



COMPOSITOS DE CASCARÓN DE HUEVO /
NANOPARTICULAS DE OXIDO DE HIERRO - PLATA
METÁLICA, Y SU FUNCIONALIDAD EN LA ELIMINACIÓN
DE IONES Pb, As Y Hg, EN MEDIO ACUOSO

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA

VERONICA MARGARITA ALAMILLO LOPEZ

DIRIGIDA POR

DR. RAUL ALBERTO MORALES LUCKIE

DR. VICTOR SANCHEZ MENDIETA

DR. OSCAR FERNANDO OLEA MEJIA



TOLUCA DE LERDO, EDO. MEX, MAYO, 2018

A ti que diste todo, sin pedir nada.

A ti que dejaste y entregaste todo por mí.

Gracias Mamá por ser mi ángel

Agradezco al Consejo Nacional en Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante el proyecto de investigación en el doctorado.

Al apoyo académico y personal brindado por mis asesores.

Al Departamento de Química Ambiental. Mis grandes amigos y consejeros M. Sergio A. Salazar Maya y T.L.Q. Jesús Palemón Rodríguez González

CONTENIDO

RESUMEN	10
INTRODUCCIÓN	11

CAPITULO I GENERALIDADES

1.1 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA	12
1.2 CIENCIA DE LOS MATERIALES	13
1.3 CLASIFICACION DE LOS MATERIALES	14
1.3.1 Métodos de síntesis de materiales nanoestructurados	
1.4 CASCARON DE HUEVO	16
1.4.1. Carbonato de calcio	17
1.4.2. aplicaciones del cascarón de huevo	17
1.5 EL AGUA	19
1.5.1 El agua en México y sus usos	
1.6 CONTAMINACIÓN DEL AGUA	20
1.7 CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS	23
1.8 APLICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LA REMOCION DE METALES PESADOS	23

CAPÍTULO II TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	26
2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	28
2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMICIÓN	29
2.4 ABSORCIÓN ATÓMICA	31
2.5 PROPIEDADES TEXTURALES POR BRUNAUER, EMMET Y TELLER	32

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

HIPÓTESIS	35
OBJETIVO GENERAL	35
OBJETIVOS PARTICULARES	35
3.1 PRETRATAMIENTO DEL CASCARÓN	38

3.2 SELECCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA LA REMOCIÓN	38
3.2.1 Molienda del cascarón de huevo a diferentes tamaños	
3.2.2 Efecto del tamaño de partícula en la remoción de los metales pesados	
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE	38
3.3.1 PROPIEDADES TEXTURALES POR BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)	38
3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	39
3.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS - X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS O EDX)	39
3.3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS - X (XRD)	39
3.4 FORMACIÓN DEL COMPOSITO	39
3.5 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS COMPOSITOS EN LA REMOCIÓN DE LOS METALES PESADOS	40
3.6 CARACTERIZACIÓN DEL COMPOSITO	40
3.6.1 PROPIEDADES TEXTURALES POR BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)	
3.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	
3.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	
3.7 REMOCIÓN DE METALES PESADOS (PLOMO, ARSÉNICO Y MERCURIO) CON CASCARÓN DE HUEVO EN UNA DISOLUCIÓN ACUOSA	40
3.7.1 Cinéticas de adsorción	
3.7.2 Isotermas de adsorción	

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE (CASCARÓN DE HUEVO)	41
4.1.1 Isotermas de adsorción de nitrógeno y análisis del área de superficie BET	41
4.1.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)	42
4.1.3 Análisis por difracción de rayos X	43
4.2 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA SORCIÓN DE LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS	43
4.3 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DEL CASCARÓN DE HUEVO	46
4.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DEL CASCARÓN DE HUEVO	50
4.5 CARACTERIZACIÓN DEL COMPOSITO (CASCARÓN DE HUEVO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO-PLATA)	53
4.5.1 Análisis por Microscopía electrónica de transmisión (MET)	53
4.5.2 Isotermas de adsorción de nitrógeno y análisis del área superficial BET	56
4.5.3 Análisis por SEM del composito	57

4.6 REMOCIÓN DE METALES PESADOS (PLOMO, ARSÉNICO Y MERCURIO)	58
4.7 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DEL COMPOSITO	59
5. CONCLUSIONES	61
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
ANEXOS	67
Artículo aceptado	84
Artículo enviado	84

TABLA	Página
Tabla 1.- Propiedades importantes para materiales sólidos	13
Tabla 2.- Descripción de los tipos de materiales	14
Tabla 3.- Métodos físicos de síntesis para obtención de materiales nanoestructurados	15
Tabla 4.- Métodos químicos de síntesis para obtención de materiales nanoestructurados	16
Tabla 5 Aplicaciones del cascarón de huevo	18
Tabla 6.-Principales usos del agua en México	20
Tabla 7.- Diversos contaminantes del agua	21
Tabla 8.- Principales sustancias contaminantes de algunos sectores industriales	22
64.	
Tabla 9.- Nanopartículas de óxidos metálicos para la remoción de metales pesados.	24
Tabla 10.- Comparativo de los parámetros cinéticos para plomo, arsénico y mercurio	50
Tabla 11.-Valores de parámetros característicos de cada modelo de isoterma evaluado y coeficientes de correlación para plomo, arsénico y mercurio.	52
Tabla 12.- Comparación de los parámetros cinéticos del soporte con el composito CaCO ₃ -Ag/Fe	61

TITULO DE LA FIGURA	Página
Figura 1 Micrografía electrónica de barrido del huevo de gallina A y B) Región empalizada C y D)Fibras del cascarón y mammillan E y F) Mamillary	16
Figura 2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de polimorfos de carbonato de calcio.	17
Figura 3 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material	27
Figura 4 Esquema general del microscopio electrónico de barrido	29
Figura 5 Esquema general del microscopio electrónico de transmisión	30
Figura 6 Espectrofotómetro de Absorción Atómica	31
Figura 7 Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.	33
Figura 8 Representación de la forma de poro de acuerdo al tipo de histéresis formado en los isotermas de adsorción desorción	34
Fig. 9 A) Isotherma de adsorción de nitrógeno para el cascarón de huevo B) Isotermas de adsorción / desorción de la prueba de adsorción de nitrógeno	41
Figura 10 A y B) Micrografía MEB de cascarón de huevo a una aceleración de 20 kV con electrones secundarios en donde se aprecian las capas que conforman al cascarón de huevo (palizada, mammillary y mammilan) C) Micrografía a 50µm estructura escalenoedrica del cascarón de huevo d) Análisis elemental por cáscaras de huevo EDS.	42
Figura 11 A) Espectros de difracción de rayos X de CaCO ₃ obtenido del cascarón de huevo (JCPDS-PDF 05-0586)	43
Figura 12 Evaluación del efecto del tamaño de partícula en la adsorción de plomo, arsénico y mercurio con el tamaño de partícula del cascarón de huevo	44
Figura 13 Capacidad de adsorción de Pb ⁺² , As ^{+3,+5} y Hg ¹⁺ (qt) como una función de la raíz del tiempo (t ^{1/2}) del cascarón de huevo	47
Figura 14. Evaluación del modelo cinético de pseudo segundo orden de la remoción de metales pesados con cascarón de huevo	48
Figura 15 Evaluación del modelo cinético de Elovich en la remoción de metales pesados con cascarón de huevo	48
Figura 16 Evaluación del modelo cinético de primer orden de la remoción de metales pesados con cascarón de huevo.	49
Figura 17 Micrografía de composito 1 (cascarón de huevo / nanopartículas de plata obtenidas con AgNO ₃ 5x10 ⁻³ M irradiado con microondas al 50% de potencia durante 10 min.)	54
Figura 18 Micrografía del composito 2 (cascarón de huevo con nanopartículas /plata –hierro obtenidas con AgNO ₃ 5x10 ⁻³ M - FeSO ₄ 1x10 ⁻² M, irradiado con microondas al 50% de potencia durante 10 min.)	55
Figura 19 Patrón de difracción de las nanopartículas de plata.	55
Figura 20 Micrografía del composito 3 (cascarón de huevo con nanopartículas de óxido de hierro obtenidas con FeSO ₄ 1x10 ⁻² M irradiado con microondas al 50% de potencia durante 10 min.)	56

Figura 21 Isotherma de adsorción de nitrógeno para el composito B) Isotermas de adsorción / desorción de la prueba de adsorción de nitrógeno del composito.	57
Figura 22 A)Micrografía del cascarón de huevo B) Micrografía del composito (cascarón d ehuevo-nanopartículas de plata y óxidos de hierro	57
Figura 23 Porcentaje de remoción de metales pesados mediante el uso de tres compositos a un tamaño de partícula de 149 μ m.	59
Figura 24 Evaluación del modelo cinético de pseudo segundo orden de la remoción de metales pesados con composito	60
Figura 25 Evaluación del modelo cinético de Elovich en la remoción de metales pesados con composito	60
Figura 26 Evaluación del modelo cinético de primer orden de la remoción de metales pesados con composito.	61

RESUMEN

El carbonato de calcio (CaCO_3) es uno de los minerales más abundantes en la naturaleza dado que su precipitación es común en suelos y en organismos vivos como es el caso del cascarón de huevo; el cuál es producido por biomineralización favoreciendo la formación de calcita como fase preferencial del carbonato de calcio. La estructura romboédrica de la calcita, su composición química y la formación de poros; promueve la inclusión de partículas a nivel nanométrico de elementos y compuestos varios que permiten llevar a cabo reacciones químicas de intercambio iónico, precipitación, etc. y/o reacciones físicas como es el caso de la adsorción.

En la presente investigación, se evalúa el desempeño del carbonato de calcio presente en el cascarón de huevo, cómo soporte de nanopartículas de óxido de hierro y nanopartículas de plata metálica, sintetizadas de forma simultánea por microondas. Por difracción de rayos X (DRX) se confirmó que la fase cristalina del carbonato de calcio presente en el cascarón de huevo es la calcita, por microscopía electrónica de barrido (MEB) se muestra la morfología del cascarón de huevo antes y después de la adición de las nanopartículas de plata y de hematita; por energía de dispersión de rayos X (EDX ó EDS) se confirma la presencia de los elementos correspondientes al CaCO_3 . Las propiedades texturales tanto del soporte como del compuesto, fueron analizadas por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), observando que cuando se soportan las nanopartículas sobre el cascarón de huevo, el área superficial y el diámetro de poro disminuyen, sin embargo; la forma de los poros se conserva. Por microscopía electrónica de transmisión (MET) se observó que la síntesis por microondas da origen a la formación de nanopartículas esféricas de plata metálica y nanopartículas de hematita con forma ovalada, con diámetros promedio menores a 20 nm.

La remoción de los contaminantes se llevó a cabo en lotes, evaluando el efecto del tamaño de partícula del cascarón de huevo así como; el efecto de los diferentes compositos sintetizados en la remoción de los metales objeto de estudio (plomo, arsénico y mercurio), los cuales fueron cuantificados tanto en la disolución acuosa como en el adsorbente por espectroscopia de absorción atómica (EAA) notando que el compuesto con nanopartículas de plata y nanopartículas de hematita remueve el 100% de plomo, arsénico y mercurio presentes en una muestra sintética de 10mg/L de cada uno de ellos. Por otro lado, se analizaron las isotermas y cinéticas de remoción describiendo un ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden y a una isoterma de Langmuir tipo 2. Los resultados mostraron que, el uso de un material compuesto por cascarón de huevo/nanopartículas de plata metálica y nanopartículas de hematita en la remoción de metales pesados cómo plomo, arsénico y mercurio; es un método innovador, simple y económico para el tratamiento del agua.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la ciencia e ingeniería de los materiales ha tenido un gran avance en el conocimiento y desarrollo de los materiales, sin embargo; el permanente desafío tecnológico nos ha llevado a innovar y buscar materiales cada vez más sofisticados, especializados, pero sobre todo amigables con el ambiente y que nos permitan generar alternativas de solución a problemas específicos.

Uno de los problemas que ha aquejado a la humanidad en las últimas décadas es la contaminación del agua. En nuestro país existe una fuerte problemática asociada a este rubro, siendo la principal causa la descarga directa de desechos domésticos e industriales no procesados en los cuerpos de agua superficial, contaminando no sólo los cuerpos de agua: ríos lagos o presas; sino también los acuíferos subterráneos adyacentes. Con la expansión de la industria y los centros urbanos, han aumentado las descargas de químicos contaminantes junto con descargas fuera de normatividad. Los principales contaminantes presentes en dichos caudales de agua son de tipo orgánico e inorgánico; que fundamentalmente provienen de desechos domésticos, agrícolas e industriales.

El estudio de remoción de metales pesados se ha realizado de forma exhaustiva obteniendo resultados interesantes; los inicios sobre este tema marcaron una importante etapa en la búsqueda de distintas técnicas de control de la contaminación aunque; en muchos de estos procesos se generaba un nuevo contaminante o en su defecto otra fuente de contaminación. Por ello al avanzar en la tecnología los procedimientos de fabricación o síntesis de los materiales se están enfocando en producir mínima degradación ambiental, esto es, mínima contaminación y mínima destrucción del entorno en aquellos lugares de donde se extraen las materias primas. Bajo este contexto los materiales nanométricos están emergiendo como una importante clase de materiales que son altamente deseables para un amplio espectro de aplicaciones debido a sus propiedades únicas y superiores. Dentro de esta familia de materiales, las nanopartículas tienen un gran potencial para su uso en muchas áreas, como catálisis, óptica, biología, microelectrónica y aplicaciones ambientales; es esta última la motivación para la presente investigación.

En el primer capítulo se muestran las generalidades sobre la ciencia de los materiales, la nanociencia y la aplicación de este conjunto de conocimientos en la remediación ambiental; el segundo capítulo tiene información sobre los fundamentos de las técnicas de caracterización utilizadas en nuestro trabajo de investigación; en el tercer capítulo, se encuentra la parte experimental para el acondicionamiento del soporte, síntesis de los compositos y su evaluación en la remoción de plomo, arsénico y mercurio. Por último, el cuarto capítulo presenta los resultados más importantes obtenidos en la investigación, su discusión y las conclusiones finales.

GENERALIDADES

1.1 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

La nanociencia y la nanotecnología son nuevas áreas de investigación y desarrollo, no tienen un área específica de investigación, sino que son multidisciplinarias y su propósito es el control tanto del comportamiento como de la estructura a escalas nanométricas. Estas disciplinas abren las puertas a la comprensión de nuevos fenómenos y al descubrimiento de nuevas propiedades susceptibles de ser aplicadas a escala macroscópica y microscópica. La nanociencia se basa en el estudio del cambio de las propiedades de los materiales en función de la dimensión física de esa materia y la nanotecnología se basa en la manipulación de la materia para producir materiales a nivel nanométrico, para aprovechar el cambio en sus propiedades en aplicaciones específicas^{1,2}. Para ello, es necesario tener conocimiento físico, químico y biológico a escalas que oscilan entre átomos individuales y moléculas debajo del nanómetro, hasta 100 nm o hasta que las propiedades del material se vean modificadas respecto del nivel macroscópico.

El término " nanotecnología " fue presentado por primera vez por un ingeniero japonés, Norio Taniguchi. El término originalmente implicaba una nueva tecnología que iba más allá de controlar materiales e ingeniería en la escala micrométrica. Sin embargo, el significado actual de la palabra se relaciona más estrechamente con Eric Drexler, y corresponde con la metodología de procesamiento de la técnica de manipulación de átomos por átomos. Sin embargo, debido a muchos conceptos erróneos, el último enfoque del nanodiseño se conoce hoy en día como "ensamblaje molecular"^{4,5}.

APLICACIONES DE LA NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología tiene aplicación en diferentes campos, siendo los más destacados los materiales, la electrónica, la biomedicina y la energía. Se han utilizado como catalizadores o reductores de colorantes, materiales con una dureza y resistencia mucho más alta, ordenadores mucho más veloces y de mayor capacidad, investigaciones y diagnósticos médicos más eficaces con una capacidad de respuesta más rápida para tratar nuevas enfermedades, sensores moleculares capaces de detectar y destruir células cancerígenas en el cuerpo humano o energía abundante a bajo costo y amigable con el ambiente, son algunos ejemplos de cómo la nanotecnología podrá revolucionar el potencial de muchos de los campos tal como los percibimos hoy día. Sin embargo, existen materiales a nanoescala que son utilizados en productos de consumo y que se pueden encontrar ya en el mercado como algunos cosméticos y protectores solares, raquetas de tenis más flexibles y resistentes o gafas que no se rayan; esto representa potencialmente, dentro del conjunto de investigaciones, crear nuevas estructuras y productos que tendrán un gran impacto en la vida diaria^{6,7}.

1.2 CIENCIA DE MATERIALES

La historia de las civilizaciones, se puede describir como la historia del dominio de los materiales, dividida en forma general como la edad de piedra y edad de los metales; cada una de estas etapas, muestra el desarrollo y evolución de las sociedades a través de la capacidad de la humanidad para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades, por ejemplo; alimentación, vestimenta, vivienda, comunicación, recreación, transporte, etc.

La ciencia de los materiales implica investigar la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales. Normalmente la estructura de un material se relaciona con la disposición de sus componentes internos. La estructura subatómica implica a los electrones dentro de los átomos individuales y a las interacciones con su núcleo. A nivel atómico, la estructura se refiere a la organización de átomos o moléculas entre sí. Aquellos elementos estructurales susceptibles de apreciarse a simple vista se denominan macroscópicos, y aquellos que requieren de técnicas microscópicas para poder observarlos son microscópicos.

La propiedad de un material es la respuesta que este ejerce al ser expuesto a un estímulo externo y puede ser expresada en términos del tipo y magnitud del estímulo. Todas las propiedades importantes de los materiales sólidos se describen a continuación⁸.

Tabla 1 Propiedades importantes para materiales sólidos

Propiedad	Estímulo	Ejemplo
Mecánica	Relaciona la deformación con la carga o fuerza aplicada	Módulo elástico y resistencia
Eléctrica	Campo eléctrico	Conductividad, y constante dieléctrica.
Térmica	Determina el comportamiento de los materiales frente al calor	Conductividad térmica, calorífica fusibilidad, dilatación y soldabilidad.
Magnética	Respuesta de un material frente a la influencia de un campo magnético	Diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo.
Óptica	Radiación electromagnética o lumínica.	Índice de refracción y reflectividad.
Química	Indican la reactividad de un material frente a otro.	Corrosión, reducción y degradación.

1.3 Clasificación de los materiales

La ciencia de materiales, clasifica a todos los materiales en función a sus propiedades y estructura atómica como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2 Descripción de los tipos de materiales

Material	Descripción
Metales	Combinación de elementos metálicos con gran número de electrones deslocalizados, que no pertenecen a un átomo en concreto. Conducen el calor, electricidad, son opacos a la luz visible; la superficie pulida tiene apariencia lustrosa, son resistentes y deformables.
Cerámicos	Compuestos químicos constituidos por metales y no metales (óxidos, nitruros y carburos). Son aislantes térmicos, eléctricos, duros y frágiles desde el punto de vista mecánico.
Polímeros	Compuestos orgánicos basados en carbono, hidrógeno y otros elementos no metálicos; caracterizados por la gran longitud en sus estructuras moleculares; son de densidad baja y muy flexibles.
Materiales Compuestos	Son aquellos materiales formados por más de un tipo de material y están diseñados para alcanzar la mejor combinación de las características de cada componente.

El interés de los materiales no solo es desarrollarlos, si no también aprender a sintetizar y procesarlos. El término sintetizar, se refiere a cómo se fabrican materiales a partir de sustancias químicas de estado natural o hechas por el hombre. El término procesamiento, se refiere a cómo se transforman materiales en componentes útiles para causar cambios en las propiedades de diferentes materiales. Dado que una de las funciones más importantes de un material es establecer la relación entre sus propiedades y desempeño a diferentes niveles estructurales, se debe de tomar especial consideración a la composición, resistencia, peso, propiedades de adsorción de energía, maleabilidad, etc.

1.3.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

La síntesis de nanomateriales puede llevarse a cabo mediante vía seca (métodos físicos) o húmeda (métodos químicos); la primera es para obtener nanoestructuras de tipo metálicas, cerámicas o materiales compuestos por metales y cerámicas; por vía húmeda es posible la obtención de cualquier tipo de material. El fundamento principal para los métodos físicos, es que se parte del material en bruto y se aprovechan las propiedades de fractura hasta obtener el tamaño deseado de partícula; por otro lado generalmente los métodos químicos o por vía húmeda parten del nivel atómico para hacer crecer la partícula hasta el tamaño deseado. En la Tabla 3 se describen brevemente los principales métodos físicos utilizados y en la Tabla 4 los métodos químicos preferidos por los investigadores.

Tabla 3 Métodos físicos de síntesis para obtención de materiales nanoestructurados

Método	Fundamento
Molienda mecánica	Fragmentación de materiales sólidos mediante el uso de molinos
Aleación mecánica	Proceso de molienda en seco que involucra repetida deformación, fractura y soldadura de partículas; además de obtener aleaciones en estado sólido.
Alta energía (ablación laser)	Desgaste de un material mediante el uso de un rayo láser.
Criomolienda	Consiste en pulverizar un material sólido previamente desecada y congelada con nitrógeno líquido a -196°C

Tabla 4 Métodos químicos de síntesis para obtención de materiales nanoestructurados^{9,10}

Métodos Químicos	Fundamento
Método de microemulsión.	Obtención de nanomateriales ópticamente isotrópicos transparentes que no exceden los 100nm; formándose espontáneamente.
Método de sol-gel.	Formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una disolución homogénea de alcóxido, solvente, agua y catalizador (en algunas ocasiones) que se deja envejecer hasta la formación de una suspensión coloidal (sol) y su posterior formación de una fase líquida continua (gel) para después ser sometida a un tratamiento térmico ¹¹ .
Método de reducción química de sales metálicas.	Uso de potentes reductores de sales metálicas a sus respectivos átomos metálicos que actúan como centros de nucleación para dar lugar a racimos atómicos envueltos en moléculas estabilizantes para impedir aglomeración.
Método electroquímico.	Se basa en la diferencia de potencial de celdas electroquímicas.

1.4 CASCARÓN DE HUEVO DE GALLINA

El cascarón de huevo aviar es un biocerámico calcítico poroso complejo y muy estructurado con extenso entremezclado de sus fases orgánicas e inorgánicas; demuestra una insignificante superposición entre la membrana de la cáscara de huevo no calcificada (fase orgánica) y la calcificada (fase inorgánica)¹²⁻¹⁴. La fase orgánica se encuentra constituida principalmente por los pigmentos del cascarón (en caso del huevo rojo) y la cutícula la cual tiene un espesor de 5 a 10mm. La cutícula se compone de glicoproteínas, polisacáridos, lípidos y fósforo inorgánico^{15, 16}; la función principal de la cutícula es limitar la entrada de bacterias, limitar la colonización microbiana en la superficie y se cree que controla el intercambio de agua al repeler el agua o prevenir su pérdida. La existencia de una tela entrelazada de orgánicos e inorgánicos es inherente y se constituyen por una empalizada y las capas mamilares. Estas dos capas forman la mayor parte del cascarón de huevo aviar (0.3-0.35 mm de espesor en la cáscara de huevo de gallina), y sus arquitecturas son particularmente. Los cuerpos mamilares Mammillan, Mammillary y capas empalizadas, son las estructuras de formación primaria del cascarón de huevo, se ensamblan mediante la formación de columnas o conos de manera uniforme de carbonato de calcio depositado como calcita. El mammillan (queratosulfato de proteoglicano) es el catalizador esencial para que se lleve a cabo la nucleación de los cristales de calcita, la estructura Mammillary es la región más compleja ya que es aquí en donde se encuentra la reserva de calcio para que ocurra la nucleación, crezcan los cristales y formen el esqueleto del cascarón de huevo; por último las capas empalizadas permiten que las estructuras cónicas formadas en la mammillary se compacten fuertemente formando una matriz poligonal que le confiere la dureza y presencia de poros estrechos del cascarón¹⁷(Figura 1).

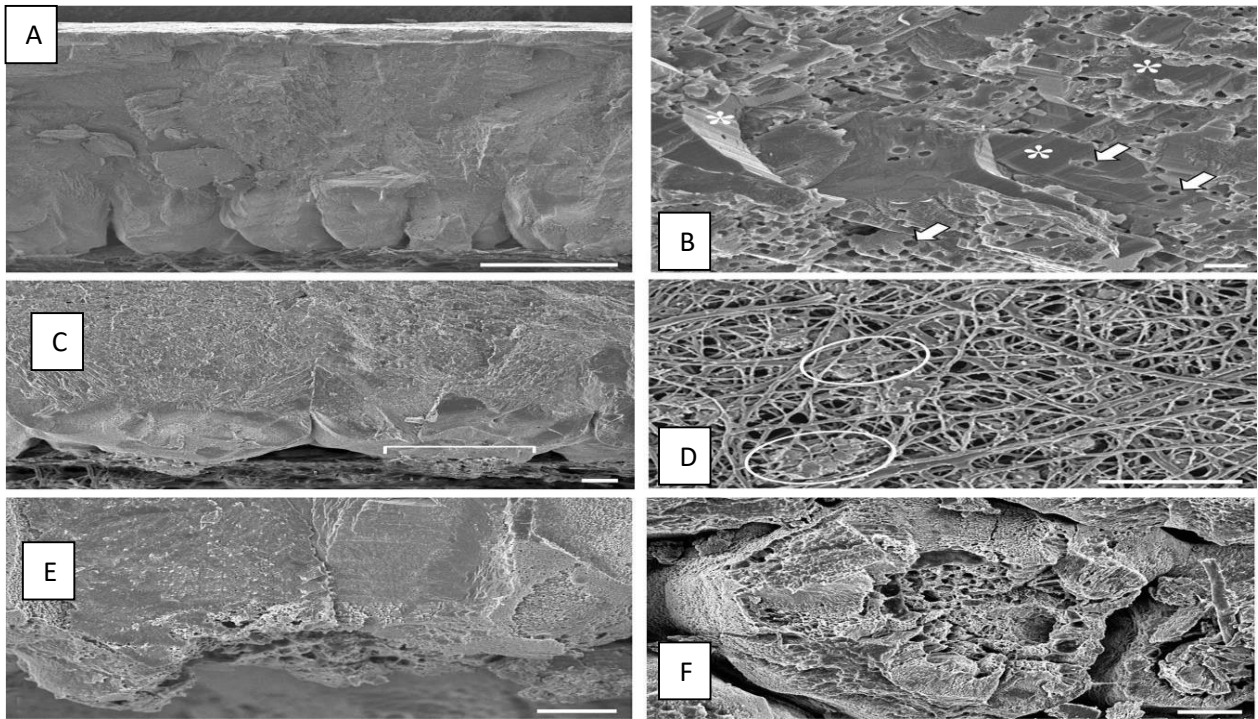


Figura 1 Micrografía electrónica de barrido del huevo de gallina A y B) Región empalizada C y D)Fibras del cascarón y mammillan E y F) Mammillary

1.4.1 Carbonato de calcio

El carbonato de calcio (CaCO_3) es uno de los minerales más abundante en la naturaleza, y es producido por los organismos vivos mediante el proceso conocido como la “biomineralización”. No es solo el material estructural más importante en los tejidos naturales rígidos tales como conchas, perlas, huesos y dientes, sino que también tiene importantes aplicaciones en la industria de la pintura, caucho, plástico y papel.

El carbonato de calcio es uno de los sistemas más abundantes y por lo tanto más estudiados debido a que es una de las mayores sustancias inorgánicas producidas por organismos vivos, lo que permite que este aspecto sea importante para el desarrollo de nuevos materiales en muchos campos de aplicación. El carbonato de calcio tiene tres polimorfos cristalinos anhidros, los cuales ordenados por estabilidad termodinámica son calcita, aragonita y vaterita (Figura 2). La calcita y la aragonita se encuentran en biominerales (**cáscaras de huevos**, conchas de moluscos y crustáceos) y la vaterita es formada y estabilizada solo por algunos organismos y es imposible identificarla en muestras de origen geológico.

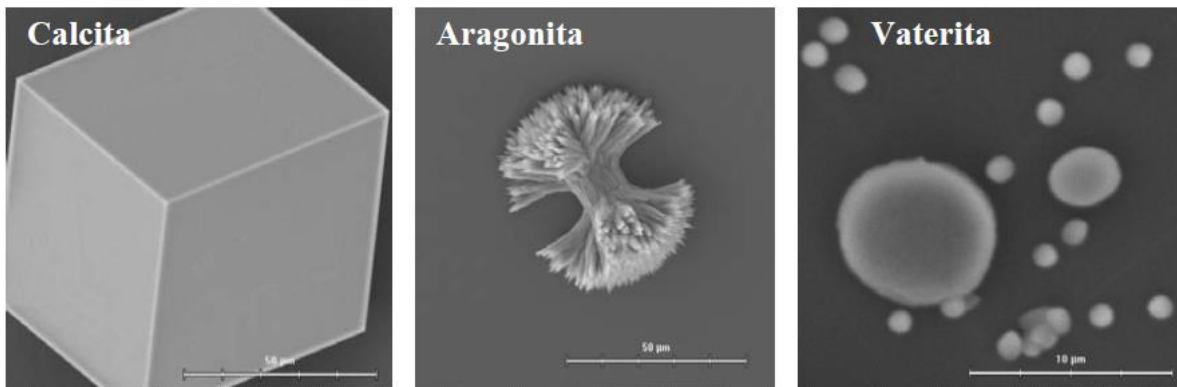


Figura 2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de polimorfos de carbonato de calcio.

La nucleación y el crecimiento de carbonatos en la superficie de seres vivos son regulados por la disponibilidad de sitios de nucleación, cambios de pH o niveles de carbonatos. Puede darse que en sitios de la nucleación donde se observan calcitas, estas sean transformadas en aragonitas¹⁸.

1.4.2 APLICACIONES DEL CASCARÓN DE HUEVO

El estudio del huevo de gallina y su composición data desde mediados del siglo XX, en donde el principal objetivo era contar con la información nutrimental para mejorar las condiciones en la alimentación de la población, al ser uno de los productos más consumidos a nivel mundial. No pasó mucho tiempo para que los científicos de la época se interesaran en hacerlo objeto de estudio, ya que; en el hogar empíricamente el cascarón de huevo era utilizado como abono para plantas, aditivo en los barnices para fortalecer las uñas y el corión o cutícula para aliviar quemaduras leves en la piel o como suplemento alimenticio (por la presencia de colágeno). La Tabla muestra algunas aplicaciones encontradas en la literatura para los componentes mayoritarios o subproductos del cascarón de huevo.

Tabla 5 Aplicaciones del cascarón de huevo

Compuesto	Aplicaciones
Cutícula ¹⁹	<ul style="list-style-type: none"> -Soporte para la formación de enzimas y proteínas. -Sorción de metales pesados -Biosensor -Soporte para fotocatalizadores -Medio de cultivo celular. -Celdas solares
CaCO ₃ ²⁰	<ul style="list-style-type: none"> -Reducción de colorantes en agua residual -Soporte para nanopartículas -Catalizador en síntesis orgánica para obtención de: Lactosa por isomerización, transesterificación de aceites, obtención de hidrogeno, piranos, benzotioles, entre otros. - En el área médica como: trazador de fármacos, sustituto de prótesis, antiácido.
CaO ²¹	<ul style="list-style-type: none"> - Antioxidante - Adsorción de contaminantes en medio acuoso, ejemplo: colorantes, detergentes, metales pesados, diclorofenol, por mencionar algunos.

Innumerables son las aplicaciones que marca la literatura para el uso de los componentes del cascarón de huevo, cada una explorando nuevos o innovadores métodos de separación para aprovechar las características tan singulares que presentan; además de ser fácil de manipular y reaccionar con un sin número de compuestos biológicos y sintéticos.

El cascarón de huevo como material adsorbente de materiales inorgánicos ha tenido un gran auge en la investigación de adsorción de metales pesados. El primer reporte de ello aparte en 1999 en la remoción de torio y uranio, logrando una adsorción de 60 y 240mg/g de cascarón. Posteriormente surge el interés por el cromo siendo en el 2005 que se logra una capacidad de adsorción máxima de 160mg/g a un pH de 5 y una temperatura de 20° C. Cobre, cadmio, níquel, zinc y aluminio fueron los siguientes metales en ser estudiados a pH de 4 a 6 y un porcentaje de remoción alrededor del 70%. De plomo también se han obtenido resultados alentadores, removiendo alrededor del 80% a un pH de 6, tiempo de contacto de 90 min y un ajuste al modelo de pseudosegundo orden y Langmuir. Metales preciosos como oro, platino y paladio, también presentan afinidad por el carbonato de calcio; encontrando que se llega a tener una adsorción de hasta 618mg/g.

La mayoría de los estudios de adsorción concuerdan que el cascarón de huevo presenta gran afinidad por la mayoría de los metales pesados llevando a cabo reacciones de intercambio iónico, precipitación y adsorción física fácilmente²². Siendo una de las razones por las cuales surgió el interés del uso de este material como soporte de partículas metálicas y su aplicación en la remoción de metales.

1.5 EL AGUA

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1,386 millones de km³, de los cuales el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5%, es decir 35 millones de km³, es agua dulce. De esta cantidad casi el 70% no está disponible para consumo humano debido a que se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo lo que indica que el agua disponible para ser usada por el hombre (agua dulce en ríos, lagos y acuíferos) representa apenas el 0.001%.

La agricultura es el sector económico de mayor consumo de agua, ya que su gasto alcanza alrededor del 70% del agua total utilizada en el mundo. Si comparamos la cantidad de agua que empleamos en el aseo personal o directamente para beber, con la utilizada en la producción de alimentos o bienes de consumo, nos damos cuenta de que el nivel de uso de agua en los hogares es muy poco representativo y alcanza a ser tan sólo el 10% del gasto, frente al 70% de la agricultura y el 20% de la industria¹⁶.

1.5.1 El agua en México y sus usos

Anualmente México recibe del orden de 1,489 miles de millones de metros cúbicos de agua en forma de precipitación. De esta agua, se estima que el 73.1% se evapora (regresa a la atmósfera), el 22.1% escurre por los ríos o arroyos, y el 4.8% restante se infiltra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos. Tomando en cuenta las exportaciones e importaciones de agua con los países vecinos, así como la recarga incidental, anualmente el país cuenta con 460 mil millones de metros cúbicos de agua dulce renovable. En la mayor parte de nuestro país, el 68% de la precipitación ocurre entre junio y septiembre, con excepción de la península de Baja California, donde se presenta principalmente en invierno; acentuando los problemas relacionados con la disponibilidad del recurso²³.

El agua es empleada de diversas formas prácticamente en todas las actividades humanas, ya sea para subsistir o para producir e intercambiar bienes y servicios (Tabla 7). En el Registro Público de Derechos de Agua (REPDA), se registran los volúmenes concesionados (o asignados, en el caso de volúmenes destinados al uso público urbano o doméstico) a los usuarios de aguas nacionales. En dicho registro se tienen clasificados los usos del agua en 12 rubros, mismos que para fines prácticos se han agrupado en cuatro grandes grupos; el agrícola, el abastecimiento público, la industria autoabastecida y la generación de energía eléctrica excluyendo hidroelectricidad, y por último el hidroeléctrico, que se contabiliza aparte por corresponder a un uso no consuntivo. El mayor volumen concesionado para usos consuntivos del agua es el que corresponde al uso agrupado agrícola. De la misma forma, la distribución de los usos varía a lo largo del territorio nacional.

Tabla 6: Principales usos del agua en México²⁶

Uso	Descripción
Agrícola	Agua utilizada para el riego de cultivos. El 77% del agua concesionada para el uso agrícola, acuacultura, pecuario, múltiple y otros, es de origen subterráneo.
Abastecimiento público	El uso agrupado para abastecimiento público consiste en el agua entregada a través de las redes de agua potable, las cuales abastecen a los usuarios domésticos (domicilios), así como a las diversas industrias y servicios conectados a dichas redes. 14% de las aguas subterráneas son utilizadas para dicho fin.
Industria autoabastecida	En este rubro se incluye la industria que toma el agua que requiere directamente de los ríos, arroyos, lagos o acuíferos del país. Su uso representa el 9% del consumo total.
Energía eléctrica e hidroelectricidad	El agua incluida en este rubro se refiere a la utilizada en generación de energía excepto la hidroelectricidad, por lo que contempla centrales de vapor duales, carboeléctricas, de ciclo combinado, de turbo gas y de combustión interna.

1.6 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación del agua, es un problema local, regional y mundial que está relacionado con el acelerado crecimiento industrial, la falta de cultura ambiental en la población y el desinterés por la conservación del ambiente, ya que el modo en que se usa el recurso de la tierra en su mayoría, afecta muchos de los recursos naturales no renovables de nuestro entorno. Por ejemplo, el aire al circular por la superficie o al nivel de capas profundas de la atmósfera arrastra impurezas, las cuales cuando llueve se transfieren a ríos, mares y suelo; provocando una alteración de sus características químicas, físicas y biológicas. A continuación se muestran ejemplos de posibles tipos de contaminantes que pudieran estar presentes en el agua sin embargo, cabe señalar que la presencia de dichos contaminantes se verá influenciada por factores como: localización geográfica, época del año, entre otros.

Tabla 7.- Diversos contaminantes del agua²⁷

Contaminante	Descripción
Desechos orgánicos	Son compuestos cuya estructura química está compuesta por carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno principalmente. Estos desechos son generados por la naturaleza, los seres humanos y el ganado. Son contaminantes mayoritarios tanto en vertidos urbanos como industriales que cuando se encuentran en exceso en el agua, agotan el oxígeno y los organismos vivos no pueden sobrevivir.
Microorganismos patógenos	Son los diferentes tipos de bacterias, virus, protozoos y otros organismos que transmiten enfermedades como el cólera, tifus, gastroenteritis, hepatitis, etc. Normalmente estos microbios llegan al agua en las heces y otros restos orgánicos que producen las personas infectadas. Por esto, un buen índice para medir la calidad de las aguas es el número de bacterias coliformes presentes.
Desechos inorgánicos	En este grupo están incluidos ácidos, sales y metales tóxicos como el mercurio, aluminio, cadmio y plomo. Si se encuentran en cantidades altas, pueden causar graves daños a los seres vivos. Los nitratos y fosfatos, por ejemplo, son sustancias solubles en agua que las plantas necesitan para su desarrollo, pero en cantidades excesivas inducen el crecimiento de algas y otros organismos provocando la eutrofización de las aguas dando como resultado un agua maloliente e inutilizable.
Sedimentos y materiales suspendidos	Muchas partículas de composición variada son arrastradas por las tormentas y escorrentías desde los suelos sin protección vegetal, las explotaciones mineras, las carreteras entre otras. Los sedimentos son la mayor fuente de contaminación del agua. Existen partículas que no forman sedimentos inmediatamente, sino que flotan cerca de la superficie del agua enturbiándola y obstaculizando la penetración de luz. Un fenómeno importante en el agua es la fotosíntesis llevada a cabo por algas y otras plantas que requieren de luz, y al no encontrarla mueren; además de algunos organismos que se alimentan de ellas. Así mismo, si los sedimentos acarrean sustancias tóxicas, pueden producir a través de las cadenas alimentarias, igualmente la muerte de varios organismos acuáticos.

Sustancias radiactivas.	Proceden de los residuos producidos por la minería, las centrales nucleares y el uso industrial, médico y científico de materiales radiactivos. Algunos isótopos radiactivos solubles pueden estar presentes en el agua y a veces, se pueden ir acumulando a lo largo de las cadenas tróficas, alcanzando concentraciones considerablemente altas en algunos tejidos de seres vivos ²⁵
-------------------------	---

Tabla 8.- Principales sustancias contaminantes de algunos sectores industriales²⁸⁻³⁰.

Sector industrial	Principales sustancias contaminantes
Construcción	Sólidos en suspensión, metales.
Minería	Sólidos en suspensión, metales pesados, materia orgánica, cianuros.
Energía	Hidrocarburos y productos químicos.
Textil y piel	Cromo, tensoactivos, sulfuros, colorantes, grasas, disolventes orgánicos, ácido acético y fórmico, sólidos en suspensión.
Automotriz	Aceites lubricantes, pinturas.
Siderurgia	Aceites, metales disueltos, emulsiones, sosas y ácidos.
Química inorgánica	Mercurio, fósforo, fluoruros, cianuros, amoníaco, nitritos, ácido sulfhídrico, flúor, manganeso, molibdeno, plomo, plata, selenio, zinc, etc. y compuestos de todos ellos.
Química orgánica	Organohalogenados, organosilícicos, compuestos cancerígenos como antraceno, fenantreno, compuestos fenólicos nitrogenados, etc.
Fertilizantes	Nitratos y fosfatos.
Pasta y papel	Sólidos en suspensión y otros que afectan el balance de oxígeno.
Plaguicidas	Organohalogenados, organoclorados, organofosforados, biocidas, etc.
Fibras químicas	Aceites minerales y otros que afectan el balance de oxígeno.
Pinturas, barnices y tintas	Compuestos de zinc, cromo, selenio, molibdeno, titanio, estaño, bario, cobalto, etc.

La alta concentración de contaminantes provenientes de zonas industriales, dañan los sistemas de alcantarillado municipales, la salud humana y el medio ambiente e incluso estos efluentes pueden inhibir el buen funcionamiento de los procesos de tratamiento convencionales y provocar que el diseño de nuevas plantas de tratamiento resulte sumamente complejo y costoso.

1.7 CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

"Metal pesado" es un término colectivo general, que se aplica al grupo de los metales y metaloides con densidad atómica superior a 4g/cm^3 , y/o 5 veces más la densidad del agua. Aunque algunos de ellos actúan como micro nutrientes esenciales para los seres vivos, en concentraciones más altas pueden conducir a la intoxicación grave³¹. Las formas más tóxicas de estos metales en sus especies iónicas son los estados de oxidación más estables, por ejemplo, Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{1+} y As^{3+} en el que, reaccionan con biomoléculas del cuerpo para formar compuestos tóxicos extremadamente estables que son difíciles de disociar³².

En el ambiente, los metales pesados son generalmente más resistentes que los contaminantes orgánicos como los pesticidas o los productos derivados del petróleo. Pueden llegar a ser móvil en los suelos dependiendo del pH del suelo y su naturaleza. Así que una fracción de la masa total puede filtrarse al acuífero y llegar a ser biodisponibles para los organismos vivos³³. La Intoxicación por metales pesados puede ser resultado de la contaminación del agua potable (tuberías de plomo, desechos industriales y de consumo), a través de la ingesta o por elevadas concentraciones en el aire²⁶. El arsénico por ejemplo, al ser un metaloide de valencia variable (3^+ y 5^+) puede sedimentar en forma de arsenias, sufrir cambios por óxido reducción y formar arsenatos, ácidos arseniosos, entre otros. La exposición crónica al arsénico puede ocasionar enfermedades tales como hiperqueratosis, enfermedad vascular periférica (enfermedad del pie negro), la piel, anemia y trastornos al sistema nervioso y reproductivo³⁴. De acuerdo a la NOM – 127 – SSA1 – 1994, se establece que el límite máximo permisible de arsénico para agua potable y de consumo humano debe ser de 0.05 mg/L .

En el caso del plomo, al ser uno de los elementos más utilizados desde nuestros ancestros; suele encontrarse fácilmente en los efluentes naturales, en forma mineral como: galena (PbS) y cerusita (PbCO_3); la anglesita (PbSO_4) y pyromorphita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), plantas, animales etc. La exposición a este metal causa problemas gastrointestinales, anorexia, náusea, vómito, diarrea y constipación, seguida de cólicos, atrofia al sistema nervioso y la muerte. Por ello, la secretaría de salud en la norma NOM – 127 – SSA1 – 1994, establece un límite máximo permisible de 0.025mg/L . Por último; el mercurio despertó el interés a nivel mundial dado que su tiempo de vida en la atmósfera oscila de 0.5 a 2 años y puede propagarse, incluso a mil Km lejos de las fuentes de extracción. El mercurio también se libera a la atmósfera por una serie de procesos naturales, incluyendo volcanes y actividades geotérmicas, la erosión de los suelos superficiales, cuerpos de agua, superficies de vegetación e incendios silvestres. El límite máximo permisible para agua potable de uso y consumo humano establecido por la secretaría de salud es de 0.001mg/L . No obstante dado que en los últimos años el fenómeno de difusión de contaminantes a través de las capas del suelo y el cambio en la movilidad de los metales pesados en los acuíferos con intrusión de contaminantes orgánicos se está estudiado con más detalle³⁵⁻³⁸.

1.8 APLICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LA REMOCION DE METALES PESADOS.

Debido a su extrema toxicidad, la eliminación práctica y efectiva de metales pesados como arsénico, plomo y mercurio de las aguas subterráneas sigue siendo un problema importante de tratamiento de agua, debido a ello en los últimos años se han realizado investigaciones exhaustivas para encontrar un método eficiente, económico y amigable con el ambiente para la remoción de dichos

contaminantes como se muestra en la Tabla 9. Además, en investigaciones recientes se ha observado que las nanopartículas de óxido de hierro, Fe_3O_4 con 12 nm de diámetro, presentan una fuerte afinidad por arsenitos y arseniatos que se encontraban en concentraciones menores a $8\mu\text{g/L}$, en comparación con aquellas nanopartículas de tamaños más grandes. Además, estas nanopartículas pueden ser recuperadas y reutilizadas mediante la aplicación de un campo magnético.

Tabla 9 Nanopartículas de óxidos metálicos para la remoción de metales pesados⁴².

Absorbente	Preparación	Tamaño	Área superficial (m^2/g)	Analito	Resultados
Goethite (α-FeOOH)	Precipitación de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Longitud de 200nm	50	Cu (II)	100% remoción (pH 6.0)
	Coprecipitación; HCl y FeCl_3 solución a 100°C por 2 días	10 – 15 nm longitud de 500 nm	71.49	Cu (II)	149.25 mg/g remoción (pH 5.2 ± 0.1)
Hematite (α-Fe_2O_3)	Coprecipitación: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + 2.5 M NaOH (4h), calentamiento a 40°C por 2 días	Granular con un tamaño de cristal de alrededor de 74nm	24.82	Cu (II)	84.46 mg/g (5.2 ± 0.1)
MnO_2	Precipitación de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ + NaMnO_4 + NaOH	Diámetro de partículas de 2.1 nm.	359	Pb(II)	Remoción por difusividad
	Precipitación: MnSO_4 + NaClO	Partículas	100.5	Pb(II), Cd (II)	Preferencia de sorción $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$
TiO_2	Hidrólisis	Partículas de tamaño de 10 - 50nm	208	Zn (II), Cd (II)	Capacidad de remoción; 15.3(Zn) y 7.9 (Cd) mg/g
	Comercialmente disponible	Partículas de 8.3nm	185.5	Pb (II), Cd (II), Ni(II)	Capacidad de remoción: (Pb), 105-109(Cd),104-105(Ni) mg/L
Óxidos amorfos de aluminio	$\text{NaOH} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Partículas de diámetro 1.9nm	411	Pb(II)	Mecanismo por difusividad
γ-Al_2O_3	Precipitación	Partículas de 7.5nm de tamaño	240	Ni(II)	176.1mg/g,
γ- MPTMS modificado γ-Al_2O_3	Mezcla	-	-	Pb(II)	Remoción: 100% Cu, 97.8 – 99% Hg y 97-100% Pb
ZnO	Hidrotérmico	Nanoláminas con lados cuadrados de alrededor de $1\mu\text{m}$ y el espesor en nano escala	-	Pb(II)	6.7 mg/g

	Solvotérmico	Nanoplacas de 10-15 nm de Espesor y de 5-20 nm diámetro	147	Cu(II)	>1600 mg/g,
--	--------------	---	-----	--------	-------------

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla anterior, respecto a los resultados de remoción de metales pesados mediante nanopartículas de óxidos metálicos; podemos observar que a la fecha no existe un sistema que haya estudiado el efecto sinérgico de los óxidos metálicos en la remoción de iones plomo, arsénico y mercurio; por ello nuestra investigación realiza el conjunto de factores que favorecen la remoción de metales pesados de diferentes grupos y características químicas.

CAPITULO II TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En el siguiente capítulo, se detallan las técnicas de caracterización que fueron requeridas para describir las propiedades físicas y químicas del cascarón de huevo y sus compositos.

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido tanto en el interior como en la superficie y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento o aplicación en cualquier ciencia.

2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, puede compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química⁴³.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm, sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la Técnicas de profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la Figura 3

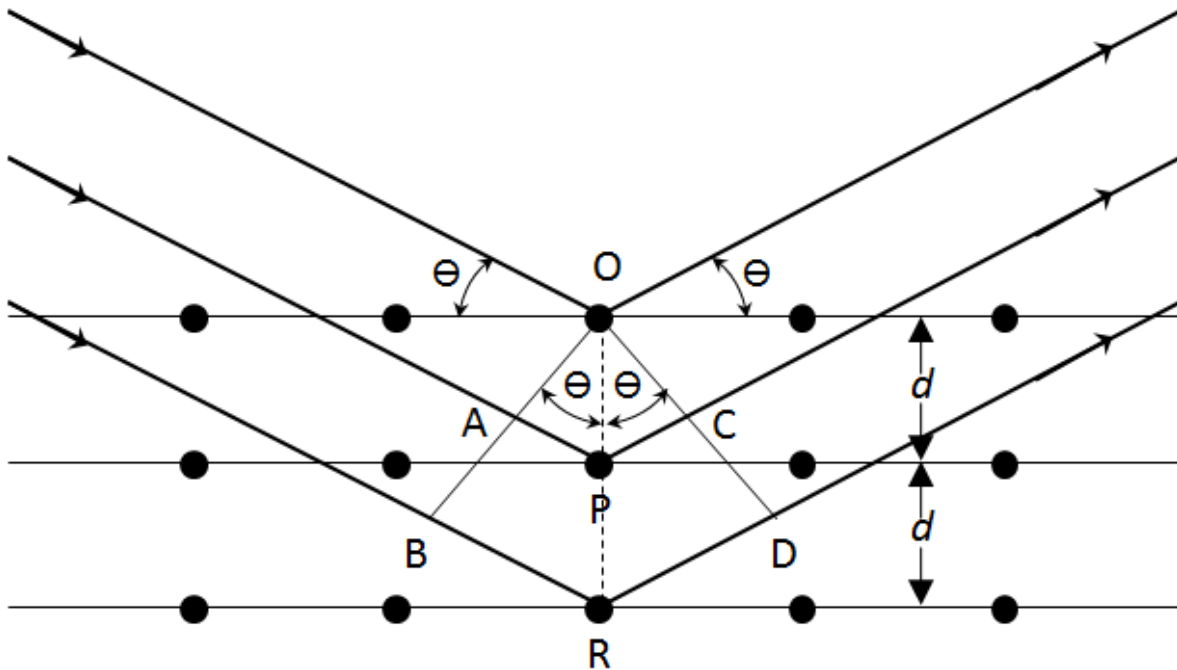


Figura 3 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material®

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.

Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

Donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal. En ésta ecuación llamada *Ecuación de Bragg*, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2 d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular⁴⁴.

2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å).

Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación).

La gran profundidad de campo disponible en el MEB permite la obtención de imágenes estereoscópicas. Actualmente se han desarrollado equipos que permiten la evaluación cuantitativa de la topografía superficial haciendo uso de la estereoscopía.

La Figura 4 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido. El microscopio electrónico de barrido utiliza lentes electromagnéticas, sistema de vacío, aperturas y cañón de electrones. El MEB acelera los electrones y los colisiona para formar un haz muy fino que incide sobre la superficie de la muestra produciendo varias posibilidades de obtención de imagen.

Debido al tamaño pequeño de las aperturas y la longitud de onda de los electrones tan corta, se puede conseguir una gran profundidad de campo (por lo tanto, mucha más información de la muestra) comparado con la imagen que se obtendría con un microscopio óptico si se usa el mismo aumento.

Los sistemas de lentes de condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm.

Con un MEB el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo hace en la dirección y , así mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada y que permite controlar la intensidad en un punto determinado del tubo de rayos catódicos (CRT). De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra⁴⁵.

Una importante cualidad de la técnica MEB es la facilidad para la preparación de las muestras.

Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Las muestras no conductoras necesitan una cubierta conductora para evitar carga eléctrica y daño por radiación. Metalizados de Au o de Au/Pd son los más frecuentes por ser estos materiales muy buenos conductores del calor y la electricidad.

Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías, *dispersiones elásticas* (cambios de dirección de los electrones incidentes con pérdida despreciable de energía) y *dispersiones inelásticas* (cambios en la energía de los electrones incidentes con cambios despreciables en su dirección). Ésta interacción del electrón incidente con los electrones de las capas más internas del átomo da lugar al espectro de rayos X de líneas características de los elementos presentes en la muestra⁴⁶.

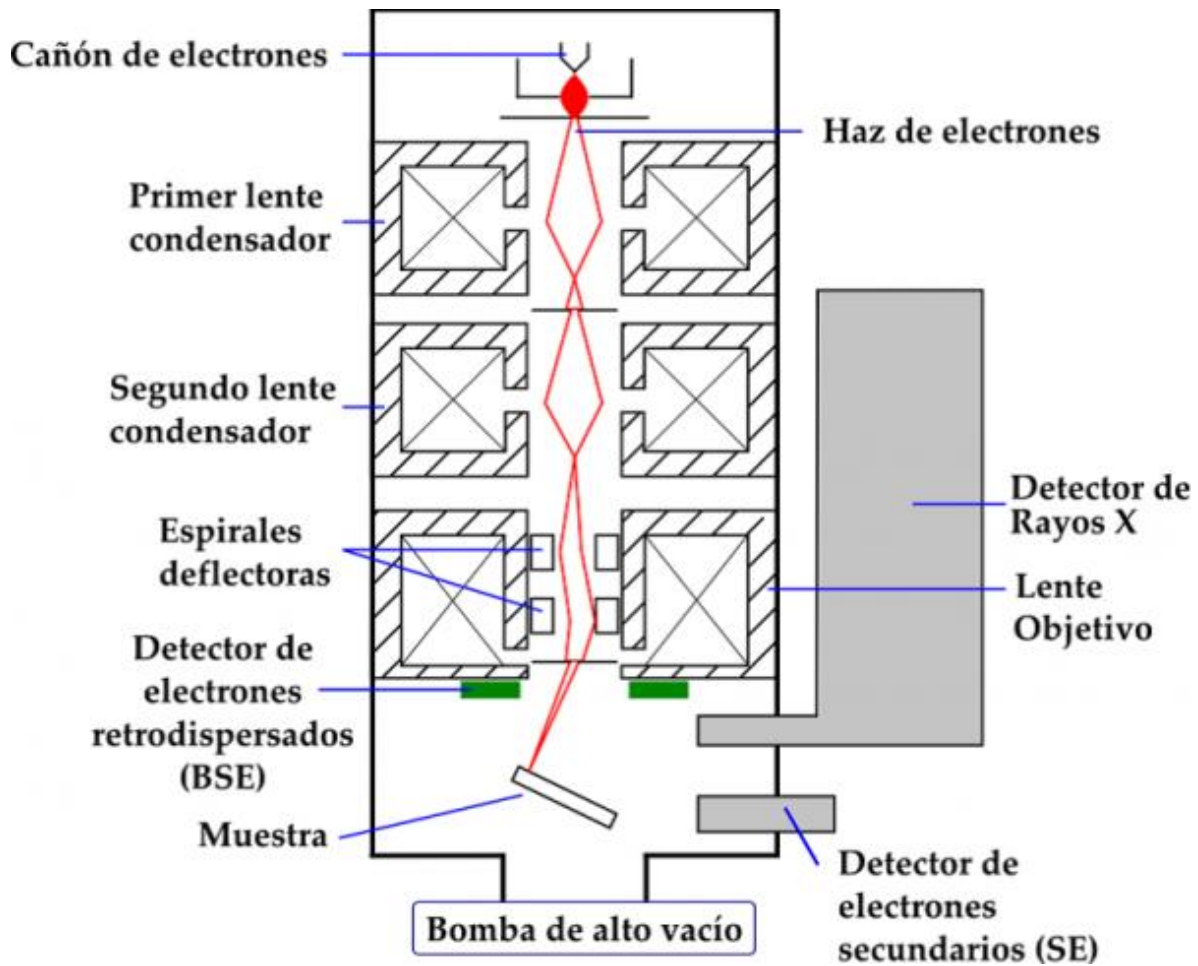


Figura 4 Esquema general del microscopio electrónico de barrido®

2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

El microscopio electrónico de transmisión (MET) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

La imagen del MET tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.

Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes.

Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se pueden proyectar en una pantalla. Uno puede seleccionar un microcristal de la muestra y obtener el difractograma de ese microcristal embebido dentro de la muestra lo cual es una ventaja al estudiar muestras polifásicas ya que la difracción de neutrones y de R-X no permiten seleccionar la fase deseada sino que siempre se obtiene la superposición de los difractogramas de todas las fases presentes en la muestra.

El poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo (la que producen la primera imagen). En las mejores condiciones se puede obtener una resolución de aproximadamente 1.5 Å.

Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Microcristales muy delgados son los ideales (espesor < 500 Å) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización. Las imágenes se pueden comparar con las generadas/calculadas a partir de una estructura modelo y de unas condiciones de focalización determinadas. La imagen viene dominada por la presencia de átomos pesados ya que el factor de dispersión de los electrones varía mucho con el número atómico. También es importante recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz lo que conlleva problemas a la hora de la interpretación de las imágenes. No hay una forma directa de reconstruir la estructura tridimensional de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje. Por esto, los métodos para obtener las estructuras de compuestos a partir de imágenes MET se basan en la comparación entre las imágenes observadas y las calculadas⁴⁷.

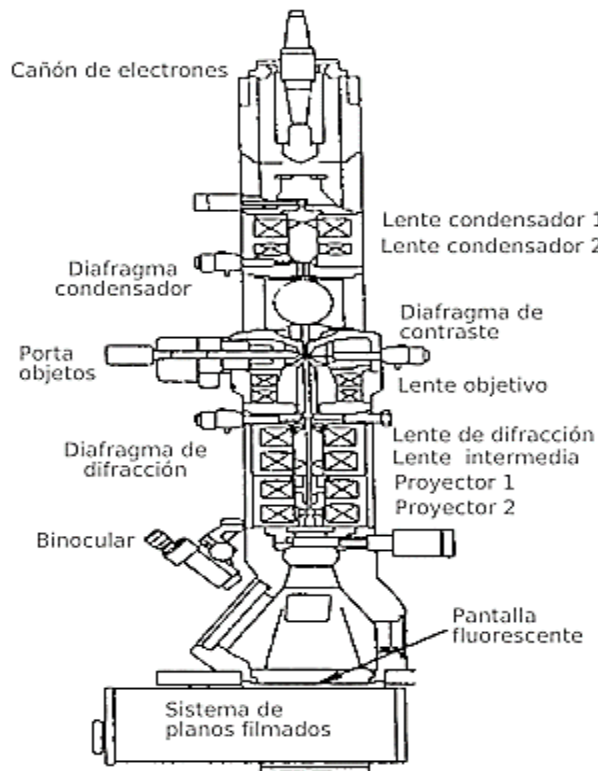


Figura 5 Esquema general del microscopio electrónico de transmisión®

2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

El término espectroscopia significa la observación y el estudio del espectro, o registro que se tiene de una especie tal como una molécula, un ion o un átomo, cuando estas especies son excitadas por alguna fuente de energía que sea apropiada para el caso. Uno de los pioneros en la espectroscopia fue Isaac Newton, quien a principios de 1600 observó y estudió el comportamiento de la luz solar cuando esta atraviesa por un prisma. En 1831, J.F. Herschel demostró, que las sales de diferentes metales producen distintas coloraciones a la flama cuando las sales disueltas o en forma directa son puestas en contacto con ésta. Así por ejemplo las sales de calcio dan a la flama un color naranja, las de sodio un color amarillo, las de potasio un color violeta, las de cobre un verde azulado, las de estroncio un color verde amarillo, etc. Estas observaciones fueron corroboradas posteriormente por otros investigadores sugiriendo que de esta forma podría identificarse el metal formador de la sal en un compuesto químico específico. Kirschhoff y Bunsen en 1859 ampliaron el conocimiento de la naturaleza de este fenómeno, cuando la luz colorida producida por el metal en la flama la hicieron incidir en un depósito óptico que separa la radiación emitida por el metal, de la luz solar. En éste instrumento que fue llamado espectroscopio (espectroscopio = observación del espectro) se observa que cada metal que emite radiación de diferente color, presenta líneas que aparecen en diferentes posiciones en la pantalla o campo de observación, y esto es independientemente de las condiciones en que se realiza el experimento, así como de la naturaleza de la sal metálica y únicamente depende del metal. Adicionalmente, la intensidad de la línea está directamente relacionada a la concentración del elemento en solución. De esta manera se tiene una forma inequívoca de identificar el elemento por la posición de sus líneas o por la intensidad de las mismas. A principios del siglo XX no se conocían todos los elementos de la tabla periódica y frecuentemente se incurría en errores, al dar por descubiertos elementos nuevos cuando en realidad eran elementos ya conocidos. Gracias al desarrollo de la espectroscopia cuando se daba la noticia de haber encontrado algún elemento nuevo, se observaba su espectro. Si este ya coincidía con los elementos ya conocidos se descartaba la novedad del elemento, si por el contrario no coincidía con ninguno de los espectros de elementos ya conocidos la prueba era inobjetable y se consideraba uno más de la lista de elementos químicos.

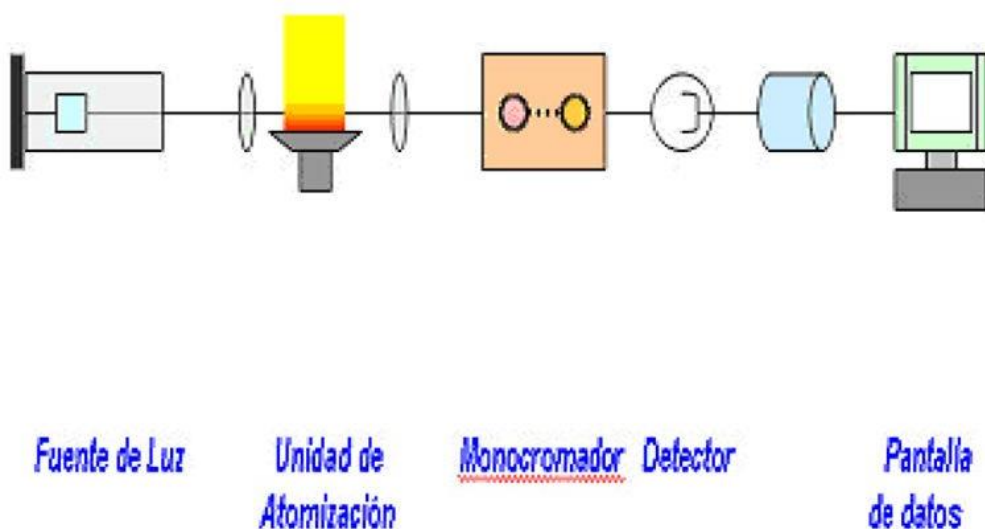


Figura 6: Espectrofotómetro de Absorción Atómica.®

2.5. PROPIEDADES TEXTURALES POR BRUNAUER, EMMET Y TELLER

La caracterización de un material compuesto incluye también la determinación de la superficie específica. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, que tan satisfactoriamente un sólido promueve una reacción química, o la efectividad para eliminar un contaminante.

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo - dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución. Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- 1.- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- 2.- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- 3.- Las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

Donde V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M}$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida ($0,162 \text{ nm}^2$).

Las isotermas de adsorciones obtenidas mediante esta técnica son de gran importancia para determinar si un material es poroso o no, así como su forma, diámetro y volumen de poro promedio así como el área superficial. La IUPAC reconoce tres tipos de poros de acuerdo a su tamaño: Macroporos ($>50\text{nm}$), mesoporos ($2-50\text{nm}$) y microporos ($<2\text{nm}$). Las geometrías más frecuentes

de los poros son: cilíndricos, en forma de rejilla o hendidura, forma de bote de tinta (el cuerpo es mayor que su boca), embudo ó espacios generados por esferas conectadas.

Existen cinco tipos de isothermas reportados comúnmente (Figura 7)

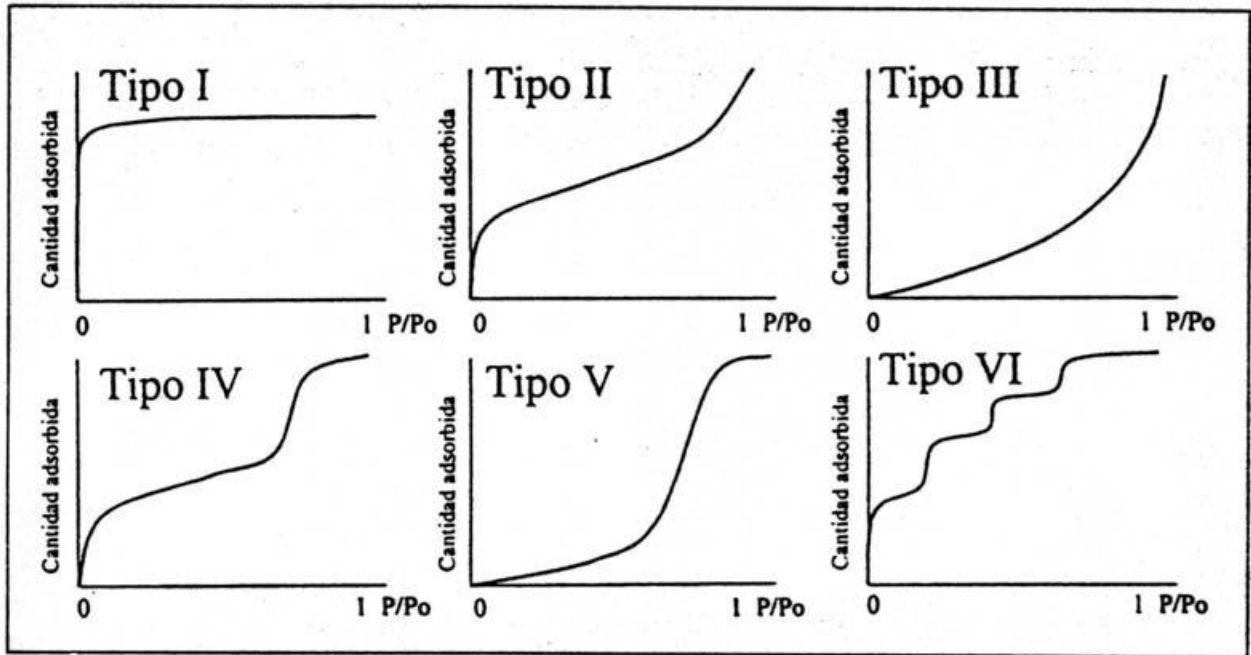


Figura 7 Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción®

Regularmente, la isoterma de tipo I se caracteriza por que la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Característica de los microporos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. Isoterma tipo III y V ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja ó débil. Isoterma tipo IV se presenta regularmente en sólidos mesoporosos, la isoterma tipo VI es poco frecuente dado que, solo ocurre en sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

Otra información importante que nos brindan las isothermas al analizar la adsorción – desorción de un gas sobre un sólido son los ciclos de histéresis que se forman (Figura 8). Dependiendo la literatura que se consulte se pueden clasificar como A, B, C, E ó I, II, III y IV respectivamente. Los ciclos de histéresis tipo A son característicos de sólidos con poros de forma tubular abiertos de ambos extremos, y de capilares en forma de bote de tinta. Los ciclos de tipo B indican poros formados por láminas paralelas, los del tipo C describe a la presencia de poros esferoidales con entradas de distintos tamaños, la histéresis tipo E ocurre cuando hay poros en forma de bote de tinta con cuerpos grandes con cuellos pequeños y estrechos⁴⁹.

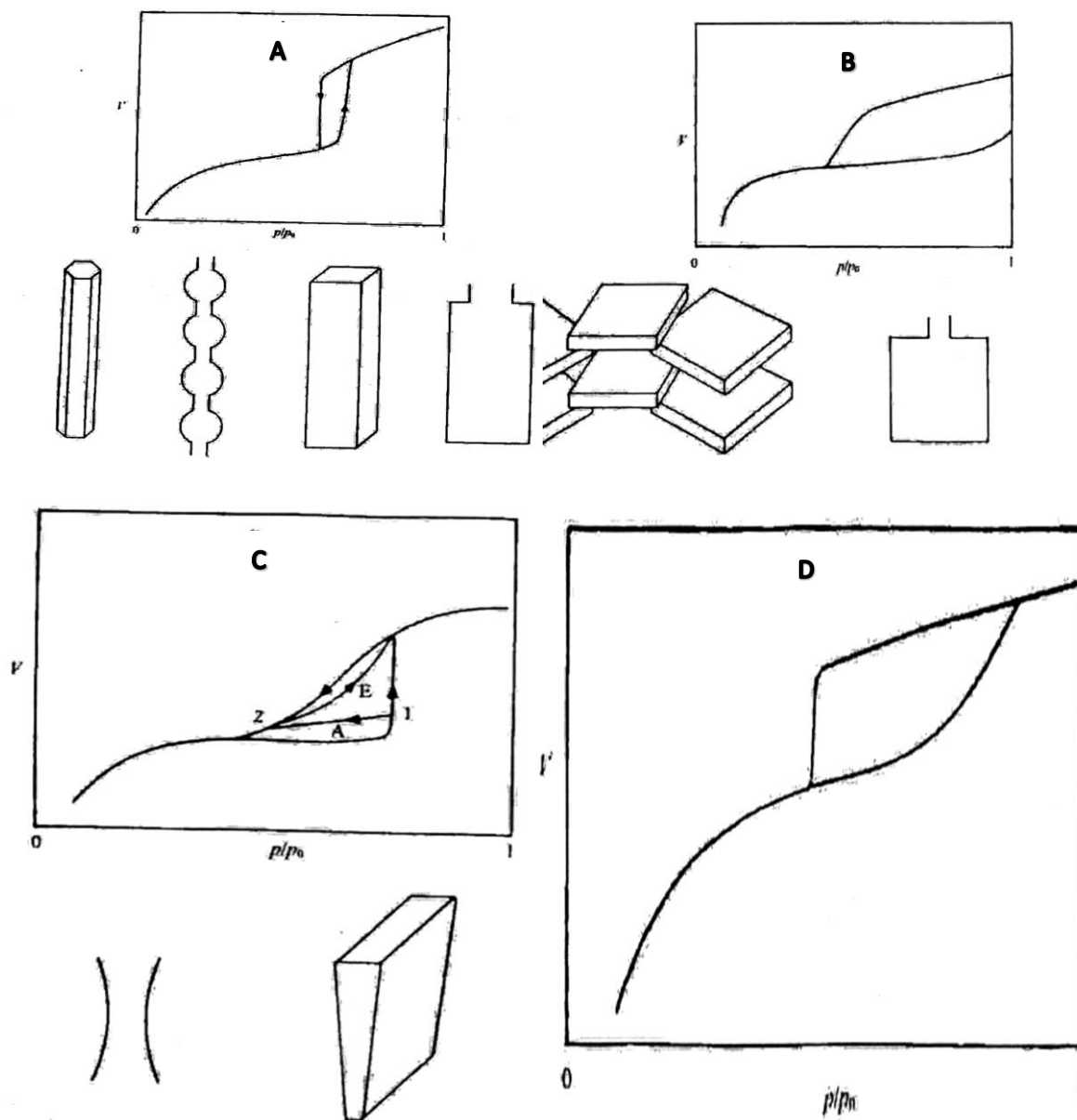


Figura 8 Representación de la forma de poro de acuerdo al tipo de histéresis formado en los isotermas de adsorción-desorción®.

CAPITULO III METODOLOGÍA

HIPÓTESIS

La incorporación de nanopartículas de óxidos de hierro; nanopartículas de plata metálica (Ag^0); y nanopartículas de óxidos de hierro – nanopartículas Ag^0 ; soportados en cascarón de huevo promueve una mayor remoción de iones de los metales pesados Pb, As y Hg; que con el uso de la matriz sola.

OBJETIVO GENERAL

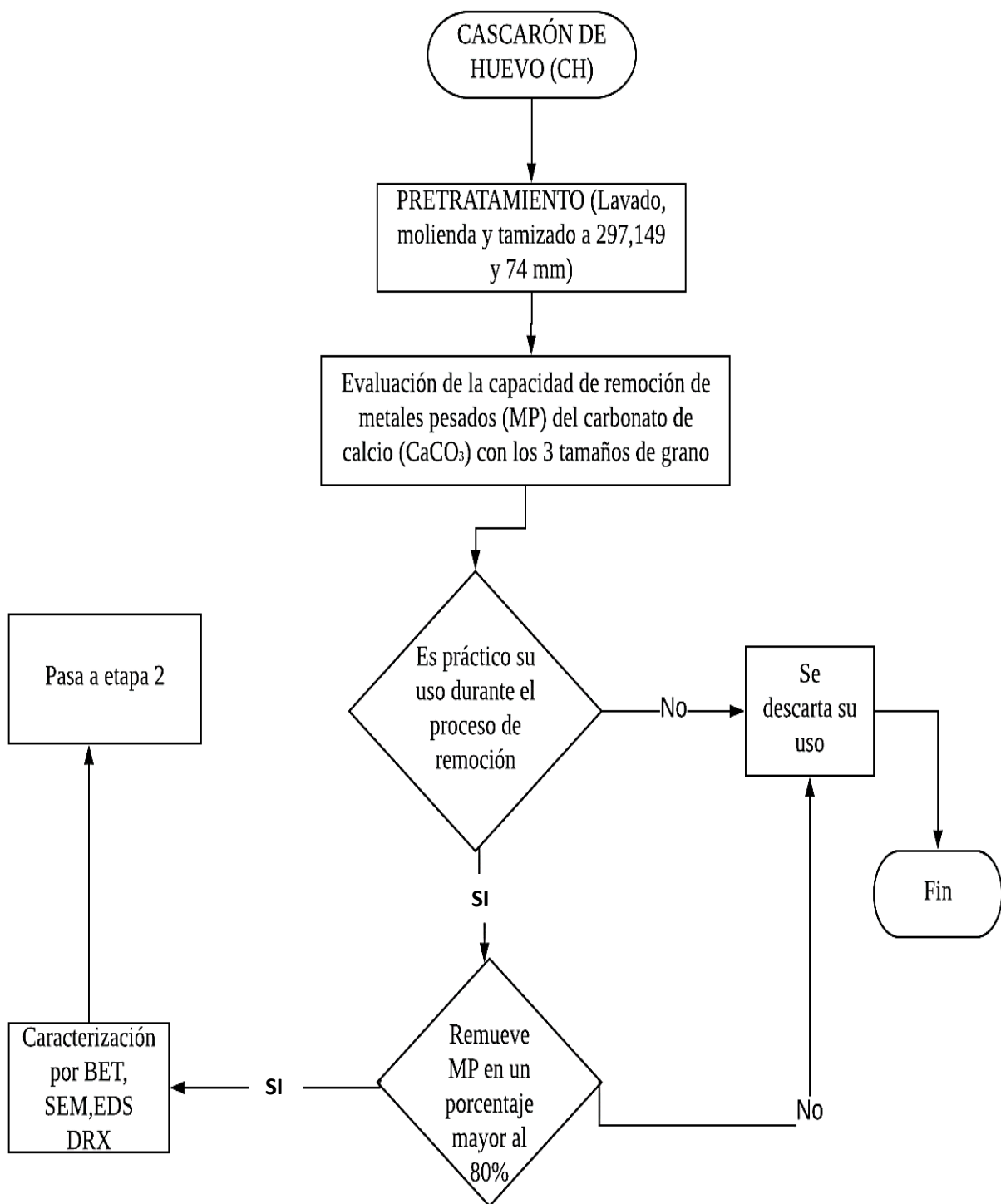
Síntesis y caracterización de tres compositos: nanopartículas de óxidos de hierro; nanopartículas de Ag^0 ; y nanopartículas bimetalicas de óxidos de hierro – nanopartículas de Ag^0 ; soportados en cascarón de huevo, y su aplicación en la remoción de iones Pb, Hg y As en una disolución acuosa.

OBJETIVOS PARTICULARES

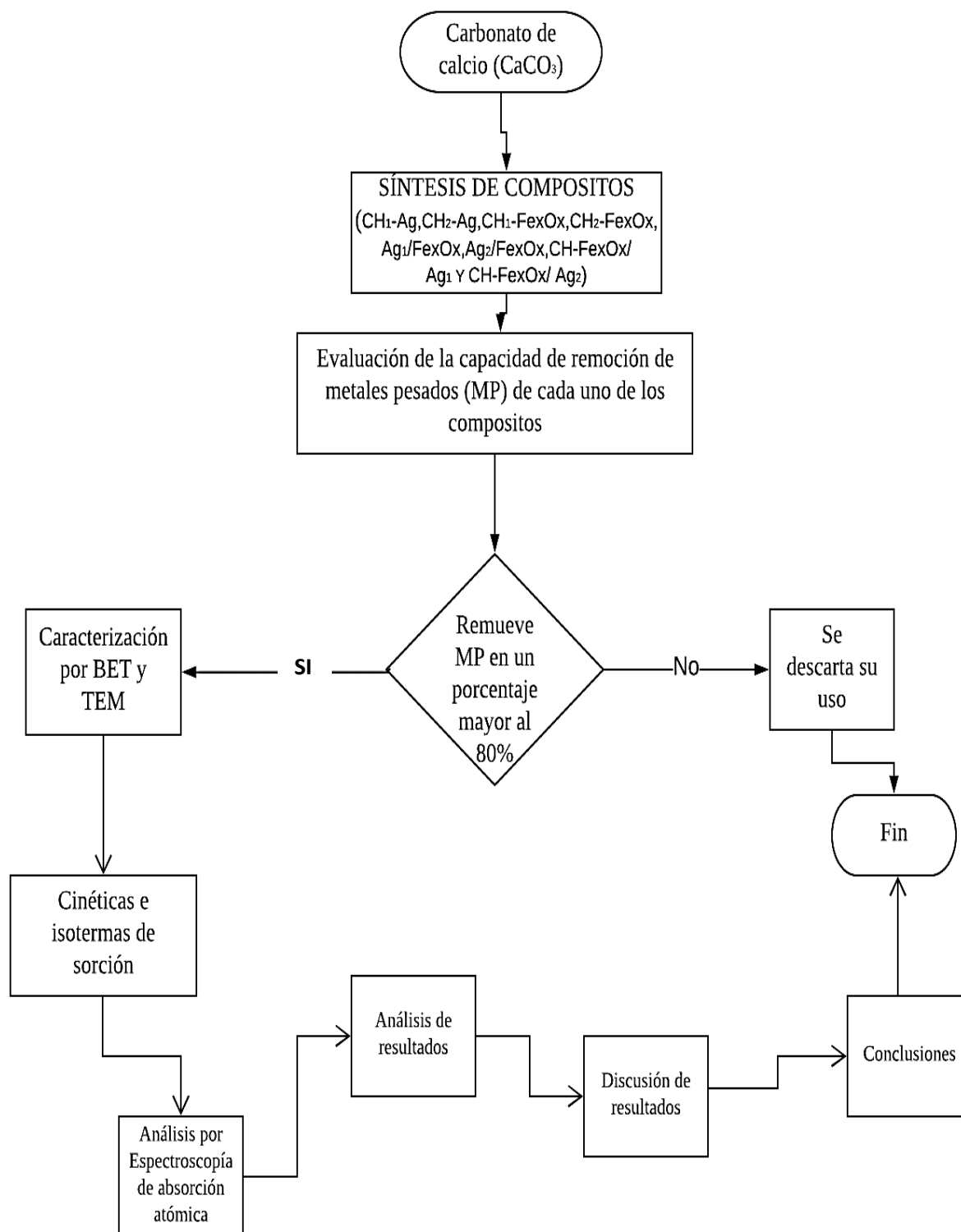
- 1.- Obtención de los compositos de nanopartículas de óxido de hierro – nanopartículas de plata metálica, nanopartículas de óxidos de hierro y de nanopartículas de plata metálica, soportadas en cascarón de huevo.
- 2.- Remoción de iones Pb, As y Hg en disolución acuosa mediante los compositos de nanopartículas de óxido de hierro – nanopartículas de plata metálica, nanopartículas de óxidos de hierro y de nanopartículas de plata metálica.
- 3.- Evaluación de las mejores condiciones de remoción de los contaminantes en estudio.
- 4.- Evaluación de la eficiencia del soporte, compositos de nanopartículas de óxido de hierro – nanopartículas de plata metálica, nanopartículas de óxidos de hierro y de nanopartículas de plata metálica para la eliminación de los metales en estudio.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Etapa 1: Acondicionamiento del soporte



Etapa 2: Síntesis de los compositos



3.1 PRETRATAMIENTO DEL CASCARÓN

El cascarón de huevo, recolectado en panaderías, restaurantes y hogares, se somete a un tratamiento de lavado con agua destilada para eliminar suciedad (restos de clara, la yema, moho, etc.). Se enjuaga y se deja secar a temperatura ambiente durante 24 horas, después de este tiempo, se reduce el tamaño del cascarón; triturando de forma manual. Para eliminar la materia orgánica presente en el cascarón se agrega una disolución de hipoclorito de sodio al 1.3% y se deja en agitación constante durante dos horas o hasta que ya no se observe reacción en el reactor. Transcurrido este tiempo, el cascarón se lava con abundante agua y se seca a 50° C durante 24 horas.

3.2 SELECCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA LA REMOCIÓN

3.2.1 Molienda del cascarón de huevo a diferentes tamaños

Una vez que el cascarón se encuentra completamente seco, se muele en el molino de turbina mecánico marca general electric (GE), se separa a diferentes tamaños de partícula con cribas de 50 ,100 y 200 mesh (297,149 y 74 μ m), usando un tamizador mecánico.

3.2.2 Efecto del tamaño de partícula en la remoción de los metales pesados

La disolución problema que contiene metales pesados (10 mg / L de Pb, As y Hg) se preparó a partir de una disolución estándar multielemental de 1000 mg / L marca Sigma-Aldrich. Para evaluar el efecto del tamaño de partícula, se pesan 10mg de cada uno de los tamaños de partícula (297, 149 y 74 μ m) del cascarón de huevo, se añaden 10 mL de la muestra problema y cada una se agita a 200 revoluciones por minuto durante una hora. Al término de este tiempo las fases se separan por centrifugación, la porción acuosa se acidifica con ácido nítrico hasta alcanzar un pH 3 y se analiza por espectroscopia de absorción atómica (EAA) con un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 200 equipado con generador de hidruros, horno de grafito, deuterio lámpara como el corrector de fondo y un quemador de aire-acetileno.

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE

3.3.1 PROPIEDADES TEXTURALES POR BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)

La distribución del área superficial y el tamaño de poro, se determinan mediante las isotermas de adsorción de nitrógeno obtenidas a 77K. Las mediciones se realizaron en un equipo multitarea ISRI RIG-100, utilizando el método de punto único, que emplea el método volumétrico estático; el volumen adsorbido se calcula por la presión medida del tubo de ensayo causada por cambios en la presión. Antes de la prueba, la muestra de cascarón de huevo, se desgasifica al vacío a 200° C durante 12 h. Después de la desgasificación, la muestra se expone a N₂ a -196° C en una presión relativa (P/ P₀) que varía de 0.001 a 0.995, donde p es la presión de equilibrio y P₀ es la presión de saturación. El tiempo de equilibrio para la prueba varía de 10 a 30 s.

3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La composición, morfología e imágenes se obtuvieron mediante análisis de microscopía electrónica de barrido, en un microscopio marca JEOL-6510LV, Japón a 20KV y 500x y 10 mm WD, utilizando señales electrónicas secundarias. Las muestras fueron recubiertas con oro utilizando un Denton Vacuum DESK IV, Estados Unidos.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS O EDX)

El análisis EDS se realizó con una sonda PentaFetx5 de Oxford en el SEM, la sonda se calibró antes del análisis con el estándar de cobre y los datos se analizaron con el software INCA incluido en el equipo.

3.3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Para esta técnica, se usó un equipo Bruker D8 Advanced con una fuente de radiación de cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operado a 40 kV y 30 mA, velocidad de escaneo de $8.0^\circ / \text{min}$, se empieza el escaneo a 5° y termina a 80° . Los resultados se compararon con la tarjeta de difracción para calcita JCPDS-PDF 05-0586.

3.4 FORMACIÓN DE LOS COMPOSITOS

Para cada uno de los compositos, se usa aproximadamente 1 gramo de cascarón de huevo con un tamaño de partícula de $149 \mu\text{m}$, se le agrega un volumen total de 10mL de las disoluciones de las sales de plata y hierro, y se le dan tres ciclos de 5 minutos cada uno de radiación de microondas al 50% de potencia, en un microondas convencional marca Hamilton Beach, modelo HB - P70B20AP – YU, potencia 120V 60 Hz 1050 W.

Disoluciones de las sales de plata y hierro (mol/L)	Composito a formar
$\text{AgNO}_3 10^{-3}$	1.-Cascarón de huevo – nanopartículas de plata metálica ($\text{CH}_1\text{-Ag}^0$)
$\text{FeSO}_4 10^{-3}$	2.- Cascarón de huevo – nanopartículas de óxidos de hierro($\text{CH}_2\text{-FexOx}$)
$\text{AgNO}_3 10^{-2} + \text{FeSO}_4 10^{-3}$	3.- Cascarón de huevo /nanopartículas de plata metálica - óxidos de hierro ($\text{CH}_3\text{-Ag}^0\text{FexOx}$)
$\text{AgNO}_3 10^{-3} + \text{FeSO}_4 10^{-2}$	4.-Cascarón de huevo /nanopartículas de plata metálica - óxidos de hierro ($\text{CH}_4\text{-Ag}^0\text{FexOx}$)

3.5 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS COMPOSITOS EN LA REMOCIÓN DE LOS METALES PESADOS

Se pesan 10 mg de cada uno de los compositos formados y se les agregan 10 mL de una disolución problema que contiene 10 mg / L de Pb, As y Hg, preparada a partir de una disolución estándar de 1000 mg / L marca Sigma, EE. UU. Se someten a agitación, a 200 revoluciones por minuto durante una hora. Al término de este tiempo las fases se separaron por centrifugación, la porción acuosa se acidificó con ácido nítrico hasta obtener un pH 3 y se analizó por espectroscopia de absorción atómica (EAA) con un espectrómetro de absorción marca Perkin Elmer Analyst 200 equipado con generador de vapor de hidruro, horno de grafito, lámpara de deuterio como el corrector de fondo y un quemador de aire-acetileno.

3.6 CARACTERIZACIÓN DEL COMPOSITO

3.6.1. PROPIEDADES TEXTURALES POR BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)

Ver 3.3.1

3.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Ver 3.3.2

3.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

La observación de las fases formadas de las nanopartículas de óxido de hierro y los patrones de difracción de la plata, se realizó usando un microscopio marca JEOL modelo 2100, aperado a 200kV con campo claro, oscuro y difracción de área selecta.

La preparación se realizó dispersando al composito en una disolución de alcohol isopropílico y sonicando durante 40min a temperatura ambiente; posteriormente se impregna una rejilla de cobre, recubierta de formvard y carbono, una vez evaporado el disolvente, se lleva a analizar.

3. 7 REMOCIÓN DE LOS CONTAMINANTES

3.7.1 Cinéticas de remoción

Para estudiar la velocidad de remoción en mg de los metales pesados en estudio (plomo, arsénico y mercurio por gramo del adsorbente; se pesaron 10mg de material adsorbente (CH ó CH/FexOx- Ag⁰) y a este se le agregan 10 mL de una disolución preparada a 10g/L de cada uno de los contaminantes, se deja en contacto durante 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 720,1440, 2160, 2880,4560 min. Transcurridos los tiempos de contacto, se separan las fases por centrifugación; de forma separada se digieren cada una de las fases, se filtran y analizan por EAA.

3.7.2 Isotermas de remoción

Las isotermas de adsorción se evaluaron colocando 10mg del material adsorbente (CaCO₃ ó CH/FexOx- Ag⁰) con 10 mL de la disolución problema preparada a partir de una disolución de referencia de 1000mg/L marca Sigma – Aldrich a 0.3, 1.5, 3.5 y 4.5mg/L; durante 60 min. Al término de este tiempo, se separan las fases por centrifugación y de forma separada se digieren cada una de las fases, se filtran y analizan por EAA.

CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE (CaCO₃)

4.1.1 Isotermas de adsorción de nitrógeno y análisis del área de superficie BET

El análisis de las propiedades texturales del cascarón de huevo (Figura 9A) muestra que la cantidad de adsorción a una presión relativa de 0.995 para esta, se encuentra en el nivel posterior 10.45 cm³ / g, con una isoterma de tipo II característica de medios porosos que contienen macroporos y mesoporos sin embargo; mediante el método de desorción propuesto por BJH se muestra un diámetro de poro promedio de 24,15 nm, tamaño propio de los mesoporos. Por otra parte, la Figura 9B muestra la isoterma de adsorción / desorción con nitrógeno bajo presión y condiciones de temperatura estándar, esta última muestra una histéresis pronunciada a mayor presión estándar P / P_0 , el ajuste a una histéresis tipo 3 (de acuerdo a la IUPAC) muestra una rama de adsorción muy inclinada cerca de la saturación, produciendo la desorción a presiones intermedias⁵⁰. Este tipo de ciclo de histéresis puede asociarse a las siguientes geometrías capilares: capilares en forma de ranura abierta con paredes paralelas o capilares con cuerpos anchos y cuellos estrechos y cortos. Además, se observa en este tipo de histéresis la presencia de una región inclinada de la rama de desorción que conduce al punto de cierre inferior alrededor de una presión relativa de 0,1 también llamada fenómeno de fuerza cerrada y el segundo es el ciclo cerrado de histéresis⁵¹, además del ciclo formado en la desorción del gas, nos indica que hay homogeneidad en la distribución del tamaño de los poros, y un área superficial calculada de 2,35 m² / g.

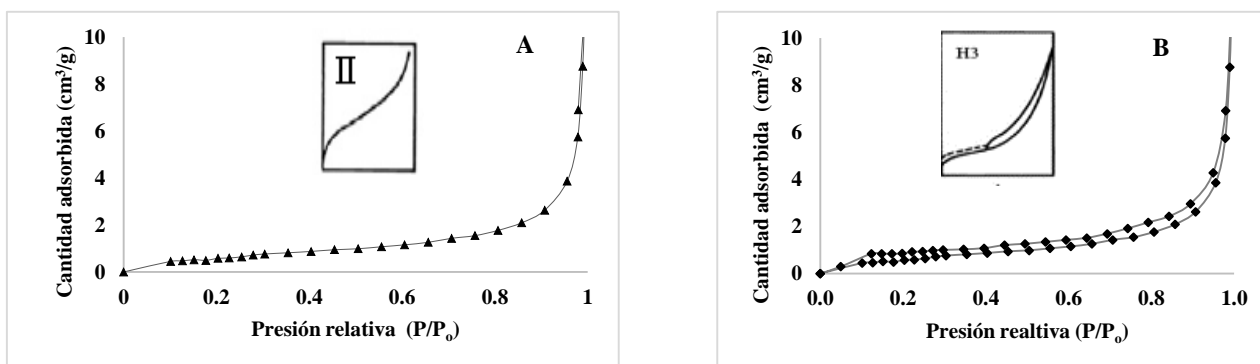


Fig. 9 A) Isoterma de adsorción de nitrógeno para el cascarón de huevo B) Isotermas de adsorción / desorción de la prueba de adsorción de nitrógeno.

4.1.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la imagen obtenida por MEB (Figura 10A y B), se observan las capas del cascarón de huevo (pallizadas, mammillary y mammilan) la superficie altamente porosa, la cual al hacer el acercamiento, la Figura 10 C se identifican estructuras morfológicamente irregulares y algunas tienen una forma escalenoédrica, coloquialmente llamada "diente de perro", que es común cuando hay carbonato de calcio estructurado cristalinamente como calcita. El análisis elemental realizado por EDS (Figura 10), muestra solo la presencia de los elementos que componen el carbonato de calcio, 48% de calcio, 12% de carbono y 40% de oxígeno; verificando con esto la ausencia del hipoclorito de sodio utilizado para eliminar la materia orgánica del cascarón de huevo.

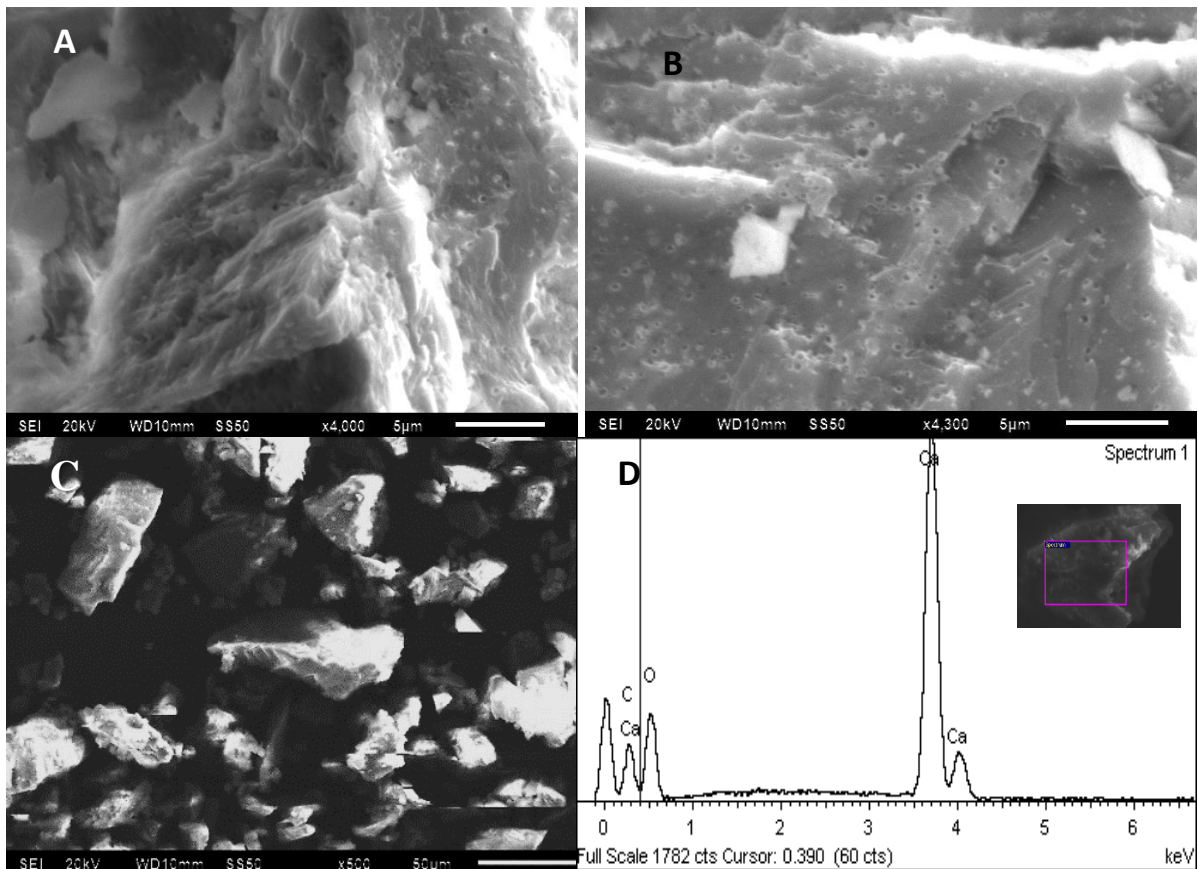


Figura 10 A y B) Micrografía MEB de cascarón de huevo a una aceleración de 20 kV con electrones secundarios en donde se aprecian las capas que conforman al cascarón de huevo (palizada, mammillary y mammilan) C) Micrografía a 50 μ m estructura escalenoedrica del cascarón de huevo d) Análisis elemental por cáscaras de huevo EDS.

4.1.3 Difracción de rayos X

El difractograma del cascarón de huevo no muestra alguna fase amorfa debido a la materia orgánica de la cutícula del cascarón de huevo o por residuos del acondicionamiento del mismo. Se observan picos de difracción en: $2\theta = 23.3^\circ, 31.7^\circ, 36.3^\circ, 39.7^\circ, 43.4^\circ, 47.3^\circ, 47.6^\circ, 48.7^\circ, 56.8^\circ, 57.6^\circ, 60.9^\circ, 61.6^\circ$ y 64.9° que corresponden a una sola fase cristalina de calcita, de acuerdo a la tarjeta de difracción JCPDS-PDF 05-0586, con un ordenamiento cristalino romboédrico característico. Además al comparar la intensidad de las señales reportadas en la tarjeta de difracción y las obtenidas en el difractograma del cascarón de huevo se observa que el pico en $2\theta = 31$ es el de mayor intensidad, mientras que el resto tienen intensidades menores al 20%, por lo que se puede concluir que existe una orientación preferencial de la estructura cristalina en el plano (104)

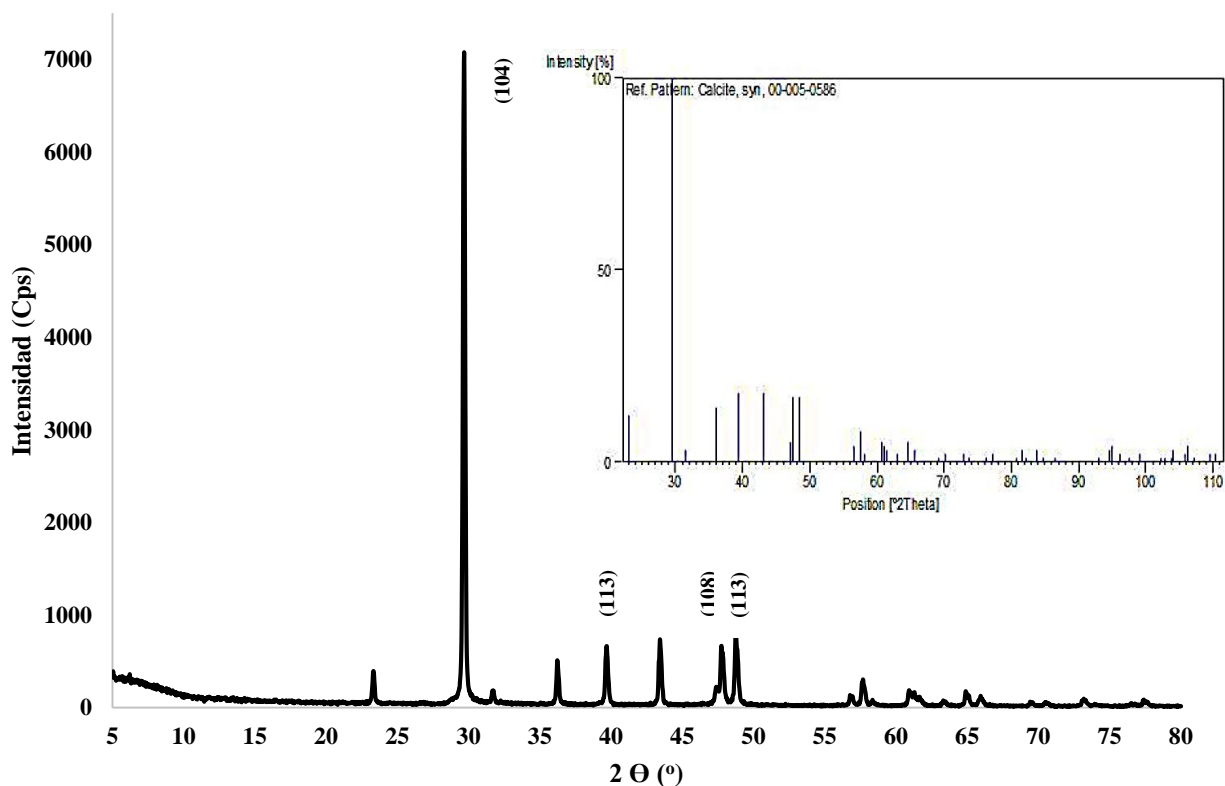


Figura 11: Patrones de difracción de rayos X de CaCO₃ obtenido del cascarón de huevo (Fuente propia), comparado con los patrones de difracción de la tarjeta JCPDS-PDF 05-0586.

4.2 Efecto del tamaño de partícula del CaCO₃ en la remoción de metales pesados

El tamaño de partícula en un material poroso es imperante cuando hablamos de procesos de remoción de metales y más aún en los procesos de adsorción ya que experimentalmente y en la literatura se ha demostrado que a menor tamaño de partícula se tiene mayor superficie de contacto sin embargo; una condición que se debe tomar en consideración es la manipulación del material en estudio con el fin de encontrar las mejores condiciones de trabajo. Es por ello que en nuestra investigación evaluamos tres tamaños diferentes de partícula del cascarón de huevo (297, 149 y 74 μm). Después del proceso de remoción de los metales pesados en estudio (plomo, arsénico y

mercurio) se corrobora que el porcentaje de remoción de cualquiera de los tres metales aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula del adsorbato (cascarón de huevo), presentando el tamaño de partícula del cascarón de huevo de $74\mu\text{m}$ los mayores porcentajes de remoción: 99, 90 y 85% de plomo, mercurio y arsénico respectivamente por la superficie de contacto disponible para llevar a cabo el proceso de remoción. Pese a los resultados; el tamaño de partícula de $74\mu\text{m}$ tiende a suspenderse en el medio acuoso, generando un paso adicional en la separación de las fases de la reacción, comportamiento que no presentan los tamaños de partícula de 149 y $297\mu\text{m}$, siendo este último el que presenta los segundos mejores resultados en el proceso de remoción (Figura 9). También se observa una gran afinidad del carbonato de calcio por el plomo, ya en los tres tamaños de partícula éste fue el que se removió en mayor porcentaje seguido del mercurio y finalmente el arsénico.

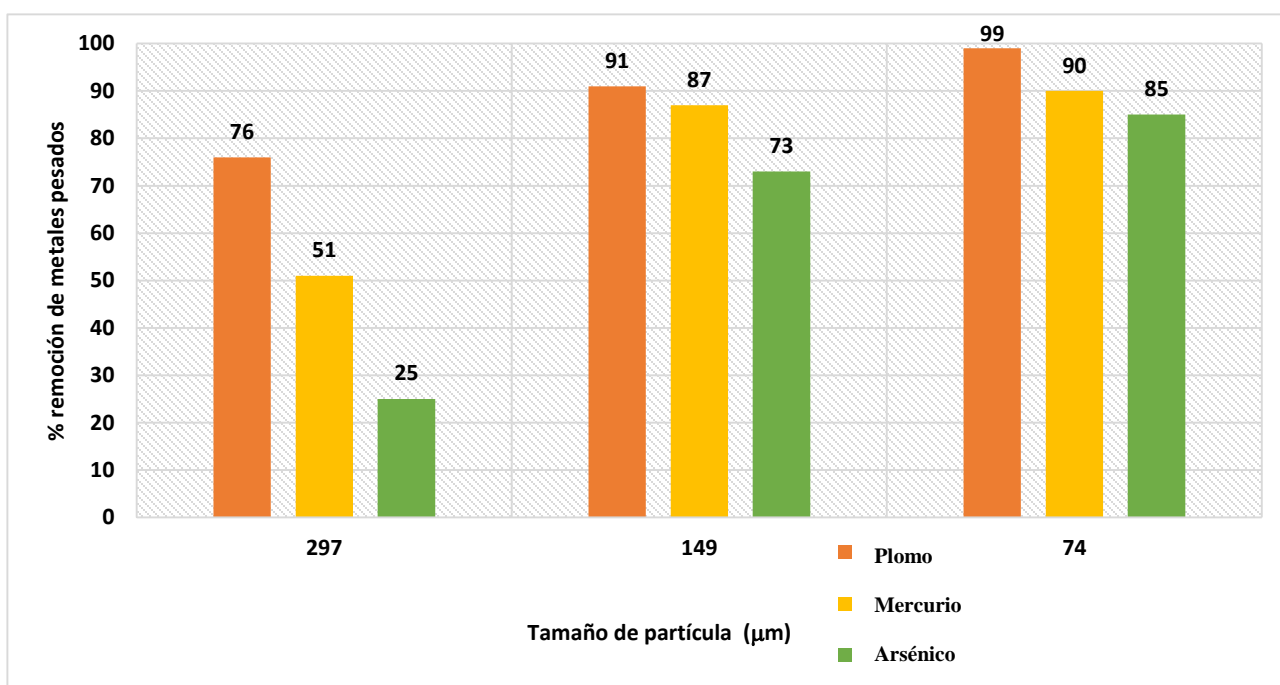
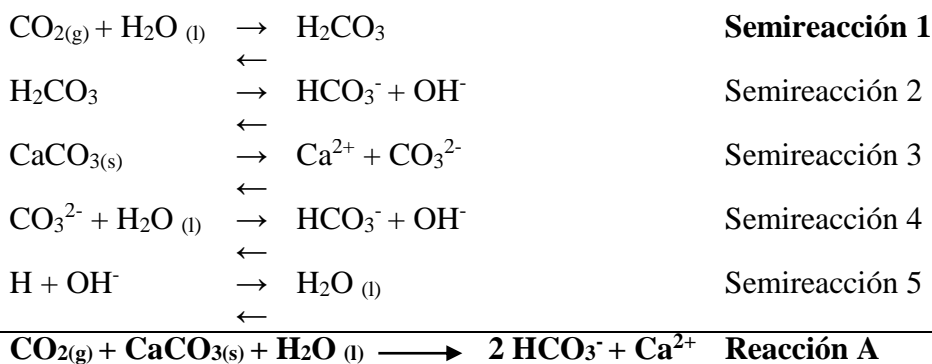


Figura 12 Evaluación del efecto del tamaño de partícula en la adsorción de plomo, arsénico y mercurio con el tamaño de partícula del cascarón de huevo.

El carbonato de calcio es un compuesto poco soluble en agua, lo cual lo hace un buen candidato para trabajar en medios acuosos, sin embargo, esta solubilidad aumenta al disminuir el pH en la disolución solvatando al carbonato de calcio para promover la disponibilidad de sus iones y así favorecer la interacción de los metales pesados en estudio. La acidez que se requiere en el medio es propiciada por el dióxido de carbono (CO_2) presente en la atmósfera, quien al estar en contacto con el agua sigue las semi reacciones 1 a 5 hasta obtener la reacción A



Como se observa cuando se lleva este proceso de solvatación cualquier ion que pueda reaccionar y formar compuestos más estables en el medio lo hará. Tal es el caso del plomo, que aprovecha la oportunidad de desplazar al calcio y formar carbonato de plomo (PbCO_3) cuya entalpía de formación es de -699 KJ/mol, respecto a la del carbonato de calcio que tiene una entalpía de formación de -1207KJ/mol. Por otro lado, la presencia de mercurio (como nitrato de mercurio II) en el medio también genera una competencia por unirse al ion carbonato y dicha unión es posible y se lleva a cabo sin embargo la formación del carbonato de mercurio en las condiciones de pH del medio no le favorecen a su estabilidad, por ello prefiere seguir reaccionando hasta la formación de óxido mercúrico (HgO) y CO_2 . En ese mismo orden, la especie menos interesada (por así decirlo) ó más impedida para reaccionar es el arsénico, la especie dominante del arsénico es el As^{5+} pero también es común encontrarlo en aguas subterráneas como As^{3+} y ambas especies prefieren la formación de arseniato y arsenito en el agua natural, los cuales al entrar en contacto con el carbonato de calcio forman oxianiones: H_2AsO_4^- (para As^{5+}), mientras que (As^{3+}) genera $\text{H}_3\text{AsO}_3^{53}$, siguiendo la siguiente reacción.

Para As^{5+} como oxianión H_2AsO_4^-



Para As^{3+} como oxianión H_3AsO_3



Es por lo anterior que la remoción de arsénico no se ve tan favorecida, la cantidad de calcio necesario para atrapar al arsénico requiere de 2 equivalentes más, respecto a las reacciones que se dan entre plomo y mercurio.

4.3 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

La adsorción de los contaminantes puede ser llevada a cabo, dado que, desde el punto de vista termodinámico, las moléculas siempre prefieren estar en un estado de baja energía. Una molécula adsorbida en una superficie tiene un estado de energía menor que cuando está en la fase acuosa. Por lo tanto, durante el proceso de equilibrio, la molécula es llevada a la superficie a un estado de baja energía. La atracción de una molécula hacia la superficie es causada por fuerzas físicas y/o químicas. Las fuerzas electrostáticas de tipo físico son el principio fundamental que regula las interacciones entre la mayoría de los adsorbatos y los adsorbentes. Estas fuerzas incluyen interacciones dipolo – dipolo, interacciones de dispersión o fuerzas de London – Van der Waals y enlace de hidrógeno⁵⁴.

Para poder definir el tipo proceso que se lleva a cabo y las fuerzas que interactúan en nuestro sistema, es necesario realizar la comparación matemática con los modelos cinéticos reportados a la fecha; en donde, el principio básico es conocer la capacidad de adsorción del sólido sobre los contaminantes en estudio.

La capacidad de adsorción, q_e (mg/g), del adsorbente se calculó con base en la siguiente ecuación:

$$q_e = (C_o - C_e) \times V/m \quad \text{Eq. 1}$$

Donde C_o (mg/L) y C_e (mg / L) representan las concentraciones iniciales y de equilibrio del metal pesado (plomo, mercurio o arsénico), V (L) es el volumen de la solución de arsénico y m (g) es la masa de adsorbente.

La determinación del modelo cinético no suele ser una tarea sencilla ya que para existen mecanismos de transferencia de masa o por cinéticas con efectos del mezclado. En el primer mecanismo, para que una partícula del adsorbato pueda ser adsorbida en la superficie de un poro del adsorbente, se requiere vencer la resistencia de la película del líquido, la resistencia a la difusión en el adsorbente, la resistencia a la difusión dentro del poro y la resistencia a la reacción en la superficie del adsorbente; en el segundo se identifican puntos del adsorbente en donde se llevan a cabo las interacciones con el adsorbente aunque también; puede presentarse la combinación de ambos mecanismos. Para reducir la tarea del estudio del proceso de adsorción Ho y colaboradores en el año 2000 publicaron una guía de selección del modelo para establecer el mecanismo limitante de la adsorción⁵⁵. En donde el primer paso es analizar el comportamiento de la cantidad de contaminante en el adsorbato respecto a la raíz cuadrada del tiempo de contacto. En la figura 13 se observa que para cualquiera de los metales en estudio no se tiene una ecuación linealizada, para ningún metal se obtiene un coeficiente de correlación cercano a la unidad, lo que inferir que el mecanismo es descrito mediante cinéticas de transporte, y que la remoción de iones metálicos (plomo, mercurio y arsénico) depende de los mecanismos químicos que implican las interacciones de los iones metálicos con los grupos activos específicos asociados con el adsorbente.

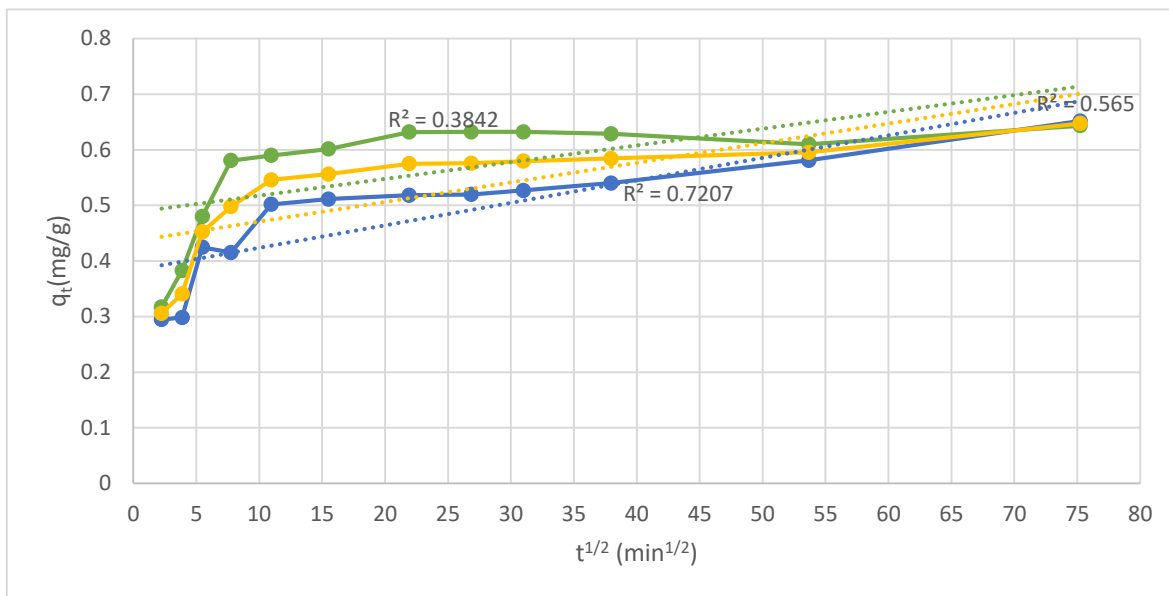


Figura 13 Capacidad de adsorción de Pb^{2+} (verde) $R^2= 0.3842$, $As^{3+,5+}$ (azúl) $R^2=0.7207$ y Hg^{2+} (amarillo) $R^2=0.565$ (q_t) como una función de la raíz del tiempo ($t^{1/2}$), en cascarón de huevo.

Modelos cinéticos

Una vez que se determinó que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante una reacción química, se analizaron los siguientes modelos cinéticos:

Modelo de primer orden reversible: se basa en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción en el adsorbente, que se puede expresar en términos de velocidad de reacción de la siguiente manera:

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq. 2}$$

Donde q_t (mg / g) es la cantidad absorbida en el tiempo t , q_e (mg / g) es la cantidad absorbida en el equilibrio y K_1 (min^{-1}) es la constante cinética de primer orden. Integrando eq. 1 y evaluando $t = 0$, $q_t = 0$ y a $t = t$ $q_t = q_t$:

$$q_t = q_e (1 + e^{-K_1 t}) \quad \text{Eq. 3}$$

Modelo de pseudo segundo orden: Supone que el adsorbato tiene dos sitios activos donde se fija o lleva a cabo la reacción con el ion metálico. Este modelo se expresa

$$(dq_t/dt = K_1(q_e - q_t)) \quad \text{Eq. 4}$$

Integrando eq. 2 y evaluando en $t = 0$, $q_t = 0$ y a $t = t$ $q_t = q_t$:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e}} \quad \text{Eq. 5}$$

Donde K_2 es la constante cinética de pseudo segundo orden (g / mg min) y $h = K_2 * q_e^2$, donde h (mg / g min) es la tasa inicial de adsorción.

Modelo Elovich: este modelo, ampliamente aplicado ya que describe procesos de quimisorción, suponiendo que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos⁷⁹ y por lo tanto exhiben diferentes energías de activación, basadas en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogéneo; Además de ser utilizado en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un adsorbente sólido⁵⁵⁻⁶⁴ La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente:

$$dq_t/dt = (\alpha * e^{-\beta * q_t}) \quad \text{Eq. 6}$$

Donde α (mg/g min) es la velocidad inicial de adsorción y β está relacionado con el área de superficie y la energía de activación por quimisorción (mg/g). Integrando la ecuación y manteniendo las condiciones del contorno descritas para el Modelo de primer orden reversible, tenemos:

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln t \quad \text{Eq. 7}$$

Con los datos obtenidos en el cálculo del número de iones del carbonato de calcio en un intervalo de tiempo, el ajuste lineal se realiza con los modelos empíricos de primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. De la Figura 14 a la Figura 16 tenemos la comparación de modelos cinéticos de plomo, arsénico y mercurio. En la Tabla 10 se observan los parámetros cinéticos, donde el mayor ajuste se logra con el modelo de pseudo segundo infiriendo así que el mecanismo de remoción de los metales pesados plomo, arsénico y mercurio se llevan a cabo por quimisorción, el proceso de adsorción es más rápido para el plomo, seguido del mercurio y por último del arsénico.

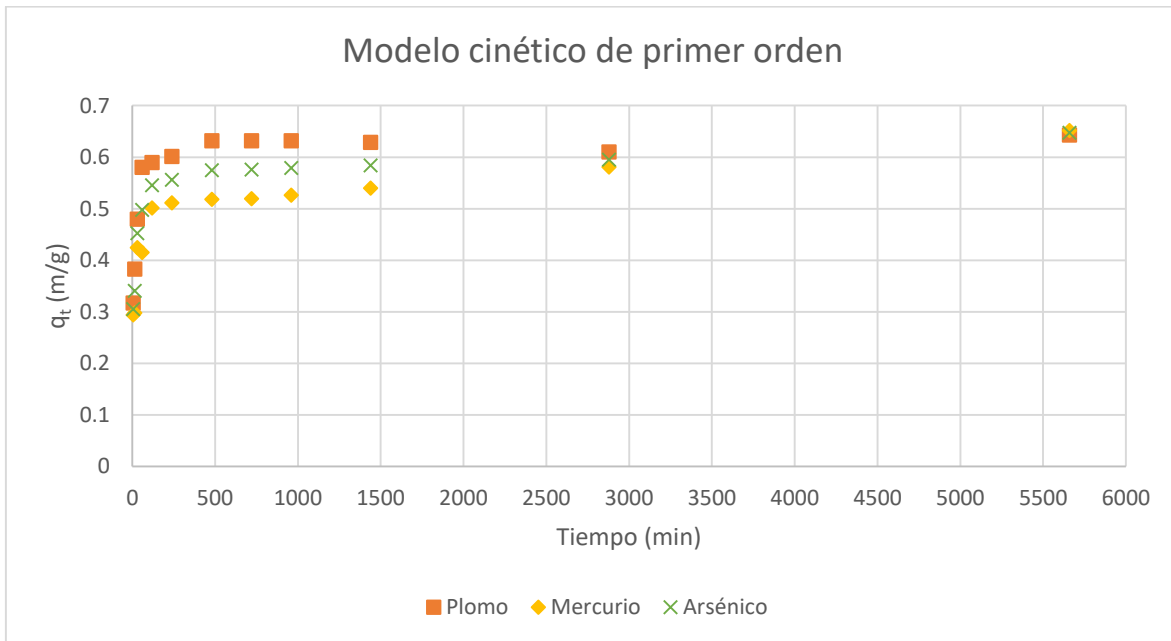


Figura 14 Evaluación del modelo cinético de primer orden de la remoción de metales pesados con cascarón de huevo.

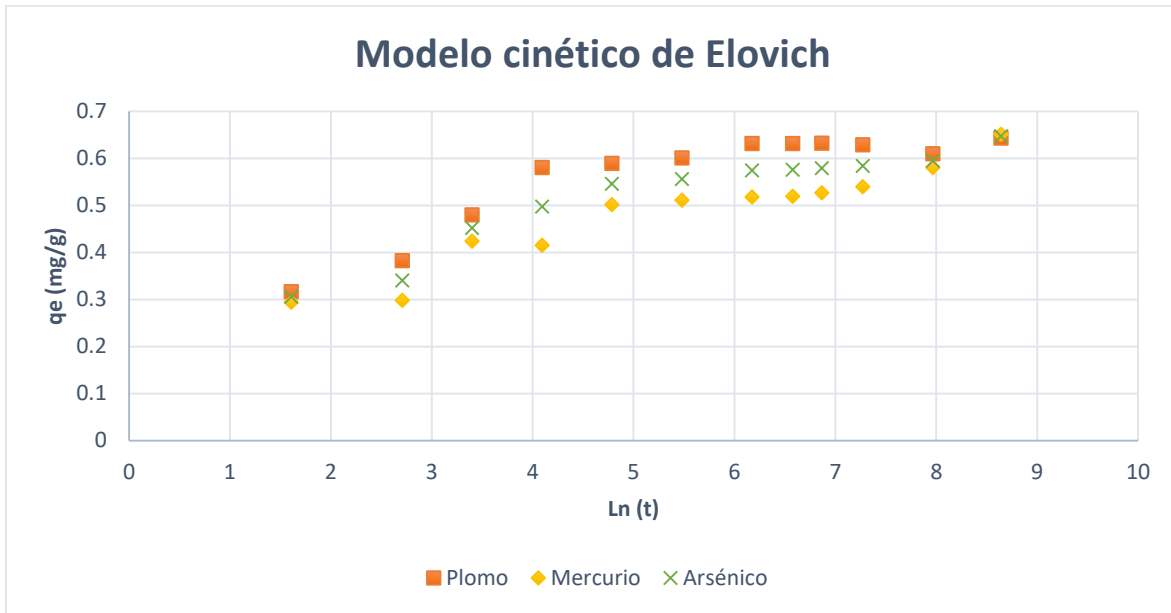


Figura 15 Evaluación del modelo cinético de Elovich en la remoción de metales pesados con cascarón de huevo.

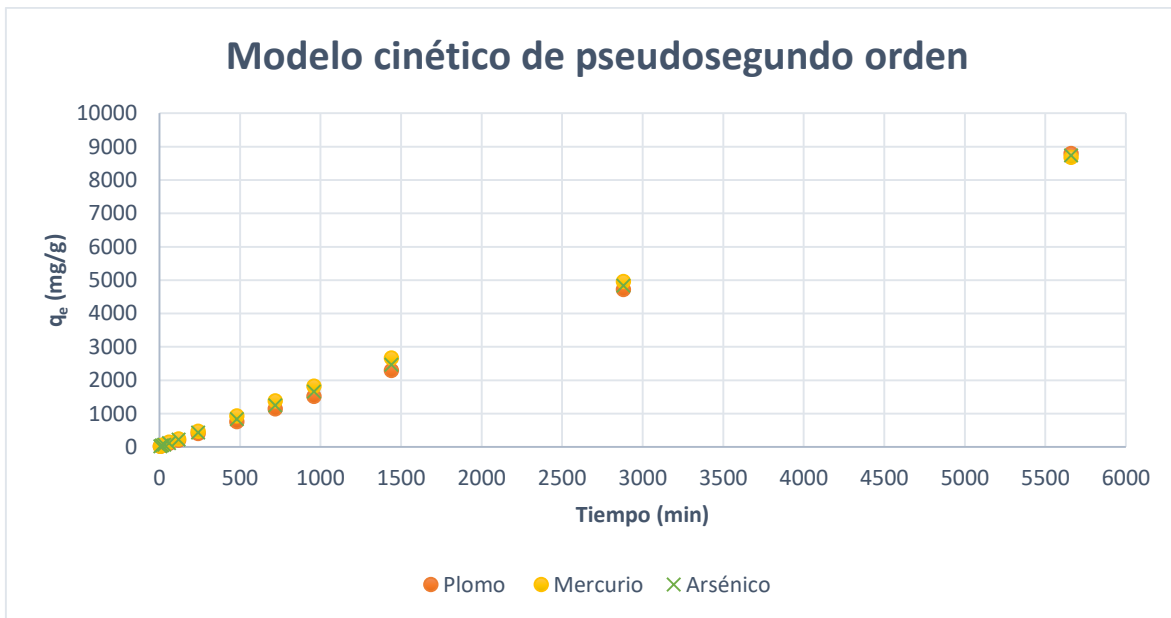


Fig. 16 Evaluación del modelo cinético de pseudosegundo orden de la remoción de metales pesados con cascarón de huevo.

Tabla 10 Comparativo de los parámetros cinéticos para plomo, arsénico y mercurio

<i>Modelo cinético</i>	<i>Mercurio</i>			<i>Plomo</i>			<i>Arsénico</i>		
	R^2	$K(\text{min}^{-1})$	$q_e (\text{mg/g})$	R^2	$K(\text{min}^{-1})$	$q_e (\text{mg/g})$	R^2	$K(\text{min}^{-1})$	$q_e (\text{mg/g})$
<i>Primer orden</i>	0.522	0.350	0.653	0.1885	1.5564	0.683	0.345	1.557	0.631
<i>Pseudo segundo orden</i>	0.995	1.69×10^{-9}	0.540	0.995	8.29×10^{-9}	0.730	0.995	5.76×10^{-5}	0.330
<i>Elovich</i>	0.903	0.545	0.203	0.903	0.627	0.207	0.903	0.409	0.205

4.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La interacción del adsorbente con el adsorbato puede generarse por 4 tipos de adsorción: adsorción física, iónica, hidrofóbica o por afinidad. En el caso de la adsorción física las fuerzas de interacción entre el adsorbente y adsorbato son de tipo London – Van DerWaals, en el segundo caso la diferencias de cargas entre el adsorbente y el adsorbato genera atracciones electrostáticas más fuertes y selectivas que suelen ser descritas por las isothermas de Freundlich; para el caso de la adsorción hidrofóbica, se presenta cuando el adsorbato tiene regiones hidrofóbicas específicas. Por último, la adsorción por afinidad se da por interacciones altamente específicas del adsorbato con el adsorbente y suelen ajustarse al modelo de Langmuir.

Para describir cómo se lleva a cabo la adsorción de los contaminantes en la superficie porosa del cascarón de huevo, se realizó la comparación con las variaciones del modelo isotérmico de Langmuir (Eq 8 - 12) y Freundlich, ya que en ambas isothermas se diseñaron para sistemas líquido - sólidos.

Langmuir isotherm

<i>Model</i>	<i>Matematic model</i>	
<i>General</i>	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	<i>Eq.8</i>
<i>Langmuir 1</i>	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K Q_m} + \frac{q_e}{Q_m}$	<i>Eq. 9</i>
<i>Langmuir 2</i>	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m C_e}$	<i>Eq.10</i>
<i>Langmuir 3</i>	$q_e = Q_m - \frac{q_e}{K_L C_e}$	<i>Eq. 11</i>
<i>Langmuir 4</i>	$\frac{q_e}{C_e} = K_L Q_m - K_L q$	<i>Eq. 12</i>

Donde el parámetro q_{max} (mg/g) es una constante que denota la máxima capacidad de adsorción, mientras que la constante K_L (L/mg) define la afinidad del adsorbido por el adsorbente, q_e es el soluto por unidad de peso del adsorbente en equilibrio (mg/g) y C_e , concentración de soluto en solución en equilibrio.

Isoterma de Freundlich

Este modelo (Ec. 12) supone que la adsorción se realiza en multicapa sobre una superficie heterogénea

$$q_e = a_F C_e^{b_F} \quad \text{Eq. 14}$$

Donde a_F capacidad de adsorción multicapa (mg/g), parámetro b_F de relación empírica de la intensidad de adsorción. Esta ecuación puede derivarse de la suposición de que todos los sitios de adsorción de la partícula adsorbente se unen a una sola molécula de adsorbato, todos son idénticos (particularmente en cuanto a la energía de enlace), y todos son mutuamente independientes (de modo que la afinidad de cualquier sitio para el adsorbato es independiente de la cantidad de adsorbato ya absorbido).⁶³

La base de la derivación de la isoterma de Langmuir es que todas las partes de la superficie se comportan exactamente de la misma manera en lo que respecta a la adsorción. Supongamos que, una vez establecido el equilibrio, una fracción de la superficie está cubierta por moléculas adsorbidas; una fracción no cubierta. La tasa de adsorción será entonces proporcional a la concentración de las moléculas en la fase gaseosa o líquida y también proporcional a la fracción de la superficie que está libre, porque la adsorción solo puede ocurrir cuando las moléculas golpean la superficie libre ⁶⁵. En otras palabras, el modelo de Langmuir sugiere que la adsorción está en monocapa en una superficie completamente homogénea con un número finito de sitios de adsorción idénticos y específicos y con una interacción insignificante entre las moléculas^{66, 67}. Los parámetros característicos para seleccionar el modelo isotérmico que mejor describa el comportamiento del soporte en la eliminación de plomo, arsénico y mercurio en medio acuoso, se muestran en la tabla 11. El modelo de Langmuir tipo 2 es el que mejor se adapta a nuestro sistema. Esto indica que; tenemos n formas de interacción adsorbente - adsorbato con la monocapa, además; de ser susceptible a la competencia por los iones metálicos presentes en el medio ambiente.

Tabla 11. Valores de parámetros característicos de cada modelo de isoterma evaluado y coeficientes de correlación para plomo, arsénico y mercurio.

<i>Isoterma</i>	<i>Parámetros</i>	<i>Mercurio</i>	<i>Plomo</i>	<i>Arsenico</i>
<i>Langmuir tipo 1</i>	R ²	0.462	0.652	0.325
	K	3.142	2.575	3.727
	Q _m	1.917	2.09	1.75
<i>Langmuir tipo 2</i>	R ²	0.9726	0.982	0.963
	K	5.540	2.350	1.700
	Q _m	1.38	2.19	5.32
<i>Langmuir tipo 3</i>	R ²	0.905	0.934	0.902
	K	0.087	0.135	0.085
	Q _m	1.380	2.189	5.32
<i>Langmuir tipo 4</i>	R ²	0.768	0.779	0.754
	K	0.3427	0.5641	0.285
	Q _m	-0.605	-0.763	-0.48
<i>Freunlich</i>	R ²	0.820	0.8341	0.829
	b _f	0.348	0.319	0.321
	a _f	2.370	2.483	2.596
<i>Ecuación general de adsorción</i>	R ²	0.9372	0.9838	0.8569
	K	0.0647	0.1205	0.2467
	Q _m	0.8094	0.9548	0.6734

Conclusión del análisis de cascarón de huevo

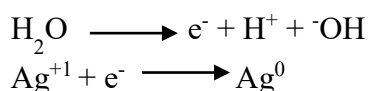
Después del análisis presentado en las páginas anteriores, podemos generar las primeras conclusiones la matriz que se utilizará para nuestro composito. La primera es que el uso de hipoclorito de sodio para la eliminación de materia orgánica presente en el cascarón de huevo, no deja residuos que interfieran con la remoción. El tamaño de partícula del cascarón de huevo fácil de manejar es de 149µm, además de tener resultados aceptables de remoción de los contaminantes. Se sugiere que el plomo reacciona fácilmente con el adsorbente para formar carbonato de plomo,

especie termodinámicamente más fácil de formar que el cascarón de huevo; el segundo metal que interactúa con el adsorbente es el mercurio para seguir su reacción hasta la formación de óxido mercúrico. Por último el arsénico al ser un metaloide poco disponible para el carbonato, por su tendencia a encontrarse en forma de arseniato y arsenito es el último que presenta afinidad por los iones calcio disponible en el soporte.

La adsorción se ajusta a los parámetros cinéticos de pseudo segundo orden y la isoterma de adsorción al modelo de Langmuir tipo 2, por lo que tenemos un mecanismo de adsorción regido por el transporte de los metales a través de los límites de las fases o interfaces adyacentes favorecido por una quimisorción.

4.5 SINTESIS DEL COMPOSITO

La síntesis de las nanopartículas de plata y de óxidos de hierro se realizó en el soporte de cascarón de huevo en un solo paso, con el fin de obtener un mayor porcentaje de nanopartículas soportadas. La inducción de ondas de microondas en el medio fue elegida dado que, se ha reportado que dicho método mejora el control de tamaño de partícula, tiempo de reacción y morfología de las nanopartículas, sin necesidad de agregar muchos reactivos adicionales como en el caso del calentamiento térmico. En el caso de nuestra investigación solo se utilizan los electrones del medio acuoso para reducir a la plata como lo muestra la siguiente reacción:



Las nanopartículas de plata obtenidas con la sal precursora de concentración $1 \times 10^{-3} \text{M}$ se obtienen de forma más rápida y más pequeñas respecto a la concentración de $1 \times 10^{-2} \text{M}$.

En el caso de las nanopartículas de óxido de hierro se tienen varias opciones de estructuras cristalinas que puede tomar el óxido sin embargo dado el medio en el que se encuentra, termodinámicamente se puede esperar la formación de hematita. A diferencia de la plata, el hierro reacciona rápidamente en presencia de oxígeno del medio de reacción desde su formación de óxidos hidróxidos hasta la fase más estable de hematita. Este proceso ocurre de manera natural con el oxígeno de la atmósfera, el cuál en nuestro sistema es acelerado por el calentamiento en el microondas.

CARACTERIZACIÓN DEL COMPOSITO (CASCARÓN DE HUEVO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO-NANOPARTÍCULAS DE PLATA METÁLICA)

4.5.1 Análisis por Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión por medio de micrografías ha demostrado que las nanopartículas de hierro sintetizadas pueden variar de 1 a 100 nm de tamaño⁶⁸ específicamente un estudio sobre la reducción de perclorato informó partículas de hierro con un diámetro medio de $57 \pm 16 \text{ nm}$ ⁹⁴. En la mayoría de los casos se necesita borohidruro excesivo para acelerar la reacción y proporcionar un crecimiento uniforme de cristales de hierro⁶⁹, sin embargo; uno de los efectos

colaterales que se pretende lograr en la presente investigación es la disminución de contaminantes al ambiente. Al incorporar sulfato ferroso en nuestro sistema de reacción tenemos dos posibilidades, obtener partículas de hierro metálico o cualquiera de sus fases cristalinas de óxido de hierro. En la figura 20 el análisis de las distancias interplanares de planos cristalinos obtenidos por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, indica la obtención de hematita (fase cristalina termodinámicamente más estable de los óxidos de hierro); esto es debido a que el hierro es muy reactivo, oxidable y reacciona rápidamente tendiendo a flocular en cuanto tiene contacto con el agua. La presencia de un metal secundario (en este caso plata) con hierro conduce a la formación de nanopartículas bimetalicas con nueva actividad catalítica⁷⁰. La deposición de la plata puede mejorar la reactividad del hierro cambiando sus propiedades electrónicas de la superficie⁷¹. Sin embargo, la inmovilización de las nanopartículas en una matriz sólida puede aumentar la resistencia a la difusión. Para superar este problema, lo mejor es sintetizar nanopartículas bimetalicas e inmovilizar en una matriz abierta y para mejorar su estabilidad se prefiere encapsularlas en un medio de apoyo poroso, como el cascarón de huevo en el caso de nuestra investigación. Siendo así, se lograron obtener nanopartículas de plata metálicas con tamaños de alrededor de 20 a 50 nm una forma esférica con algunos bordes ovalados, cuyo diámetro promedio oscila en los 30nm (figura 17-19); nanopartículas de hematita con tamaños de entre 1 a 10nm. Al realizar la incorporación de plata y hierro en el soporte (Figura 19B) se logran obtener nanopartículas de tamaños y distribución heterogénea con tamaños desde 1 nm hasta 20nm.

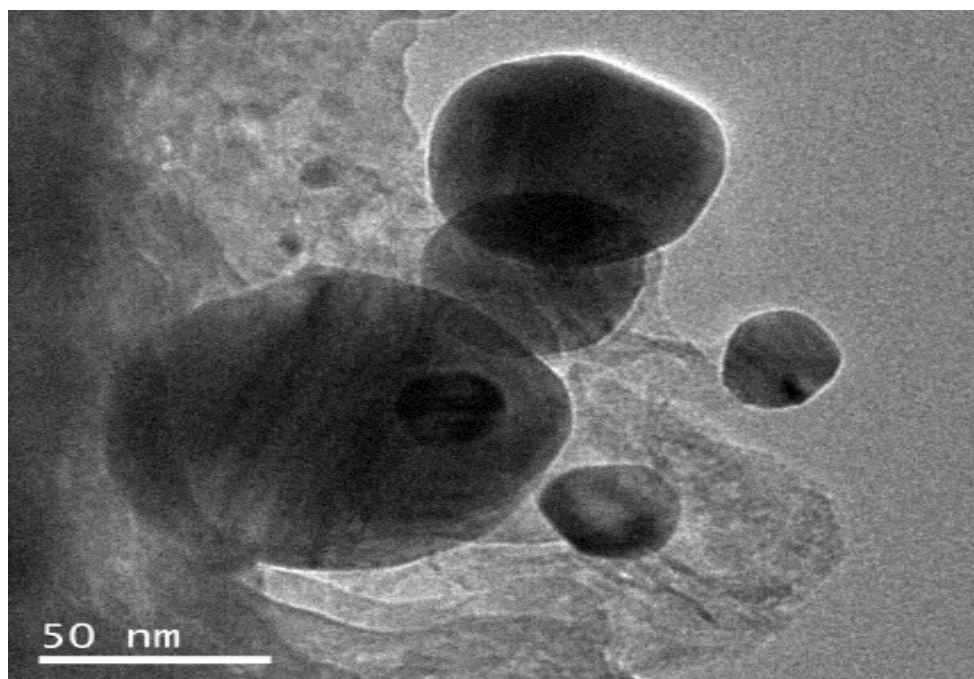


Figura 17 Micrografía de composito 1 (cascarón de huevo/ nanopartículas de plata obtenidas con AgNO_3 1×10^{-3} M irradiado con microondas al 50% de potencia durante 3 ciclos de 5min c/u.)

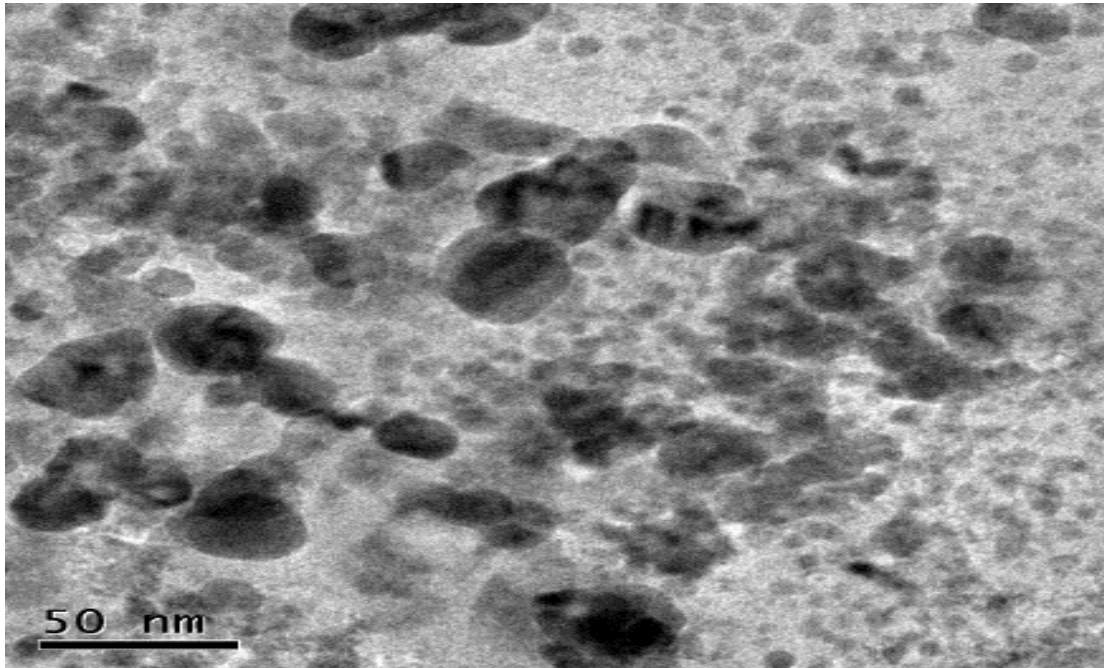


Figura 18 Micrografía del compuesto 2 (cascarón de huevo con nanopartículas /plata –hierro obtenidas con AgNO_3 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ - FeSO_4 $1 \times 10^{-2} \text{M}$, irradiado con microondas al 50% de potencia durante 3 ciclos de 5 min c/u)

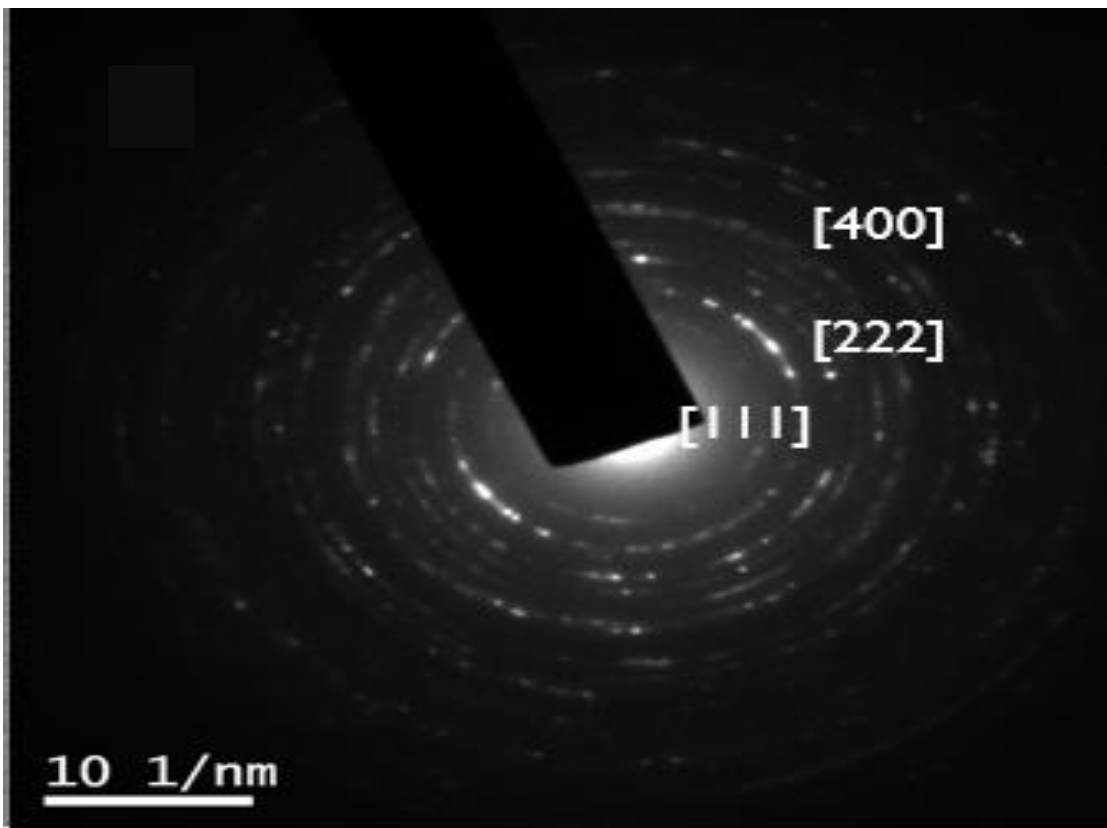


Figura 19 Patrón de difracción de las nanopartículas de plata.

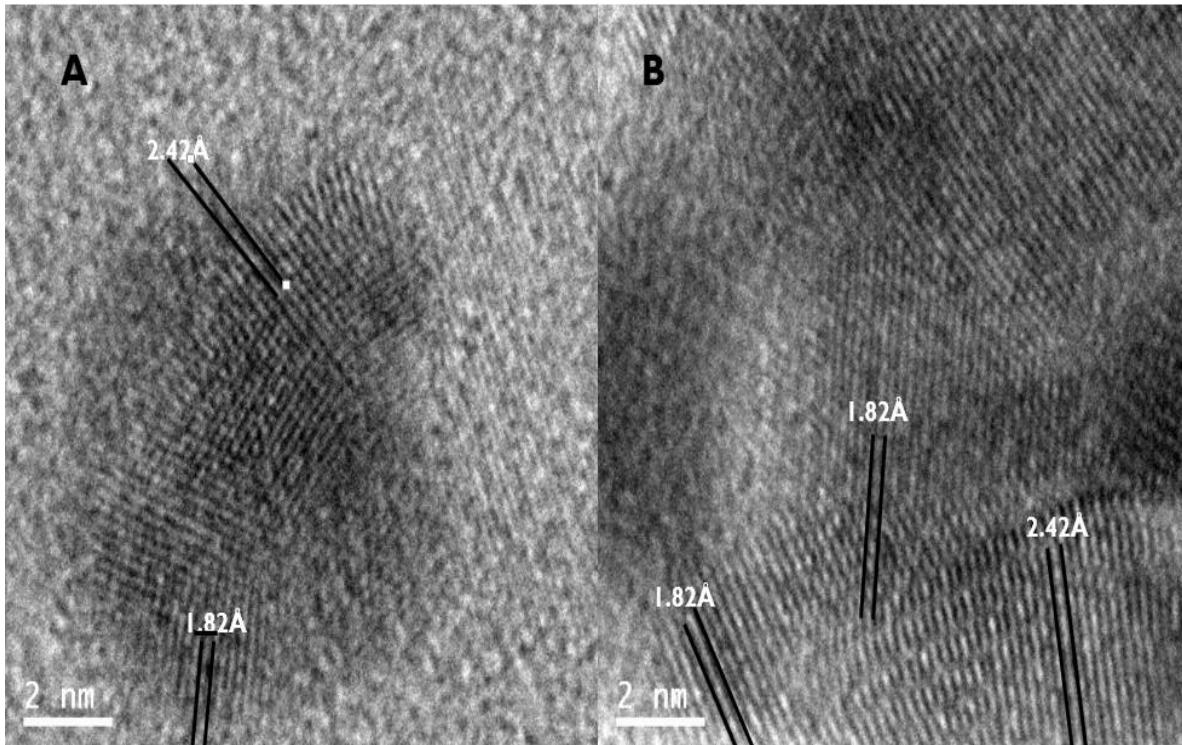


Figura 20 A) Micrografía del compuesto (cascarón de huevo con nanopartículas de óxido de hierro obtenidas con FeSO_4 1×10^{-2} M irradiado con microondas al 50% de potencia durante tres ciclos de 5 min c/u.) B) Micrografía del compuesto 4 (cascarón de huevo /nanopartículas de plata-óxido de hierro obtenidas con AgNO_3 1×10^{-3} M - FeSO_4 1×10^{-2} M irradiado con microondas al 50% de potencia durante tres ciclos de 5 min c/u).

4.5.2 Isotermas de adsorción de nitrógeno y análisis del área superficial BET

La isoterma de adsorción de nitrógeno que presenta el compuesto formado por el cascarón de huevo, los óxidos de hierro y la plata se encuentra en un nivel de $4.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ para una presión relativa de 0.995, el comportamiento de la isoterma de este material compuesto es igual al del soporte (isoterma de tipo II) sin embargo al comparar la Fig. 21B de la isoterma de adsorción / desorción con nitrógeno bajo presión y condiciones de temperatura estándar, se ajusta a una histéresis tipo 3 (de acuerdo a la IUPAC) muestra una desorción más baja a la adsorción; lo cual nos indica que el tipo y tamaño de poro del soporte (cascarón de huevo) se ve afectado al reforzarlo con las partículas de hierro y plata. Asociando este tipo de ciclo de histéresis a geometrías capilares: con paredes paralelas o capilares con cuerpos anchos y cuellos estrechos y cortos, indicando también que el ciclo formado en la desorción del gas, se debe a la homogeneidad en la distribución del tamaño de los poros. Utilizando el método de (BET) se observa un área superficial de $1,79 \text{ m}^2/\text{g}$, y por el método de desorción propuesto por BJH se encontró que el material tiene un diámetro de poro promedio de 18,5 nm, valor menor al poro que presenta el soporte, una mejor homogeneidad en la distribución de los tamaños de poro y con ello la probabilidad de tener mejor retención de los contaminantes en estudio respecto al soporte solo.

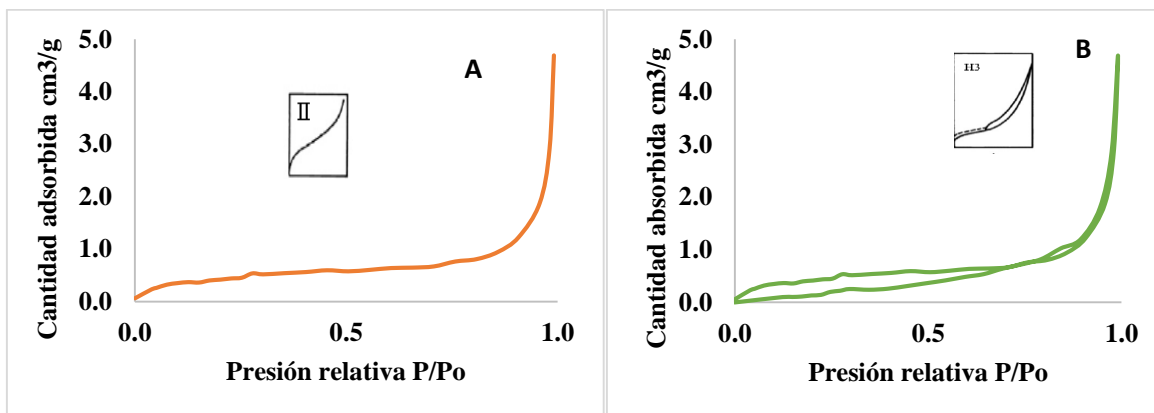


Figura 21 Isotherma de adsorción de nitrógeno para el compuesto B) Isothermas de adsorción / desorción de la prueba de adsorción de nitrógeno del compuesto.

4.5.3 Análisis por SEM del compuesto

Al realizar la incorporación de partículas de hierro y plata al cascarón de huevo, predominan en su mayoría las partículas por debajo de los $10\mu\text{m}$, a diferencia del análisis del soporte en donde las partículas mayores a $10\mu\text{m}$ son mayoritarias (figura 22). Así mismo; algunas partículas de tamaños menores a los $10\mu\text{m}$ (presumiblemente nanopartículas de plata y óxidos de hierro) se muestran adheridas a las partículas más grandes del cascarón de huevo, lo que indica que las partículas agregadas como refuerzo al cascarón de huevo, se fijan a él.

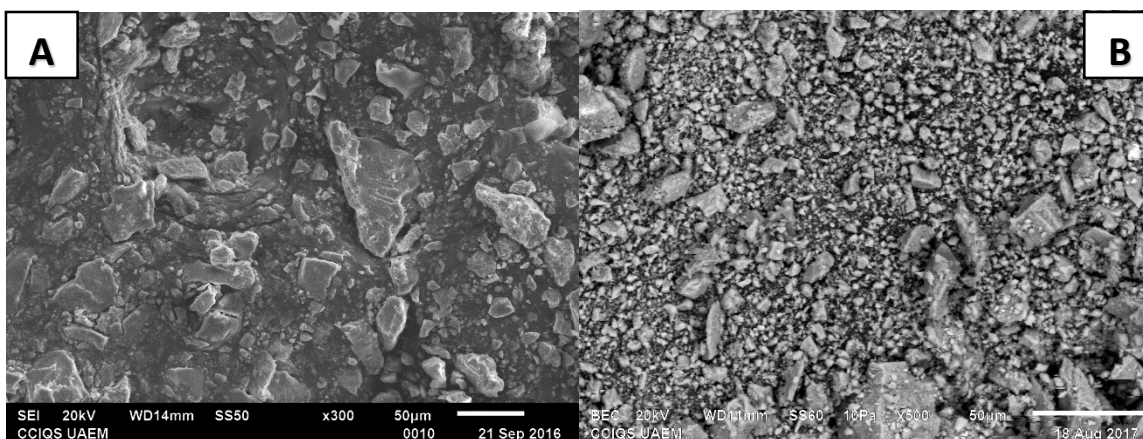


Figura 22 A) Micrografía del cascarón de huevo B) Micrografía del compuesto (Cascarón de huevo-nanopartículas de plata y óxidos de hierro)

4.6 REMOCION DE METALES PESADOS (PLOMO, ARSÉNICO Y MERCURIO) CON EL COMPOSITO

Una vez realizada la caracterización del material compuesto y verificando que se obtuvieron las nanopartículas de plata metálica y nanopartículas de óxido de hierro soportadas en el cascarón de huevo, se procedió a evaluar a los diferentes compositos en la remoción de metales (Figura 23). Es muy notable que cuando en el compuesto se forma con nanopartículas de plata, la remoción de los metales disminuye, en comparación con el uso de la matriz sola yaunque hay una preferencia por el

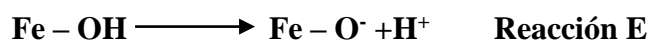
mercurio los porcentajes de remoción son bajos. En el caso del composito con hematita, el porcentaje de remoción de todos los metales es de 93% un incremento del 10% aproximadamente que con el uso del cascarón. Sin embargo, el composito que remueve el 100% de plomo, mercurio y arsénico es el CH/Ag⁰ - Fe_xO_xcomposito. Dicho comportamiento es un efecto sinérgico que presentan las nanopartículas adicionadas al cascarón de huevo como refuerzo de su capacidad de adsorción de metales pesados, dado que mientras el CaCO₃ muestra preferencia por interactuar con el plomo, la hematita prefiere unirse al arsénico ; dicho metaloide en el agua subterránea con pH entre 6.5 y 8.5 se encuentra como As⁺³ y As⁺⁵. Dada esta situación, la hematita tiende a unirse con el As⁺⁵ más rápidamente y posteriormente al As⁺³; es por ello que el porcentaje de remoción de este metal aumenta significativamente respecto al cascarón de huevo solo⁷³⁻⁷⁵. En el caso del plomo un ión hidronio tiende a ser desplazado de la estructura de la hematita como se muestra en la reacción C¹⁰⁴, además; los sitios de unión que se encuentran comúnmente en la superficie de la hematita como FeOOH que pueden estar unidos por enlaces de coordinación simple ($\equiv \text{Fe}(\text{OH})\text{H}$) y triplemente coordinado ($\equiv \text{Fe}_3\text{O}(\text{H})$) se someten a la protonación - desprotonación, convirtiéndose en cargas negativas ($\equiv \text{FeOH}^-$, $\equiv \text{Fe}_3\text{O}^-$). Los iones de metales pesados al entrar en contacto con dichos óxidos adsorberán a estos sitios de unión y serán eliminados de la fase de carga, de acuerdo con las reacciones generales (reacción C a la E)⁷⁵⁻⁷⁷. lo cuál hace que de un 90% de remoción de plomo y arsénico respectivamente, se logre la eliminación de éste en la disolución acuosa. Ahunado a esto; se ha reportado que las nanopartículas de plata presentan una gran afinidad por el mercurio⁷⁸, siendo así que al tener todos estos elementos en un sistema logramos un efecto sinérgico que permite eliminar a nuestros contaminantes del medio acuoso.



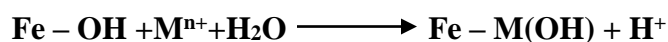
Protonación



Desprotonación



Adsorción del catión



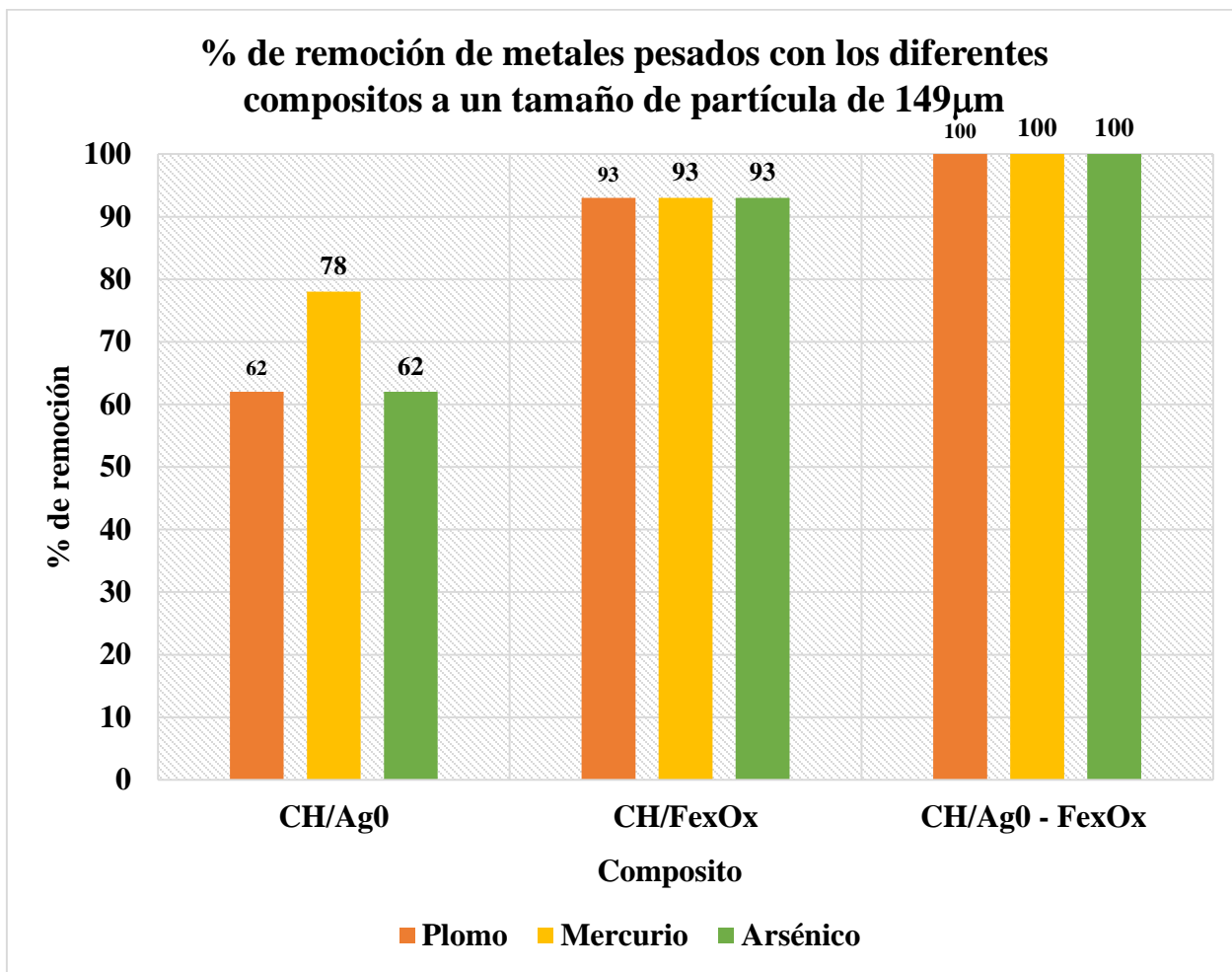


Figura 23 Porcentaje de remoción de metales pesados mediante el uso de tres compositos a un tamaño de partícula de 149 μ m.

4.7 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

La evaluación de los diferentes modelos cinéticos en el composito formado por cascarón de huevo - nanopartículas de plata y óxido de hierro, muestra un mayor ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden (ver figura 24 a 26) Este representa la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie. Dado que los resultados en el comportamiento a la cinética de adsorción se ajusta al mismo modelo que el cascarón de huevo, se hace solo la comparación en la tabla 12 de los parámetros cinéticos del cascarón de huevo respecto al composito observando que el ajuste es mejor para los tres metales, además que la velocidad de adsorción aumenta en el composito, respecto al uso solo de la matriz.

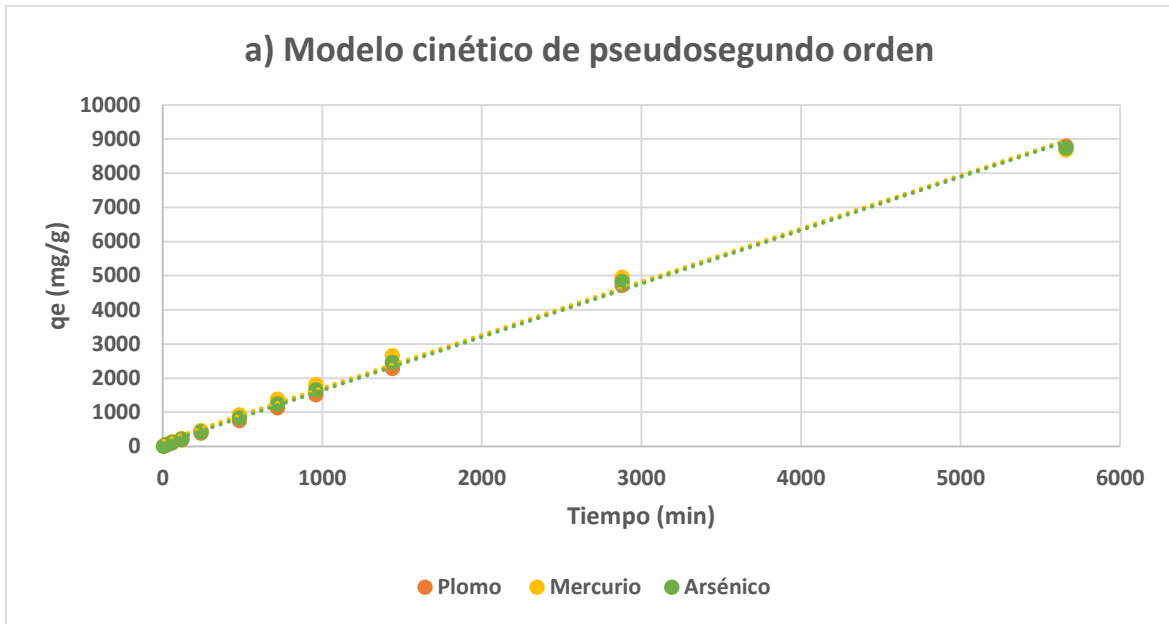


Figura 24 Evaluación del modelo cinético de pseudosegundo orden de la remoción de metales pesados con composito

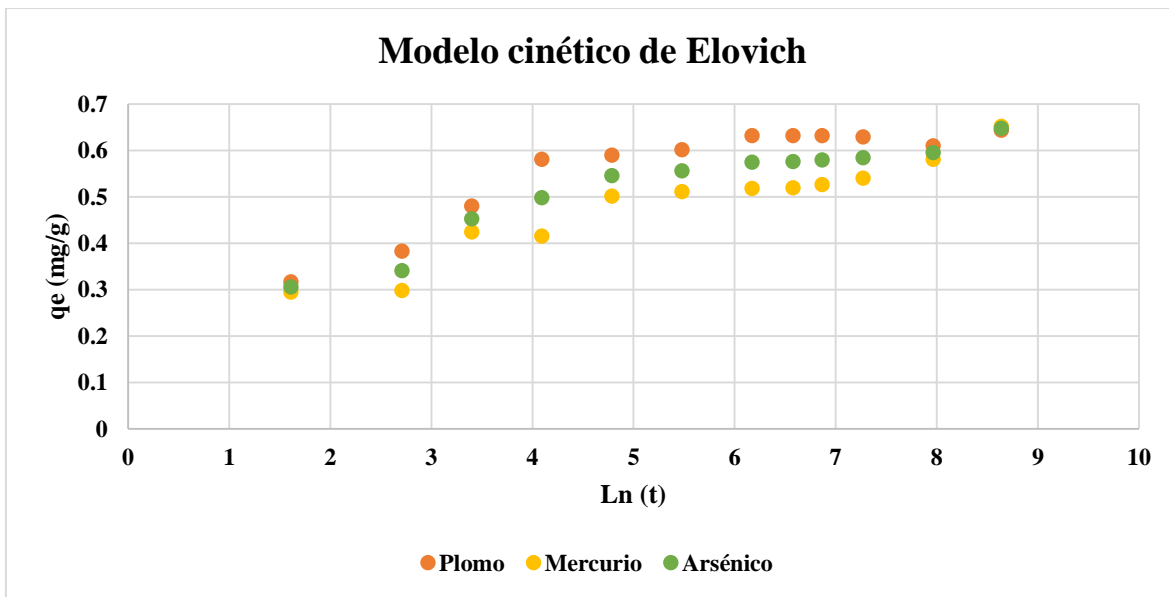


Figura 25 Evaluación del modelo cinético de Elovich en la remoción de metales pesados con composito

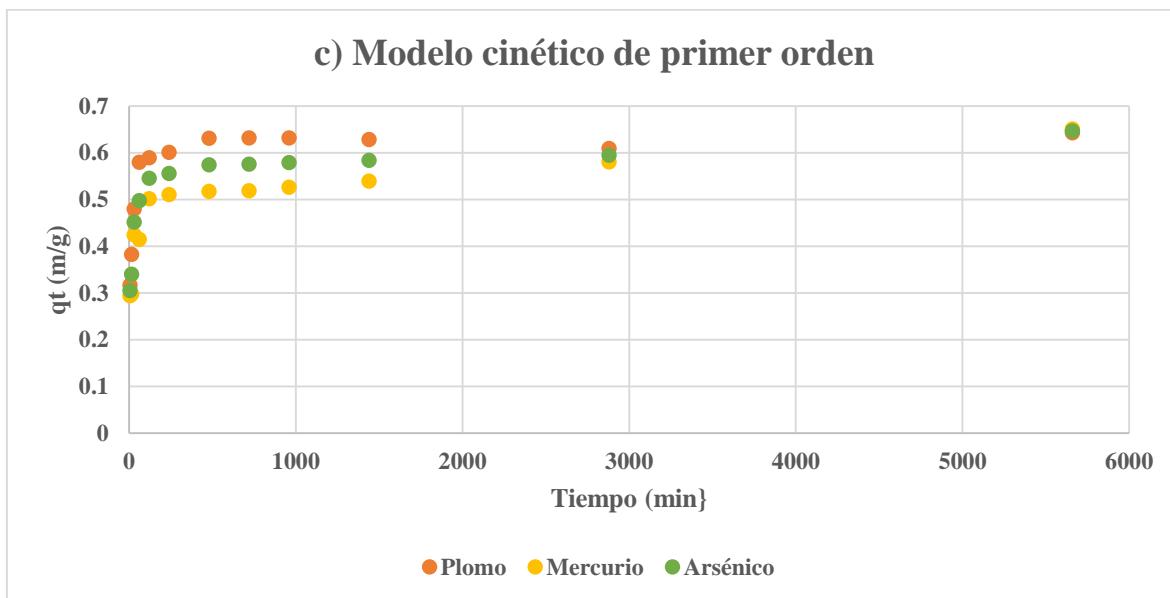


Figura 26 Evaluación del modelo cinético de primer orden de la remoción de metales pesados con composito.

Tabla 12. Comparación de los parámetros isotérmicos del soporte con el composito de cascarón de huevo/nanopartículas de plata metálica-óxido de hierro

Sorbente	Parámetro cinético	Mercurio	Plomo	Arsénico
Composito	R	0.9992	0.9992	0.9992
	K min⁻¹	2.9x10⁻¹⁰	2.9x10⁻¹⁰	2.9x10⁻¹⁰
	qe mg/g	0.58	0.58	0.58
Cascarón de huevo	R	0.9975	0.9975	0.9975
	K min⁻¹	1.69x10⁻⁵	8.29x10⁻⁹	5.76x10⁻⁹
	qe mg/g	0.554	0.573	0.5213

5 CONCLUSIONES

La síntesis in situ del composito inducida por microondas, propició la formación de nanopartículas de plata metálica y óxidos de hierro en fase hematita, con un intervalo de diámetro promedio de 1 a 20nm en forma semiesférica. Las propiedades texturales analizadas mediante la técnica de BET indican la reducción del tamaño de poro del soporte, pasando de 24.15 a 17.97nm. La adición de nanopartículas de plata metálica y hematita al cascarón de huevo logró una mejor homogenización en el tamaño de poro, incrementando un 20% el porcentaje de remoción de los metales arsénico y mercurio respecto al soporte; pudiendo remover el 100% de plomo arsénico y mercurio presentes en 10mg/L en un disolución sintética. El proceso de remoción de plomo, arsénico y mercurio del composito CaCO₃/Ag-hematita se ajusta al modelo cinético de pseudosegundo orden y a la isoterma tipo 2 de Langmuir indicando que se lleva a cabo una quimisorción en una superficie homogénea, formando una monocapa con un sitio de adsorción para cada adsorbato; eliminando así, la competencia de los sitios de adsorción por los metales en estudio.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects; C. N. R. Rao and A. K. Cheetham; Journal of. Materials Chemistry, (2001)11, 2887-2894.
2. Nanoscience and technology:the next revolution in the Earth sciences Michael F. Hochella Jr. Earth and Planetary Science Letters 203 (2002) 593-605
3. Review Nanoscience, nanotechnology and spectrometry Freddy C. Adams a, Carlo Barbante; Spectrochimica Acta Part B 86 (2013) 3-13
4. In: Proceedings of the International Conference on Production Engineering Tokyo, Part II, Taniguchi N. On the basic concept of 'nanotechnology'.Japan Society of Precision Engineering (1974).
5. Engines of creation: the coming era of nanotechnology. New York: Anchor. Drexler KE. (1986).
6. Survey of conditions to produce metal – boron amorphous and nanocrystalline alloys by chemical reduction, Yedra, A; Fernández, B. L; García, C. R; Pankhurst, Q.A. y Gómez, S. J.C;Ind. Journal of Non – Crystalline Solids. 287(2001): 20 – 25.
7. Nanoscale Materials in Chemistry ,Klabunde, K.J, Wiley Interscience, USA, (2001)pp. 1-13.
8. Introducción a la Ciencia e ingeniería de los materiales, William Callister Jr. Departamento de ciencia y tecnología de los materiales, Universidad de Utah, editorial reverté; (1999)
9. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?Roucoux, A., Schulz, J. and Patin, H.. Chem.Rev., 102(2002):3757-3778.
10. Nanoparticles. From theory to application Schmid Günter (Ed.), Wiley-VCH, 2004.
11. , "Sol-Gel Science" C. J. Brinker, G. W..AC. Schereracademic Press, Boston USA. (1990)
12. Biomineralization and eggshells: cell-mediated acellular compartments of mineralized extracellular matrix',*Int Rev Cytol*, **45**(1993), 217-250.
13. Microstructure of matrix and mineral components of eggshells from white leghorn chickens (*Gallus gallus*). Dennis j e, xiao s-q, agarwal m, fink d j, heuer a h and caplan a i), , *J Morphol*, **228**, (1996) 287-306.
14. Avian eggshell mineralization:biochemical and functional characterization of matrix proteins'Nys y, Gautron J, Garcia-Ruiz and Hincke (2004).
15. The Avian Egg,Romanoff A.L.and Romanoff A.J,Wiley, New York. (1949)
16. *The Avian Egg, Chemistry and Biology*. Burley R.W and Vadehra D.V, John Wiley (1989).
17. The eggshell: structure and protective, M. Hincke, University of Ottawa, Canada, J. Gautron and Y.Nys, Institut National de la Recherche Agronomique, France, A.B. Rodriguez-

- Navarro, University of Granada, Spain and M. D.McKee, McGill University, Canada function and Sons, Toronto. 2011,p.p. 150.
18. Encyclopedia of Food Science and Technology. Stadelman, W.J.,Eggs and egg products. In: Francis, F.J. (Ed.),second ed. John Wiley and Sons, New York, (2000) pp. 593–599.
 19. Eggshell membrane: Review and impact on engineering. Sunho Park, Kyoung Soon Choi, Dohyeon Lee, Daun Kim, Ki Taek Lim, Kyeong-Hwan Lee , Hoon Seonwoo, Jangho Kim. *Biosystems engineering* 151(2016) 446 e 463.
 20. A literature review on adding value to solid residues: egg shells. D.A. Oliveira, P. Benelli, E.R. Amante. *Journal of Cleaner Production* 46 (2013) 42 e 47
 21. Eggshell waste as catalyst: A review. Amanda Laca, Adriana Laca, Mario Díaz. *Journal of Environmental Management* 197 (2017) 351e359.
 22. Applications of Egg Shell and Egg Shell Membrane as Adsorbents: A Review, *Journal of Molecular Liquids*. Alok Mittal, Meenu Teotia, R.K. Soni, Jyoti Mittal(2006)
 23. Conagua. Subdirección General de Programación. Elaborado a partir de: World Climate. Consultado en: <http://www.worldclimate.com>. (06/09/2010). Conagua. Subdirección General Técnica.
 24. OECD. Water. Performance and Challenges in OECD Countries. *Environmental Performance Reviews* (2003).
 25. Conagua, Semarnat. Situación del Subsector de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Edición 2017. México.
 26. El agua en la ciudad de México, Guerrero, Tanni;Rives, Celeste;Rodríguez, Alejandra;Saldívar, Yolitzi;Cervantes, Virginia; *Ciencias*, Núm. 94, abril-junio, 2009, pp. 16-23.
 27. Fortunately there are substitutes for water otherwise our hydro-political futures would be impossible. En: ODA, *Priorities for water resources allocation and management*, ODA, London. Allan JA. 1993.p. 13-26.
 28. Overall perspectives on countries and regions. En:P. Rogers and P. Lydon (Editores). *Water in the Arab world:perspectives and prognoses*. Allan JA. 1994. Cambridge, MA: Harvard University, Press. p. 65-100.
 29. ‘Virtual water’: a long term solution for water short Middle Eastern economies? Allan JA.Presentado en: British Association Festival of Science, Roger Stevens Lecture Theatre, University of Leeds, Water and Development Session - TUE.51,(9 September 1997), 14.45.
 30. Protocolo doctoral “Remoción de colorantes de la industria textil utilizando nanoaleaciones Fe-Cu y Fe-Ni soportadas en carbón activado proveniente de lodos residuales”; Jéssica Trujillo Reyes (2008).

31. Heavy Metals. Lenntech (2011)
<http://www.lenntech.com/processes/heavy/heavymetals/heavy-metals.htm>
32. Heavy Metal Pollution and Human Biotoxic Effects. Duruibe, J. O. Ogwuegbu, M. O. C. and Egwurugwu, J. N. International Journal of Physical Sciences, 2 (5): (2007) 112-118.
33. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. Santona L, Castaldi P, Melis P J. Hazard. Mat., 136(2006): 324-329.
34. Estudios de remoción de cadmio y plomo en aguas residuales industriales por adsorción empleando arcillas. Castro C. 1998. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia Bogotá.
35. Biosorción de metals pesado mediante el uso de biomasa microbiana. Cañizares-Villanueva R.O. (2000). Revista Latinoamericana de Microbiología 42:131-143.
36. Pb (II) y Cd (II) removal from aqueous solution by olive cake. Doyurum S. y A. Celik 2006. Journal of Hazardous Materials 132(1):22-28
37. Toxic effects of metals: Mercury. Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, R.A. Goyer, 5th Edition, New York: McGraw-Hill, 1996.
38. Mercury: an element of mystery, T.W. Clarkson, The New England Journal of Medicine, 323 (1990), 1137-1139.
39. "Separation of inorganic solute from oil-field produced water using a compacted bentonite membrane," L. Liangxiong, T.M. Whitworth, and L. Robert, Journal of Membrane Science, 217 (2003), 215–225.
40. Adapted form part 503 CFR, reference: U.S.EPA, land Application of Biosolids, Office of Research & Development, National Risk Management Research Laboratory, Centre for Environmental Research Information, Cincinnati, Ohio.
41. Mercury from combustion sources: a review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere. C. Antoni, Water Air Soil Poll. 98 (1997) 241–254.
42. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavymetals from aqueous solutions using nanomaterials: A review: Wang-Wang Tang, Guang-Ming Zeng, Ji-Lai Gong, Jie Liang, Piao Xu, Chang Zhang, Bin-Bin Huang. Science of the Total Environment 468–469 (2014) 1014–1027.
43. Skoog, D.A., West, D.M. Analisis Instrumental. Madrid : Mc Graw Hill (2001).
44. Goldstein, J.I., Yakowitz, H. Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion microprobe Analysis. New York : Plenum Press (1977).
45. Reimer, I. Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis. New York : Springer, vol. 45 (1985).
46. Wells, O.C. Scanning Electron Microscopy. New York : McGraw-Hill (1974).

47. The limitation of the Transmission Electron Microscope for characterization of supported metal catalysts. P.C. Flynn, S. Wanke, P. Turner. *Journal of Catalysis*. Volume 33, Issue 2, May 1974, Pages 233-248.
48. SKOOG, D.A. James; Holler F. James; PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, 5^o ed.; Ed. McGraw-Hill (1998), págs. 219-239.
49. Adsorption, Surface Area and Porosity. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 60, pág. 309 (1938). 6. Gregg, S.J., Sing, K.S.W.. London : Academic Press, 2ed (1982).
50. Needle-like iron oxide@CaCO₃ adsorbents for ultrafast removal of anionic and cationic heavy metal ions; Md. Shahinul Islam , Won San Choi, Bora Namc, Cheolho Yoon, Ha-Jin Leea, *Chemical Engineering Journal*;2016.
51. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach; Qi Lingling, Tang Xu, Wang Zhaofeng, Peng Xinshan, *International Journal of Mining Science and Technology* 27 (2017) 371–377.
52. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach, Qi Lingling a,b, Tang Xu c,†, Wang Zhaofeng a,b, Peng Xinshan, 2017, *International Journal of Mining Science and Technology* 27 (2017) 371–377
53. Removal of arsenic in aqueous solutions by adsorption onto waste rice husk. Amin, M.N., Kaneco, S., Kitagawa, T., Begum, A., Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta, K., 2006. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 8105-8110.
54. *Bioseparaciones* Tejeda, A., Montesinos, R. & Guzmán, R., 1995. Ed. Unison, México.
55. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Separation and Purification Methods* Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y. y McKay, G. (2000), **29**(2), 189-232.
56. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. Özacar, M. and Sengil, I.A. *Process Biochemistry*, 40 (2) 565-572, 2005.
57. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. Cheung, C.W., Porter, J.F. and McKay, G. *Water Research*, 35 (3), 605-612, 2001.
58. Film pore diffusion control for the batch sorption of cadmium ions from effluents onto bone char. J. Cheung, C.W., Chan, C.K., Porter, J.F. and McKay, G. *Colloid Interface Sci.*, 234 (2) 328-336, 2001.
59. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. Ng, J.C.Y., Cheung, W.H. and McKay, G. *Chemosphere*, 52 (6), 1021-1030, 2003.
60. Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃-maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies; Xiaoming Ma, Liping Li, Lin Yang, Caiyun Su, Kui Wang, Shibao Yuan, Jianguo Zhou; *Journal of Hazardous Materials* 209–210 (2012) 467–477.
61. “Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk”, V. Vadivelan and K. V. Kumar, *Journal of colloid and interface science*, vol.286, n.º 1, pp. 90-100, 2005.
62. “Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust”, Y.-S. Ho, W.-T. Chiu, and C.-C. Wang, *Bioresource technology*, vol. 96, n.º 11, pp. 1285-91, 2005.
63. “Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon”, I. a W. Tan, a L.

- Ahmad, and B. H. Hameed, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, n.º 2-3, pp. 473-82, 2009.
64. Exploitation of beach sand as a low cost sorbent for the removal of Pb(II) ions from aqueous solutions. Taqvi SIH, Hasany SM, Bhangar MI, Shah SW. 2006.Sep. *Sci. Technol.* 41(3):531-547.
 65. *Physical Chemistry of Interfaces*. Cedric J. Gommès, 2014., University of Liège.
 66. "Exploitation of beach sand as a low cost sorbent for the removal of Pb(II) ions from aqueous solutions". Taqvi SIH, Hasany SM, Bhangar MI, Shah SW. 2006.Sep. *Sci. Technol.* 41(3):531-547.
 67. "Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials". Groen JC, Peffer LA. Pérez-Ramírez J. 2003 Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous Mesoporous*; 60(1):1-17.
 68. Metal supported on dendronized magnetic nanoparticles: highly selective hydroformylation catalysts; R. Abu-Reziq, H. Alper, D. Wang, M.L. Post, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5279-5282.
 69. Facile synthesis of Ag@Pd satellites-Fe₃O₄ core nanoparticles as efficient and reusable hydro-generation catalysts, K. Jiang, H.X. Zhang, Y.Y. Yang, R. Mothes, H. Lang, W.B. Cai, *Chem. Commun.* 47 (2011) 11924-11926.
 70. Synthesis of Ag nanoparticles within the pores of SBA-15: an efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol, B. Naik, S. Hazra, V.S. Prasad, N.N. Ghosh, *Catal. Commun.* 12 (2011) 1104-1108.
 71. Catalytic reduction of aromatic nitro compounds by coinage metal nanoparticles; N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, *Langmuir* 17 (2001) 1800-1802.
 72. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater ; *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 2355-2388
 73. Removal of As(V) from Water by Adsorption on to Low-cost and Waste Materials. Rao, T.S., Karthikeyan, J., 2007. *Progress in Environmental Science and Technology*. Science Press, Beijing, China. 684-691.
 74. Arsenic removal through adsorption, sand filtration and ultrafiltration: in situ precipitated ferric and manganese binary oxides as adsorbents. Ruiping, L., Lihua, S., Jiuhui, Q., Guibai, L., 2009. *Desalination* 249, 1233-1237.
 75. Removal of heavy metals using waste eggshell *Journal of Environmental Sciences Park Heung Jai* 1, Jeong Seong Wook, Yang Jae Kyu, Kim Boo Gil, Lee Seung Mok., 2007. 19(2007) 1436-1441
 76. The iron oxides as arsenic removal media from water. *Iron Oxides: Structure, properties and applications*. Camacho, K.I., Pariona, N., Martinez, A.I., Castro-Rodriguez, R., Matinez-Vargas, S., Perry, D.L., et al. (2012) (ed A.I. Martinez), pp. 189-212. Nova, New York.
 77. Structural Characterization of Ferrihydrite/hematite Nanocomposites and their Arsenic Adsorption Properties. Nicolaza Pariona, Karla I. Camacho-Aguilar, Rodolfo Ramos-González, Arturo I. Martinez and Martin Herrera-Trejo; 2015 *Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa*. Reyes Toriz Erick Daniel, Cerino Córdova Felipe de Jesús, Suárez Herrera Martha Alicia. Facultad de Ciencias Químicas, UANL
 78. Microwave-assisted ultrafast synthesis of silver nanoparticles for detection of Hg²⁺, Yun Ma, Yuehong Pang, Fei Liu, Hanqi Xu, Xiaofang Shen; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 153 (2016) 206-211

ANEXOS

ANEXO 1 ARTÍCULO ACEPTADO

21/3/2018

The paper acceptance notice for JMSE20171106-1 - vmafq@gmail.com - Gmail

Dear Verónica M. Alamillo-López,

Thank you very much for your support and contribution to our journal!

We are glad to inform you that your paper (JMSE20171106-1) is accepted by Journal of Materials Science and Engineering A & Journal of Materials Science and Engineering B (USA).

The Paper Acceptance Notice is enclosed, please check it.

You need to pay a service charge on reviewing, editing and printing your paper. The flat price is USD \$ 60.0 per page (in the format of our journal). If you need an invoice first, please inform us and we will send the electronic one to you soon.

If you are willing to publish your paper in our journal, please sign a "Transfer of copyright agreement". The model of agreement is attached, please check it. Signing process: Print -- Sign (Fill the blanks by handwriting) -- Scan or Take Photo -- Fax or E-mail. Please fill in the information about the corresponding author which is enclosed then send back to us.

After we receive the publishing fee of your paper, we will send you the receipt. At the same time, we will typeset and print your paper and inform you our process details later.

If the payment has been done, please send us the bank slip to check it from our account.

Thank you for your kindly cooperaiton.

Waiting for your early reply!

Best regards!

Should you have any questions, please do not hesitate to contact us!

Sincerely,

Taylor

Journal of Materials Science and Engineering A & Journal of Materials Science and Engineering B
(formerly parts of Journal of Materials Science and Engineering ISSN 1934-8959, USA)

David Publishing Company

<http://www.davidpublisher.com/>

<http://www.davidpublisher.org/>

Address: 616 Corporate Way, Suite 2-4876

Valley Cottage, NY 10989, USA. E-

mail: materials@davidpublishing.org; materials@davidpublishing.com; material.david@hotmail.com.

Tel: 1-323-9847526, 323-410-1082; Fax: 1-323-9847374

Removal of lead, mercury and arsenic in aqueous solution using calcium carbonate from eggshell of hen

Verónica M. Alamillo-López^{*1}, Raul A. Morales-Luckie², Victor Sánchez-Mendieta¹, Oscar F. Olea Mejía².

¹Posgrado en Ciencia de Materiales Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Avenida Paseo Colón, esquina paseo Tollocan s/n., C.P. 50000 Toluca de Lerdo, Estado de México, México.

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca, Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, C. P. 50200, Toluca, Estado de México, México.

*Corresponding author: E-mail: vmalfq@gmail.com
phone: (044)7225185363

Abstract

Calcium carbonate (CaCO_3) is one of the most abundant nature minerals, and is produced by living organisms, just like the egg shell, a waste generated by tons worldwide. In the present study this material was used for the removal of lead, arsenic and mercury was analyzed physicochemically. The textural properties of egg shell were analyzed by BET, as well as its morphology by scanning electron microscopy (SEM) and its crystalline phase was determined by X-ray diffraction (XRD), finding that the major component in the chicken egg shell is calcium carbonate present as calcite as a preferential crystalline phase, in addition to presenting mesopores and an adjustment to a type 3 hysteresis. After contact of the shell with aqueous solutions of (Lead, arsenic and mercury these heavy metals were quantified by atomic absorption spectrophotometry (EAA), obtaining 99, 85 and 90% of removal of lead, arsenic and mercury, respectively. Also, the kinetics and sorption isotherms were analyzed obtaining a fitting to the kinetic model of pseudo second order and also adjusting to the Langmuir isotherm type 2. The results showed that the use of calcium carbonate from the eggshell in the treatment of wastewater that contains heavy metals is an innovative, simple, effective and economical method for water treatment.

Key words: Eggshell, arsenic, lead, mercury, kinetics, isotherms, calcium carbonate.

1 Introduction

In the last decade, egg demand has grown almost 40%; about 70% of world production is concentrated in 10 countries: China, USA, India, Japan, Mexico, Russia, Brazil, Indonesia, France and Turkey. Mexico is the third largest producer and the number one in Latin America [1-4]. The eggshell weighs approximately 10% of the total mass (ca. 60 g) of hen egg, and eggshell is the significant solid waste produced from food processing and manufacturing plants, hundred tons every year in Mexico and the world causing a strong contamination problem. The chemical composition of eggshell is calcium carbonate (94%), magnesium carbonate (1%), calcium phosphate (1%) and organic matter (4%) [5-7]. Calcium carbonate could have been produced through the process known as "biomineralization" [8-10] It is one of the most abundant materials found in sedimentary rock in all parts of the earth surface (it makes up 4% of the earth's crust). CaCO_3 occurs naturally in six different forms: three crystalline polymorphs, calcite, aragonite, and the metastable vaterite; two hydrate phases (monohydrocalcite ($\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$) and Ikaite ($\text{CaCO}_3\text{-6H}_2\text{O}$)); and amorphous

calcium carbonate (ACC). The monohydrocalcite structure has 8-fold coordinated calcium ions. Water is situated between the screw axes (parallel to the c-axis), bound to the carbonate ions via hydrogen bridges [11], Calcite is one of the most stable phase at atmospheric pressure and temperature [12-14], these minerals affect the chemistry of aquatic systems by regulating pH and alkalinity through dissolution/precipitation equilibrium. Moreover, they can govern the mobility and cycling of metal contaminants and radionuclides via ion exchange, adsorption, and co-precipitation reactions [15,16]. In recent years research has shown a tendency to study inorganic pollutants, focusing on heavy metals, mainly because exposure to heavy metals, even at trace levels, are believed to be a risk for human beings [12-14,17]. This problem has many years and is commonly produced from agricultural and domestic uses but above all from many kinds of industrial processes. [18]. The removal of toxic metals from contaminated effluent is one of the most important and difficult aspects of pollution. At the expense of the regulations it indicates allowable concentrations of 0.001, 0.0002 and 0.015 mg/ L arsenic, mercury and lead, respectively [19,20] Metals such as arsenic (As) have oxidation states -3, 0, +3 and +5; Dominating the As (V) and (III) and $(AsO_4)^{-3}$ and $(AsO_3)^{-3}$ in aerobic environments; due to its solubility in water can be treated by coprecipitation and adsorption [20,21]. Lead (Pb) has oxidation states of 0 and +2. Pb (II) is the most common and reactive form, it can form poorly soluble compounds to complex with inorganic (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) and organic (EDTA, amino acids, humic and fulvic acids) binders. The main methods of treatment for lead include adsorption, ion exchange, precipitation and complexation reactions with organic [20,22,23] sorbents. Mercury is found with oxidation states of 0, +1 and +2, depending on the pH conditions. It tends to be adsorbed in soils, sediments and humic materials regularly that sorption is favored when the pH increases [22,24] Therefore, if this wastewater is not treated with a suitable process or leaked from storage tanks, it can cause serious environmental problems in the natural ecosystem. Park Heung Jai et al 2007 [25] calcined the egg shell for obtain calcium oxide to remove cadmium and chromium with 99%, where else Pettinato et al 2015 [21] used an eggshell membrane for checkup of removal capacity, achieved treating an aqueous solution containing Al^{3+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} [25-28]. Given that one of the objectives of the research is to reduce the amount of waste generated and make the process more efficient, in this work, the chicken egg shell is used as such, to take advantage of calcium carbonate (majority component of the eggshell), that is why we present the analysis of textural properties, morphology by scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis by X-ray energy dispersion spectrometry (ESD), X-ray diffraction (XRD). The effect of the grain size of the egg shell and the kinetics and isotherms of removal of lead, arsenic and mercury is also evaluated; in aqueous solution under ambient conditions.

2. Experimental

2.1 Eggshell pre treatment

Egg shell, previously collected in bakeries, restaurants and households, is subjected to a washing treatment with distilled water and a brush to remove white, yolk or dirt debris. It is rinsed and allowed to dry at room temperature for 24 hours, after this time, triturated manually and then a solution of sodium hypochlorite 1.3% is added with constant stirring for one hour or until following reaction stop in solution is observed. After this stage the shell is washed and allowed to dry at 50 °C for 24 hours. After this time, the grinding is carried out with a mechanical mill GE motors hell is separated by meshes of 297, 149 and 74 μ m.

2.2 Characterization of eggshell

Textural properties by Brunauer-Emmett-Teller (BET)

In order to characterize the eggshell, the surface area distribution and pore size, nitrogen adsorption isotherms at 77K obtained is determined. The measurements were performed on an ISRI RIG-100 multitasking equipment, using the single point method, which employs the static volumetric method; the volume adsorbed is calculated by the measured pressure of the test tube caused by changes in pressure. Prior to the test, the prepared coal sample is degassed under vacuum at 200 °C for at least 12 h. After degassing, the sample is exposed to N₂ at -196 °C in a relative pressure (p/p_0) ranging from 0.001 to 0.995, where p is the equilibrium pressure and p_0 is the saturation pressure. The equilibrium time for the test ranges from 10 to 30 s.

Scanning Electron Microscopy (SEM)

The composition, morphology and images were obtained by scanning electron microscopy analyzes. Images to 20KV and 500x were taken on a JEOL-6510LV, Japan instrument and 10 mm WD, using secondary electron signals. Samples were sputtered with gold using a Denton Vacuum DESK IV, United States.

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS or EDX)

EDS analysis was performed with an oxford PentaFetx5 probe on the SEM, the probe was calibrated prior to analysis with copper standard and data was analyzed with the INCA software included in the equipment.

X-ray diffraction (XRD)

Using the technique of X-ray diffraction using a Bruker D8 Germany, Advanced with a copper radiation source ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operated at 40 kV and 30 mA, scan speed of 8.0 θ /min and scan range 10–90 θ the crystalline phase of the egg shell, which is calcium carbonate or calcite (CaCO_3 , JCPDS-PDF 05-0586)

2.3. Effect of particle size on sorption of heavy metals removal

Solutions containing heavy metals (10mg/L of Pb, As, and Hg) were prepared with standard solution of 1000 mg/L (Sigma, USA). A 10.0 mg of eggshell previamente tamizado a 297, 149 and 74 μm , se le agregaron 20 mL solution to pH 5 containing heavy metals under study and stirred at 200 revolutions per minute. After one hour the phases were separated by centrifugation, the aqueous portion was acidified with HNO_3 pH 3 and analyzed by atomic absorption spectrophotometry (AAS) with a Perkin Elmer Analyst 200 atomic absorption spectrometer equipped with hydride generator, graphite furnace and acetylene nitrous oxide, deuterium lamp as the background corrector and an air-acetylene burner.

The experiments were carried out in bach, in triplicate.

2.4. Sorption kinetics

A batch experiment was conducted weighing 10mg of eggshells 74 μm and after adding 20 mL of the solution containing the analyte, with left constant agitation of 200rpm taking samples 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 720, 960, 1440, 2880, 5660 and 960 min. the final concentration was separated

by centrifugation, the aqueous portion was acidified with HNO₃ to pH 3 and analyzed by AAS. Three repetitions of each experiment were performed. All the adsorption experiments were carried out at room temperature, pH 5.0. The adsorption capacity, q_e (mg.g⁻¹), of the adsorbent was calculated based on the following equation:

$$q_e = (C_o - C_e) \times V/m \quad \text{Eq. 1}$$

Where C_o (mg L⁻¹) and C_e (mg L⁻¹) represent the initial and equilibrium arsenic concentrations, respectively. V (L) is the volume of the arsenic solution and m (g) is the mass of adsorbent.

Kinetics models

Once the sorption process was determined to be carried out by a chemical reaction, the following kinetic models were analyzed :

Reversible first order model: It is based on the assumption that each metal ion is assigned a shell sorption site, which can be expressed in terms of reaction rate as follows:

$$\left(\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \right) \quad \text{Eq. 2}$$

Where q_t (mg / g) is the amount absorbed at time t , q_e (mg / g) is the amount absorbed at equilibrium and k_1 (min⁻¹) is the first-order kinetic constant. Integrating eq. 1 and applying as boundary conditions $t = 0, q_t = 0$ and $t = t, q_t = q_t$:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 * t}) \quad \text{Eq. 3}$$

Pseudo second order model: It is assumed that the sorbate has two active sites where it fixes or carries out the reaction with the metal ion. This model is expressed

$$\left(\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \right) \quad \text{Eq. 4}$$

Integrating eq. 2 and applying as boundary conditions $t = 0, q_t = 0$ and $t = t, q_t = q_t$:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e}} \quad \text{Eq. 5}$$

Where k_2 is the kinetic constant of Pseudase second order (g / mg.min) and $h = k_2 * q_e^2$ where h (mg / g.min) is the initial rate of sorption.

Elovich model: This model, widely applied since it describes processes of chemisorption, assuming that the active sites of the sorbent are heterogeneous[38]and therefore exhibit different energies of activation,based on a second-order reaction mechanism for a heterogeneous reaction process; Besides being used in sorption processes of a solute in liquid phase from a solid sorbent[39-43] The mathematical expression that governs the behavior of this model is the following:

$$\left(\frac{dq_t}{dt} = \alpha * e^{-\beta * q_t} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

Where α ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) is the initial rate of adsorption and β is related to the surface area and the activation energy by chemisorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Integrating the equation and maintaining the contour conditions described for the Reversible First Order Model, we have:

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln t \quad \text{Eq. 7}$$

2.4. Sorption isotherms

A series of solutions were prepared in a range of 0 to 5 mg / L of the metals studied (As, Pb and Hg) are left in contact with 1mg of eggshells in 25mL solution with constant agitation of 200rpm for 60 minutes to pH 6 ± 0.5 . To describe how sorption of the pollutants in the shell is carried out, it is evaluated with the Langmuir (Eq 8 - 12) and Freundlich isotherms, since in both isotherms were designed for liquid - solid systems.

Langmuir isotherm

<i>Model</i>	<i>Matematic model</i>	
<i>General</i>	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	<i>Eq.8</i>

<i>Langmuir 1</i>	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K Q_m} + \frac{q_e}{Q_m}$	<i>Eq. 9</i>
-------------------	---	--------------

<i>Langmuir 2</i>	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m C_e}$	<i>Eq.10</i>
-------------------	---	--------------

<i>Langmuir 3</i>	$q_e = Q_m - \frac{q_e}{K_L C_e}$	<i>Eq. 11</i>
-------------------	-----------------------------------	---------------

<i>Langmuir 4</i>	$\frac{q_e}{C_e} = K_L Q_m - K_L q_e$	<i>Eq. 12</i>
-------------------	---------------------------------------	---------------

Where the parameter q_{max} ($mg\ g^{-1}$) is a constant denoting the maximum adsorption capacity, while the constant KL (Lmg^{-1}) defines the affinity of the adsorbate for the adsorbent, q_e is the solute per unit weight of the sorbent in equilibrium ($mg\ g^{-1}$) and C_e , concentration of solute in solution at equilibrium.

Freundlich isotherm

This model (Eq.12), assumes that the sorption is carried in multilayer on a heterogeneous surface

$$q_e = a_F C_e^{b_F} \quad \text{Eq. 14}$$

Where a_F multilayer sorption capacity ($mg\ g^{-1}$), b_F parameter of empirical relation of the sorption intensity. This equation can be derived under the assumptions that all sorption sites in the sorbent particle bind a single molecule of sorbate, all are identical (particularly as regards binding energy), and all are mutually independent (so that the affinity of any site for the sorbate is independent of the amount of sorbate already sorbed). [49]

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Nitrogen adsorption isotherms and BET surface area analysis

Fig. 1A shows that amount of adsorption at a relative pressure of 0.995 for our studied material is in the after level $10.45\ cm^3/g$, with a type II isotherm characteristic of porous media containing macropores and mesopores. By other hand the Fig. 1B shows the adsorption/desorption isotherm with nitrogen under pressure and conditions standard temperature, the latter shows a pronounced hysteresis at higher P/P_0 as a result of the creation of mesoporosity [50] in which an adjustment to type 3 hysteresis can be observed according to the classification of the characteristic IUPAC, which is characterized by having a very sloping adsorption branch near the saturation, producing the desorption at intermediate pressures[51]. This type of hysteresis cycle can be associated to the following capillary geometries: Capillaries in the form of open slit with parallel walls or capillaries with wide bodies and short narrow necks. Furthermore observed in this type of hysteresis are the presence of a steep region of the desorption branch leading to the lower closure point around a relative pressure of 0.1 also called closed force phenomenon and the second is the closed hysteresis loop [52], in addition the cycle formed in the desorption of the gas, indicates to us that there is homogeneity in the distribution of the size of the pores. Using the method of (BET) a surface area of $2.35m^2/g$ was obtained and by the desorption method proposed by BJH it was found that the material has an average pore diameter of $24.15nm$.

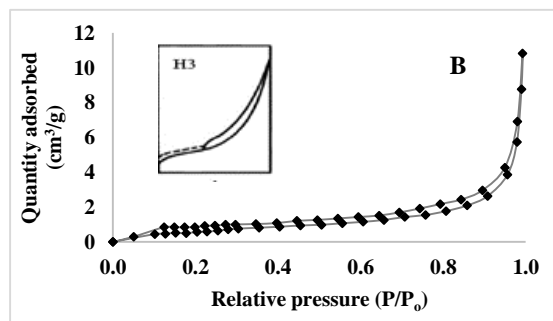
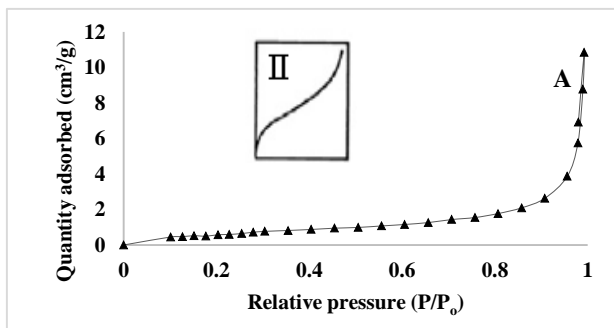


Fig. 1 A) Nitrogen adsorption isotherm for tested eggshell B) Adsorption /desorption isotherms of nitrogen adsorption test.

3.2 SEM Analysis

In the image obtained by SEM (Fig. 2A), porous surfaces are observed, morphologically irregular structures and some have a scalenohedral shape, colloquially named "dog tooth", which is common when there is calcium carbonate and it is structured as calcite. The elemental analysis performed by EDS (Fig. 2B), shows only the presence of the elements that make up calcium carbonate, 48% calcium, 12% carbon and 40% oxygen; verifying with this the absence of the sodium hypochlorite used to eliminate the internal membrane of the egg shell.

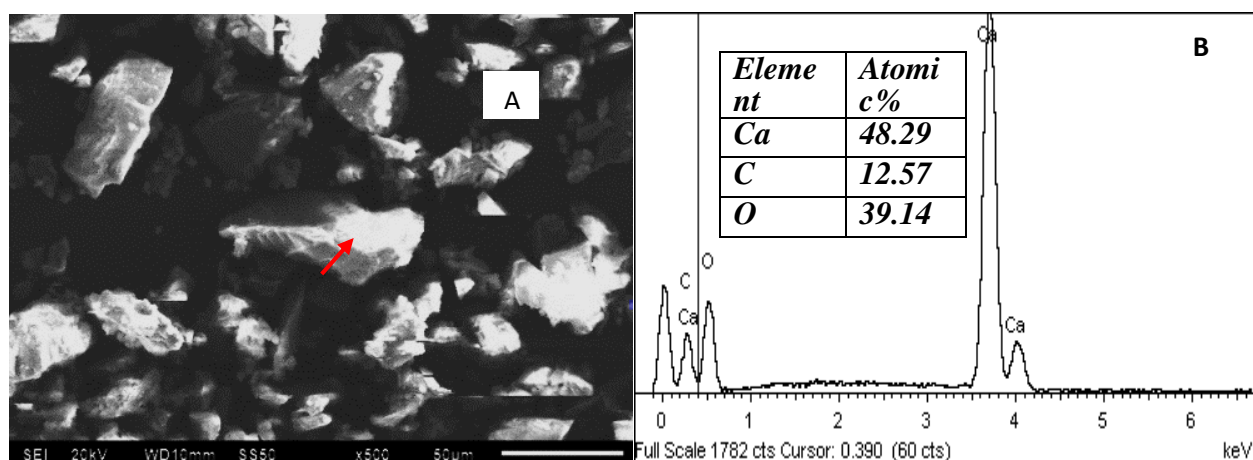


Fig. 2 A) SEM micrograph of eggshell at an acceleration voltage of 20kV with secondary electrons B) Elemental analysis by EDS eggshells.

X-ray diffraction (XRD)

3.2 XRD Analysis

X-ray powder diffraction spectra of eggshell samples were obtained with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) at 30 kV. Fig.3a shows a X-ray diffraction spectrum of eggshell. Main peak appeared at $2\theta = 29.7$. In addition, this spectrum shows several peaks at $2\theta = 23.3^\circ, 31.7^\circ, 36.3^\circ, 39.7^\circ, 43.4^\circ, 47.3^\circ, 47.6^\circ, 48.7^\circ, 56.8^\circ, 57.6^\circ, 60.9^\circ, 61.6^\circ$ and 64.9° , typical of a rhombohedral structure, hexagonal unit cell (see the representation in Fig. 3B) and the following network parameters with space group $R3c$, has $a = b = 4,990 \text{ \AA}$, $c = 17,061 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, and $\gamma = 120^\circ$ [53-57]. Comparing the XRD peak information of Fig.3A with JCPDS file, the peaks are well matched with that of calcite (CaCO_3), [57]

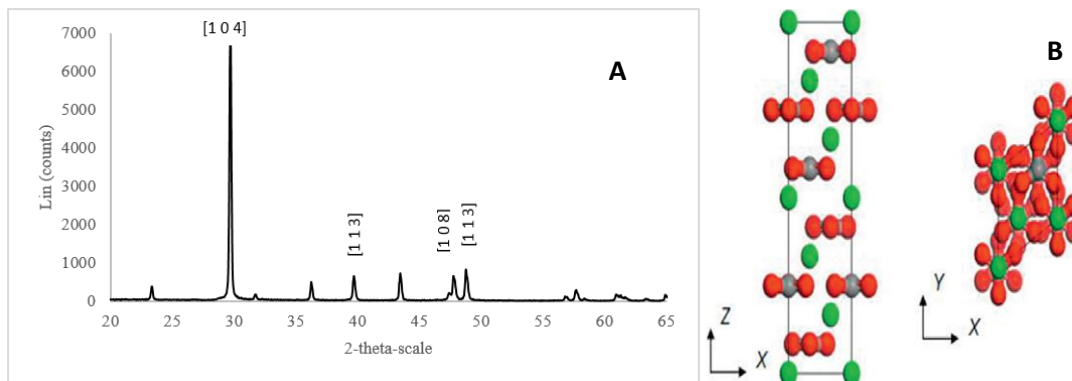


Fig. 3A) X-ray diffraction spectra of CaCO_3 in eggshell (JCPDS-PDF 05-0586) B) The hexagonal representation of a calcite unit cell: side view and top view (Ca=green (light gray in the print version), O=red (dark gray in the print version), C=gray).

3.3 Lead, arsenic and mercury removal

The removal of heavy metals under study (lead, arsenic and mercury) with eggshells is affected by varying the grain size. Fig. 4 shows the behavior of the metals under study when they are in contact with the shell; being, the lead that is removed in greater percentage, followed by mercury and finally arsenic. In all cases; the percentage of removal is favored by decreasing the size of the shell grain since; by decreasing the grain size, the contact surface thereof is increased.

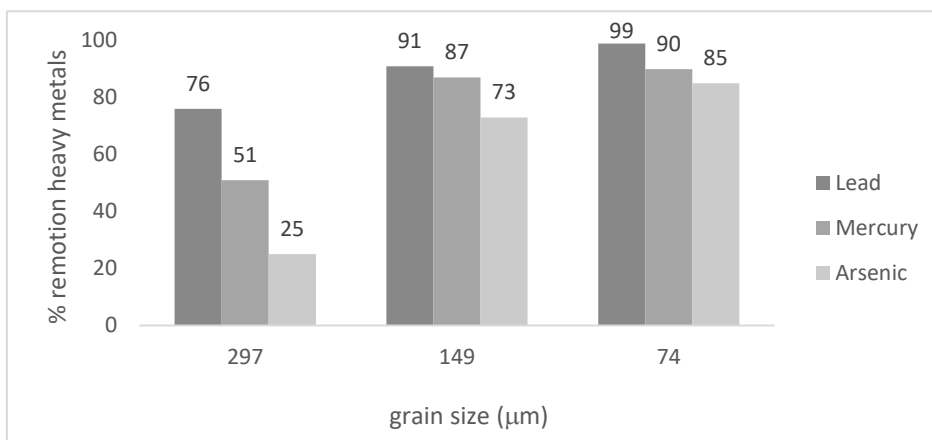
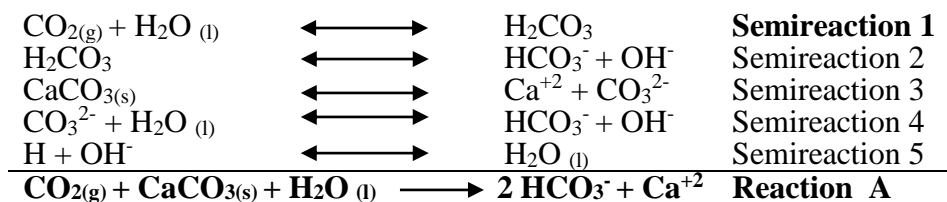


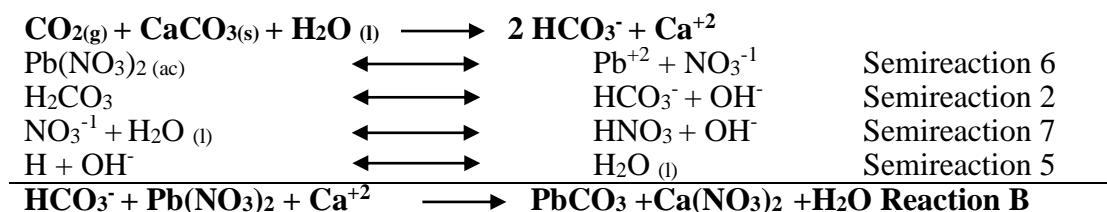
Fig. 4 Evaluation of the effect of particle size on the sorption of lead, arsenic and mercury with grain size of egg shell

Some suggested chemical reactions that describe the selectivity of the egg shell carbonate by lead, mercury and arsenic are described in semireactions 1-5. The chemical component of the egg shell (calcium carbonate), and the carbon dioxide (CO_2) present in the atmosphere; are the main factors of the removal. The following reactions show the dissolution of the ambient CO_2 in the working solutions. As it is known the main solvent is the water which; upon contact with the air forms carbonic acid, when place the calcium carbonate in the egg shell, a small part dissociates leaving

free calcium and carbonate ions in the medium. If this reaction continued to dissociate all carbonate ions present, we would have the reaction A [44]



Under this premise, the reaction A is the reference to explain the process that is carried out with the metals under study. We know that the reference lead solution was acidified with nitric acid to preserve the stability of said solution; So we will find lead as nitrate, which when found with carbonate free ions will join them forming water-insoluble lead carbonate. Of the reaction A with lead solution we have [51]:



For the arsenic case, know arsenic mainly exists as arsenate (AsV) and arsenite (AsIII)) in natural water[39] .(AsV) is the dominant species in alkaline and oxidizing groundwater in the form of oxyanions (H_2AsO_4^- and HAsO_4^{2-}), while (AsIII) is predominant in the moderately reducing aqueous environment as neutral H_3AsO_3 [40-42]. A. Jimenez et al.[43] propose phases in which the groups $(\text{AsO}_4)^{2-}$ and $(\text{HAsO}_4)^{3-}$ as $(\text{Ca}(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O})$ coexist. In the case of mercury, it is suggested that due to the species and conditions in the reaction medium the mercury interacts with the oxide and hydroxide ions to give rise to the formation of mercury oxide which is thermodynamically more stable than some other compound.

3.5 Sorption kinetics

Given the nature of the egg shell, it is difficult to identify a sorption mechanism of the contaminants; it is known that the behavior may differ between each sorbent used. The sorption can be of chemical nature, the diffusion through pore or by film. One initial evaluation is realized following the methodology reported by Ho and collaborators [31], in order to discard mechanisms in the sorption process, for the graph below plots the sorbate per unit mass of the sorbent against the square root of the time. In the fig. 5 we can see that for any of the metals under study has a linearized equation and in the table 2 we can see that the correlation coefficients are far removed from the unit can infer that the sorption process is controlled by a chemical reaction. The removal of metal ions present in aqueous solutions depends on the chemical mechanisms involving the interactions of the metal ions with the specific active groups associated with the sorbent [32].

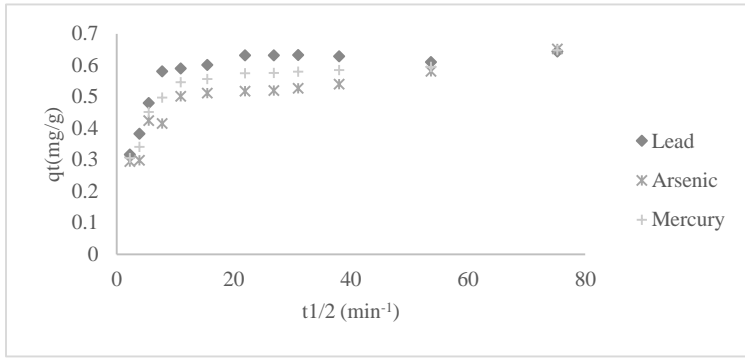


Fig. 5 Concentration of the sorbed ions (Lead, arsenic and mercury) at a given time (q_t) versus the square root of the contact time.

3.5.1. Empirical models in ion exchange of lead, arsenic and mercury.

With the data obtained in calculating the number of ions in the egg shell at a time interval, the linear adjustment is performed with the empirical models of first order, pseudo second order and Elovich. Fig.6 show the comparison of kinetic models of lead, arsenic and mercury. Table 1 the kinetic parameters are observed, where the greatest adjustment is achieved with the pseudo second order model at a time Of 60 min equilibrium, at this time it can be inferred that the chemical mechanism of ion exchange occurs quickly and said process is not controlled by diffusion.

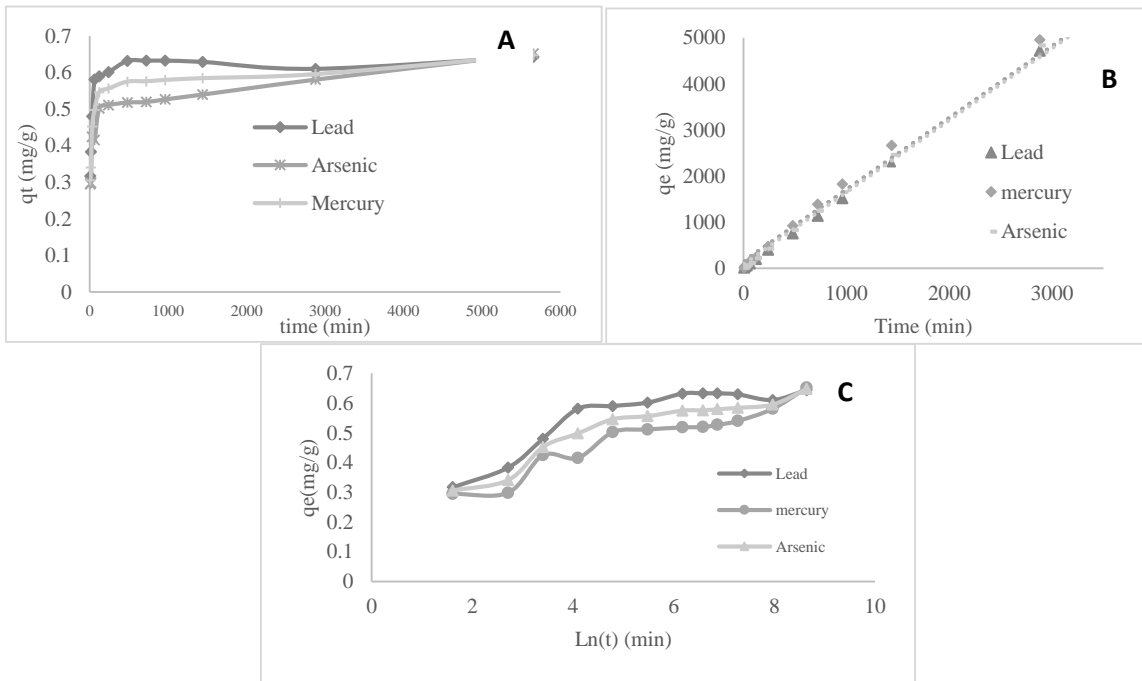


Fig. 6 A) Fit from experimental results to the First-Order Reversible Kinetics Model, B) Second-Order Kinetics Model C) Elovich model

Table 1. Value of the characteristic parameters of kinetics model and correlation coefficients from lead, mercury and arsenic.

<i>Kinetics Model</i>	<i>Parámetro cinético</i>	<i>Mercury</i>	<i>Lead</i>	<i>Arsenic</i>
<i>First order</i>	R ²	0.350	0.1884	0.522
	K min ⁻¹	1.556	1.5564	1.557
	qe mg/g	0.653	0.683	0.631
<i>Pseudo second order</i>	R ²	0.995	0.995	0.995
	K min ⁻¹	8.29x10 ⁻⁹	1.69x10 ⁻⁹	5.76x10 ⁻⁵
	qe mg/g	155.540	157.730	152.130
<i>Elovich</i>	R ²	0.903	0.903	0.903
	a	0.545	0.627	0.409
	B	0.203	0.207	0.205

3.6 Sorption isotherms

The basis of the derivation of the Langmuir isotherm is that all parts of the surface behave in exactly the same way as far as adsorption is concerned. Suppose that, after equilibrium is established, a fraction the surface is covered by adsorbed molecules; a fraction not be covered. The rate of adsorption will then be proportional to the concentration of the molecules in the gas or liquid phase and also proportional to the fraction of the surface that is bare, because adsorption can only occur when molecules strike the bare surface [44]. In other words, the Langmuir model suggests that the adsorption is in monolayer on a completely homogeneous surface with a finite number of identical and specific sites of adsorption and with a negligible interaction between the molecules.[45-47]. The characteristic parameters to select the isothermal model that best describes the behavior of the eggshell in the removal of lead, arsenic and mercury in aqueous medium, are shown in table 2. The model of Langmuir type 2, is the one that fits best to our system. This indicates that; we have n forms of sorbent - sorbate interaction with the monolayer [48], in addition; of being susceptible to competition for metal ions present in the environment.

Table 2. Value of the characteristic parameters of isotherms and correlation coefficients from lead, mercury and arsenic.

<i>Isoterm</i>	<i>Settings</i>	<i>Mercury</i>	<i>Lead</i>	<i>Arsenic</i>
<i>Langmuir type 1</i>	R ²	0.462	0.652	0.325
	K	3.142	2.575	3.727
	Qm	1.917	2.09	1.75
<i>Langmuir type 2</i>	R ²	0.9726	0.982	0.963
	K	5.540	2.350	1.700
	Qm	15.77	16.845	12.287
<i>Langmuir type 3</i>	R ²	0.905	0.934	0.902
	K	0.087	0.135	0.085
	Qm	1.380	2.189	5.32
<i>Langmuir type 4</i>	R ²	0.768	0.779	0.754
	K	0.3427	0.5641	0.285
	Qm	-0.605	-0.763	-0.48
<i>Freunlich</i>	R ²	0.820	0.8341	0.829
	b _f	0.348	0.319	0.321
	a _f	2.370	2.483	2.596
<i>Halsey</i>	R ²	0.820	0.834	0.829
	K	0.348	0.319	0.321
	N	0.523	0.694	0.418

4. Conclusions

The chicken egg shell is a mesoporous material in the form of open capillaries, with broad bodies and narrow necks. Chemically it is composed of calcium carbonate in the form of calcite as a crystalline structure. It is a useful material for the removal of lead, arsenic and mercury in aqueous medium, which; by decreasing the grain size of the shell to 74 μm , it increases the removal rate of lead, arsenic and mercury in aqueous medium of 99% for lead, 90% for mercury and 85% for arsenic; the lead being the one with higher affinity for the sorbent on mercury or arsenic. The mechanism fits amazement kinetics following pseudo-second order and Langmuir isotherm type 2, thus indicating that the egg shell exhibits a homogeneous monolayer removal, where an active site reacts chemically with each of the metals under study giving rise to an ion exchange, precipitation and causing the formation of stable phases of the arsenic oxides and mercury.

5. Acknowledgements

To CONACYT for the scholarship granted to develop this research work during my doctoral studies.

6. References

- [1] European Commission, EUROSTAT.2011. URL:http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=apro_ec_bal&lang=
- [2] Foreign Agricultural Organization of the United Nations, FAOSTAT. 2010. URL:<http://faostat.fao.org/site/569/default.aspx#ancor> Foreign Agricultural Organization of the United Nations, FAOSTAT.
- [3] International Egg Commission. 2010. The Egg Industry 2010 A Global View.
- [4] Stadelman, W.J., 2000. "Eggs and egg products". In: Francis, F.J. (Ed.), Encyclopedia of Food Science and Technology, second ed. John Wiley and Sons, New York, pp. 593–599.
- [5] Ziku Wei, Chunli Xu and Baoxin Li; 2009. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. Bioresource Technology 100: 2883–2885.
- [6] Nugteren H W, Janssen J M, Scarlett B, 2002. "Removal of heavy metals from fly ash and the impact on its quality". JChemical Technology & Biotechnology, 77: 389–395.
- [7] M.A.Hashim; SoumyadeepMukhopadhyay; Jaya NarayanSahu; BhaskarSengupta; 2011 "Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater"; Journal of Environmental Management 92: 2355-2388
- [8] Hsieh, L.-H.C., Weng, Y.-H., Huang, C.-P., Li, K.-C., 2008. "Removal of arsenic from groundwater by electro-ultrafiltration. Desalination" 234: 402 - 408.
- [9] Sang, Y., Gu, Q., Sun, T., Li, F., Liang, C., 2008a. "Filtration by a novel nanofiber membrane and alumina adsorption to remove copper(II) from groundwater". Journal of Hazardous Materials 153: 860-866.

- [10] Swainson, I. P., 2008. "The structure of monohydrocalcite and the phase composition of the beachrock deposits of Lake Butler and Lake Fellmongery". *South Australia* 93:1014-1018.
- [11] Jiang H., Xu y.,Zhang J.,Zhang L.,and Han R.2007. "Pseudo-second order kinetic model for the biosorption of lead onto waste yeast". *Life Science Journal*, 4(4) : 42-45.
- [12] Van Cappellen, P. et al.1993 "A surface complexation model of the carbonate mineralaqueous solution interface". *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57:3505-3518.
- [13] W. Sekkal & A. Zaoui, 2012."Nanoscale analysis of the morphology and surface stability of calcium carbonate polymorphs". *Scientific reports* , 3 : 1587 | DOI: 10.1038/srep01587.
- [14] M. Jamil, M.S. Zia, M. Qasim, 2010."Contamination of agro-ecosystem and human health hazards from wastewater used for irrigation". *J. Chem. Soc. Pak.* 32: 370–378.
- [15] S. Khan, Q. Cao, Y.M. Zheng, Y.Z. Huang, Y.G. Zhu, 2008. "Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing", *China, Environ. Pollut.* 152: 686–692.
- [16] Inglezakis V J, Grigoropoulou H, 2004. "Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors". *J Hazard Mater*, 112: 37–43.
- [17] Kam S K, Hong J Y, Hyun S S *et al.*, 2002. "Removal of copper ion by Na-P1 synthesized from Jeju scoria". *J of Kor Environ Sci*, 11: 75–83.
- [18] A. Singh, R.K. Sharma, M. Agrawal, F.M. Marshall,2010. "Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India". *Food Chem. Toxicol.* 48: 611–619.
- [19] S.H. Peng, W.X. Wang, X.D. Li, Y.F. Yen, 2004. "Metal partitioning in river sediments measured by sequential extraction and biomimetic approaches". *Chemosphere* 57: 839–851.
- [20] M. Pettinato, S.Chakraborty,HassanA.Arafat, V.Calabro, 2015. "Eggshell: A green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system"; *EcotoxicologyandEnvironmentalSafety*121: 57–62.
- [21] Gholamreza Moussavi, Behnam Barikbin; 2010. "Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass". *Chemical Engineering Journal* 162: 893–900.
- [22] Bodek, I., Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H., 1988. *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods*. Pergamon Press, Elmsford, NY.
- [23] Smith, L.A., Means, J.L., Chen, A., Alleman, B., Chapman, C.C., Tixier, J.S., Brauning, S.E.J., Gavaskar, A.R., Royer, M.D., 1995. *Remedial Options for Metalscontaminated Sites*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

- [24] Park Heung Jail, Jeong Seong Wook, Yang Jae Kyu, Kim Boo Gil, Lee Seung Mok, 2007. "Removal of heavy metals using waste eggshell". *Journal of Environmental Sciences* 19:1436–1441.
- [25] Hammer, M.J., Hammer, M.J.J., 2004. *Water Quality, Water and Waste Water Technology*, fifth ed. Prentice-Hall, New Jersey, pp. 139-159.
- [26] Arunlertaree C, Kaewsomboon W, Kumsopa A *et al.*, 2007. "Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell". *Songklanakarin J Sci Technol*, 29: 857–868.
- [27] Sang, Y., Gu, Q., Sun, T., Li, F., Liang, C., 2008a. "Filtration by a novel nanofiber membrane and alumina adsorption to remove copper(II) from groundwater". *Journal of Hazardous Materials* 153, 860-866.
- [28] Acharya, J., Sahu, J.N., Sahoo, B.K., Mohanty, C.R., Meikap, B.C., 2009b. "Removal of chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride". *Chemical Engineering Journal* 150, 25 - 39.
- [29] Amin, M.N., Kaneco, S., Kitagawa, T., Begum, A., Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta, K., 2006. "Removal of arsenic in aqueous solutions by adsorption onto waste rice husk". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45:8105-8110.
- [30] Dwivedi, C.P., Sahu, J.N., Mohanty, C.R., Mohan, B.R., Meikap, B.C., 2008. "Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal". *Journal of Hazardous Materials* 156:596-603.
- [31] Rao, T.S., Karthikeyan, J., 2007. "Removal of As (V) from Water by Adsorption on to Low-cost and Waste Materials. *Progress in Environmental Science and Technology*. Science Press, Beijing, China. 684-691.
- [32] Ruiping, L., Lihua, S., Jiuhui, Q., Guibai, L., 2009. "Arsenic removal through adsorption, sand filtration and ultrafiltration: in situ precipitated ferric and manganese binary oxides as adsorbents". *Desalination* 249: 1233-1237.
- [33] Park Heung Jail, Jeong Seong Wook, Yang Jae Kyu, Kim Boo Gil, Lee Seung Mok., 2007. "Removal of heavy metals using waste eggshell" *Journal of Environmental Sciences* 19:1436–1441.
- [34] Cao L Q, Xu S M, Feng S *et al.*, 2004. "Adsorption of Zn(II) ion onto crosslinked amphoteric starch in aqueous solutions". *J Polymer Res*, 11: 105–108.
- [35] Y. S. Ho , J. C.Y. Ng & G. McKay, 2000. "Kinetics of pollutant sorption by biosorbents": review, *Separation & Purification Reviews*, 29:2: 189-232
- [36] BAI, R. S. and Abraham, T. E., 2002. "Studies on Enhancement of Cr (VI) Biosorption by Chemically Modified Biomasa of *Rhizopus nigricans*". *Water Research*, 36: 1224-1236.

- [37] Keskinan, o., goku, m. z. l., basibuyuk, m. and forster, C.F. 2004. "Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*)". *Bioresource Technology*, 92 (2): 197-200.
- [38] Pérez Marín A.B, Meseguer Z.V., Ortuño I.F., Aguilar M, Sáez J., Llórens M. 2007. "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Material*, B139; 122-131.
- [39] Özacar, M. and Sengil, I.A. 2005. "A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust". *Process Biochemistry*, 40 (2): 565-572.
- [40] Cheung, C.W., Porter, J.F. and McKay, G. 2001. "Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char". *Water Research*, 35 (3): 605-612.
- [41] Cheung, C.W., Chan, C.K., Porter, J.F. and McKay, G. 2001. "Film pore diffusion control for the batch sorption of cadmium ions from effluents onto bone char". *J. Colloid Interface Sci.*, 234 (2) : 328-336
- [42] Ng, J.C.Y., cheung, W.H. and McKay, G. 2003. "Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan". *Chemosphere*, 52 (6): 1021-1030
- [43] Xiaoming Ma, Liping Li, Lin Yang, Caiyun Su, Kui Wang, Shibao Yuan, Jianguo Zhou; 2012. "Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO_3 -maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies". *Journal of Hazardous Materials* 209-210: 467-477.
- [44] V. Vadivelan and K. V. Kumar, 2005. "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk", *Journal of colloid and interface science*, vol. 286, n.º 1, pp. 90-100.
- [45] Y.-S. Ho, W.-T. Chiu, and C.-C. Wang, 2005. "Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust", *Bioresource technology*, vol. 96, no 11, pp. 1285-91.
- [46] I. a W. Tan, a L. Ahmad, and B. H. Hameed, 2009. "Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, n.º 2-3, pp. 473-82.
- [47] Cedric J. Gommès, 2014. *Physical Chemistry of Interfaces*, University of Liège.
- [48] Taqvi SIH, Hasany SM, Bhangar MI, Shah SW. 2006. "Exploitation of beach sand as a low cost sorbent for the removal of Pb(II) ions from aqueous solutions". *Sep. Sci. Technol.* 41(3):531-547.
- [49] Groen JC, Peffer LA. Pérez-Ramírez J. 2003. "Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials". *Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. Microporous Mesoporous*; 60(1):1-17.

[50] Md. Shahinul Islam , Won San Choi, Bora Namc, Cheolho Yoon,Ha-Jin Leea, 2016. "Needle-like iron oxide@CaCO₃ adsorbents for ultrafast removal of anionic and cationic heavy metal ions"; Chemical Engineering Journal, 307: 208-219.

[51] Qi Lingling, Tang Xu, Wang Zhaofeng, Peng Xinshan,2017" Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach"; International Journal of Mining Science and Technology 27: 371–377.

[52] Tsai, W.T., Yang, J.M., Hsu, H.C., Lin, C.M., Lin, K.Y., Chiu, C.H., 2008b. "Development and characterization of mesoporosity in eggshell ground by planetary ball milling". Micropor. Mesopor. Mater. 111: 379–386.

[53] H. Effenberger, K. Mereiter, J. Zemmann, 1981. "Crystal structure refinements of magnesite and calcite, Z. Kristallogr". 156: 233–243.

[54] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, "Introduction to the Rock Forming Minerals",Longman, Harlow, UK, 1992.

55. Q. Wang, 2011."A computational study of calcium carbonate", Doctor of Philosophy Thesis, University College London, UK.

[56] M.M.H. Al Omari, I.S. Rashid, N.A. Qinna, A.M. Jaber,A.A. Badwan;2016. Profiles of Drug Substances, Excipients, and Related Methodology, Volume 41. Elsevier Inc.ISSN 1871-5125

[57] Park Heung Jai1, Jeong Seong Wook, Yang Jae Kyu, Kim Boo Gil, LEE Seung Mok, 2007. "Removal of heavy metals using waste eggshell". Journal of Environmental Sciences 19, 1436–1441.

ARTÍCULO ENVIADO

21/3/2018

Invitation for Alamillo – López Verónica M. from Journal of Materials Science and Engineering - vmalfo@gmail.com - Gmail

2018-01-06 18:58 GMT-06:00 materials <jmes2015@gmail.com>:

Dear **Alamillo-López Verónica M.**,

Hope everything is going well. Thank you very much your support and contribution to our journal.

We have got your submission entitled “ **Synthesis, characterization and functionality of composite Calcite / Nps Ag⁰-hematite, in the removal of lead, arsenic and mercury in aqueous medium.**”.

And your paper No. is JMES20180106-1.

Your manuscripts will be forwarded to our reviewing committee and we will inform you the progress/update later (30–45 days).

In order to easy to further edit, could you please send your paper in MS word format to us?

Waiting for your early reply.

Best regards!

Should you have any questions, please do not hesitate to contact us!

Sincerely,

Taylor

Journal of Materials Science and Engineering A & Journal of Materials Science and Engineering B

(formerly parts of Journal of Materials Science and Engineering ISSN 1934-8959, USA)

David Publishing Company

Address: 616 Corporate Way, Suite 2-487 Valley Cottage, NY 10989, USA.

E-mail: materials@davidpublishing.org; materials@davidpublishing.com; materials@davidpublisher.net.

Tel: 1-323-9847526, 323-410-1082; Fax: 1-323-9847374.

Synthesis, characterization and functionality of composite Calcite / Nps Ag⁰-hematite, in the removal of lead, arsenic and mercury in aqueous medium.

Verónica M. Alamillo-López*¹, Raul A. Morales-Luckie², Victor Sánchez-Mendieta¹, Oscar F. Olea Mejía².

¹Posgrado en Ciencia de Materiales Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Avenida Paseo Colón, esquina paseo Tollocan s/n., C.P. 50000 Toluca de Lerdo, Estado de México, México.

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca, Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, C. P. 50200, Toluca, Estado de México, México.

*Corresponding author: E-mail: vmalfq@gmail.com
phone: (044)7225185363

Abstract

The synthesis of nanoparticles of metallic silver and hematite supported on calcite by microwaves, forms a mesoporous material with an average diameter of 17.97 nm and a surface area of 1.4 m² / g, the silver nanoparticles are hemispherical with a size between 10 and 20 nm in diameter and hematite nanoparticles less than 5nm. This material has a synergistic effect when placing 10mg of the composition in aqueous solution containing 10mg / L of lead, arsenic and mercury; these are eliminated 100%. The process of adsorption of the metals in the composition is adjusted to the kinetic model of pseudosecond order, with two active sites of adsorption.

Key words: Arsenic, lead, mercury, calcium carbonate, hematite, silver nanoparticles.

2 Introduction

In recent years the growing interest in the elimination of heavy metals in natural effluents has led to a number of investigations into methods of removal that; including but not limited to chemical precipitation, ion exchange, adsorption, membrane filtration and electrochemical technologies¹⁻⁶. The adsorption process has come to the forefront as one of the major techniques for heavy metal removal from water/wastewater. Among the available adsorbents, nanosized metal oxides (NMOs), including nanosized ferric oxides, manganese oxides, aluminum oxides, titanium oxides, magnesium oxides and cerium oxides, are classified as the promising ones for heavy metals removal from aqueous systems⁷⁻⁹. The use of metallic oxides has reported good results in the treatment of metals such as lead, arsenic, zinc, nickel and copper¹⁰. Some metal oxides (notably alumina, magnesia and silica) can be readily prepared in a stable state of high specific surface area. Other oxides (e.g. those of iron, calcium and titanium) tend to give surfaces of lower area, but exhibit specific adsorbent and catalytic activity. These oxides have also attracted considerable interest.¹¹ Iron oxide has been proven to be an excellent adsorbent with high affinity toward inorganic lead species and selectivity in the adsorption process¹². However, iron oxide is very bulky in nature, highly amorphous, and flocculants, which limits its widespread application for Pb(II) removal. To improve the adsorption efficiency, recent research has focused on creating media to support iron oxide¹³. By one hand It is well known that calcium carbonate is one of the cheapest materials in nature and harmless to humans. Furthermore, the larger solubility product of CaCO₃ (like calcite)

could be increase greatly the adsorption capacity of the metal ions or their oxides¹⁴.By the other hand por otro lado, investigaciones reportan que la presencia de metales nobles como plata y oro¹⁵, favorecen la formación de las nanopartículas de óxidos de hierro¹⁶. A number of preparation methods including physical¹⁷ and chemical methods¹⁸, electrochemical reduction¹⁹, photochemical reduction²⁰, and biological reduction²¹ have been used for the synthesis of gold nanoparticles²². Over the last years, a large number of publications and reviews have clearly shown that many types of chemical transformations can be carried out successfully under microwaves (MW) conditions²³.Most importantly, microwave processing frequently leads to dramatically reduced reaction times, higher yields, less formation of by-products, easier work-up matching with the goal of green chemistry, solvent-free organic transformations, atom economy, and selectivity of reactions²⁴. Microwave-assisted fabrication of nanomaterials can reduce the time required for the synthesis and increase the crystallinity of the product. Solvents that are polar in nature have a good potential to adsorb microwaves and convert them to thermal energy, thus accelerating the reactions as compared to results obtained using conventional heating²⁵., when microwave-assisted heating is utilized, the synthesis duration is reduced by over an order of magnitude. In addition, the synthesized material has a more uniform dimension and composition²⁶.

The present investigation, takes advantage of the properties of calcite, silver and iron so that synergistically; the formation of the composition of calcite - nanoparticles of metallic silver and iron oxides (CAgHem), which together will act in the removal of lead, arsenic and mercury. Additionally, the proposed method of microwave synthesis, aims to avoid the use of chemical agents as reducing agents of silver and iron. It should be noted that the calcite used as a support for the nanoparticles was obtained from egg shell waste²⁷, thus contributing to the use of a waste material, which is a problem of global environmental contamination²⁸.

2. Experimental

2.1 Synthesis of the composite

Weigh 1 gram of calcite with a grain size of 149 μm , which was obtained from the chicken egg shell²⁸, add 5 mL of AgNO_3 and 5 mL of FeSO_4 10^{-2}M . Microwave radiation dissolves, three cycles of 5 minutes; in a conventional microwave, Hamilton Beach brand, model HB - P70B20AP – YU.

2.2 Characterization of composite

Textural properties by Brunauer-Emmett-Teller (BET)

In order to characterize the eggshell, the surface area distribution and pore size, nitrogen adsorption isotherms at 77K obtained is determined. The measurements were performed on an ISRI RIG-100 multitasking equipment, using the single point method, which employs the static volumetric method; the volume adsorbed is calculated by the measured pressure of the test tube caused by changes in pressure. Prior to the test, the prepared coal sample is degassed under vacuum at 200 °C for at least 12 h. After degassing, the sample is exposed to N_2 at -196 °C in a relative pressure (p/p_0) ranging from 0.001 to 0.995, where p is the equilibrium pressure and p_0 is the saturation pressure. The equilibrium time for the test ranges from 10 to 30 s.

Scanning Electron Microscopy (SEM)

The composition, morphology and images were obtained by scanning electron microscopy analyzes. Images to 20KV and 500x were taken on a JEOL-6510LV, Japan instrument and 10 mm WD, using secondary electron signals. Samples were sputtered with gold using a Denton Vacuum DESK IV, United States.

Transmission Electron Microscopy (TEM)

The observation of the formed phases of the iron oxide nanoparticles and the diffraction patterns of the silver was carried out using a JEOL model 2100 microscope, 200 kV operated with a clear, dark field and selected area diffraction. The preparation was carried out by dispersing the composite in a solution of isopropyl alcohol and sonicating for 40 min at room temperature; subsequently a copper grate is impregnated, covered with fomboard and carbon, once the solvent is evaporated, it is analyzed.

2.3 Adsorption kinetics

The kinetics refers to the amount of: lead, arsenic and mercury adsorbed by each of the materials (Ag-calcium carbonate, iron oxides-calcium carbonate and Ag / iron oxides-calcium carbonate) at different times of contact through atomic absorption spectroscopy. This is done once the solutions of the polluting metals are prepared, a fraction of the composite is placed which is put in contact with 10 mL of the solutions at different contact times; subsequently, the phases are separated by filtration; At the end of this the corresponding procedure for digestion is performed, filtered and analyzed by EAA of each of the solutions of the contaminating metals to make the comparison with the calibration curve and thus report the values in g of adsorbed contaminant / g of solid material. The amount of Pb^{+2} , Hg^{+1} and $As^{+3,5}$ adsorbed, was calculated by concentration difference method. The adsorption capacity was estimated using the amount of Pb^{+2} , Hg^{+1} and $As^{+3,5}$ ions retained on unit mass of adsorbent Eq. (1)

2.4 Evaluation of composite performance in the removal of heavy metals

Weigh 10 mg of the composition, add 10 mL of a test solution containing 10 mg / L of Pb, As and Hg, prepared from a standard solution of 1000 mg / L brand Sigma, USA. UU They are subjected to agitation, at 200 revolutions per minute for one hour. At the end of this time the phases were separated by centrifugation, the aqueous portion was acidified with HNO_3 pH 3 and analyzed by atomic absorption spectrophotometry (AAS) with a Perkin Elmer Analyst 200 atomic absorption spectrometer equipped with a hydride generator, furnace graphite and acetylene nitrous oxide, deuterium lamp as the background corrector and an air-acetylene burner. The experiments were carried out in bach, in triplicate.

3. Discusión de resultados

3.1 Characterization of composite

Textural properties by Brunauer-Emmett-Teller (BET)

The nitrogen adsorption isotherm of the composition formed by the calcium carbonate extracted from the eggshell, iron and silver is at a level of $4.7 \text{ cm}^3 / \text{g}$ for a relative pressure of 0.995, the

behavior of the isotherm of this composite material is equal to that of the support (type II isotherm), however when comparing Fig. 1B of the adsorption / desorption isotherm with nitrogen under pressure and standard temperature conditions, it is adjusted to a hysteresis type 3 (according to IUPAC) shows a lower desorption to adsorption; which indicates that the type and size of pore of the support (calcite) is affected when reinforced with iron and silver particles. Associating this type of hysteresis cycle with capillary geometries: with parallel walls or capillaries with wide bodies and narrow and short necks, also indicating that the cycle formed in the desorption of the gas, is due to the homogeneity in the distribution of the size of the pores . Using the method of (BET) a surface area of $1.54 \text{ m}^2 / \text{g}$ was obtained, a result that is about 45% lower than that of calcium carbonate, however; the composite material has a smaller contact surface, but when analyzing the desorption method proposed by BJH, it was found that the material has an average pore diameter of 17.97 nm, a value lower than the pore of the support, a better homogeneity in the distribution of the pore sizes and with it the probability of having better retention of the pollutants under study with respect to the support only.

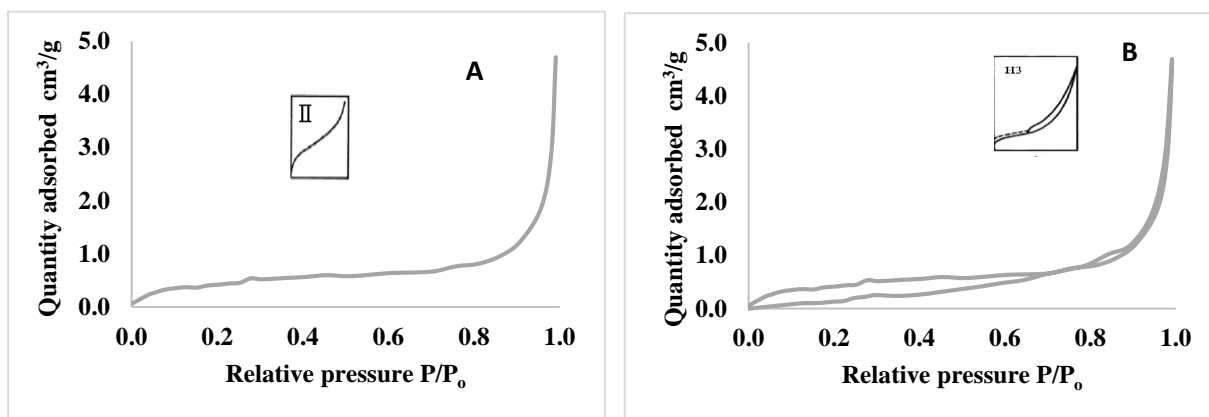


Fig. 1 A) Nitrogen adsorption isotherm for composite B) Adsorption / desorption isotherms of the nitrogen adsorption test of the composite.

SEM Analysis of composite

When incorporating iron and silver particles into calcium carbonate, predominantly the particles below $10\mu\text{m}$, unlike the analysis of the support where particles greater than $10\mu\text{m}$ are majority (Figure 2). Likewise; some particles smaller than $10\mu\text{m}$ (presumably silver nanoparticles and iron oxides) are shown adhering to the larger particles of calcium carbonate, indicating that the particles added as a carbonate reinforcement bind to it.

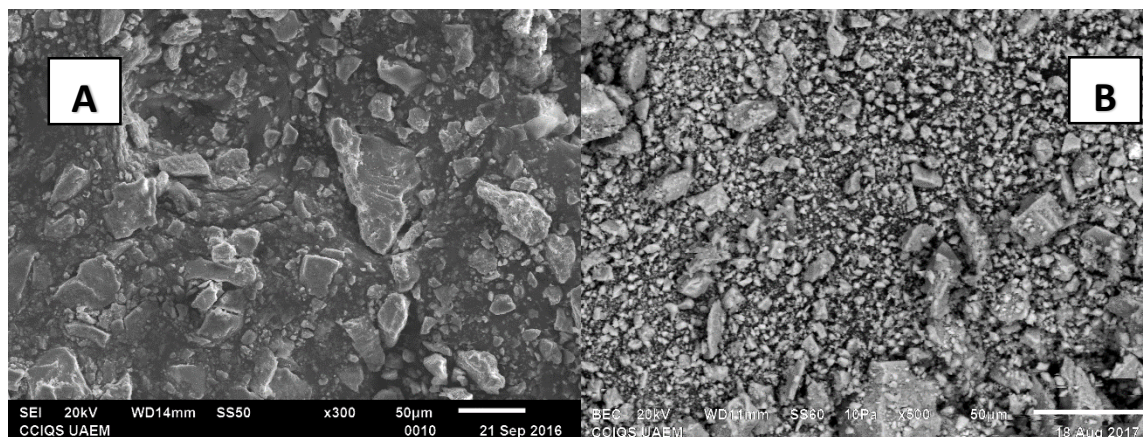


Fig 2 A) Micrograph of calcium carbonate extracted from egg shell B) Composite micrograph (calcium carbonate-silver nanoparticles and hematite

Transmission Electron Microscopy (TEM)

Transmission electron microscopy by means of micrographs has shown that the iron nanoparticles synthesized can vary from 1 to 100 nm in size²⁹, specifically a study on the reduction of perchlorate reported iron particles with a mean diameter of 57 ± 16 nm²⁸. In most cases excessive borohydride is needed to accelerate the reaction and provide a uniform growth of iron crystals²⁹, however; One of the side effects that is intended to be achieved in this research is the reduction of pollutants to the environment. By incorporating ferrous sulfate into our reaction system we have two possibilities, obtaining metallic iron particles or any of its crystalline phases of iron oxide. In figure 3B the analysis of the interplanetary distances of crystalline planes obtained by high resolution transmission electron microscopy, indicates the obtaining of hematite (thermodynamically more stable crystalline phase of iron oxides); This is because iron is very reactive, oxidizable and reacts quickly tending to flocculate as soon as it has contact with water. The presence of a secondary metal (in this case silver) with iron leads to the formation of bimetallic nanoparticles with new catalytic activity³⁰. The deposition of the silver can improve the reactivity of the iron by changing its electronic properties of the surface³¹. However, the immobilization of the nanoparticles in a solid matrix can increase the resistance to diffusion. To overcome this problem, it is best to synthesize bimetallic nanoparticles and immobilize them in an open matrix³² and to improve their stability it is preferred to encapsulate them in a porous support medium, such as calcium carbonate in the case of our investigation. When silver and iron were incorporated into the support (Fig3), silver and hematite nanoparticles were obtained with a heterogeneous distribution in shape and size in calcium carbonate. The size of the silver nanoparticles is around 20nm and the size of 5nm hematite.

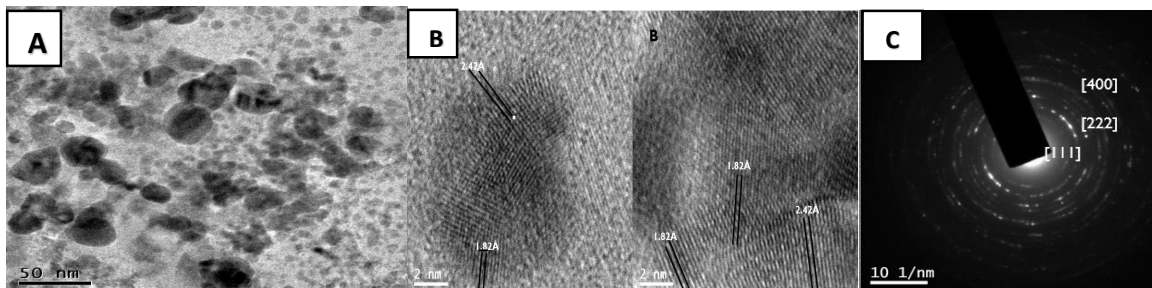
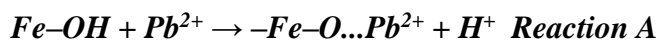


Fig. 3 A) Micrograph of Composite (calcium carbonate with nanoparticles / silver-hematite obtained with AgNO_3 1×10^{-3} M - FeSO_4 1×10^{-2} M, irradiated with microwaves at 50% power for 3 cycles of 5 min each), B) Micrograph obtained by high resolution of the hematite nanoparticles C) Diffraction pattern of silver nanoparticles.

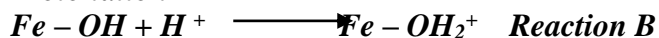
4.6 Evaluation of composite performance in the removal of heavy metals (lead, arsenic and mercury)

Once the characterization of the composite material was made and verifying that the metallic silver nanoparticles and iron oxide nanoparticles supported in the shell were obtained, the different composites were evaluated in the removal of metals (figure 4). Most of them have percentages of removal close to 100%; being the composite that only contains silver that removes in smaller

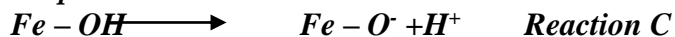
percentage to the heavy metals in study, and that material composed of calcium carbonate - silver and iron those that achieve 100% removal of lead, arsenic and mercury. This behavior is a synergistic effect of the nanoparticles added to calcium carbonate as a reinforcement of its capacity to adsorb heavy metals, given that while CaCO₃ shows a preference for interacting with lead, hematite prefers to bind to arsenic, however; said metalloid in the groundwater with pH between 6.5 and 8.5 is found as As + 3 and As + 5 with neutral and negative charge respectively. Given this situation, hematite tends to bind with As + 5 more quickly and subsequently with As + 3; that is why the percentage of removal of this metal increases significantly with respect to calcium carbonate alone⁹⁹⁻¹⁰³. In the case of lead a hydronium ion tends to be displaced from the structure of the hematite as shown in reaction C104, in addition; the binding sites that are commonly found on the surface of the hematite as FeOOH that can be linked by single coordination bonds ($\equiv \text{Fe}(\text{OH})\text{H}$) and triply coordinated ($\equiv \text{Fe}_3\text{O}(\text{H})$)¹⁰⁵ undergo protonation - deprotonation, becoming negative charges ($\equiv \text{FeOH}-1/2$, $\equiv \text{Fe}_3\text{O}-1/2$). The heavy metal ions upon contact with said oxides will adsorb to these binding sites and will be eliminated from the loading phase, according to the general reactions (reaction D to G)¹⁰⁶. Which makes it 90% of removal of lead and arsenic respectively, it is achieved the elimination of this in the aqueous solution. Add to this; it has been reported that silver nanoparticles have a high affinity for mercury¹⁰⁷, so that having all these elements in a system achieves a synergistic effect that allows us to eliminate our pollutants from the aqueous medium.



Protonation



Desprotonation



Adsorption of cation

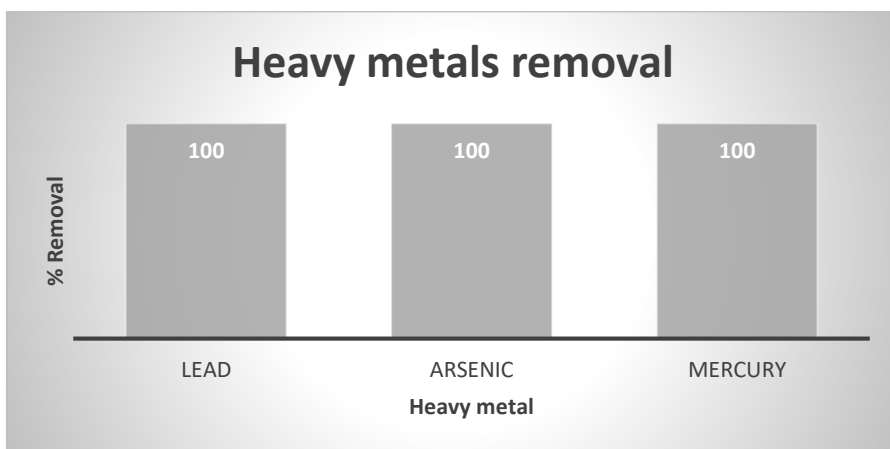


Fig. 4 Heavy metal removal 10mg/L with 10mg of composite in batch

4.7 Kinetics adsorption

The kinetic involved in adsorption is an important aspect of adsorption study for designing adsorption experiment. It is well known that the sorption kinetic of a system is controlled by different steps, including transfer of solute to the sorbent surface, transfer from the surface to the intra-particle active sites and retention on these active sites via sorption, complexation or intraparticle precipitation phenomena^{ref}. Kinetic study was performed in order to investigate the mechanism of Cu(II) adsorption onto EJS native biomass and EJSBC. Pseudo-firstorder and pseudo-second-order kinetic models were checked to fit the experimental data^{ref}. The pseudo-firstorder kinetic model is shown in Eq. (2) and the integrated form can be seen in Eq. (3).

$$\left(\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t)\right) \quad \text{Eq. 2}$$

Where q_t (mg / g) is the amount absorbed at time t , q_e (mg / g) is the amount absorbed at equilibrium and k_1 (min^{-1}) is the first-order kinetic constant. Integrating eq. 1 and applying as boundary conditions $t = 0, q_t = 0$ and $t = t, q_t = q_t$:

$$q_t = q_e (1 + e^{-k_1 * t}) \quad \text{Eq. 3}$$

Pseudo second order model: It is assumed that the sorbate has two active sites where it fixes or carries out the reaction with the metal ion. This model is expressed

$$\left(\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2\right) \quad \text{Eq. 4}$$

Integrating eq. 2 and applying as boundary conditions $t = 0, q_t = 0$ and $t = t, q_t = q_t$:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e}} \quad \text{Eq. 5}$$

Where k_2 is the kinetic constant of Pseudase second order ($\text{g} / \text{mg} \cdot \text{min}$) and $h = k_2 * q_e^2$ where h ($\text{mg} / \text{g} \cdot \text{min}$) is the initial rate of sorption.

The evaluation of the different kinetic models in the composition formed by calcium carbonate - nanoparticles of silver and iron oxide, shows a greater adjustment to the kinetic model of pseudo second order (see fig. 5 to 7) since, as we discussed earlier the metals in study (lead, arsenic and mercury) can and interact with two active sites of the composite. In addition, the kinetic parameters of tables 12 and 13 confirm by the correlation coefficient that the data obtained in the adsorption kinetics are adjusted for the three metals to the pseudosecond order model and that the adsorption speed (table 13) of our analytes It is faster in the composition than with the use of the matrix alone.

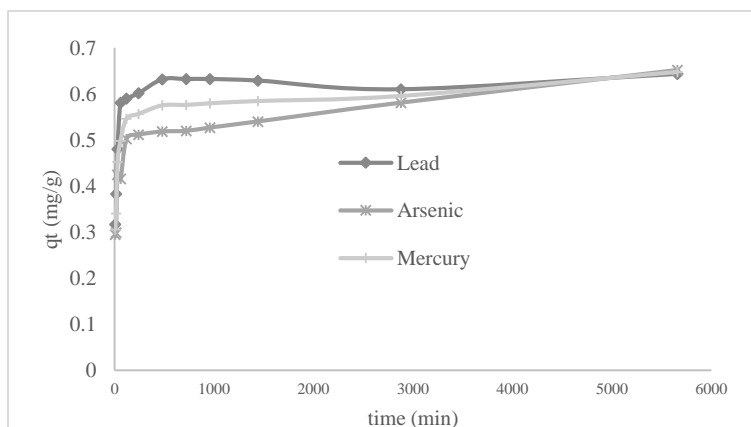


Fig. 5 Evaluation of the first-order kinetic model of heavy metal removal with composites.

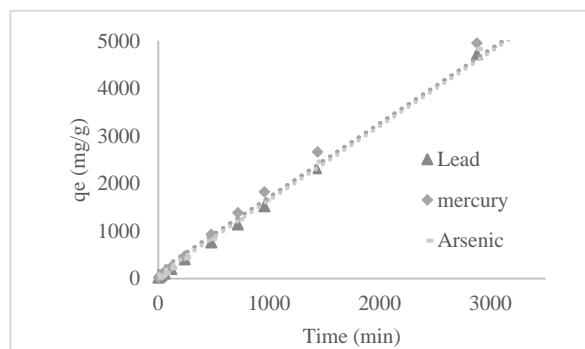


Fig. 6 Evaluation of the kinetic model of pseudosecond order of the removal of heavy metals with composites

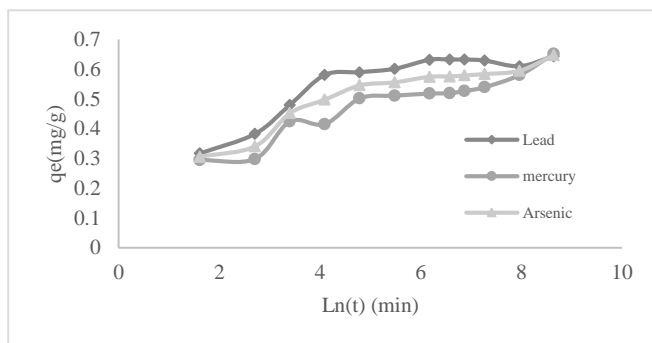


Fig 7 Evaluation of the kinetic model of Elovich in the removal of heavy metals with composites

4. Conclusions

The synthesis of the composite CAgHem by microwaves propitiates the formation of silver nanoparticles and hemispherical hematite with an average diameter of 20 nm and 2nm respectively. The material formed is a mesoporous material, with cylindrical pores with an average diameter of 17.97 nm and a surface area of 1.4 m² / g. The properties of each one of the components of the composite propitiate the removal of lead arsenic and mercury from an aqueous medium in its entirety, for a synthetic sample of 10 mg / L. The removal of the metals conforms to the pseudosecond order model, indicating that the process is a chemisorption.

. Acknowledgements

To CONACYT for the scholarship granted to develop this research work during my doctoral studies.

6. References

1. Ming Hua, Shujuan Zhang, Bingcai Pan*, Weiming Zhang, Lu Lv, Quanxing Zhang: Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review, *Journal of Hazardous Materials* 211– 212 (2012) 317– 331.
2. F.L. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407–418.
3. Y.H. Wang, S.H. Lin, R.S. Juang, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 102 (2003) 291–302.
4. D.W. O’Connell, C. Birkinshaw, T.F. O’Dwyer, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6709–6724.
5. T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 83–98.
6. N. Galil, M. Rebhun, Primary chemical treatment minimizing dependence on bioprocess in small treatment plants, *Water Sci. Technol.* 22 (1990) 203–210.
7. J.E. Vanbenschoten, B.E. Reed, M.R. Matsumoto, P.J. McGarvey, Metal removal by soil washing for an iron-oxide coated sandy soil, *Water Environ. Res.* 66 (1994) 168–174.
8. J.A. Coston, C.C. Fuller, J.A. Davis, Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum-bearing and iron-bearing surface coating on an aquifer sand, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995) 3535–3547.
9. A. Agrawal, K.K. Sahu, Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 915–924.
10. *Journal of Hazardous Materials* 211– 212 (2012) 317– 331
11. Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃–maltose meso/macroporous hybrid materials: adsorption isotherms and kinetic studies Xiaoming Ma*, Liping Li, Lin Yang, Caiyun Su, Kui Wang, Shibao Yuan, Jianguo Zhou .-metales carbonato de calcio.
12. Jannoo, K., Teerapatsakul, C., Punyanut, A., & Pasanphan, W. (2015). Electron beam assisted synthesis of silver nanoparticle in chitosan stabilizer: Preparation, stability and inhibition of building fungi studies. *Radiation Physics and Chemistry*, 112(0), 177–188.

13. Stevanovic, M., Savanovi'c, I., Uskokovi'c, V., Škapin, S. D., Bra'cko, I., Jovanovi'c, U., et al. A new, simple, green, and one-pot four-component synthesis of bare and poly(α,γ , L-glutamic acid)-capped silver nanoparticles. *Colloid and polymer science*, (2012). 290(3), 221–231.
14. Nasretdinova, G. R., Fazleeva, R. R., Mukhitova, R. K., Nizameev, I. R., Kadirov, M. K., Ziganshina, A. Y., et al. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution. *Electrochemistry Communications*, (2015), 50(0), 69–72.
15. Suslov, A., Lama, P. T., & Dorsinville, R.. Fluorescence enhancement of Rhodamine B by monodispersed silver nanoparticles. *Optics Communications*, (2015) 345(0), 116–119.
16. El-Rafie, M. H., Shaheen, T. I., Mohamed, A. A., & Hebeish, A. Bio-synthesis and applications of silver nanoparticles onto cotton fabrics. *Carbohydrate Polymer*, (2012). 90(2), 915–920.
17. Mehrez E. El-Naggara, Tharwat I. Shaheena,*, Moustafa M.G. Foudaa,b, Ali A. Hebeisha. Eco-friendly microwave-assisted green and rapid synthesis of well-stabilized gold and core-shell silver-gold nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 136 (2016) 1128–1136.
18. For reviews on microwave chemistry, see: (a) Caddick, S. *Tetrahedron* 1995, 51, 10403–10432; (b) Lidstrom, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. *Tetrahedron* 2001, 57, 9225–9283; (c) Hayes, B. L. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*; CEM Publishing: Matthews, NC, 2002; (d) Loupy, A. *Microwaves in Organic Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002; (e) Kappe, C. O. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 6250–6284; (f) Hayes, B. L. *Aldrichim. Acta* 2004, 37(2), 66–76; (g) *Microwave Assisted Organic Synthesis*; Tierney, J. P., Lidstrom, P., Eds.; Blackwell Publishing: Oxford, UK, 2005; (h) Kappe, C. O.; Stadler, A. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005; (i) Roberts, B. A.; Strauss, C. R. *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 653–66.
19. Clotilde Ferroud, Marie Godart, Stéphane Ung, Hé'le'ne Borderies, Alain Guy. Microwave-assisted solvent-free synthesis of N-acetamides by amidation or aminolysis. *Tetrahedron Letters* 49 (2008) 3004–3008.
20. G.A. Tompsett, W.C. Conner, K.S. Yngvesson, Microwave synthesis of nanoporous materials, *Chemphyschem* 7 (2006) 296e319.
21. Huiyun Chen, Kangle Lv, Ying Du, Hengpeng Ye, Dongyun Du. Microwave-assisted rapid synthesis of Fe₂O₃/ACF hybrid for high efficient As(V) removal. (2016)
22. Verónica M. Alamillo-López, Raul A. Morales-Luckie, Victor Sánchez-Mendieta, Oscar F. Olea Mejía. Removal of lead, mercury and arsenic in aqueous solution using calcium carbonate from eggshell of hen. (2018)
23. PARK Heung Jai¹, JEONG Seong Wook, YANG Jae Kyu, KIM Boo Gil³, LEE Seung Mok. Removal of heavy metals using waste eggshell; *Journal of Environmental Sciences* 19(2007) 1436–1441.

24. Needle-like iron oxide@CaCO₃ adsorbents for ultrafast removal of anionic and cationic heavy metal ions; Md. Shahinul Islam , Won San Choi, Bora Namc, Cheolho Yoon,Ha-Jin Leea, Chemical Engineering Journal;2016.
25. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach; Qi Lingling, Tang Xu, Wang Zhaofeng, Peng Xinshan,International Journal of Mining Science and Technology 27 (2017) 371–377.
26. Crystal structure refinements of magnesite and calcite, H. Effenberger, K. Mereiter, J. Zemann, Z. Kristallogr. 156 (1981) 233–243.
27. Introduction to the Rock Forming Minerals, W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, Longman, Harlow, UK, 1992.
28. A computational study of calcium carbonate, Q. Wang,Doctor of Philosophy Thesis, University College London, UK, 2011.
29. Removal of heavy metals using waste eggshell. Park Heung Jai1, Jeong Seong Wook, Yang Jae Kyu, Kim Boo Gil, LEE Seung Mok. Journal of Environmental Sciences, 2007; 19, 1436–1441.
30. The iron oxides as arsenic removal media from water. Iron Oxides: Structure, properties and applications. Camacho, K.I., Pariona, N., Martinez, A.I., Castro-Rodriguez, R., Matinez-Vargas, S., Perry, D.L., et al. (2012) (ed A.I. Martinez), pp. 189–212. Nova, New York.
31. Structural Characterization of Ferrihydrite/hematite Nanocomposites and their Arsenic Adsorption Properties. Nicolaza Pariona, Karla I. Camacho-Aguilar, Rodolfo Ramos-González, Arturo I. Martinez and Martin Herrera-Trejo;2015.
32. Adsorption of Pb(II) Ions from Aqueous Solutions Using a Low Grade Iron Ore as an Effective Adsorbent; Barsha Dash* and B. Das, 2009.
33. Microwave-assisted ultrafast synthesis of silver nanoparticles for detection of Hg²⁺;Yun Ma, Yuehong Pang, Fei Liu, Hanqi Xu, Xiaofang Shen. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 153 (2016) 206–211.