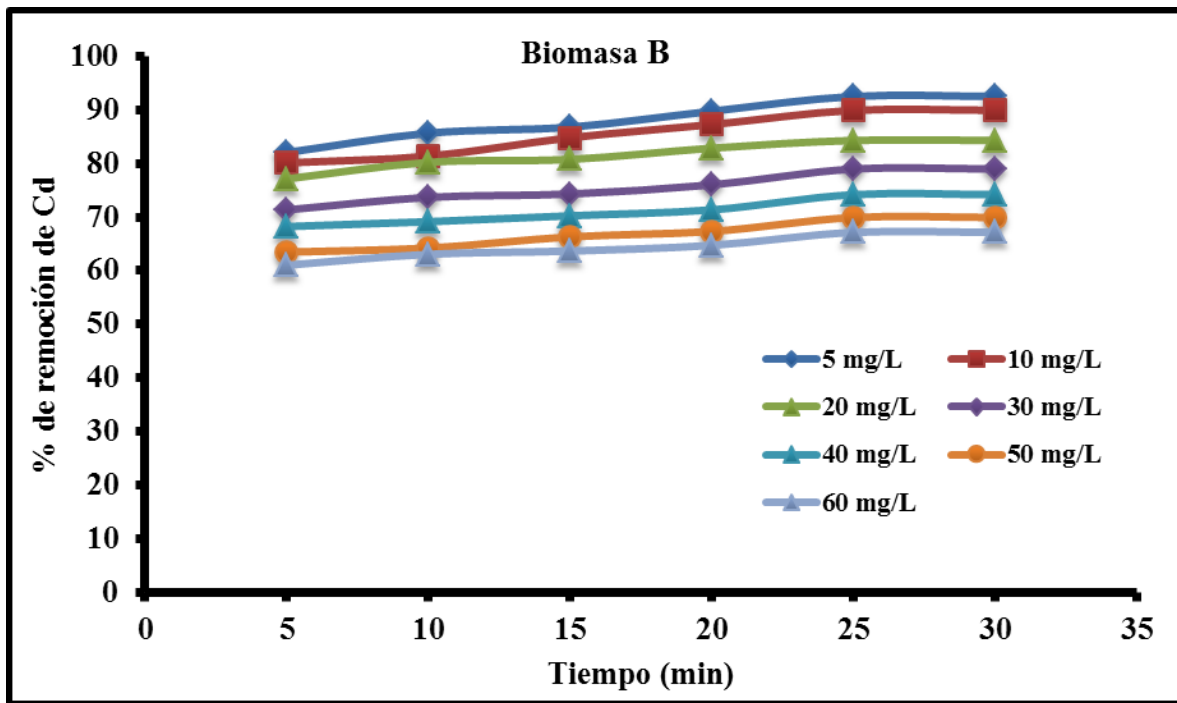


Figura 11. Porcentaje de remoción de cadmio en las diferentes soluciones utilizadas con el biomaterial tratado con ácido sulfúrico

6.1.3. Cinética de adsorción

Después de llevar a cabo la determinación del porcentaje de remoción de Cd(II) y considerando que la biomasa B presentó los mejores porcentajes de remoción, se procedió a realizar el ajuste de los resultados de cinética de adsorción a un modelo matemático.

6.1.3.1. Cinética de pseudo-primer orden

En la figura 12 se muestran los datos que se ajustaron al modelo linealizado de Lagergreen o cinética de pseudo-primer orden, debido a que el modelo presenta una tendencia muy similar para las concentraciones de Cd(II) que se emplearon en este estudio, en la gráfica sólo se muestran las concentraciones de 5, 20 y 40 mgL⁻¹ de Cd.

Las ecuaciones para cada una de las rectas presentadas en la figura tienen la tendencia a no ser ideales y los coeficientes de correlación (r^2) no son cercanos a 1.

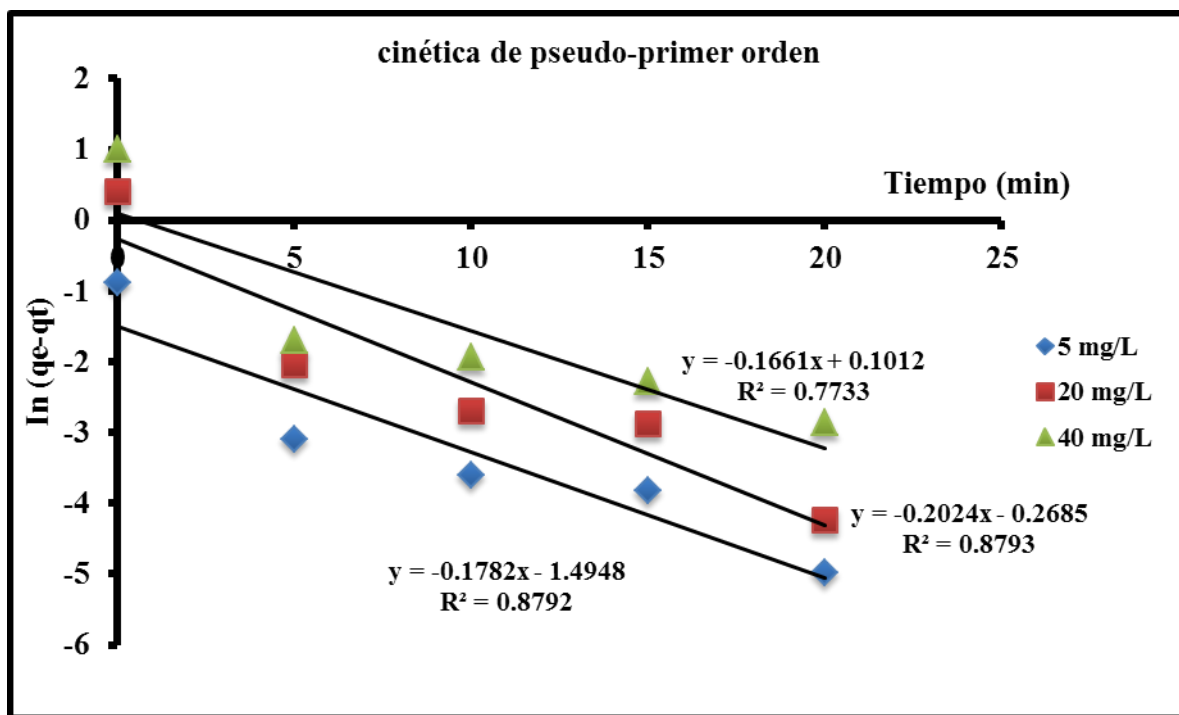


Figura 12. Cinética de pseudo-primer orden de la biomasa B para las soluciones de 5, 20 y 40 mgL⁻¹ de Cd.

En la tabla 3, se presentan las ecuaciones lineales para cada una de las concentraciones utilizadas así como los coeficientes de correlación y las constantes de velocidad.

Tabla 3. Resultados del modelo de pseudo-primer orden

Concentración de Cd (mgL ⁻¹)	BIOMASA B		
	Ecuación	K	r ²
5	y = -0.1782x - 1.4948	0.178	0.8792
10	y = -0.1798x - 0.7874	0.179	0.8924
20	y = -0.2024x - 0.2685	0.202	0.8793
30	y = -0.1681x - 0.0326	0.168	0.8133
40	y = -0.1661x + 0.1012	0.166	0.7733
50	y = -0.1718x + 0.3997	0.171	0.8297
60	y = -0.1726x + 0.47	0.172	0.8066

6.1.3.2. Cinética de pseudo-segundo orden

Los datos que se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden, mostrando una mejor tendencia en comparación con el modelo de pseudo-primer orden, en la figura 13 se puede ver que los coeficientes de correlación para las concentraciones de 5, 20 y 40 mgL⁻¹ son cercanos a 1.

A pesar de que los resultados que presentaron mejores resultados en la adsorción de cadmio, se realizó el ajuste de los datos obtenidos con los huesos sin tratamiento a el modelo de pseudo segundo orden, con el fin de comprobar que dicho comportamiento fuera el mismo, en la tabla 4 se muestran los datos obtenidos.

Con base a los resultados obtenidos y una vez determinando que el modelo de pseudo-segundo orden es al que mejor se ajustan los datos, se procedió a determinar la constante de velocidad (k), en la cual se puede apreciar que conforme aumenta la concentración del adsorbato, los sitios activos del biomaterial son ocupados rápidamente por lo tanto la velocidad de reacción se vuelve más lenta.

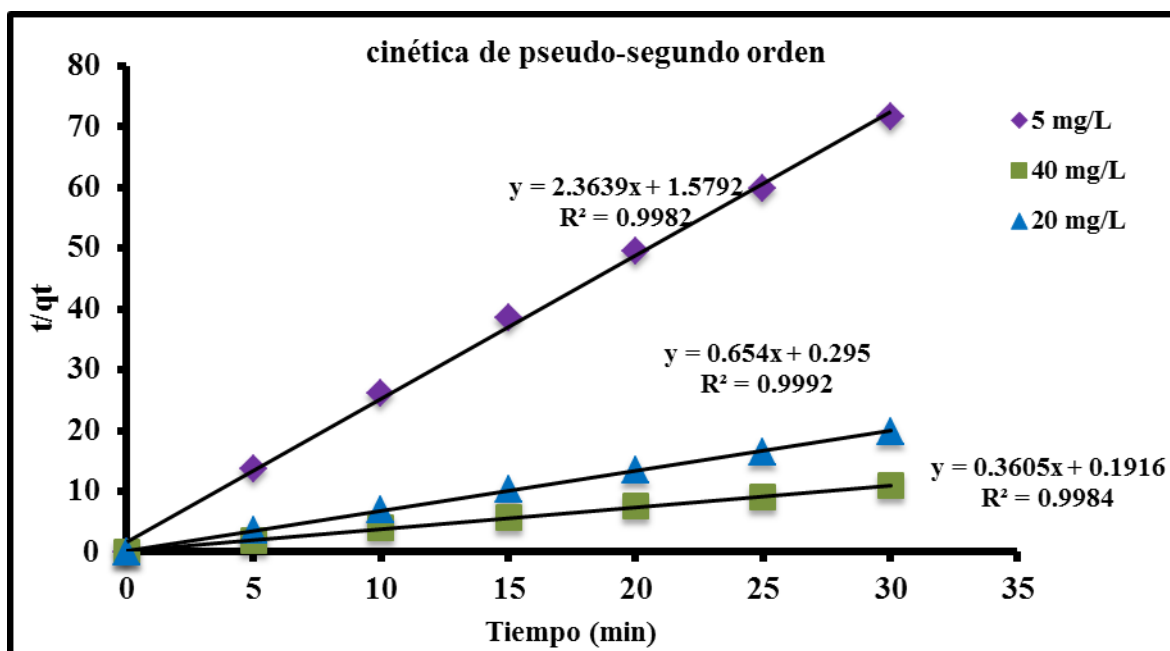


Figura 13. Cinética de pseudo-segundo orden de la biomasa B para las soluciones de 5, 20 y 40 mgL⁻¹ de Cd.

Tabla 4. Resultados del modelo de pseudo-segundo orden para la biomasa A y B

BIOMASA A				BIOMASA B		
CONCENTRACIÓN	Ecuación	k	r ²	Ecuación	k	r ²
5 mgL ⁻¹	$y = 4.7365x + 5.8537$	7.234414376	0.9952	$y = 2.1339x + 4.154$	8.086468907	0.9987
10 mgL ⁻¹	$y = 2.6063x + 2.5924$	2.578574132	0.996	$y = 1.1608x + 1.7716$	2.703796141	0.9987
20 mgL ⁻¹	$y = 1.3694x + 0.9117$	0.614190456	0.9982	$y = 0.6099x + 0.6878$	0.775649844	0.9986
30 mgL ⁻¹	$y = 0.9753x + 1.0165$	1.059440429	0.9961	$y = 0.4559x + 0.2682$	0.157778548	0.9983
40 mgL ⁻¹	$y = 0.7784x + 0.673$	0.581871788	0.9969	$y = 0.3605x + 0.1916$	0.101832344	0.9984
50 mgL ⁻¹	$y = 0.7145x + 0.6587$	0.607257789	0.9969	$y = 0.3037x + 0.1809$	0.107753737	0.9983
60 mgL ⁻¹	$y = 0.603x + 0.5183$	0.44549733	0.9974	$y = 0.2631x + 0.1379$	0.072278259	0.9986

6.1.4. Estudio de las Isotermas

En este apartado se exhiben los resultados obtenidos para la biomasa B a partir de los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich con el fin de asumir como es que se lleva a cabo la adsorción.

6.1.4.1. *Isoterma de Langmuir*

El modelo de isoterma de Langmuir de manera general y conforme a las referencias bibliográficas citadas en el trabajo, indica una disminución de los sitios disponibles en el biomaterial conforme aumenta la concentración de cadmio por lo tanto se presume que la adsorción es en monocapa. En la figura 14 se presenta la ecuación de recta así como el coeficiente de correlación.

6.1.4.2. *Isoterma de Freundlich*

La figura 15 se aprecia la gráfica correspondiente al modelamiento matemático de los datos experimentales por medio de la isoterma de Freundlich en el cual se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9963 que a diferencia del obtenido en la isoterma de Langmuir ($r^2 = 0.9632$) es más cercano al modelo teórico de 1

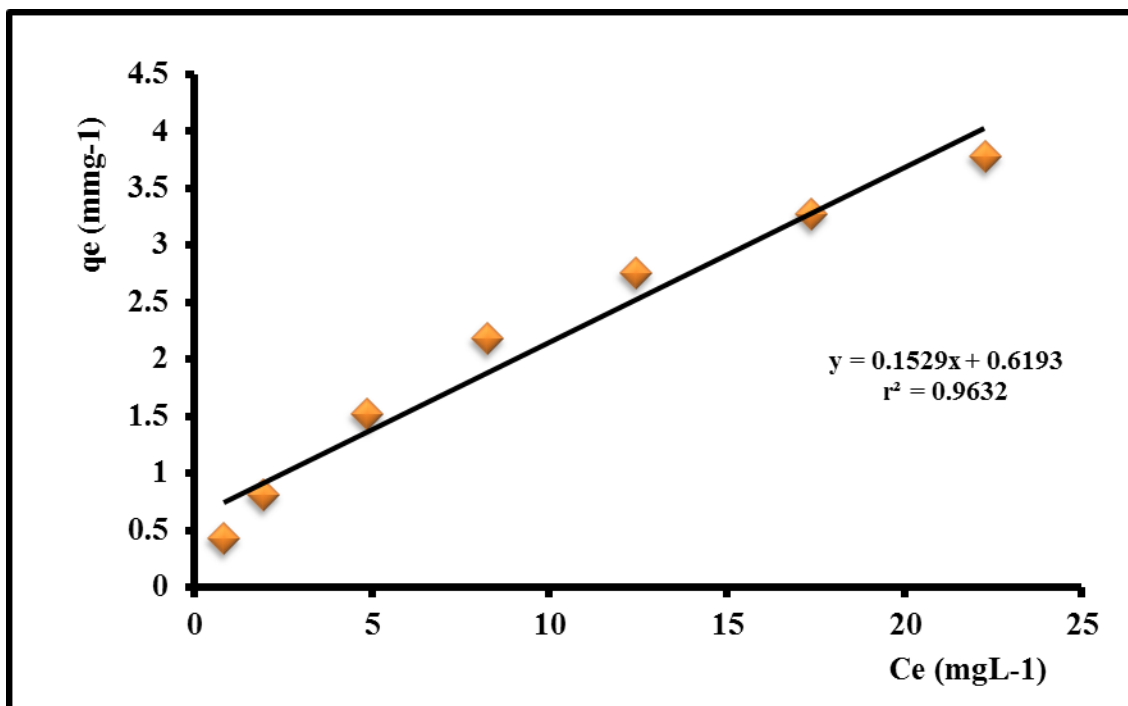


Figura 14. Isoterma de Langmuir

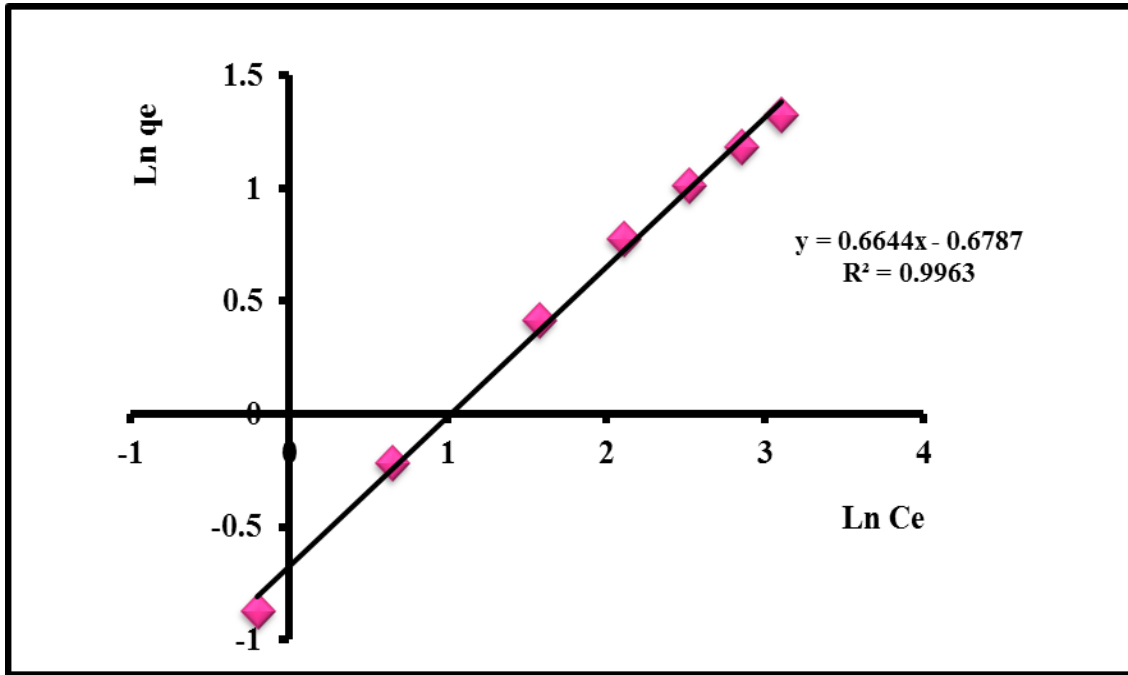


Figura 15. Isoterma de Freundlich

Con base en los resultados obtenidos en las isotermas se calcularon las constantes, las cuales se ejemplifican en la siguiente tabla (tabla 5). Como se puede apreciar el modelo de Freundlich es al que mejor se ajustan los datos experimentales ya que la cantidad de soluto por peso unitario de adsorbente es mayor al del modelo de Langmuir.

Tabla 5. Constantes de remoción para los modelos de Langmuir y Freundlich

Langmuir			Freundlich		
Q_0 (mgg ⁻¹)	b	r^2	K_f (mgg ⁻¹)	n	r^2
1.614	4.053	0.9632	0.33	1.505	0.9963

6.1.5. Estudio de desorción

La biomasa tipo B una vez después de ser puesta en contacto con las soluciones de cadmio se puso en contacto con una solución ácida a un concentración del 2% de HCl, durante 2 horas a una agitación mecánica de 80 rpm, con la intención de remover el cadmio que

quedó adsorbido en el biomaterial, las muestras fueron determinadas mediante absorción atómica.

Sin embargo, en la tabla 6 se aprecia que para la biomasa que se colocó en contacto con concentraciones de 20, 30 y 40 mgL⁻¹ de Cd, no fue posible liberar el cadmio a través del método utilizado, este comportamiento se repitió para las concentraciones de 5, 10,50 y 60 mgL⁻¹, por lo tanto la biomasa no podría ser reutilizada en otro proceso de adsorción.

Tabla 6. Cuantificación de cadmio en el estudio de desorción

Biomasa empleada en la remoción de Cd en solución (mgL ⁻¹)	Tiempo de contacto (min)	Cadmio cuantificado en solución (mgL ⁻¹)
20	5	N.D.
	10	N.D.
	25	N.D.
	20	N.D.
	25	N.D.
	30	N.D.
30	5	N.D.
	10	N.D.
	25	N.D.
	20	N.D.
	25	N.D.
	30	N.D.
40	5	N.D.
	10	N.D.
	25	N.D.
	20	N.D.
	25	N.D.
	30	N.D.

6.2. *Artículo de investigación*

6.2.1. *Carta recepción*



Nora Martínez <norangyb@gmail.com>

PSEP Manuscript: PSEP-D-14-00273

PSEP <psep@elsevier.com>
Para: norangyb@gmail.com, norangyb@hotmail.com

16 de octubre de 2014, 6:12

Dear Ms. Nora Angélica Martínez Valdez

Process Safety and Environmental Protection
Official journal of the European Federation of Chemical Engineering: Part B

PSEP-D-14-00273 - "Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using fish bones"

Your submission "Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using fish bones" has been assigned manuscript number PSEP-D-14-00273.

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <http://ees.elsevier.com/psep/>
2. Enter your login details
3. Click [Author Login]
This takes you to the Author Main Menu.
4. Click [Submissions Being Processed]

Thank you for submitting your work to Process Safety and Environmental Protection.

Kind regards

Catherine Cliffe
Process Safety and Environmental Protection

Please note that the editorial process varies considerably from journal to journal. To view a sample editorial process, please click here:
http://ees.elsevier.com/eeshelp/sample_editorial_process.pdf

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

6.2.2. Documento enviado

Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using fish bones

Nora Angélica Martínez Valdez^{a1}, Eduardo Campos Medina^b, Patricia Balderas Hernández^c

^a Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón casi esquina Paseo Tollocan s/n, Colonia Universidad, Toluca, Estado de México, México.

^b Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Planeación Urbana y Regional, Calle Mariano Matamoros casi esquina Paseo Tollocan s/n, Colonia Universidad, C.P. 50130, Toluca, Estado de México, México.

^c Universidad Autónoma del Estado de México, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlaconulco Campus UAEMéx “El Rosedal”, San Cayetano, Toluca, Estado de México.

Abstract

Water pollution is undoubtedly one of the universal problems; the main agents of water pollution include heavy metals that come to stay in the environment for hundreds of years. This study attempts to determine the viability of fish bones used as adsorbent for the removal of ions of Cd(II), the batch method has been employed, using metal concentrations in solution ranging from 5 to 60 mgL⁻¹. Optimum biosorption conditions were determined as a function of pH, biomass dosage and contact time. The reaction kinetics of the Cd(II) removal from the aqueous solution were identified and correlated to the pseudo first and second order kinetic models. The results revealed that 92.4% of Cd(II) able to be sequestered under best adsorption conditions: pH 2.0, adsorbent dose 100 mg/100 mL, and 25 minutes reaction time. The kinetic results of adsorption obeyed a pseudo-second-order model. Cadmium adsorption fitted the Freundlich isotherm. Fish bones show promising results in removing Cd(II) from aqueous solution, thus this material could be used as low cost adsorbent.

Keywords: Biosorption, Cd(II), Fish Bones, Kinetics, Adsorption isotherms

¹ Corresponding author. Tel. +52 722 2806549/ +52 0447221688682

E-mail address: norangyb@gmail.com (N.A. Martínez)

Introduction

In many regions of the world, heavy metal pollution has caused the release of anthropogenic trace metal that generated public health problems (Robinson-Lora and Brennan, 2009), due to their toxicity and persistence in the environment, and the direct contact man has with different products made with metal microstructures such as: sensors, microchips, medical technologies (Jha et al., 2010). Manufacturing processes, metallurgy activities, refining, agricultural fertilizer, sewage treatment and other (Schneegurt et al., 2001). Cadmium (Cd) is a naturally occurring substance in the earth's crust that is usually found as a mineral combined with other substances such as oxygen (cadmium oxide), chlorine (cadmium chloride), or sulfur (cadmium sulfate, cadmium sulfide). The Cd is not easily oxidized by what people eat the metal through the food chain, water contaminated by nearby crops and snuff consumption subscriber phosphate fertilizers containing this element, an intake through consumption of water at concentrations greater than 0.005 mgL^{-1} of Cd may result causing severe damage to the kidneys, causing high blood pressure, cancer, damage to the bone (osteomalacia and osteoporosis) and anemia. (Anayurt et al., 2009, Sari et al., 2008, Özer and Pirinççi, 2006)

Currently the Cd is one of the heavy metals known as "Big Three" (lead, mercury and cadmium) (Volesky, 2007), non-degradable and persistent in water, soil and air (Krika et al., 2012, Acosta et al., 2007), highly toxic to plants, humans and animals (Järup and Åkesson, 2009). The Cd (II) has been included in the red list of priority pollutants by the Department of Environment of the United Kingdom and the blacklist EEC directive hazardous substances, the Environmental Protection Agency (EPA) and The International Agency for Research on Cancer (IARC) have classified Cd(II) in Group B1 carcinogen (Choong et al., 2014, Iqbal et al., 2007), plus it is one of the best known micropollutants in domestic and industrial wastewater (Waseem et al., 2011). Collect four of the characteristics of a toxic: 1) cause adverse effects to man and the environment, 2) is bioaccumulative, 3) is persistent in the environment, 4) travels long distances on the wind and water (Wang and Chen, 2006).

The main reason why cadmium is found in the environment at high concentrations is due to waste from industrial processes such as electroplating, smelting, alloy manufacturing, pigments, plastics, nickel-cadmium batteries, fertilizers, pesticides, mining, pigments and dyes and refining (Ding et al., 2012, Krika et al., 2012, Rao et al., 2010), this pollutant is discharged into the environment, reaching concentrations above the permissible values, being the water sources the highest risk for its high propagation velocity

There are various physicochemical methods for the removal of heavy metals in waste water, especially of Cd, among these, the chemical precipitation that functions as hydroxides, the disadvantage of this process is the generation of secondary sludge which treatment by creating more problems (Hidalgo-Vázquez et al., 2011). Chemical oxidation, electrochemical treatment, filtration, ion exchange and membrane technology (Ahmady-Asbchin et al., 2008, Chang et al., 2006) are some other physicochemical methods for removing heavy metals from water, which have been widely used in industrial water treatment. Unfortunately these processes can be ineffective, expensive and complicated to implement (Pagnanelli et al., 2011, Pan et al., 2009, Hammami et al., 2003). The application of the adsorption procedure is a simple and low-cost method for heavy metal elimination due to its high efficiency and ease of handling.

In this study, the adsorption and removal of Cd(II) from aqueous solutions were investigated using fish bones with and without treatment. The removal efficiency of the adsorbent was investigated as a function of pH, contact time, initial metal concentration. The equilibrium isotherm models (Langmuir and Freundlich) and kinetic models (pseudo first or second order) were used to fit to experimental data.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of fish bones

Fish bones (*Oreochromis niloticus*) were collected from a local fish-market in San Luis Mextepec, Zinacantepec (Mexico), then they were washed several times with hot tap water and distilled water to remove the meat residues and soluble impurities from the bones.

Next, the washed fish bones were dried in an oven at 70 °C for 5 hours and the bone was crushed into small fragments with a mill Wiley G.E. No. 4352.

2.2. Pretreatment of fish bones sorbents

One fish bones were crashed; they were mixed with a solution of 2% H₂SO₄ for 12 hours. Then, the treated fish were bones washed several times with deionized and filtered water, dried in an oven 70 °C for 24 hours and put in a desiccator until used.

2.3. Preparation of stock of metal

The stock solution of 500 mgL⁻¹ Cadmium was prepared by dissolving cadmium nitrate Cd(NO₃)₂·4(H₂O) in deionized water, then HNO₃ was added in order to adjust the pH. Subsequently cadmium solutions of different concentrations were obtained by diluting the stock solution.

2.4. Characterization of fish bones

The surface morphology and surface functional groups of the fish bones were analysed using Philips XL-30 Scanning Electron Microscope (ININ, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares) and Fourier Transform Infrared (Nicolet Avatarn360 FT-IR).

2.5. Batch adsorption studies

The kinetic sorption experiment was carried out as follows: 100 mg of fish bone were added to test tubes containing 10 mL Cd(II) solutions of known concentration (5-60 mgL⁻¹), and the test tubes were shaken. The suspensions were agitated in a rotary shaker at 80 rpm at 25 °C in different time intervals. The samples were filtered out at the end of pre-determined time intervals, and finally analyzed for metal ion concentrations using flame atomic absorption spectrophotometric analysis (Varian SpectrAA 10 plus). The effect of pH on the metal sorption by fish bones was evaluated in the range of 2.0-4.0. In order to avoid discrepancy experimental results, the experiments were performed in triplicate and the average values were used in data analysis percentage of metal adsorption by the adsorbents was calculated with Eq. (1). (Bulgariu and Bulgariu, 2012, Lim et al., 2012, Sun et al., 2011)

$$R = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100\% \quad (1)$$

where C_i and C_e are the initial and equilibrium concentration of metal ion (mgL^{-1}) in the solution. Adsorption capacity was computed by using the mass balance equation (Eq. (2)) for the adsorbent:

$$q_e = \left(\frac{(C_o - C_e)V}{W} \right) \quad (2)$$

where q_e is the amount (mgg^{-1}) of Cd (II) ions adsorbed, C_o is the initial metal concentration (mgL^{-1}), C_e is the metal ion concentrations after adsorption time t (mgL^{-1}), V is the volume of metal ion solution (mL) and W is the weight of fish bone (mg).

2.6. Kinetic models

The kinetic modeling of Cd(II) adsorption using fish bones were investigated by two common models which are pseudo-first and second-order kinetic equations. The Lagergren equation was used for the pseudo-first-order equation (Eq. (3)), Eq. (4) was used for the pseudo-second-order kinetic model. (Bulgariu and Bulgariu, 2012, Azouaou et al., 2010, Sarı and Tuzen, 2009)

$$\ln(q_e - q_o) = \ln(q_e - K_t t) \quad (3)$$

K_t is the rate constant of pseudo-first-order sorption (min^{-1}), q_e and q_o are the amounts of metal adsorbed per gram of fish bone (mgg^{-1}) at equilibrium and any time t (min). The pseudo-first-order model assumes that the rate of adsorption site occupation is proportional to the number of unoccupied sites. (Guyo et al., 2014)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,q}} + \frac{t}{q_{q,e}} \quad (4)$$

where k_2 is the second order biosorption rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), and q_e and q_t are the amounts of sorbed metal ions on the biosorbent at the equilibrium (mgg^{-1}) and at any time t (min), respectively. The pseudo-second-order model is more likely to predict kinetic behavior of biosorption with chemical sorption between superficial functional groups of biosorbent and heavy metal ions. (Ding et al., 2012, Bayo, 2012, Reddy et al., 2010)

2.7. Sorption batch models

The relationship between the metal uptake and the sorbate equilibrium concentration at constant temperature is known as adsorption isotherm, the most applied models are the Langmuir and Freundlich models. The Langmuir isotherm model (Eq. 5) (Gupta and Rastogi, 2008, Dawlet et al., 2013) indicates a reduction of the available interaction sites as the metal ion concentration increases; the Langmuir isotherm assumes monolayer adsorption and implicit in its derivation was the assumption that all sites possess equal affinity for the adsorbate (Areco et al., 2012, Reddy et al., 2010, Singh et al., 2010, Pan et al., 2009, Davis et al., 2003)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{bQ_o C_e} \quad (5)$$

where Q_o is the maximum metal uptake (mgg^{-1}), meaning the maximum concentration on the solid phase, C_e (mgL^{-1}) is the metal concentration at the equilibrium on the aqueous media and b (Lmg^{-1}) is the Langmuir equilibrium constant which is related with the free energy of the reaction.

Freundlich model (Eq. 6) predicts no saturation of the adsorbent by the sorbate, involving an infinite coating, described the adsorption on heterogeneous surface and indicating multilayer adsorption on the adsorbent surface. (Zayed et al., 2013, Bulgariu and Bulgariu, 2012, Azouaou et al., 2010, Gupta and Rastogi, 2008)

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln c_{eq} \quad (6)$$

where k_f is the Freundlich constant indicating adsorption capacity and, C_{eq} (mgL^{-1}) is the metal concentration at the equilibrium and $1/n$ is the adsorption intensity.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of bone sorbents

The elemental composition of fish bone and pretreated fish bones was determined by SEM-EDX, Fig. 1 shows the SEM micrographs of the fish bones prior to the adsorption process. It is noticed that fish bones have several numbers of heterogeneous porous layer which may

provide a good possibility of Cd(II) to be adsorbed on its surface. The elemental composition shows that bones are composed of Ca, P and C, the calcium and phosphorus values were found to be 15.40 and 6.13%. The elemental composition that pretreated fish bones shows that bones are composed of Ca, S and C, the calcium and sulfur values were found to be 20.79 and 17.88%. The changes of percentages by weight of elemental composition in the fish bones are based on the pretreatment.

In the literature, several authors concluded that the bones are composed of inorganic phases, the inorganic phase consists mainly of hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, which is an effective adsorption material for its high removal capacity for heavy metals by an ion exchange reaction with calcium ions on the bone surface. (Rojas-Mayorga et al., 2013, Mobasherpour et al., 2012, Kizilkaya et al., 2010). SEM–EDX spectrums in Fig. 2 verified Cd(II) adsorption on the bone surface.

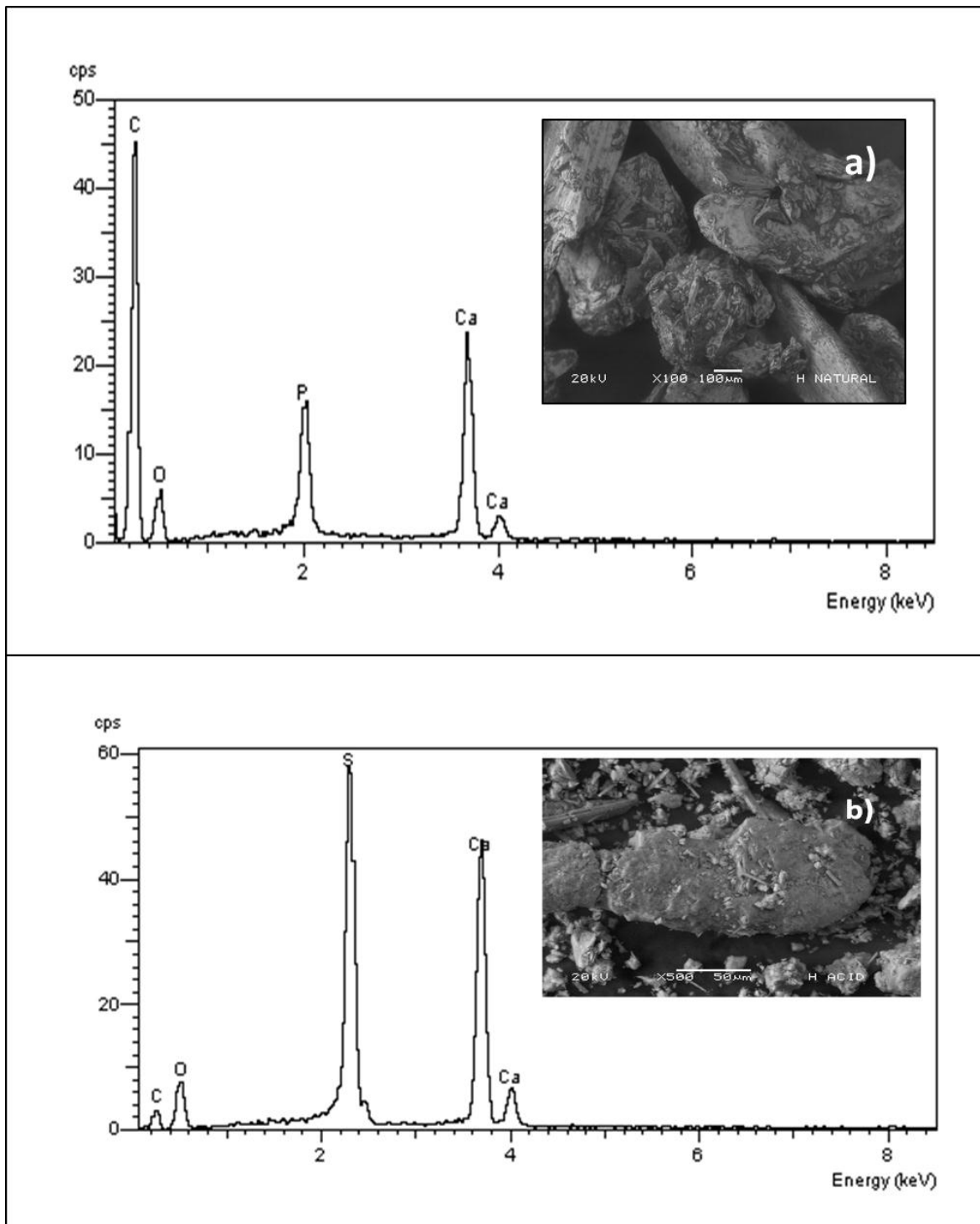


Figure 1. SEM image of fish bone; a) fish bones without acid treatment, b) fish bones with acid treatment

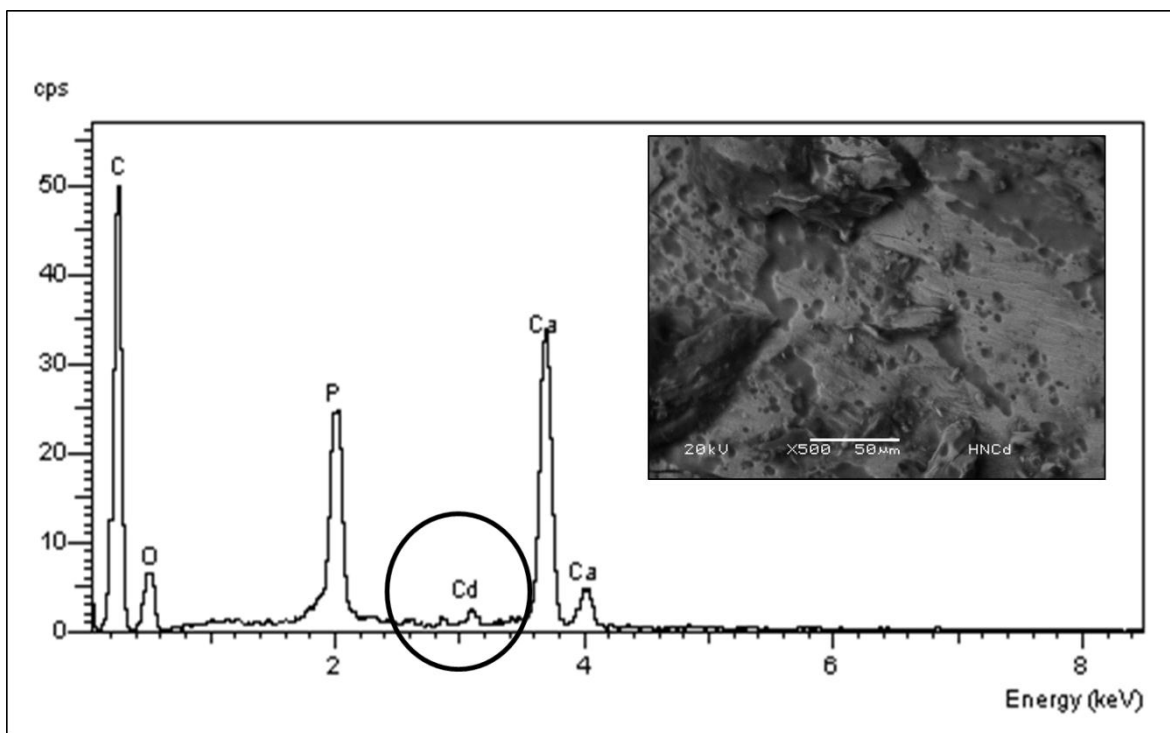


Figure 2. SEM-EDX of the control biomass after the contact with a Cd(II) aqueous solution

The FTIR spectrum of the surface naturally bones is presented in Fig 3. The bands at 3428.20 cm^{-1} is characteristic of an OH group of water between 3100 cm^{-1} and 2800 cm^{-1} with a maximum of 2925.30 cm^{-1} and 2854.62 cm^{-1} is attributed to-CH₂ aliphatic groups. A band with its maximum of 1100.18 cm^{-1} represents the vibration -PO₄⁻³ recorded, while for the band of 1743.90 cm^{-1} are carbonyl groups (C=O). The peaks at 1461.96 cm^{-1} representing the vibrations from N=O groups, while the peak 1027.56 cm^{-1} may be vibrations of the C-O-C or C-C groups.

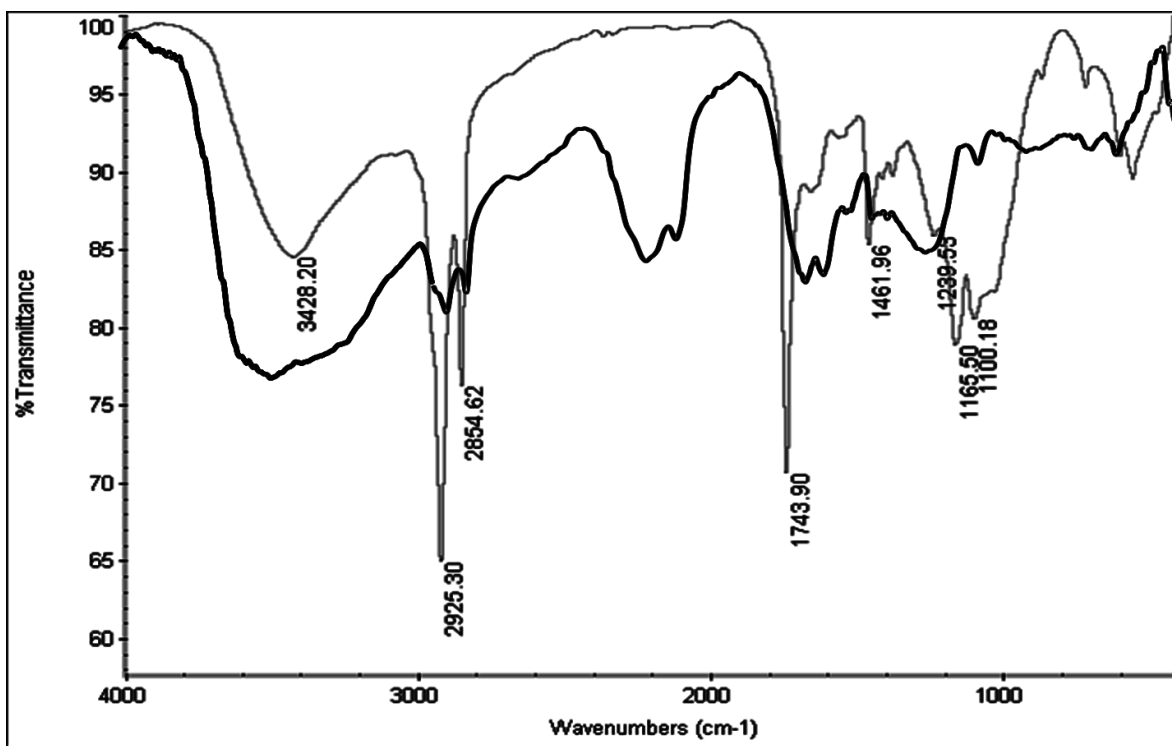


Figure 3. FTIR spectra of fish bone.

The treated bones are higher between 3200 cm^{-1} - 3600 cm^{-1} their movements are attributed to stretching vibration of water OH functional group with respect to which the bones are naturally reduced, they were likewise affected levels at wavelengths between 2925 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} corresponding to the aliphatic CH groups whereas approximately 2200 cm^{-1} corresponding to a peak occurs C≡C groups, groups functional C=O were identified by the overlapping peaks between $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. Compared to untreated bones the treated bones IR band records a peak at approximately $1300\text{--}1355\text{ cm}^{-1}$ which represents the vibration $\text{SO}_2\text{OH-}$ and the S-O- groups (sulfur compounds) to a length wave $678\text{--}775\text{ cm}^{-1}$

3.2. Adsorption studies

The effect of adsorbent dose on the amount of Cd(II) adsorbed at a series of contact time experiments is illustrated in Fig. 4. The maximum adsorption capacity of Cd(II) onto the pretreated fish bones adsorbent was observed at 25 min using 100 mg/100 mL fish bones adsorbent which potential to remove 92.4% Cd(II) from aqueous solution pH 2.0. Longer contact time provides sufficient duration for the adsorption process to take place and thus

enhance the metal ions uptake from the solution onto the metal binding sites of the adsorbent.

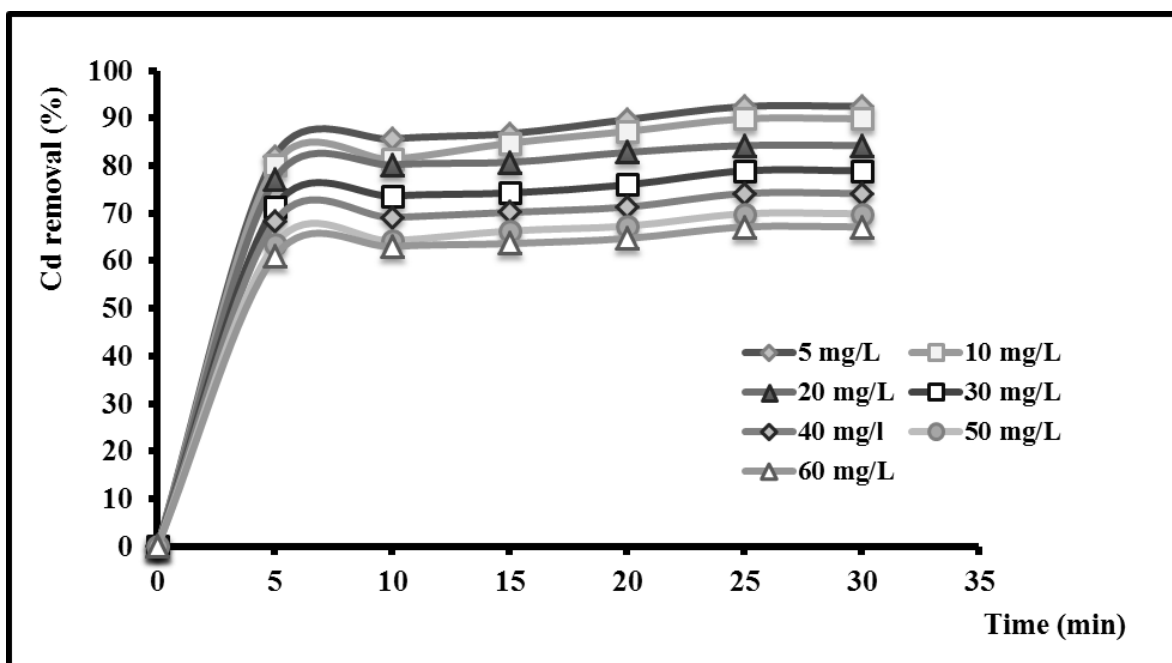


Figure 4. Efficiency of treated fish bones for the removal of cadmium at different doses and contact time (pH=2.0)

3.3. Adsorption kinetics studies

After it was determined that the highest percentages of cadmium removal obtained with the treated biomass, reaction velocity studies were carried out. The result of analysis with the equation 3 and 4 are shown in table 1.

The result showed that Cd(II) adsorption did not agree with the pseudo first order model, in contrast to the correlation coefficient for the pseudo second order model. The strong correlation between the experimental result and the pseudo second order model is justified by the heterogeneous nature of the material, which has many active sites that provide great adsorption capacity. As the concentration of cadmium solution increased, the reaction constant decreased because the active sites for biomaterial adsorption were rapidly occupied and the reaction velocity decreased.

Table 1. Result of the pseudo first and second order models

Cd (mgL ⁻¹)	pseudo first order		pseudo second order		
	Equation	r ²	Equation	K	r ²
5	y = -0.1782x - 1.4948	0.8792	y = 2.1339x + 4.154	8.086	0.9987
10	y = -0.1798x - 0.7874	0.8924	y = 1.1608x + 1.7716	2.703	0.9987
20	y = -0.2024x - 0.2685	0.8793	y = 0.6099x + 0.6878	0.775	0.9986
30	y = -0.1681x - 0.0326	0.8133	y = 0.4559x + 0.2682	0.157	0.9983
40	y = -0.1661x + 0.1012	0.7733	y = 0.3605x + 0.1916	0.101	0.9984
50	y = -0.1718x + 0.3997	0.8297	y = 0.3037x + 0.1809	0.107	0.9983
60	y = -0.1726x + 0.47	0.8066	y = 0.2631x + 0.1379	0.072	0.9986

3.4. Adsorption isotherms

Langmuir and Freundlich isotherm models were applied for adsorption of Cd(II) ions on to the fish bones, Eqs. (5) and (6) are used for the analysis of equilibrium batch experiment data linear. The adsorption isotherms studies have fundamental importance on determining the adsorption capacity of Cd(II) on the biomasses. In this study of isotherms, the best results for the removal of cadmium by the treated bones with acid were used.

The best result were obtained with the Freundlich model, the Figs. 4 show the linear Freundlich isotherm.

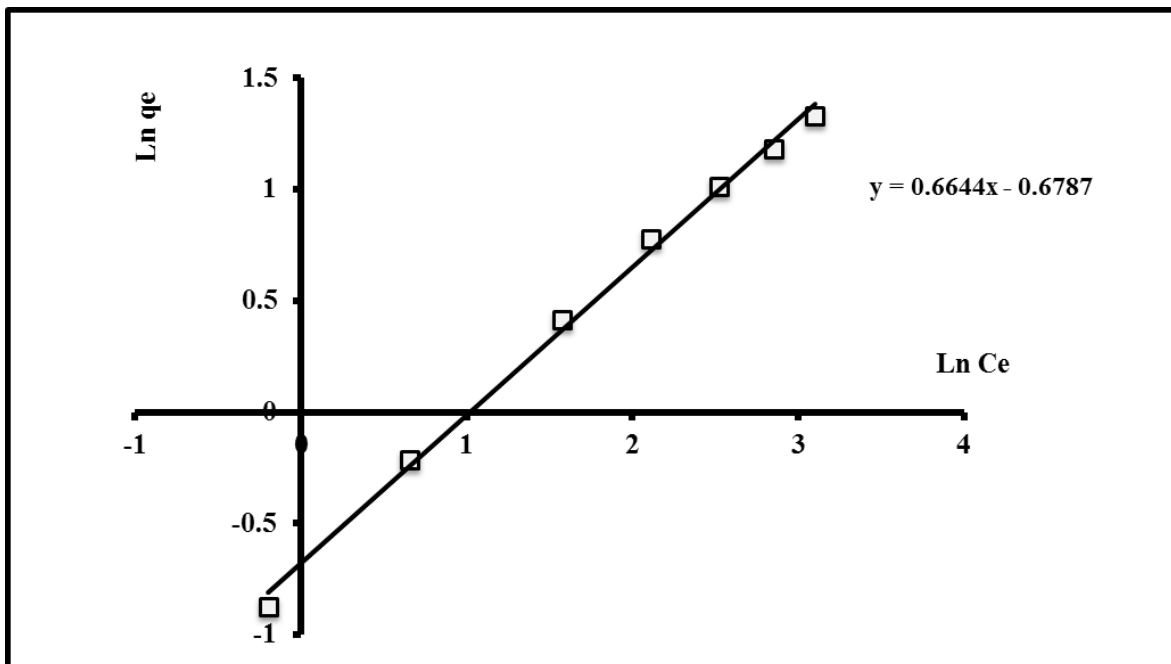


Figure 4. Freundlich isotherm for Cd(II) adsorption using treated fish bones

Table 2 shows the coefficients the Langmuir and Freundlich isotherms. The best results were obtained with the Freundlich model because values of K_f and r^2 were higher than control biomass.

Table 2. Isotherm parameters of Cd(II) adsorption on bones treated with acid.

Langmuir			Freundlich		
r^2	Q_o (mgg^{-1})	b	r^2	K_f (mgg^{-1})	n
0.9632	1.614	4.053	0.9963	0.33	1.505

4. Conclusions

In this study, the adsorption capacity was investigated in function of pH, contact time and initial metal concentration. This work revealed the fact that fish bones can be a promising material to be transformed into adsorbent for removing Cd(II) from aqueous solution.

Under best adsorption conditions pH 2.0, adsorbent dose 100 mg/100 mL solution, and 25 min reaction time, 92.4% of Cd(II) had been removed from aqueous solution.

Equilibrium sorption isotherm studies showed that the Freundlich isotherm model satisfactorily described the sorption data and adsorption followed the pseudo second order model.

With many specific advantages such as; low cost, easy availability, natural origin and high adsorption capacity, fish waste products can be used as sorbents to remove heavy metal.

Acknowledgements

The first author is grateful to the Mexican National Science and Technology Council (CONACYT) for scholarship No. 337400 for graduate studies.

References

- ACOSTA, I., MOCTEZUMA-ZÁRATE, M. D. G., CÁRDENAS, J. F. & GUTIÉRREZ, C. 2007. Bioadsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa por Biomasa Fúngica. *Información tecnológica*, 18, 09-14.
- AHMADY-ASBCHIN, S., ANDRÈS, Y., GÉRENTE, C. & CLOIREC, P. L. 2008. Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresource Technology*, 99, 6150-6155.
- ANAYURT, R. A., SARI, A. & TUZEN, M. 2009. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass. *Chemical Engineering Journal*, 151, 255-261.
- ARECO, M. M., HANELA, S., DURAN, J. & DOS SANTOS AFONSO, M. 2012. Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214, 123-132.
- AZOUAOU, N., SADAOU, Z., DJAAFRI, A. & MOKADDEM, H. 2010. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 126-134.
- BAYO, J. 2012. Kinetic studies for Cd(II) biosorption from treated urban effluents by native grapefruit biomass (*Citrus paradisi* L.): The competitive effect of Pb(II), Cu(II) and Ni(II). *Chemical Engineering Journal*, 191, 278-287.
- BULGARIU, D. & BULGARIU, L. 2012. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. *Bioresource Technology*, 103, 489-493.
- CHANG, W. C., HSU, G. S., CHIANG, S. M. & SU, M. C. 2006. Heavy metal removal from aqueous solution by wasted biomass from a combined AS-biofilm process. *Bioresource Technology*, 97, 1503-1508.
- CHOONG, G., LIU, Y. & TEMPLETON, D. M. 2014. Interplay of calcium and cadmium in mediating cadmium toxicity. *Chemico-Biological Interactions*, 211, 54-65.
- DAVIS, T. A., VOLESKY, B. & MUCCI, A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37, 4311-4330.
- DAWLET, A., TALIP, D., MI, H. Y. & MALIKEZHATI 2013. Removal of Mercury from Aqueous Solution Using Sheep Bone Charcoal. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 800-808.
- DING, Y., JING, D., GONG, H., ZHOU, L. & YANG, X. 2012. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. *Bioresource Technology*, 114, 20-25.
- GUPTA, V. K. & RASTOGI, A. 2008. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 759-766.
- GUYO, U., MHONYERA, J. & MOYO, M. 2014. Pb(II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover – A comparative study. *Process Safety and Environmental Protection*.
- HAMMAINI, A., GONZÁLEZ, F., BALLESTER, A., BLÁZQUEZ, M. L. & MUÑOZ, J. A. 2003. Simultaneous uptake of metals by activated sludge. *Minerals Engineering*, 16, 723-729.
- HIDALGO-VÁZQUEZ, A. R., ALFARO-CUEVAS-VILLANUEVA, R., MÁRQUEZ-BENAVIDES, L. & CORTÉS-MARTÍNEZ, R. 2011. Cadmium and lead removal from aqueous solutions using pine sawdust as biosorbent. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 6, 447-462.
- IQBAL, M., SAEED, A. & ZAFAR, S. I. 2007. Hybrid biosorbent: An innovative matrix to enhance the biosorption of Cd(II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 47-55.

-
- JHA, H., KIKUCHI, T., SAKAIRI, M. & TAKAHASHI, H. 2010. Aluminum microstructures on anodic alumina for aluminum wiring boards. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2, 774-7.
- JÄRUP, L. & ÅKESSON, A. 2009. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238, 201-208.
- KIZILKAYA, B., TEKINAY, A. A. & DILGIN, Y. 2010. Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones. *Desalination*, 264, 37-47.
- KRIKA, F., AZZOUZ, N. & NCIBI, M. C. 2012. Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by cork biomass: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*.
- LIM, H. K., TENG, T. T., IBRAHIM, M. H., AHMAD, A. & CHEE, H. T. 2012. Adsorption and Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution Using Powdered Fish Bones. *APCBEE Procedia*, 1, 96-102.
- MOBASHERPOUR, I., SALAHI, E. & PAZOUKI, M. 2012. Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian Journal of Chemistry*, 5, 439-446.
- PAGNANELLI, F., FERELLA, F., DE MICHELIS, I. & VEGLIÒ, F. 2011. Adsorption onto activated carbon for molybdenum recovery from leach liquors of exhausted hydrotreating catalysts. *Hydrometallurgy*, 110, 67-72.
- PAN, X., WANG, J. & ZHANG, D. 2009. Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism. *Desalination*, 249, 609-614.
- RAO, K. S., MOHAPATRA, M., ANAND, S. & VENKATESWARLU, P. 2010. Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2, 81-103.
- REDDY, D. H. K., HARINATH, Y., SESHIAIAH, K. & REDDY, A. V. R. 2010. Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified Moringa oleifera tree leaves. *Chemical Engineering Journal*, 162, 626-634.
- ROBINSON-LORA, M. A. & BRENNAN, R. A. 2009. Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab-shell chitin under batch and continuous-flow conditions. *Bioresource Technology*, 100, 5063-5071.
- ROJAS-MAYORGA, C. K., BONILLA-PETRICIOLET, A., AGUAYO-VILLARREAL, I. A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., MORENO-VIRGEN, M. R., TOVAR-GÓMEZ, R. & MONTES-MORÁN, M. A. 2013. Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 10-18.
- SARI, A., MENDIL, D., TUZEN, M. & SOYLAK, M. 2008. Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 144, 1-9.
- SARI, A. & TUZEN, M. 2009. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1004-1011.
- SCHNEEGURT, M. A., JAIN, J. C., MENICUCCI, J. A., BROWN, S. A., KEMNER, K. M., GAROFALO, D. F., QUALLICK, M. R., NEAL, C. R. & KULPA, C. F. 2001. Biomass Byproducts for the Remediation of Wastewaters Contaminated with Toxic Metals. *Environmental Science & Technology*, 35, 3786-3791.
- SINGH, R., CHADETRIK, R., KUMAR, R., BISHNOI, K., BHATIA, D., KUMAR, A., BISHNOI, N. R. & SINGH, N. 2010. Biosorption optimization of lead(II), cadmium(II) and copper(II) using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 623-634.
- SUN, F., WU, F., LIAO, H. & XING, B. 2011. Biosorption of antimony(V) by freshwater cyanobacteria *Microcystis* biomass: Chemical modification and biosorption mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 171, 1082-1090.

-
- VOLESKY, B. 2007. Biosorption and me. *Water Research*, 41, 4017-4029.
- WANG, J. & CHEN, C. 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 24, 427-451.
- WASEEM, M., MUSTAFA, S., NAEEM, A., SHAH, K. H. & SHAH, I. 2011. Mechanism of Cd (II) sorption on silica synthesized by sol-gel method. *Chemical Engineering Journal*, 169, 78-83.
- ZAYED, E. M., SOKKER, H. H., ALBISHRI, H. M. & FARAG, A. M. 2013. Potential use of novel modified fishbone for anchoring hazardous metal ions from their solutions. *Ecological Engineering*, 61, Part A, 390-393.
- ÖZER, A. & PIRINÇÇI, H. B. 2006. The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 849-855.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. Conclusiones

- ✓ Los resultados obtenidos en este estudio indican que los huesos de pescado podrían ser considerados como un material biosorbente para la eliminación de iones de Cd(II), por lo tanto puede ser una alternativa para incluir en algún tratamiento de aguas que contengan este ion.
- ✓ Se alcanzó un porcentaje de remoción de Cd(II) en solución acuosa de 83.62%, el cual es bajo en comparación con los reportados en otros estudios, sin embargo no se habían realizado estudios para el Cd con el biomaterial utilizado.
- ✓ Los huesos empleados de forma natural para la remoción de cadmio presentaron porcentajes de remoción por debajo del 50%.
- ✓ El tratamiento que generó mejores resultados en la remoción de cadmio fue el que se trató con ácido sulfúrico, ya que aumentó la afinidad del biosorbente por el Cd(II), esto pudo deberse a que se produjeron más sitios activos en la superficie de los huesos.
- ✓ La adsorción de Cd(II) en solución acuosa en la superficie del biomaterial se efectuó mediante un proceso de multicapa con una distribución heterogénea de sitios activos.
- ✓ Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo de cinética de pseudo-segundo orden, con ello se determina que la superficie del biomaterial es heterogénea.
- ✓ La isoterma que explica el fenómeno de adsorción entre los huesos de pescado y el Cd(II) es el modelo de Freundlich, el cual establece que la adsorción se lleva a cabo en forma de monocapa sobre una superficie heterogénea.
- ✓ Debido a que uno de los componentes de los huesos es la hidroxiapatita cálcica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y con base en las referencias bibliográficas se podría deducir que el posible mecanismo de reacción entre los huesos y el cadmio es a través de una reacción

de intercambio iónico con los iones de calcio que se encuentran sobre la superficie del hueso.

- ✓ A través del estudio de desorción se establece que no es factible la reutilización del biomaterial, ya que no fue posible llevar a cabo la desorción del cadmio con el método utilizado.

7.2. Recomendaciones

- ❖ Realizar el proceso de biosorción en un sistema de columna de flujo continuo
- ❖ Utilizar el biomaterial para la remoción de otros metales
- ❖ Trabajar con una residual que contenga cadmio para comprobar la eficiencia de biosorbente.
- ❖ Diseñar otro método de desorción del biosorbente que permita su regeneración para que pueda ser utilizado nuevamente.
- ❖ Investigar cual es el mecanismo de adsorción que se lleva a cabo entre los huesos de pescado y el metal.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA, I., MOCTEZUMA-ZÁRATE, M. D. G., CÁRDENAS, J. F. & GUTIÉRREZ, C. 2007. Bioadsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa por Biomásas Fúngicas. *Información tecnológica*, 18, 09-14.
- AGUAYO-VILLARREAL, I. A., BONILLA-PETRICIOLET, A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., MONTES-MORÁN, M. A. & REYNEL-AVILA, H. E. 2011. Batch and column studies of Zn²⁺ removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 167, 67-76.
- AHLUWALIA, S. S. & GOYAL, D. 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98, 2243-2257.
- AHMADY-ASBCHIN, S., ANDRÈS, Y., GÉRENTE, C. & CLOIREC, P. L. 2008. Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresource Technology*, 99, 6150-6155.
- AKAR, T. & TUNALI, S. 2006. Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution. *Bioresource Technology*, 97, 1780-1787.
- ALKORTA, I., HERNÁNDEZ-ALLICA, J., BECERRIL, J. M., AMEZAGA, I., ALBIZU, I. & GARBISU, C. 2004. Recent Findings on the Phytoremediation of Soils Contaminated with Environmentally Toxic Heavy Metals and Metalloids Such as Zinc, Cadmium, Lead, and Arsenic. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 3, 71-90.
- ANAYURT, R. A., SARI, A. & TUZEN, M. 2009. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass. *Chemical Engineering Journal*, 151, 255-261.
- ARECO, M. M., HANELA, S., DURAN, J. & DOS SANTOS AFONSO, M. 2012. Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation. *Journal of Hazardous Materials*, 213–214, 123-132.

-
- AZOUAOU, N., SADAOU, Z., DJAAFRI, A. & MOKADDEM, H. 2010. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 126-134.
- BULGARIU, D. & BULGARIU, L. 2012. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. *Bioresource Technology*, 103, 489-493.
- BUSETTI, F., BADOER, S., CUOMO, M., RUBINO, B. & TRAVERSO, P. 2005. Occurrence and removal of potentially toxic metals and heavy metals in the wastewater treatment plant of Fusina (Venice, Italy). *Industrial & engineering chemistry research*, 44, 9264-9272.
- CAÑIZARES-VILLANUEVA, R. O. 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *REVISTA LATINOAMERICANA DE MICROBIOLOGIA-MEXICO-*, 42, 131-143.
- CECHINEL, M. A. P., ULSON DE SOUZA, S. M. A. G. & ULSON DE SOUZA, A. A. 2014. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. *Journal of Cleaner Production*, 65, 342-349.
- CHANG, W. C., HSU, G. S., CHIANG, S. M. & SU, M. C. 2006. Heavy metal removal from aqueous solution by wasted biomass from a combined AS-biofilm process. *Bioresource Technology*, 97, 1503-1508.
- CHEN, Y.-N., CHAI, L.-Y. & SHU, Y.-D. 2008. Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 168-172.
- CHOJNACKA, K. 2005. Equilibrium and kinetic modelling of chromium(III) sorption by animal bones. *Chemosphere*, 59, 315-320.
- CHOJNACKA, K. 2010. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, 36, 299-307.
- CHOJNACKA, K. & MICHALAK, I. 2009. Using wood and bone ash to remove metal ions from solutions. *Global NEST Journal*, 11, 205-217.
- CHOKSI, P. M. & JOSHI, V. Y. 2007. Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents. *Desalination*, 208, 216-231.

-
- CHOONG, G., LIU, Y. & TEMPLETON, D. M. 2014. Interplay of calcium and cadmium in mediating cadmium toxicity. *Chemico-Biological Interactions*, 211, 54-65.
- DAWLET, A., TALIP, D., MI, H. Y. & MALIKEZHATI 2013. Removal of Mercury from Aqueous Solution Using Sheep Bone Charcoal. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 800-808.
- DOS SANTOS, W. N. L., CAVALCANTE, D. D., DA SILVA, E. G. P., DAS VIRGENS, C. F. & DIAS, F. D. S. 2011. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions by Agave sisalana (sisal fiber). *Microchemical Journal*, 97, 269-273.
- FARAG, S. & KAREEM, S. S. A. A. 2009. Different natural biomasses for lead cation removal. *Carbohydrate Polymers*, 78, 263-267.
- GUNDOGDU, A., OZDES, D., DURAN, C., BULUT, V. N., SOYLAK, M. & SENTURK, H. B. 2009. Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). *Chemical Engineering Journal*, 153, 62-69.
- GUPTA, V. K. & RASTOGI, A. 2008. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 759-766.
- GUYO, U., MHONYERA, J. & MOYO, M. 2014. Pb(II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover – A comparative study. *Process Safety and Environmental Protection*.
- HAMMAINI, A., GONZÁLEZ, F., BALLESTER, A., BLÁZQUEZ, M. L. & MUÑOZ, J. A. 2003. Simultaneous uptake of metals by activated sludge. *Minerals Engineering*, 16, 723-729.
- HARMITA, H., KARTHIKEYAN, K. G. & PAN, X. 2009. Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins. *Bioresource Technology*, 100, 6183-6191.
- HIDALGO-VÁZQUEZ, A. R., ALFARO-CUEVAS-VILLANUEVA, R., MÁRQUEZ-BENAVIDES, L. & CORTÉS-MARTÍNEZ, R. 2011. Cadmium and lead removal from aqueous solutions using pine sawdust as biosorbent. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 6, 447-462.
- HUBICKI, Z. & WÓJCIK, G. 2006. Studies of removal of platinum(IV) ion microquantities from the model solutions of aluminium, copper, iron, nickel and

-
- zinc chloride macroquantities on the anion exchanger Duolite S 37. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 770-775.
- HUSSEIN, H., IBRAHIM, S. F., KANDEEL, K. & MOAWAD, H. 2004. Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp. *Electronic Journal of Biotechnology*, 7, 30-37.
- IQBAL, M. & EDYVEAN, R. G. J. 2004. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Minerals Engineering*, 17, 217-223.
- IQBAL, M., SAEED, A. & ZAFAR, S. I. 2007. Hybrid biosorbent: An innovative matrix to enhance the biosorption of Cd(II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 47-55.
- JAROSZ-WILKOŁAZKA, A., MALARCZYK, E., PIRSZEL, J., SKOWROŃSKI, T. & LEONOWICZ, A. 2002. UPTAKE OF CADMIUM IONS IN WHITE-ROT FUNGUS *TRAMETES VERSICOLOR*: EFFECT OF CD (II) IONS ON THE ACTIVITY OF LACCASE. *Cell Biology International*, 26, 605-613.
- JHA, H., KIKUCHI, T., SAKAIRI, M. & TAKAHASHI, H. 2010. Aluminum microstructures on anodic alumina for aluminum wiring boards. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2, 774-7.
- JÄRUP, L. & ÅKESSON, A. 2009. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238, 201-208.
- KING, P., ANURADHA, K., LAHARI, S. B., PRASANNA KUMAR, Y. & PRASAD, V. S. R. K. 2008. Biosorption of zinc from aqueous solution using *Azadirachta indica* bark: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 324-329.
- KIZILKAYA, B., TEKINAY, A. A. & DILGIN, Y. 2010. Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones. *Desalination*, 264, 37-47.
- KRIKA, F., AZZOUZ, N. & NCIBI, M. C. 2012. Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by cork biomass: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*.

-
- LEZCANO, J. M., GONZÁLEZ, F., BALLESTER, A., BLÁZQUEZ, M. L., MUÑOZ, J. A. & GARCÍA-BALBOA, C. 2011. Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from an eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems. *Journal of Environmental Management*, 92, 2666-2674.
- LIM, H. K., TENG, T. T., IBRAHIM, M. H., AHMAD, A. & CHEE, H. T. 2012. Adsorption and Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution Using Powdered Fish Bones. *APCBEE Procedia*, 1, 96-102.
- LIU, Y.-G., FAN, T., ZENG, G.-M., LI, X., TONG, Q., YE, F., ZHOU, M., XU, W.-H. & HUANG, Y.-E. 2006. Removal of cadmium and zinc ions from aqueous solution by living *Aspergillus niger*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, 681-686.
- LOURIE, E. & GJENGEDAL, E. 2011. Metal sorption by peat and algae treated peat: Kinetics and factors affecting the process. *Chemosphere*, 85, 759-764.
- LU, S., GIBB, S. W. & COCHRANE, E. 2007. Effective removal of zinc ions from aqueous solutions using crab carapace biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 208-217.
- MARTINO, M., TURNER, A. & MILLWARD, G. E. 2003. Influence of organic complexation on the adsorption kinetics of nickel in river waters. *Environmental science & technology*, 37, 2383-2388.
- MARTÍN-LARA, M. D. L. Á. 2008. *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados*. Doctorado, Universidad de Granada.
- MASSARA, H., MULLIGAN, C. N. & HADJINICOLAOU, J. 2008. Hexavalent chromium removal by viable, granular anaerobic biomass. *Bioresource Technology*, 99, 8637-8642.
- MIN, S. H., HAN, J. S., SHIN, E. W. & PARK, J. K. 2004. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. *Water Res*, 38, 1289-95.
- MOBASHERPOUR, I., SALAHI, E. & PAZOUKI, M. 2012. Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian Journal of Chemistry*, 5, 439-446.

-
- MURPHY, V., HUGHES, H. & MCLOUGHLIN, P. 2009. Enhancement strategies for Cu(II), Cr(III) and Cr(VI) remediation by a variety of seaweed species. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 318-326.
- NAJA, G. M., MURPHY, V., VOLESKY, B. & FLICKINGER, M. C. 2009. Biosorption, Metals. *Encyclopedia of Industrial Biotechnology*. John Wiley & Sons, Inc.
- OMOROGIE, M. O., BABALOLA, J. O., UNUABONAH, E. I. & GONG, J. R. 2012. Kinetics and thermodynamics of heavy metal ions sequestration onto novel *Nauclea diderrichii* seed biomass. *Bioresource Technology*, 118, 576-579.
- PAGNANELLI, F., FERELLA, F., DE MICHELIS, I. & VEGLIÒ, F. 2011. Adsorption onto activated carbon for molybdenum recovery from leach liquors of exhausted hydrotreating catalysts. *Hydrometallurgy*, 110, 67-72.
- PAN, X., WANG, J. & ZHANG, D. 2009. Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism. *Desalination*, 249, 609-614.
- RAE, I. B., GIBB, S. W. & LU, S. 2009. Biosorption of Hg from aqueous solutions by crab carapace. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1601-1604.
- RAO, K. S., MOHAPATRA, M., ANAND, S. & VENKATESWARLU, P. 2010a. Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2, 81-103.
- RAO, R. A. K., KHAN, M. A. & REHMAN, F. 2010b. Utilization of Fennel biomass (*Foeniculum vulgari*) a medicinal herb for the biosorption of Cd(II) from aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, 156, 106-113.
- REDDY, D. H. K., HARINATH, Y., SESHIAIAH, K. & REDDY, A. V. R. 2010. Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves. *Chemical Engineering Journal*, 162, 626-634.
- ROBINSON-LORA, M. A. & BRENNAN, R. A. 2009. Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab-shell chitin under batch and continuous-flow conditions. *Bioresource Technology*, 100, 5063-5071.
- ROJAS-MAYORGA, C. K., BONILLA-PETRICIOLET, A., AGUAYO-VILLARREAL, I. A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., MORENO-VIRGEN, M. R., TOVAR-GÓMEZ, R. & MONTES-MORÁN, M. A. 2013. Optimization of pyrolysis

-
- conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 10-18.
- ROMERA, E., GONZÁLEZ, F., BALLESTER, A., BLÁZQUEZ, M. L. & MUÑOZ, J. A. 2008. Biosorption of heavy metals by *Fucus spiralis*. *Bioresource Technology*, 99, 4684-4693.
- SAEED, A., IQBAL, M. & AKHTAR, M. W. 2005. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *Journal of Hazardous Materials*, 117, 65-73.
- SAIANO, F., CIOFALO, M., OLGA CACCIOLA, S. & RAMIREZ, S. 2005. Metal ion adsorption by *Phormopsis* sp. biomaterial in laboratory experiments and real wastewater treatments. *Water Research*, 39, 2273-2280.
- SALEM, N. M. & AWWAD, A. M. 2011. Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. *Journal of Saudi Chemical Society*.
- SARI, A., MENDIL, D., TUZEN, M. & SOYLAK, M. 2008. Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 144, 1-9.
- SARI, A. & TUZEN, M. 2009. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1004-1011.
- SCHNEEGURT, M. A., JAIN, J. C., MENICUCCI, J. A., BROWN, S. A., KEMNER, K. M., GAROFALO, D. F., QUALLICK, M. R., NEAL, C. R. & KULPA, C. F. 2001. Biomass Byproducts for the Remediation of Wastewaters Contaminated with Toxic Metals. *Environmental Science & Technology*, 35, 3786-3791.
- SINGH, R., CHADETRIK, R., KUMAR, R., BISHNOI, K., BHATIA, D., KUMAR, A., BISHNOI, N. R. & SINGH, N. 2010. Biosorption optimization of lead(II), cadmium(II) and copper(II) using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 623-634.

-
- SOLISIO, C., LODI, A., SOLETTI, D. & CONVERTI, A. 2008. Cadmium biosorption on *Spirulina platensis* biomass. *Bioresource Technology*, 99, 5933-5937.
- SUN, F., WU, F., LIAO, H. & XING, B. 2011. Biosorption of antimony(V) by freshwater cyanobacteria *Microcystis* biomass: Chemical modification and biosorption mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 171, 1082-1090.
- TORIZ, E. D. R., CÓRDOVA, F. D. J. C. & HERRERA, M. A. S. 2006. Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*, 9, 59-64.
- VASUDEVAN, P., PADMAVATHY, V. & DHINGRA, S. C. 2003. Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast. *Bioresource Technology*, 89, 281-287.
- VOLESKY, B. 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59, 203-216.
- VOLESKY, B. 2007. Biosorption and me. *Water Research*, 41, 4017-4029.
- VON DER HEYDEN, C. J. & NEW, M. G. 2004. Groundwater pollution on the Zambian Copperbelt: deciphering the source and the risk. *Science of The Total Environment*, 327, 17-30.
- WANG, J. & CHEN, C. 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 24, 427-451.
- WASEEM, M., MUSTAFA, S., NAEEM, A., SHAH, K. H. & SHAH, I. 2011. Mechanism of Cd (II) sorption on silica synthesized by sol-gel method. *Chemical Engineering Journal*, 169, 78-83.
- WEI, S., LI, D., HUANG, Z., HUANG, Y. & WANG, F. 2013. High-capacity adsorption of Cr(VI) from aqueous solution using a hierarchical porous carbon obtained from pig bone. *Bioresource Technology*, 134, 407-411.
- XIONG, J. B. & MAHMOOD, Q. 2010. Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat. *Desalination*, 259, 59-64.
- YALÇINKAYA, Y., SOYSAL, L., DENIZLI, A., ARICA, M. Y., BEKTAŞ, S. & GENÇ, Ö. 2002. Biosorption of cadmium from aquatic systems by carboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor*. *Hydrometallurgy*, 63, 31-40.
- YAN, G. & VIRARAGHAVAN, T. 2003. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Research*, 37, 4486-4496.

-
- ZAYED, E. M., SOKKER, H. H., ALBISHRI, H. M. & FARAG, A. M. 2013. Potential use of novel modified fishbone for anchoring hazardous metal ions from their solutions. *Ecological Engineering*, 61, Part A, 390-393.
- ÖZCAN, A., ÖZCAN, A. S., TUNALI, S., AKAR, T. & KIRAN, I. 2005. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *Journal of Hazardous Materials*, 124, 200-208.
- ÖZER, A. & PİRİNÇÇİ, H. B. 2006. The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 849-855.

ANEXOS

Las siguientes tablas muestran los porcentajes de remoción (%) que se obtuvieron para cada una de las soluciones de cadmio a un determinado tiempo de contacto con el biomaterial A y B.

Biomasa A							
Tiempo de contacto (min)	Concentración de cadmio (mgL ⁻¹)						
	5	10	20	30	40	50	60
0	0	0	0	0	0	0	0
5	31.80	31.68	31.59	27.38	27.03	23.12	22.99
10	34.91	32.34	32.71	28.98	27.94	23.70	23.74
15	37.40	34.72	34.35	30.69	29.26	25.68	25.44
20	39.42	35.72	34.50	31.89	30.07	26.48	26.30
25	41.07	37.70	36.11	33.50	31.66	27.45	27.13
30	41.07	37.70	36.11	33.50	31.66	27.45	27.13

Biomasa B							
Tiempo de contacto (min)	Concentración de cadmio (mgL ⁻¹)						
	5	10	20	30	40	50	60
0	0	0	0	0	0	0	0
5	73.17	70.98	68.62	64.92	62.95	58.83	56.78
10	76.76	72.22	71.71	67.26	63.86	59.59	58.83
15	77.90	75.65	72.24	67.87	64.95	61.67	59.42
20	80.86	78.11	74.34	69.59	66.07	62.69	60.49
25	83.62	80.76	75.78	72.54	68.91	65.29	62.91
30	83.62	80.76	75.78	72.54	68.91	65.29	62.91

En la siguiente tabla se presentan los resultados que sirvieron para el cálculo de las cinéticas de pseudo-primero orden y pseudo segundo orden.

Concentración de Cd (mgL ⁻¹)	Tiempo (min)	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden		Concentración de Cd (mgL ⁻¹)	Tiempo (min)	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden	
		qt (mg/g)	qe-qt	In(qe-qt)	t/qt			qt (mg/g)	qe-qt	In(qe-qt)	t/qt
5	0	0.000	0.411	-0.889	0.000	40	0	0.000	2.700	0.993	0.000
	5	0.366	0.045	-3.093	13.668		5	2.518	0.182	-1.706	1.986
	10	0.384	0.027	-3.597	26.057		10	2.554	0.145	-1.930	3.915
	15	0.389	0.022	-3.830	38.513		15	2.598	0.102	-2.287	5.774
	20	0.404	0.007	-4.976	49.471		20	2.643	0.057	-2.868	7.568
	25	0.418	-0.007		59.797		25	2.756	-0.057		9.070
	30	0.418	-0.007		71.757		30	2.756	-0.057		10.884
10	0	0.000	0.794	-0.230	0.000	50	0	0.000	3.199	1.163	0.000
	5	0.710	0.085	-2.470	7.044		5	2.941	0.258	-1.355	1.700
	10	0.722	0.072	-2.629	13.847		10	2.979	0.220	-1.514	3.356
	15	0.756	0.038	-3.274	19.829		15	3.083	0.116	-2.154	4.865
	20	0.781	0.013	-4.324	25.606		20	3.134	0.065	-2.733	6.381
	25	0.808	-0.013		30.957		25	3.264	-0.065		7.659
	30	0.808	-0.013		37.148		30	3.264	-0.065		9.190
20	0	0.000	1.501	0.406	0.000	60	0	0.000	3.702	1.309	0.000
	5	1.372	0.129	-2.049	3.643		5	3.407	0.295	-1.220	1.468
	10	1.434	0.067	-2.703	6.972		10	3.530	0.172	-1.759	2.833
	15	1.445	0.056	-2.875	10.382		15	3.565	0.137	-1.989	4.208
	20	1.487	0.014	-4.241	13.451		20	3.629	0.073	-2.623	5.511
	25	1.516	-0.014		16.495		25	3.774	-0.073		6.624
	30	1.516	-0.014		19.794		30	3.774	-0.073		7.948
30	0	0.000	2.132	0.757	0.000						
	5	1.948	0.184	-1.691	2.567						
	10	2.018	0.114	-2.170	4.956						
	15	2.036	0.096	-2.345	7.367						
	20	2.088	0.044	-3.118	9.580						
	25	2.176	-0.044		11.488						
	30	2.176	-0.044		13.786						

Los datos que se presentan a continuación son el resultado de los cálculos que sirvieron para estimar las isothermas de Langmuir y Freundlich.

BIOMATERIAL A				
Concentración inicial de Cd (mgL ⁻¹)	C _e (mgL ⁻¹)	q _e (mgg ⁻¹)	LnC _e	Lnq _e
5	2.9467	0.2053	1.0807	-1.5831
10	6.2302	0.3770	1.8294	-0.9756
20	12.7777	0.7222	2.5477	-0.3254
30	19.9510	1.0049	2.9933	0.0049
40	27.3358	1.2664	3.3082	0.2362
50	36.2769	1.3723	3.5912	0.3165
60	43.7246	1.6275	3.7779	0.4871
BIOMATERIAL B				
5	0.8192	0.4181	-0.1994	-0.8721
10	1.9242	0.8076	0.6545	-0.2137
20	4.8437	1.5156	1.5777	0.4158
30	8.2390	2.1761	2.1089	0.7775
40	12.4358	2.7564	2.5206	1.0139
50	17.3569	3.2643	2.8540	1.1830
60	22.2566	3.7743	3.1026	1.3282

La siguiente tabla resume el cálculo de cada una de las constantes de los modelos cinéticos e isothermos de adsorción

Modelo	Contantes $y = m1 + b1$	
Psuedo Primer Orden	$K_L = -m1$	$Q_e = e^{b1}$
Pseudo Segundo Orden	$q_e = \frac{1}{b1}; h = \frac{1}{m1}$	$K = \frac{h}{q_e^2}$
Langmuir	$q_o = \frac{1}{b1}$	$b = \frac{1}{q_o m1}$
Freundlich	$K_f = 10^{b1}$	$n = \frac{1}{m1}$