



Facultad de Ciencias Geológicas Universidad Complutense de Madrid

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN GEOLOGIA
AMBIENTAL
Curso 2023-2024**

**Evaluación de la sorción y eliminación de cobre (II)
disuelto en agua mediante el empleo de calcita
(CaCO₃) biogénica procedente de cáscaras de
huevo**

**Evaluation of the Sorption and Removal of Dissolved
Copper (II) in Water Using Biogenic Calcite (CaCO₃)
from Eggshells**

HERMES MANUEL PINEDA BLANCO

**TUTORES: JOSÉ MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE
CARLOS PÉREZ GARRIDO**



Facultad de Ciencias Geológicas Universidad Complutense de Madrid

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN GEOLOGIA
AMBIENTAL**

Curso 2023-2024

**Evaluación de la sorción y eliminación de cobre (II)
disuelto en agua mediante el empleo de calcita
(CaCO₃) biogénica procedente de cáscaras de
huevo**

**Evaluation of the Sorption and Removal of Dissolved
Copper (II) in Water Using Biogenic Calcite (CaCO₃)
from Eggshells**

HERMES MANUEL PINEDA BLANCO

TUTORES DEL TRABAJO:

JOSÉ MANUEL ASTILLEROS

CARLOS PÉREZ GARRIDO

Fdo.:

Fdo.:



Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

DECLARACIÓN DE NO PLAGIO

Hermes Manuel Pineda Blanco con NIE Z0830888H, estudiante del Máster en Geología Ambiental en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid en el curso 2023 -2024, como autor/a del trabajo de fin de máster titulado “Evaluación de la sorción y eliminación de cobre (II) disuelto en agua mediante el empleo de calcita (CaCO_3) biogénica procedente de cáscaras de huevo” y presentado para la obtención del título correspondiente, cuyos tutores son: José Manuel Astilleros García-Monge y Carlos Pérez Garrido.

DECLARO QUE: El trabajo de fin de máster que presento está elaborado por mí y es original. No copio, ni utilizo ideas, formulaciones, citas integrales e ilustraciones de cualquier obra, artículo, memoria, o documento (en versión impresa o electrónica), sin mencionar de forma clara y estricta su origen, tanto en el cuerpo del texto como en la bibliografía. Así mismo declaro que los datos son veraces y que no he hecho uso de información no autorizada de cualquier fuente escrita de otra persona o de cualquier otra fuente. De igual manera, soy plenamente consciente de que el hecho de no respetar estos extremos es objeto de sanciones universitarias y/o de otro orden.

En Madrid, a 29 de Julio de 2024

Fdo.:

Declaración Responsable sobre Autoría y Uso Ético de Herramientas de Inteligencia Artificial (IA)

Yo, Hermes Manuel Pineda Blanco

con NIE: Z0830888H

declaro de manera responsable que el
presente Trabajo de Fin de Máster (TFM)

Titulado

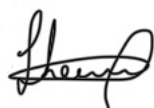
EVALUACIÓN DE LA SORCIÓN Y ELIMINACIÓN DE COBRE (II) DISUELTO EN AGUA MEDIANTE EL EMPLEO DE CALCITA (CaCO_3) BIOGÉNICA PROCEDENTE DE CÁSCARAS DE HUEVO

es el resultado de mi trabajo intelectual personal y creativo, y ha sido elaborado de acuerdo con los principios éticos y las normas de integridad vigentes en la comunidad académica y, más específicamente, en la Universidad Complutense de Madrid.

Soy, pues, autor del material aquí incluido y, cuando no ha sido así y he tomado el material de otra fuente, lo he citado o bien he declarado su procedencia de forma clara -incluidas, en su caso, herramientas de inteligencia artificial-. Las ideas y aportaciones principales incluidas en este trabajo, y que acreditan la adquisición de competencias, son mías y no proceden de otras fuentes o han sido reescritas usando material de otras fuentes.

Asimismo, aseguro que los datos y recursos utilizados son legítimos, verificables y han sido obtenidos de fuentes confiables y autorizadas. Además, he tomado medidas para garantizar la confidencialidad y privacidad de los datos utilizados, evitando cualquier tipo de sesgo o discriminación injusta en el tratamiento de la información.

En Madrid a 29 de julio de 2024



Hermes Manuel Pineda Blanco
NIE: Z0830888H

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres, quienes han sido los pilares fundamentales, brindándome su amor, apoyo incondicional, confianza y sacrificio a lo largo de todos estos años.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis padres, Hermes Pineda Román y Dalgy Blanco Blanco, quienes durante 25 años me han brindado de manera incondicional su conocimiento, apoyo y amor. Su constante motivación me ha impulsado a seguir mis sueños, incluso frente a las adversidades.

A la Universidad Complutense de Madrid por ser un espacio de aprendizaje y encuentro donde convergen personas, sueños, conocimientos y experiencias.

Gracias a mis tutores de TFM José Manuel y Carlos, por el acompañamiento y apoyo que me han brindado a lo largo de estos meses.

Este trabajo no podría haberse llevado a cabo sin la financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (PID2021-125467NB-100).

Agradezco también al personal del CAI Ciencias de la Tierra y Arqueometría de la UCM. Especialmente a Olga que se encargó de analizar las disoluciones acuosas y a Xabi por su dedicación con las muestras sólidas con DRX y SEM.

A mis profesores, por compartir su conocimiento y proporcionar una formación técnico-científica que me ha preparado para continuar ejerciendo mi profesión con competencia y dedicación.

Índice

<i>RESUMEN</i>	VI
<i>ABSTRACT</i>	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	5
2.1 Justificación	5
2.2 Objetivo general.....	6
2.3 Objetivos específicos.....	6
3. METODOLOGÍA	7
3.1 Preparación del material inicial y experimentos de interacción	7
3.1.1 Preparación del material inicial.....	7
3.1.2 Experimentos de interacción.....	7
3.2 Técnicas de caracterización de líquidos.....	8
3.3 Técnicas de identificación y caracterización de sólidos	9
3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	9
3.3.2 Difracción de rayos X por el método de polvo (DRX)	9
3.4 Cálculos de afinidad y cinética de sorción.....	10
4. RESULTADOS	13
4.1 Caracterización de las cáscaras de huevo de gallina.....	13
4.1.1 Difracción de rayos X por el método de polvo (DRX)	14
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	15
4.2 Interacción de disoluciones de cloruro de cobre con cáscaras de huevo	17
4.2.1 Evolución de la concentración de Cu (II) y del pH en la fase acuosa	17
4.2.2 Identificación y caracterización de las superficies de las cáscaras de huevo y las fases neoformadas	20
4.3 Interacción de disoluciones de acetato de cobre con cáscaras de huevo.....	25
4.3.1 Evolución de la concentración de Cu (II) y del pH en la fase acuosa.....	25
4.3.2 Identificación y caracterización de las superficies de las cáscaras de huevo y las fases neoformadas	28
4.4. Cinética de sorción	32
4.4.1. Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich	32
4.4.2. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden.....	35
5. DISCUSIÓN	37
6. CONCLUSIONES	42
7. BIBLIOGRAFÍA	44
8. ANEXOS	49

Lista de tablas

Tabla 4. 1. Datos de concentración y porcentaje de sorción para los experimentos de interacción con disoluciones de cloruro de cobre.....	18
Tabla 4. 2. Datos de concentración y porcentaje de sorción para los experimentos de interacción con disoluciones de acetato de cobre.....	26
Tabla 4. 3. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich y coeficientes de correlación.....	34
Tabla 4. 4. Modelo de pseudo primer y segundo orden para los experimentos de interacción.....	36

Lista de figuras

Figura 3.1. Imagen de los experimentos de interacción en el agitador de rodillos.....	8
Figura 3.2. Muestras para la identificación y caracterización de sólidos.....	10
Figura 4.1. Esquema de sección transversal de la cáscara del huevo.....	14
Figura 4.2. Difractograma obtenido de la cáscara de huevo sin tratar.....	14
Figura 4.3. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la cara interna de la cáscara de huevo.....	15
Figura 4.4. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la cara externa de la cáscara de huevo de gallina.....	16
Figura 4.5. Imágenes de cortes transversales de cáscaras de huevos de gallina tras una semana de interacción con agua.....	17
Figura 4.6. Variación de [Cu] con respecto al tiempo para los experimentos realizados con cáscara de huevo (calcita biogénica) y disoluciones acuosas de cloruro de cobre con [Cu] _{1.000} y [Cu] ₁₀₀	18
Figura 4.7. Variación del pH en función del tiempo para las disoluciones acuosas de cloruro de cobre con [Cu] _{1.000} y [Cu] ₁₀₀	19
Figura 4.8. Variación de la eficiencia _{sor} en función del tiempo para los experimentos de interacción con disoluciones de cloruro de cobre [Cu] _{1.000} y [Cu] ₁₀₀	19
Figura 4.9. Difractogramas de las muestras de cáscaras de huevo tras una semana de interacción con disoluciones de cloruro de cobre con [Cu] _{1.000} y [Cu] ₁₀₀	20
Figura 4.10. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara interna de cáscaras de huevo recuperadas tras interaccionar durante una semana y 6 horas con disoluciones de cloruro de cobre [Cu] _{1.000}	22
Figura 4.11. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara externa de cáscaras de huevo recuperadas tras interaccionar durante una semana y 6 horas con disoluciones de cloruro de cobre [Cu] _{1.000}	23

Figura 4.12. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara interna de cáscaras de huevo recuperadas interaccionar durante una semana y 6 horas con disoluciones de cloruro de cobre $[Cu]_{100}$.	24
Figura 4.13. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara externa de cáscaras de huevo recuperadas tras una semana y 6 horas de interacción con disoluciones de cloruro de cobre $[Cu]_{100}$.	25
Figura 4.14. Variación de $[Cu]$ con respecto al tiempo para los experimentos realizados con cáscara de huevo (calcita biogénica) y disoluciones acuosas de acetato de cobre con $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$.	26
Figura 4.15. Variación del pH en función del tiempo para las disoluciones de acetato de cobre de $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$.	27
Figura 4.16. Variación del porcentaje de eficiencia de sorción en función del tiempo para los experimentos de interacción disoluciones de acetato de cobre $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$.	28
Figura 4.17. Difractogramas de las muestras de cáscaras de huevo recuperadas tras una semana de interacción con disoluciones de acetato de cobre $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$.	29
Figura 4.18. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara interna de cáscaras de huevo recuperadas tras interaccionar durante una semana y 6 horas con disoluciones de acetato de cobre $[Cu]_{1.000}$.	30
Figura 4.19. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara externa de cáscaras de huevo recuperadas tras una semana y 6 horas de interacción con disoluciones de acetato de cobre con $[Cu]_{1.000}$.	31
Figura 4.20. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara interna y externa de la cáscara de huevo tras una semana y 6 horas de interacción con disoluciones de acetato de cobre $[Cu]_{100}$.	32
Figura 4.21. Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para los experimentos de interacción con disoluciones de cloruro de cobre a $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$.	33
Figura 4.22. Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para los experimentos de interacción con disoluciones de acetato de cobre a $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$.	34
Figura 4.23. Cinética de sorción de cobre (II) de pseudo primer y segundo orden para las disoluciones de cloruro de cobre y acetato de cobre a $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$.	35

RESUMEN

Este trabajo analiza el impacto que tienen los metales pesados sobre el medioambiente, se trata de un problema social, económico y ambiental muy grave. La contaminación de acuíferos, aguas superficiales y suelos por este tipo de elementos tóxicos genera efectos adversos significativos sobre los ecosistemas y la salud humana. Entre estos elementos se encuentra el cobre, cuyo efecto nocivo sobre la salud es ampliamente reconocido.

En la superficie terrestre, los minerales interactúan constantemente con las aguas naturales, lo que conlleva, en condiciones desfavorables, al deterioro de la calidad del agua. No obstante, la interacción de ciertos minerales o biominerales con aguas contaminadas por metales pesados puede reducir radicalmente su toxicidad mediante procesos de sorción de estos elementos sobre las superficies minerales de estos materiales.

La investigación que se presenta aquí se centra en evaluar la eficacia de las cáscaras de huevo de gallina (*Gallus gallus domesticus*) en la eliminación de Cu (II) disuelto en agua y analizar el efecto que determinados aniones (cloro y acetato) presentes en la disolución ejercen en el proceso de eliminación de este elemento. Para ello se realizaron experimentos de tipo *batch* de hasta 1 semana de duración en los que se hicieron interaccionar fragmentos de cáscara de huevo (1,0-1,6 mm) con disoluciones de cloruro de cobre y acetato de cobre en diferentes concentraciones ($[Cu] = 1000$ y 100 mg/L). Se analizaron las muestras sólidas mediante DRX/EDX y SEM, y las disoluciones acuosas mediante ICP-OES. Además, se monitorea el pH de las disoluciones. Se observó que la eficacia de la sorción depende en gran medida del reactivo utilizado, siendo significativamente menor cuando se emplea acetato de cobre. En el caso del cloruro de cobre, la eficiencia dependió de la concentración inicial, siendo muy alta a concentraciones elevadas de cobre y considerablemente menor a concentraciones bajas. Todo ello se interpretó atendiendo al diferente mecanismo de sorción que opera en cada uno de los casos. A concentraciones elevadas de cloruro de cobre, se observó un eficiente proceso de disolución-precipitación, que lleva a la disolución de la calcita biogénica y a la precipitación de atacamita ($Cu_2Cl(OH)_3$). En el resto de situaciones, el mecanismo principal de sorción es la adsorción, que resulta mucho menos eficiente. Los estudios cinéticos de sorción mostraron que el cloruro de cobre $[Cu]_{1.000}$ se ajusta mejor al modelo cinético de pseudo primer orden (R^2 de 0,9767), mientras que las interacciones del cloruro de cobre $[Cu]_{100}$ y el acetato de cobre de $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$ se ajustan mejor a la isoterma de Freundlich, con R^2 de 0,9728 para cloruro de cobre $[Cu]_{100}$, y 0,8833 y 0,95 para acetato de cobre $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$, respectivamente.

ABSTRACT

This study examines the impact of heavy metals on the environment, highlighting it as a severe social, economic, and environmental issue. The contamination of aquifers, surface waters, and soils by these toxic elements results in significant adverse effects on ecosystems and human health. Among these elements, copper is particularly noteworthy due to its widely recognized harmful effects on health.

On the Earth's surface, minerals constantly interact with natural waters, which, under unfavorable conditions, can lead to water quality deterioration. However, the interaction of certain minerals or biominerals with waters contaminated by heavy metals can significantly reduce their toxicity through sorption processes on the mineral surfaces of these materials.

The research presented herein focuses on evaluating the effectiveness of chicken egg shells (*Gallus gallus domesticus*) in removing dissolved Cu (II) from water and analysing the impact of specific anions (chloride and acetate) present in the solution on this removal process. Batch experiments lasting up to one week were conducted, in which egg shell fragments (1.0–1.6 mm) were exposed to solutions with varying concentrations ($[Cu] = 1000$ and 100 mg/L) of copper chloride and copper acetate. Solid samples were analysed using X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and scanning electron microscopy (SEM), while aqueous solutions were analysed using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). The pH of the solutions was also monitored. It was observed that the efficiency of sorption largely depends on the reagent used, being significantly poor with copper acetate. In the case of copper chloride, efficiency depended on the initial concentration, with very high efficiency at elevated copper concentrations and considerably lower efficiency at lower concentrations. This was interpreted in terms of the different sorption mechanisms operating in each case. At high concentrations of copper chloride, an efficient dissolution-precipitation process was observed, leading to the dissolution of biogenic calcite and the precipitation of atacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$). In other scenarios, the primary sorption mechanism is adsorption, which is much less efficient. Kinetic sorption studies showed that copper chloride $[Cu]_{1.000}$ best fits the pseudo-first-order kinetic model (R^2 of 0.9767), while interactions with copper chloride $[Cu]_{100}$ and copper acetate $[Cu]_{1.000}$ and $[Cu]_{100}$ fit the Freundlich isotherm better, with R^2 values of 0.9728 for copper chloride $[Cu]_{100}$, and 0.8833 and 0.95 for copper acetate $[Cu]_{1.000}$ and $[Cu]_{100}$, respectively.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados en diversos ecosistemas representa un desafío ambiental significativo que demanda atención para proteger la salud pública y preservar el equilibrio ecológico. La presencia de metales pesados en el agua es un problema ambiental crítico, asociado principalmente a actividades industriales, mineras, y agrícolas, las cuales descargan a menudo contaminantes directamente en cuerpos de agua, suelos y acuíferos (Aleksandra, 2011; Sall et al., 2020). Así el tratamiento ineficiente, y a veces inexistente, de residuos industriales, la combustión de materiales, la minería, la fundición y el uso excesivo de pesticidas y fertilizantes, provoca un progresivo deterioro de la calidad de las aguas y suelos, así como, un significativo aumento de la contaminación de estos (Ahmed et al., 2021).

En los últimos años, la escasez de agua potable se ha convertido en uno de los mayores desafíos para el desarrollo. Esta escasez se ve agravada por el cambio climático, que intensifica los efectos adversos de los fenómenos hidrometeorológicos extremos, como inundaciones y sequías (Shemer et al., 2023). Estas condiciones extremas generan períodos de escasez y reducen la capacidad de dilución de los contaminantes en los cuerpos de agua, lo que incrementa su concentración y agrava los problemas de contaminación hídrica. Además, aumentan los conflictos por el agua y se produce un deterioro de las cuencas y los acuíferos, incrementando el deterioro ambiental. Este desafío se ve acrecentado por el crecimiento demográfico, la creciente demanda de alimentos, tanto por el crecimiento de la población como por cambios en la dieta, y la demanda de agua para producción de energía (Katz & Nagabhatla, 2023). La eficiente gestión del agua y la mitigación de la contaminación son, por tanto, cruciales para aliviar las presiones sobre el recurso hídrico y aumentar su disponibilidad, abordando así estos problemas interconectados.

En septiembre de 2015, 193 países miembros de la Organización de las Naciones Unidas suscribieron un compromiso con un nuevo programa de desarrollo sostenible: *“La Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible”*. Esta agenda incluye una serie de objetivos destinados a abordar desafíos fundamentales, tales como la mejora de la salud pública, la detención del deterioro ambiental, energía asequible y no contaminante, y la promoción de la producción y el consumo sostenibles, entre otros. En particular, tres Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) destacan la necesidad de agua limpia para proteger la vida acuática y terrestre (Objetivos 6.3, 12.4 y 12.5), subrayando la interdependencia de estos ecosistemas con las fuentes de agua (National Geographic Society, 2023; UNESCO, 2015).

La presencia de metales pesados como el cobre, en el agua potable y los alimentos constituye una preocupación significativa para la salud pública debido a sus múltiples vías de exposición, como la ingesta, inhalación y el contacto dérmico. Aunque el cobre es un oligoelemento esencial en los procesos fisiológicos de autorregulación que mantiene en equilibrio las composiciones y las propiedades de los organismos vivos (homeóstasis), además de formar parte de diversas enzimas y proteínas estructurales (Friberg et al. 1979; Slooff et al., 1989; Percival, 1995; Linder & Hazegh-Azam, 1996), su exceso puede producir daño y generar trastornos neurodegenerativos. Según (Britton, 1996), la toxicidad del cobre se manifiesta principalmente en el hígado, afectando en particular a las mitocondrias hepáticas y provocando daños oxidativos que pueden resultar en lesiones hepáticas. En casos de toxicidad crónica por cobre en humanos, los efectos más significativos se observan en la función hepática, mientras que la toxicidad aguda afecta principalmente al tracto gastrointestinal, causando irritación intestinal (Scientific Committee on Food, 2003). En individuos con la enfermedad de Wilson, incluso una ingesta de cobre en concentraciones muy bajas puede ser mortal, manifestándose en problemas neurológicos y psiquiátricos (Kirk et al., 2024).

La Unión Europea, a través del Reglamento (UE) nº 1169/2011, ha establecido una ingesta diaria recomendada de 10 mg/L, mientras que la normativa de calidad del agua potable, conforme a la Directiva (UE) 2020/2184 y las directrices de la Organización Mundial de la Salud (OMS), fija un límite máximo de 2 mg/L de cobre (World Health Organization, 2022). En España, de acuerdo con la Directiva 2002/46/CE, se ha establecido un nivel máximo tolerable de ingesta diaria de cobre para adultos de 5 mg (Aesan, 2024).

Los escenarios para el desarrollo socioeconómico global y el cambio climático se estudian combinando las Trayectorias Socioeconómicas Compartidas (SSP) y las Trayectorias de Concentración Representativas (RCP). Las SSP describen posibles futuros socioeconómicos, mientras que las RCP proyectan las direcciones del cambio climático y sus impactos, prediciendo cambios en la concentración de gases de efecto invernadero (Luo et al., 2023). El cobre es uno de los metales pesados más ampliamente utilizados en diversas industrias, como la eléctrica y electrónica, la manufacturera, la edificación y la construcción, así como en la producción de maquinaria y equipos industriales (Shrivastava, 2009). Su disponibilidad futura podría no estar garantizada debido a la creciente demanda y a la disminución de sus reservas. Se estima que la demanda mundial de cobre en el escenario SSP2-RCP 2.6, caracterizado por una trayectoria socioeconómica moderada (SSP2) y un escenario optimista de reducción de emisiones que limita el aumento de la temperatura a +1,5 °C con respecto al periodo de referencia 1850-1900 (Martín-Chivelet, 2020), experimentará

un incremento de 24,3 millones de toneladas de cobre en 2015 a 44,4 millones de toneladas en 2050. La transición hacia un futuro con menos emisiones dependerá del aumento del uso de cobre en tecnologías de energía renovable y vehículos eléctricos e infraestructura de transporte, con lo que la demanda de cobre se cuadruplicará (Klose & Pauliuk, 2023) y con ello los problemas derivados de esta minería como el drenaje ácido de mina (DAM) (Moore, 1990). Estas aguas, contaminadas con niveles excesivos de metales pesados como cobre, zinc, hierro, cobalto y plomo, suelen superar los límites regulados y, por lo tanto, no son aptas para el consumo humano (Peña Neira & Araya Meza, 2021). El aumento en la demanda de cobre debido a sus excepcionales propiedades, excelente conductividad eléctrica y térmica, ductilidad y relativa disponibilidad (Samuelsson & Björkman, 2014) implica elevados costes ambientales. Se prevé que las próximas minas de cobre tendrán leyes de mineral más bajas, serán más profundas y requerirán mayores consumos de energía y agua por cantidad de cobre extraído. Esta situación resultará en una mayor generación de residuos y subproductos nocivos. Además, es probable que estas nuevas operaciones se ubiquen en áreas remotas y ecológicamente sensibles, lo que aumentará la complejidad de los desafíos ambientales inherentes a la extracción de este recurso (Klose & Pauliuk, 2023).

Además de las aplicaciones industriales convencionales, el cobre se utiliza en las industrias de pulpa, papel, cartón y fertilizantes (Wan Ngah et al., 2002), en agricultura como fungicida y suplemento nutricional para animales, lo que provoca su acumulación en el estiércol y la subsiguiente contaminación del suelo y las fuentes de agua (Shrivastava, 2009; Tegoni et al., 2014). Este escenario enfatiza la necesidad urgente de desarrollar métodos eficaces para la gestión y mitigación de la contaminación por cobre, debido a su considerable impacto ambiental.

Entre los métodos más estudiados para la eliminación de metales contaminantes se incluye el intercambio iónico (Jain et al., 2016; Mautner et al., 2016), filtración por membrana y ultrafiltración (Dhokpande et al., 2024), procesos de sorción y precipitación química (Li et al., 2010; Fu & Wang, 2011; Ok et al., 2011; Ahmad et al., 2012; Ramón et al., 2019; Ouafi et al., 2021; Zhang et al., 2023; Hublikar et al., 2024; Paul & Aditya, 2024), coagulación/floculación, flotación y tratamiento electroquímico (Zhan et al., 2010; Huang & He, 2013; Huang et al., 2014; Mautner et al., 2016), que buscan, no solo reducir la concentración en el medio, sino también reducir la toxicidad, reduciendo su biodisponibilidad.

Muchos de estos métodos presentan altos costes operativos, debido al uso de resinas sintéticas, carbón activado, electricidad, la generación de lodos, por lo que, en las últimas décadas han surgido numerosas estrategias para la eliminación de iones de metales pesados

basados en la sorción sobre desechos biológicos con una importante componente mineral, como cáscaras de huevo, escamas de pescado, cáscaras de maní, conchas de moluscos, etc. (Ahmad et al., 2012; Hublikar et al., 2024; Ok et al., 2011; Ouafi et al., 2021; Paul & Aditya, 2024; Ramón et al., 2019; Zhang et al., 2023; Fu & Wang, 2011), los cuales han resultado ser métodos tanto económicos y eficaces en la eliminación de metales contaminantes, como respetuosos con el medio ambiente.

Para este estudio se han utilizado cáscaras de huevo de gallina (*Gallus gallus domesticus*), las cuales están constituidas principalmente por carbonato cálcico (CaCO_3) en forma de calcita. Las cáscaras de huevo son una de las fuentes más contaminantes de la industria alimentaria, ya que anualmente se producen millones de toneladas que son directamente desechadas (Waheed et al., 2020). El reciclado de este subproducto como material tecnológico en la industria medioambiental le daría, por tanto, un importante valor añadido.

Tanto la calcita como el aragonito, los dos polimorfos más importantes de CaCO_3 , son dos de los minerales más utilizados en la eliminación de metales contaminantes en aguas, debido a su relativa abundancia en la corteza terrestre y su alta reactividad con soluciones acuosas (Comans & Middleburg, 1987; Bilinski et al., 1995; Chada et al., 2005; Elzinga et al., 2006; Reeder, 1996). Se ha demostrado que la interacción de estos minerales (ya sea de origen biogénico o abiogénico) con ciertos metales contaminantes (metales con valencia 2+ principalmente), puede reducir significativamente la concentración en aguas y suelos de los mismos, disminuyendo así su biodisponibilidad. Esta disminución se produciría mediante diversos procesos y mecanismos de interacción disolución-mineral, como son la adsorción, absorción o disolución-precipitación y coprecipitación, resultando, en muchos casos, en una inmovilización de estos contaminantes en fases sólidas más estables (Astilleros et al., 2008; Astilleros et al. 2009; Godelitsas y Astilleros (2010), Pérez-Garrido, 2010; Prieto et al., 2013).

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 Justificación

Este estudio evalúa la capacidad de sorción y eliminación de cobre (II) utilizando calcita (CaCO_3) biogénica derivada de cáscaras de huevo de gallina. Para ello, se han realizado experimentos de interacción de disoluciones de cloruro de cobre (CuCl_2) y acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). El estudio se ha centrado en la evolución de las características fisicoquímicas de la disolución acuosa y en los cambios mineralógicos de las fases minerales presentes en los sistemas seleccionados. Además, la caracterización de las disoluciones ha permitido evaluar la cinética de sorción del cobre mediante la aplicación de las isothermas de Langmuir y Freundlich, así como de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden. Al ajustar los datos experimentales a estos modelos matemáticos, se estima tanto la capacidad máxima de sorción como las constantes cinéticas asociadas al sistema.

Con ello, se pretende explorar alternativas sostenibles para remediar la contaminación por metales pesados en solución acuosa, utilizando materiales naturales y biodegradables como agentes de tratamiento, y en particular, determinar la eficiencia y viabilidad como método de tratamiento para aguas contaminadas con cobre.

La investigación es relevante porque propone una solución sostenible y económica para el tratamiento de aguas contaminadas, promoviendo el uso de residuos orgánicos (revalorización de las cáscaras de huevo como sorbente) y contribuyendo a la mitigación de la contaminación ambiental causada por metales pesados en aguas residuales provenientes de procesos extractivos e industriales.

Además, el presente estudio se alinea con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la *“La Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible”*, en particular aquellos que promueven la gestión sostenible de recursos y la descontaminación de cuerpos de agua. Este enfoque es compatible con el ODS 6.3, que busca mejorar la calidad del agua al reducir la contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, aumentando significativamente el reciclado y la reutilización segura del agua. Asimismo, está en consonancia con el ODS 12.4, que aboga por la gestión ecológicamente racional de productos químicos y desechos a lo largo de su ciclo de vida, como es el caso del cobre, reduciendo su liberación al medio ambiente y sus efectos adversos sobre la salud humana y el ecosistema. Además, el estudio apoya el ODS 12.5, que se centra en la reducción de la generación de desechos, como las cáscaras de huevo, mediante

actividades de prevención, reciclado y reutilización, promoviendo así un modelo de consumo y producción más sostenibles.

2.2 Objetivo general

Como objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster se pretende evaluar la capacidad de sorción y eliminación de cobre (II) disuelto en agua utilizando fragmentos de cáscaras de huevo de gallina, con el fin de determinar su eficiencia y viabilidad como método potencial para el tratamiento de aguas contaminadas por este metal.

2.3 Objetivos específicos

- Determinar el efecto del tipo de reactivo empleado (cloruro de cobre frente a acetato de cobre) sobre la capacidad de sorción de las cáscaras de huevo y, si se observan diferencias, explicar el motivo.
- Evaluar el efecto de la concentración inicial de los reactivos empleados (1000 y 100 mg/L) sobre la capacidad de sorción de las cáscaras de huevo
- Caracterizar las posibles fases minerales que se puedan formar sobre la superficie de las cáscaras de huevo tras su interacción con las disoluciones reactivas, prestando especial atención a la composición (DRX, EDX), estructura y morfología (SEM) de los precipitados formados.
- Determinar el, o los posibles mecanismos(s) de sorción del cobre (II) disuelto que operan sobre las superficies de las cáscaras de huevo.
- Estimar la capacidad de sorción de las cáscaras de huevo para los diferentes reactivos y las constantes cinéticas asociadas al sistema.

3. METODOLOGÍA

Se implementó una metodología experimental orientada a estudiar la interacción de cáscaras de huevo de gallina (*Gallus gallus domesticus*) con disoluciones acuosas que contienen cobre (II) disuelto. El procedimiento incluyó tanto los experimentos de interacción propiamente dichos, realizados en el laboratorio, como el análisis y caracterización mediante el empleo de diversas técnicas de las muestras recuperadas tras la finalización de los distintos experimentos.

3.1 Preparación del material inicial y experimentos de interacción

El trabajo de laboratorio consistió en la realización de experimentos de interacción de fragmentos de cáscaras de huevo de gallina con distintos tipos de disoluciones de Cu (II).

3.1.1 Preparación del material inicial

Las cáscaras de huevo fueron cortadas y ligeramente molidas. Los fragmentos obtenidos se tamizaron, seleccionándose únicamente aquellos con un tamaño comprendido entre 1.0 y 1.6 mm. Estos fueron lavados posteriormente en una solución 2:1 de hipoclorito de sodio (11-15 %, Thermoscientific) y agua desionizada (Milli-Q®, 18 MΩ.cm) durante aproximadamente tres horas para eliminar los restos orgánicos y de suciedad que pudieran presentar los fragmentos. Posteriormente, se dejaron sumergidos en etanol (99,8%, PanReac AppliChem) durante toda la noche y se secaron al día siguiente en una estufa a 50°C durante una hora.

Las disoluciones acuosas que contienen Cu (II) se prepararon disolviendo reactivos de elevada pureza de cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Thermoscientific) y acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Thermoscientific) en agua desionizada. De cada reactivo, se prepararon 2 disoluciones de diferente concentración, una de baja concentración de Cu (II) = 100 ppm ($[\text{Cu}]_{100}$) y otra de alta concentración de Cu (II) = 1000 ppm ($[\text{Cu}]_{1.000}$).

3.1.2 Experimentos de interacción

Los experimentos macroscópicos de interacción (tipo *batch*) se llevaron a cabo utilizando tubos de polipropileno esterilizados (Corning) de 50 mL, a los que se añadió 50 mL de disolución de Cu (II). A continuación, a cada uno de estos tubos se les añadió 0,5 gramos de fragmentos de cáscara de huevo (relación líquida/sólido ~ 100:1 mL/g) y se cerraron

herméticamente. Inmediatamente después, los tubos se sometieron a agitación continua utilizando un mezclador de rodillos (Stuart SRT2, figura 3.1), que proporciona una acción de balanceo y rotación suave (33 rpm) pero efectiva. Todos los experimentos se llevaron a cabo manteniendo condiciones controladas de temperatura ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) y a presión atmosférica.



Figura 3.1. Imagen de los experimentos de interacción en el agitador de rodillos.

A cada experimento se le asignó un tiempo de interacción determinado. Los tiempos fueron de 5, 30 minutos y 1, 6, 24 y 168 horas (1 semana), tanto para los experimentos de baja concentración ($[\text{Cu}]_{100}$) como de alta concentración ($[\text{Cu}]_{1.000}$). Transcurrido el tiempo de interacción asignado a cada experimento, se extrajeron 30 mL del líquido interaccionado mediante una jeringuilla a la que se acopló un filtro desechable ($0.45\text{ }\mu\text{m}$ de poro, Fisherbrand) para su análisis mediante ICP-OES. Del resto, se separó la parte sólida del líquido, se secó en una estufa a 50°C durante 30 minutos y se almacenaron para su posterior análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y difracción de rayos X por método de polvo (DRX). Para asegurar la precisión y reproducibilidad de los datos, los experimentos de interacción se realizaron por duplicado, permitiendo así obtener valores promedio que facilitan la evaluación del rendimiento de la sorción. En total se realizaron 48 experimentos (6 tiempos x 2 reactivos x 2 concentraciones x 2 duplicados).

3.2 Técnicas de caracterización de líquidos

Se midió el pH de las disoluciones iniciales con una sonda (Hach) acoplada a un pH-metro (Crison Basic 20), antes del inicio de los experimentos, así como de las disoluciones extraídas y filtradas al final de cada experimento. También se analizaron las concentraciones de Cu mediante espectrometría óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, SPECTRO Arcos III.) localizado en el CAI de Ciencias de la Tierra y Arqueometría de la Universidad Complutense de Madrid.

3.3 Técnicas de identificación y caracterización de sólidos

3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización morfológica, así como la determinación semicuantitativa de la composición de los fragmentos, se llevó a cabo utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) TESCAN Vega IV (localizado en CAI de Ciencias de la Tierra y Arqueometría de la Universidad Complutense de Madrid) operando a 20 kV en condiciones de alto y bajo vacío, y dos detectores EDX Bruker (30 y 60 mm²).

Para la preparación de las muestras, se seleccionaron entre 6 y 8 fragmentos de cáscara de huevo resultantes de los experimentos. Estos fragmentos se adhirieron a una cinta de carbono montada en un porta muestras de aluminio. Posteriormente, para garantizar una adecuada conductividad de la superficie ante el haz de electrones las muestras se metalizaron con oro (figura 3.2) utilizando para ello una metalizadora Cressington 108auto.

3.3.2 Difracción de rayos X por el método de polvo (DRX)

La identificación de fases se realizó mediante difracción de rayos X por el método de polvo (DRX). Para ello, se pulverizó una porción de los sólidos obtenidos en los experimentos por medio de un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo, el cual se analizó utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance. El escaneo se efectuó en la región entre 2° y 65° (2 θ) con un paso de giro de 0,02° y un tiempo por paso de 1 segundo, utilizando un ánodo de cobre.

El equipo cuenta con un detector de estado sólido Sol-X, configurado con una rendija de divergencia fija de 1 mm y una rendija de antidispersión también de 1 mm; la rendija del detector era de 0,1 mm. Los datos de DRX se procesaron con el programa EVA (SOCABIM 1996-2003), permitiendo la obtención de datos detallados sobre la estructura cristalina de las fases sólidas presentes.

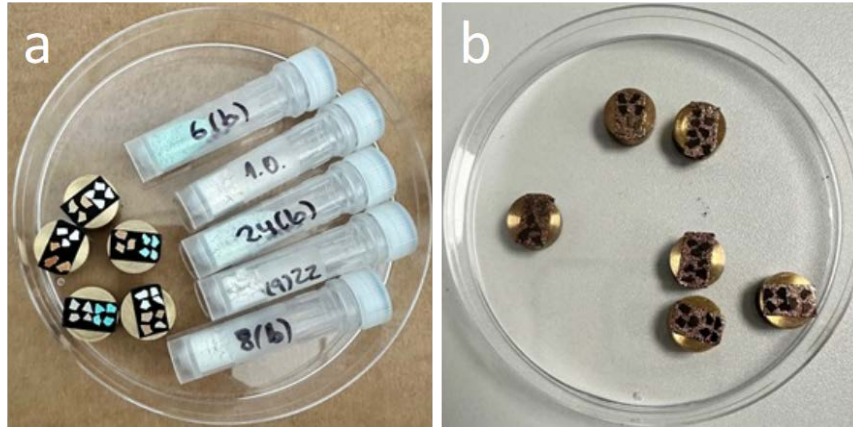


Figura 3.2. Muestras para la identificación y caracterización de sólidos: a) Fragmentos sólidos preparados para metalización (SEM) y pulverizadas (DRX), y b) Fragmentos metalizados con oro.

3.4 Cálculos de afinidad y cinética de sorción

A partir de los datos analíticos de las concentraciones obtenidas en los distintos experimentos de interacción, se calcularon tanto la capacidad de sorción del cobre disuelto (q_e en mg/g), como la eficiencia de eliminación de Cu (II) sorbido por los fragmentos de cáscara de huevo, denominada (Eficiencia_{sor}), los cuales se calcularon a partir de las siguientes ecuaciones (Raksaphort et al., 2021):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

$$\text{Eficiencia}_{\text{sor}} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

donde C_0 (mg/L) representa la concentración inicial de Cu^{2+} en la solución, C_e (mg/L) indica la concentración de Cu^{2+} después del tiempo de interacción, V (L) el volumen de la disolución acuosa, y m (g) a la masa del sorbente utilizado, en este caso, las cáscaras de huevo.

En los estudios de adsorción, se han utilizado diversos modelos matemáticos para expresar cuantitativamente la relación entre la concentración residual de soluto y la capacidad de adsorción. En este estudio, se emplean los modelos de isotermas de adsorción más utilizados: las formas no lineales de los modelos de Langmuir (1918) y Freundlich (1906) (Paul & Aditya, 2024; Worch, 2021a). Estos modelos son complejos y generalmente requieren métodos de solución numérica, por lo que sus ecuaciones se transforman a una forma adimensional para facilitar su solución.

El modelo cinético de Langmuir describe la adsorción en monocapa sobre superficies con un número finito de sitios activos de energía uniforme y equivalentes entre sí. Este modelo asume que la adsorción es reversible y ocurre en una superficie plana, asegurando que los sitios de adsorción sean homogéneos y energéticamente idénticos (Ahmad et al., 2012; Ayodele et al., 2021; Ramón et al., 2019). La expresión viene dada por:

$$q_e = \frac{k_L C_e b}{(1+k_L C_e)} \quad (3)$$

donde, la concentración de equilibrio en la fase líquida se denota como C_e (mg/L), mientras que q_e (mg/g) representa la concentración de equilibrio de la fase sólida. K_L es la constante relacionada con la entalpía (L/mg) y b es la capacidad de sorción de la isoterma de Langmuir (mg/g). Se puede transformar la ecuación (3) para expresarla de manera lineal como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L b} + \frac{C_e}{b} \quad (4)$$

Al representar gráficamente C_e/q_e versus C_e se genera la isoterma de Langmuir, donde $1/b$ es la pendiente y $1/k_L b$ es la intersección.

Se utiliza el modelo empírico de Freundlich para adsorbentes con una superficie heterogénea que contiene diferentes clases de sitios de adsorción. Este modelo se basa en la premisa de que cada sitio puede ser modelizado mediante las ecuaciones (5) y (6), tanto en su forma lineal como no lineal (Ahmad et al., 2012; Ayodele et al., 2021; Ramón et al., 2019):

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log k_f + (1/n) \log C_e \quad (6)$$

donde k_f representa la constante de capacidad de sorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)^{1/n} y n es el factor de corrección. Al representar gráficamente $\log q_e$ frente a $\log C_e$ se obtiene la isoterma de Freundlich, la pendiente corresponde a $1/n$ y la intersección equivale a $\log k_f$.

Los mecanismos de sorción de Cu^{2+} utilizando como sorbente cáscaras de huevo, se analizan a partir de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para comprender los posibles pasos de control de la velocidad. El modelo cinético de pseudo primer orden asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de soluto que queda sin adsorber en la superficie del adsorbente y se define por la ecuación 7 (Worch, 2021b):

$$\frac{dq}{dt} = k_1 * (q_e - q) \quad (7)$$

La solución de la ecuación anterior se expresa de la siguiente manera:

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

donde q_t (mg/g) es la cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t (h), q_e (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente y k_1 (h^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción de primer orden.

El modelo cinético de pseudo segundo orden postula que la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de la cantidad de soluto que permanece sin adsorber en la superficie del adsorbente, y se expresa mediante la siguiente ecuación (Worch, 2021b).

$$\frac{dq}{dt} = k_2 * (q_e - q)^2 \quad (9)$$

La solución de la ecuación anterior es la siguiente:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (10)$$

donde k_2 (g/mg·h) es la constante de velocidad de adsorción del segundo orden.

Las formas lineales de los modelos de pseudo primer y segundo orden pueden ser representadas por las ecuaciones (11) y (12), respectivamente (Raksaphort et al., 2021; Worch, 2021b):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

El desarrollo de las ecuaciones cinéticas de primer y segundo orden para este estudio se realiza a partir de las expresiones diferenciales descritas en las ecuaciones (7) y (9). Este proceso se lleva a cabo mediante el uso del software Matlab versión 24.1.0.2585741 (R2024a), y el código empleado para estos cálculos se describe detalladamente en el **anexo 1**.

4. RESULTADOS

En los siguientes subapartados se mostrarán: a) los resultados de los análisis de las disoluciones acuosas extraídas de los experimentos de interacción con cáscara de huevo, que permitirá obtener información sobre la evolución físico-química de las disoluciones acuosas y la cinética de sorción del Cu (II), permitiendo así evaluar la eficacia de este material en la eliminación de Cu (II), y b) una selección de imágenes de SEM, análisis EDX y difractogramas de las muestras sólidas recuperadas, que permitirá realizar una caracterización mineral y textural tanto el material de partida como de la(s) posibles fases neoformadas en los experimentos de interacción. Previamente a todo ello, se realizará una breve descripción de la estructura de la cáscara de huevo de gallina y se caracterizarán las cáscaras de huevo utilizadas en los experimentos de interacción con disoluciones ricas en cobre mediante DRX, SEM y EDX.

4.1 Caracterización de las cáscaras de huevo de gallina (*Gallus gallus domesticus*)

Tal como se explicó en la introducción, se escogió la cáscara de huevo de gallina debido a su potencial como sorbente de metales pesados, pero también por su alta disponibilidad como material de desecho procedente de la industria alimenticia.

La cáscara de huevo aviar tiene una estructura compuesta de una matriz orgánica y una parte mineral (calcita). Las partes de las que consta la cáscara de huevo (ultraestructura) se han podido definir en detalle a partir de imágenes de cortes transversales observados mediante microscopía electrónica (Silyn-Roberts & Sharp, 1986; Hincke et al., 2012). Desde el exterior al interior de la cáscara se pueden distinguir las siguientes partes (figura 4.1): (a) la cutícula y una fina capa cristalina vertical, que son las estructuras que se encuentran en contacto con el exterior. En la superficie de la cáscara aparecen una serie de poros que conectan la superficie con las partes más internas del huevo (b) después se sitúa la capa de empalizada que constituye la mayor parte de la cáscara del huevo y está formada por columnas de calcita perpendiculares a la superficie del huevo. Las partes internas de las columnas tienen extremos cónicos que se denominan (c) estructuras mamilares, que crean un microrrelieve en la superficie interna de la cáscara del huevo. A continuación, se encuentra la (d) membrana más externa que posee una textura fibrosa. Parte de este entramado fibroso se encuentra atrapado por las estructuras mamilares. A continuación, se encuentra (e) la

membrana interna. Tanto la cutícula como las membranas están formadas básicamente por distintos tipos de proteínas.

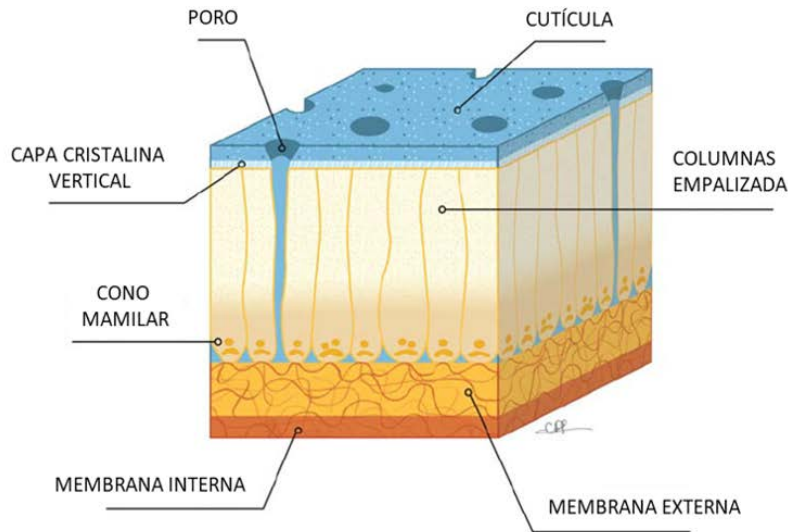


Figura 4.1. Esquema de la sección transversal de la cáscara del huevo que muestra de distintas partes de que se compone la cáscara del huevo (extraído de Hincke et al., 2012).

4.1.1 Difracción de rayos X por el método de polvo (DRX)

Como es de prever, el análisis por difracción de rayos X (DRX) revela que todas las reflexiones del difractograma (figura 4.2) concuerdan perfectamente con las de la calcita (Ref.: 01-072-1937 del ICDD), lo que indica que esta es la única fase mineral presente en cantidades apreciables. En la figura, el pico de mayor intensidad corresponde a la reflexión (104), que es la reflexión principal de este mineral.

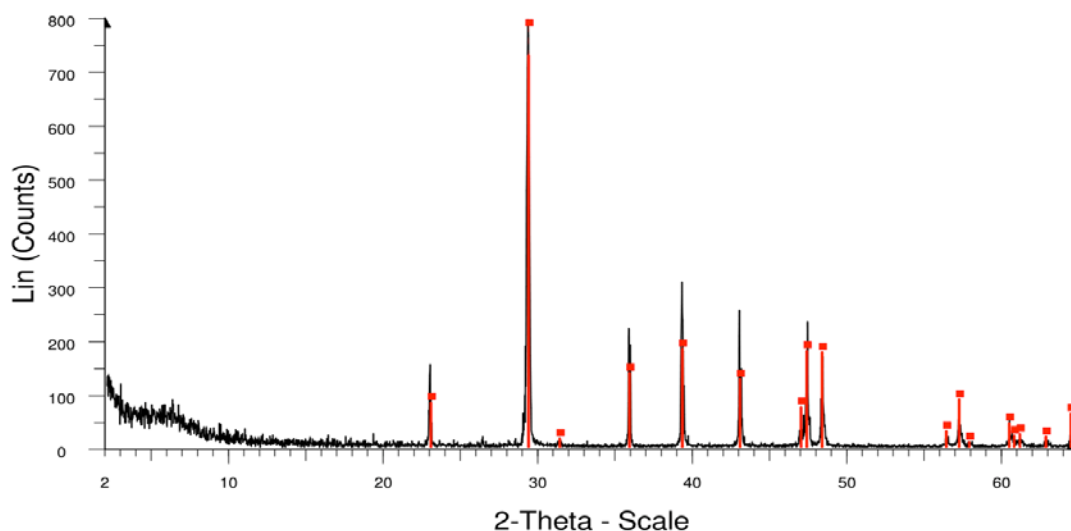


Figura 4.2. Difractograma obtenido de la cáscara de huevo sin tratar (línea negra) y picos del difractograma de la calcita (01-072-1937) en color rojo.

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron imágenes de SEM tanto de la cara interna de la cáscara de huevo como de la externa. Las figuras 4.3 y 4.4 muestran que la cáscara de huevo presenta una estructura estratificada bastante compleja formada por capas que exhiben diferentes texturas.

La figura 4.3 a, muestra una imagen de la capa interna de la cáscara de huevo. En ella es posible observar una capa lisa con una enorme fractura que la atraviesa. A través de esta fractura se adivina una segunda capa, que se dispone a continuación de la capa más interna, cuya naturaleza se percibe mejor en la figura 4.3 b y c (detalle). Se trata de una capa formada por filamentos o fibras entrelazadas irregularmente. Se identificaron filamentos de menor tamaño en la zona de contacto con la superficie plana, mientras que los de mayor tamaño se ubicaron en la parte más interna o en zonas de mayor profundidad. ambas capas se corresponden con la membrana interna y externa, (figura 4.1), respectivamente. El análisis EDX (figura 4.3 d) mostró que la capa interna de la cáscara de huevo presenta concentraciones elevadas de carbono, una cantidad moderada de oxígeno, seguidos por azufre y una cantidad menor de nitrógeno.

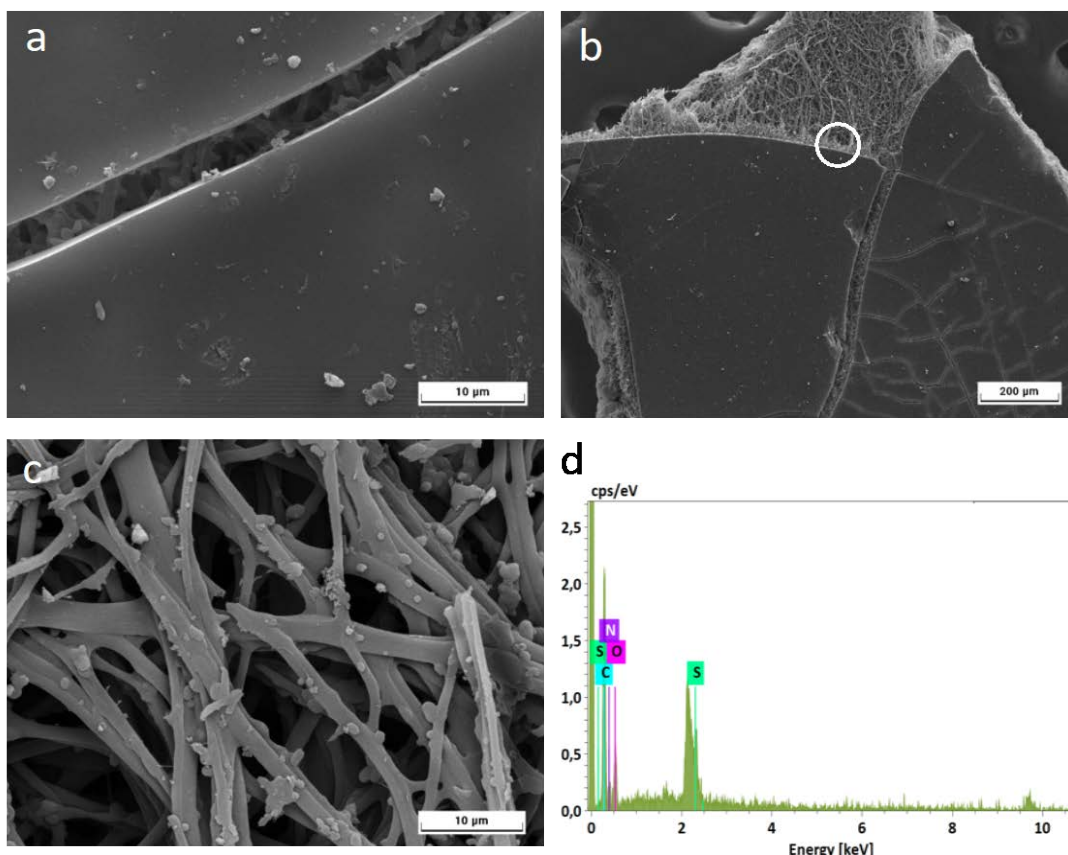


Figura 4.3. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la cara interna. El círculo blanco que aparecen en la imagen (b) indica la zona donde se realizó el análisis EDX (d).

La capa externa de la cáscara de huevo muestra una superficie más rugosa comparada con la cara interna y se caracteriza por la presencia de una serie de red de grietas y fisuras (figura 4.4 a y b) acompañadas de poros de ~5 micras distribuidos de forma regular (figura 4.4 c, detalle). La capa externa mostró un mayor contenido de Ca y una menor cantidad de C, O y N, además de pequeñas cantidades de P y Mg (figura 4.4 d). Las áreas más claras presentan un elevado contenido de Ca, C y O, elementos constituyentes del CaCO_3 . Estas imágenes muestran la cutícula y la capa cristalina vertical de la cáscara de huevo (ver figura 4.1).

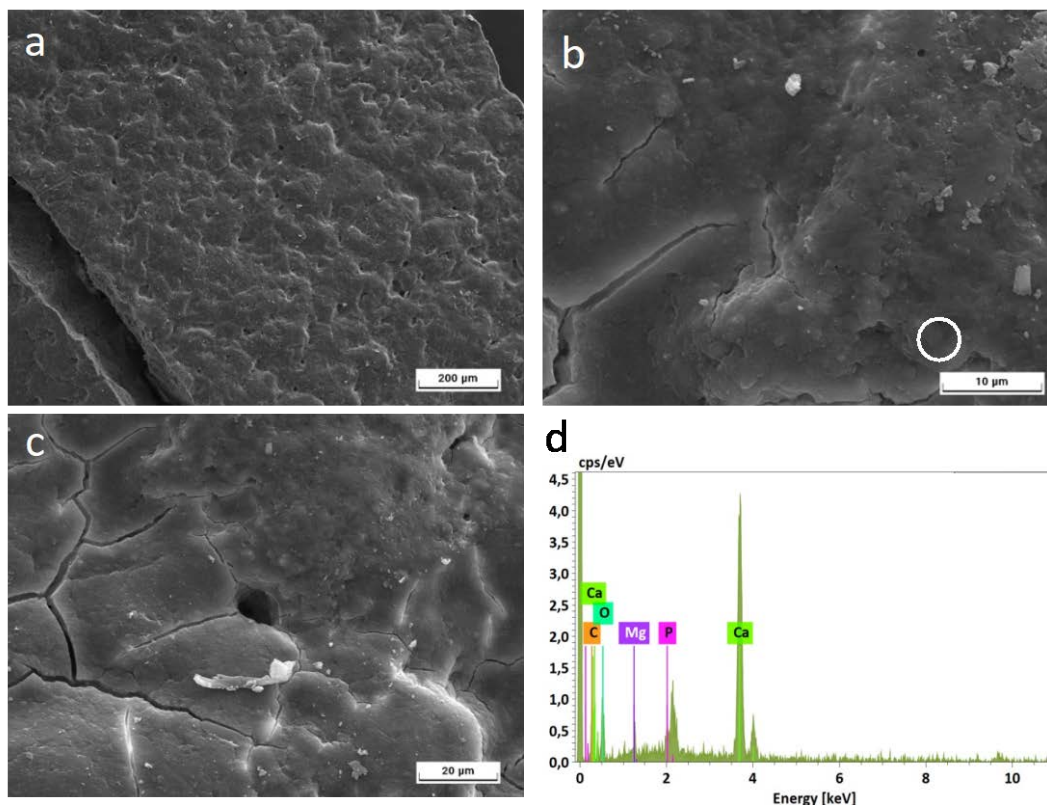


Figura 4.4. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la cara externa del huevo de gallina. El círculo blanco presente en la imagen (b) indica la zona donde se realiza el análisis EDX (d).

Según la literatura las cáscaras de huevo se dividen principalmente en tres capas: córnea, empalizada y mastoidea, de afuera hacia adentro. La figura 4.5 presenta imágenes de cortes transversales de cáscaras de huevo de gallina tras una semana de interacción con agua. En la figura 4.5 a, se observa la capa más gruesa de la cáscara, que corresponde a la zona empalizada y representa aproximadamente dos tercios del espesor total de la cáscara (ver figura 4.1). En esta zona se tiene el mayor contenido de Ca en relación con los otros componentes y se presume crecen los cristales de calcita. En la figura 4.5 b, la zona delimitada por líneas punteadas muestra el cono mamilar y trazas de la estructura de red fibrosa nodular, asociada a la membrana externa (ver figura 4.1).

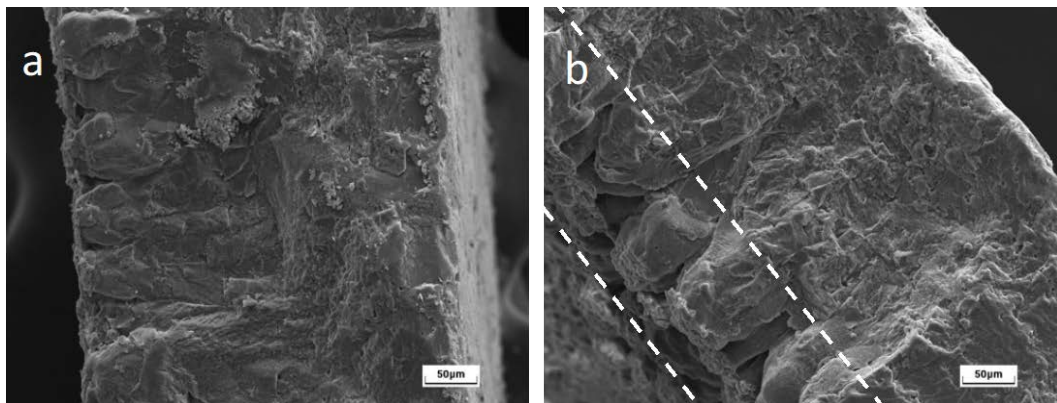


Figura 4.5. Imágenes de cortes transversales de cáscaras de huevos de gallina tras una semana de interacción con agua. Las líneas delimitadas en blanco en la imagen (b) representan el cono mamilar

4.2 Interacción de disoluciones de cloruro de cobre con cáscaras de huevo

4.2.1 Evolución de la concentración de Cu (II) y del pH en la fase acuosa

La figura 4.6 y la tabla 4.1 muestra la evolución de las concentraciones de cobre (II) con respecto al tiempo para las disoluciones de $[\text{Cu}]_{1.000}$ y $[\text{Cu}]_{100}$. En los experimentos con $[\text{Cu}]_{1.000}$ se observa cómo la concentración de este elemento decrece muy lentamente durante las primeras 6 horas para, a continuación, disminuir rápidamente en el rango de tiempo comprendido entre las 6 (360 minutos) y las 24 horas (1440 minutos), a partir de cuyo momento la concentración vuelve a decrecer de nuevo de manera muy lenta hasta alcanzar una concentración de 2,94 mg/L tras una semana de interacción. Este comportamiento apunta a que la mayor parte del Cu^{2+} ha sido eliminado de la disolución por efecto de la cáscara de huevo mediante algún mecanismo de sorción, si bien, este punto será analizado en detalle en la discusión. Sin embargo, la evolución de la disolución de $[\text{Cu}]_{100}$ muestra un patrón diferente. En este caso, los cambios son más lentos y graduales, sin observarse una reducción significativa en la concentración de este elemento, resultando en una concentración final sensiblemente más alta (83 mg/L).

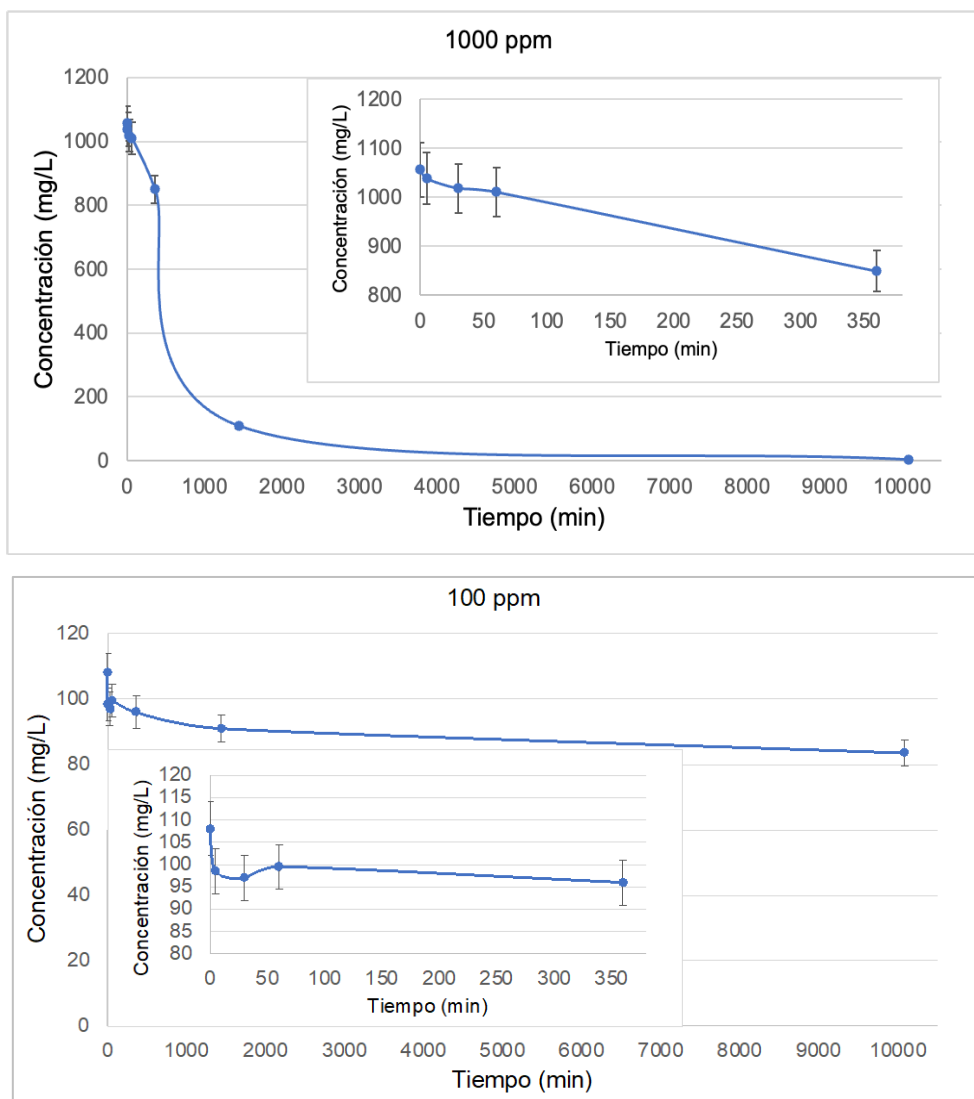


Figura 4.6. Variación de [Cu] con respecto al tiempo (en minutos) para los experimentos realizados con cáscara de huevo (calcita biogénica) y disoluciones acuosas de cloruro de cobre con $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$.

Tabla 4.1. Datos de la concentración, porcentaje de sorción y coeficiente de distribución para los experimentos de interacción con disoluciones de cloruro de cobre.

Tiempo (min)	$[Cu]_{1.000}$	Eficiencia _{sor}	q_e (mg/g)	$[Cu]_{100}$	Eficiencia _{sor}	q_e (mg/g)
0	1056	0,00	0,00	108	0,00	0,00
5	1038	1,70	1,80	98,5	8,80	0,95
30	1018	3,60	3,80	97	10,19	1,10
60	1010,5	4,31	4,55	99,5	7,87	0,85
360	849,5	19,55	20,65	96	11,11	1,20
1440	108,5	89,73	94,75	91	15,74	1,70
10080	2,94	99,72	105,31	83,50	22,69	2,45

La figura 4.7 muestra la evolución del pH con respecto al tiempo durante la interacción de las disoluciones de $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$. En los experimentos con concentraciones más elevadas, el pH de las disoluciones osciló entre 4,7 y 5,4 en la primera hora, incrementándose

hasta 6,3 tras una semana de interacción, observándose un incremento significativo entre un día (1440 minutos) y una semana (10080 minutos). En contraste, en los experimentos en los que se emplearon concentraciones más bajas, el pH varió de 5,7 a 6,0 después de una semana, sin cambios significativos, presentando la mayor variación en la primera hora de interacción.

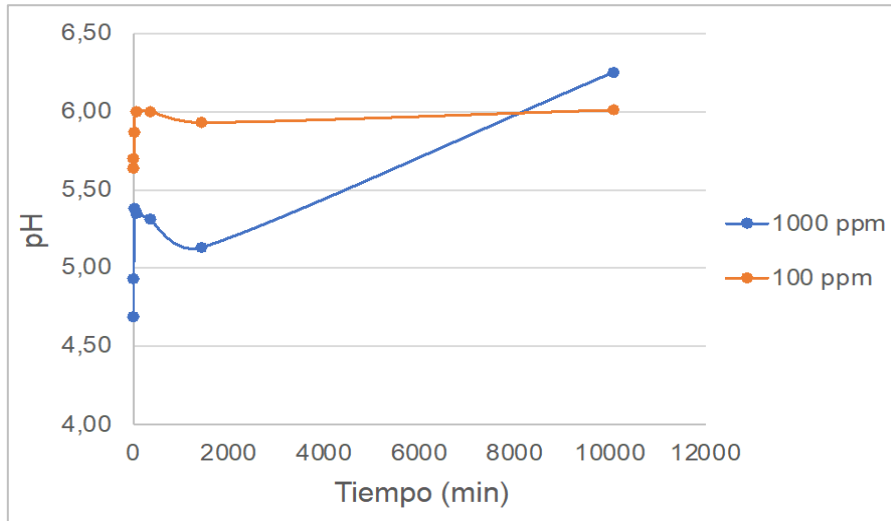


Figura 4.7. Variación del pH en función del tiempo para los experimentos realizados con cáscara de huevo (calcita biogénica) y disoluciones acuosas de cloruro de cobre con $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$.

La capacidad y eficiencia de sorción del cobre ($Eficiencia_{sor}$), calculadas a partir de las ecuaciones (1) y (2) se detallan en la tabla 4.1 y la figura 4.8, los resultados muestran una eliminación muy elevada del metal para $[Cu]_{1.000}$ mientras que la eficiencia disminuye considerablemente al reducir la concentración inicial de Cu^{2+} , como es el caso para $[Cu]_{100}$, con valores de eliminación que pasan del 99,72% al 22,69%, respectivamente.

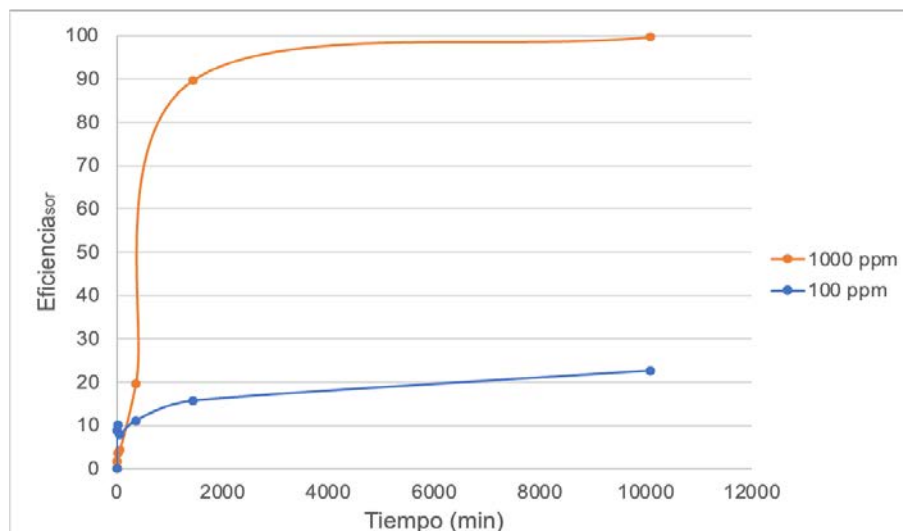


Figura 4.8. Variación de la $Eficiencia_{sor}$ en función del tiempo para los experimentos de interacción con disoluciones de cloruro de cobre $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$

4.2.2 Identificación y caracterización de las superficies de las cáscaras de huevo y las fases neoformadas

Con el objetivo de identificar posibles fases neoformadas, se llevó a cabo un análisis por DRX de los fragmentos sólidos recuperados tras una semana de interacción con las disoluciones de $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$. En los difractogramas obtenidos (figura 4.9) se confirma la presencia de calcita, caracterizada por reflexiones muy intensas. La reflexión principal muestra un pico máximo a un ángulo de difracción (2θ) de $29,38^\circ$, asociado a la parte inorgánica de las cáscaras de huevo. Además, en los difractogramas de las muestras para $[Cu]_{1.000}$ (figura 4.9 a) se detectaron reflexiones adicionales, aunque de baja intensidad, que se ajustan bien al patrón de difracción de la atacamita ($Cu_2Cl(OH)_3$, Ref.: 00-025-0269 del ICDD). Sin embargo, estas reflexiones no fueron identificadas en las muestras de cáscara de huevo interaccionadas con disoluciones de $[Cu]_{100}$ (figura 4.9 b), ni para tiempos de interacción inferiores.

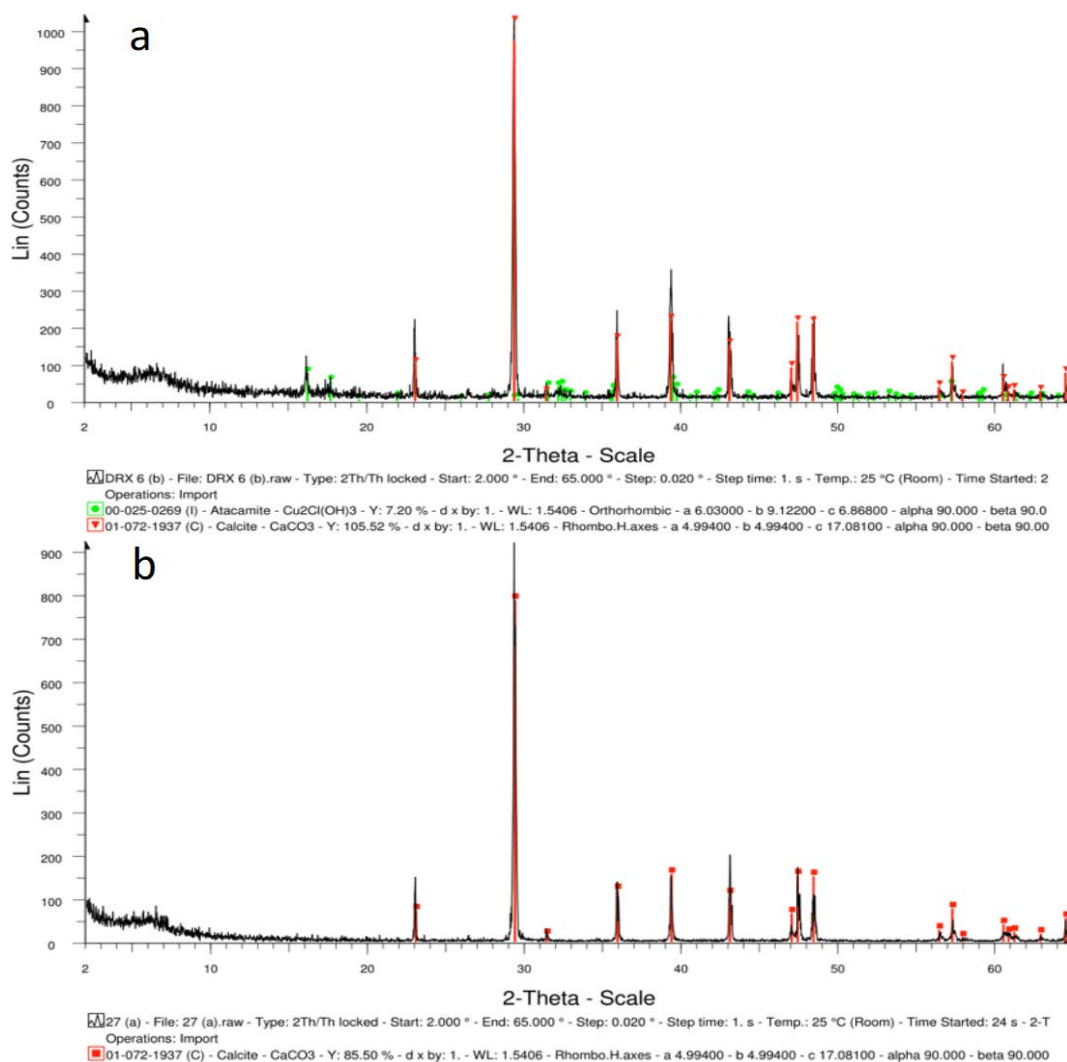


Figura 4.9. Difractogramas de las muestras de cáscaras de huevo tras una semana de interacción con disoluciones de cloruro de cobre con $[Cu]_{1.000}$ (a) y $[Cu]_{100}$ (b). Las líneas rojas corresponden al patrón de la calcita y las verdes a la atacamita

Mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) se obtuvieron imágenes de las superficies de las cáscaras de huevo tras su interacción con las distintas disoluciones de cloruro de cobre. En la figura 4.10 a y b se muestran imágenes de la cara interna de la cáscara de huevo tras haber interactuado con $[Cu]_{1.000}$ durante 1 semana. En ellas se puede apreciar una textura completamente diferente a la observada en la cáscara de huevo sin interactuar. La superficie exhibe una textura almohadillada formada por pequeñas unidades redondeadas (figura 4.10 a) que se corresponden con las texturas mamilares descritas en el apartado 4.1 y la figura 4.1. Estas estructuras parecen estar parcialmente huecas y envueltas por una fina pared (figura 4.10 b). Además, tanto en el interior como en el exterior de estas paredes se observa lo que parecen ser agregados de cristales de tamaño micrométrico recubriendo la superficie (figura 4.10 b y c). El análisis EDX (figura 4.10 d) muestra que estos agregados tienen un alto contenido en Cl y Cu, por lo que son compatibles con la composición de la atacamita. En las imágenes obtenidas tras 6 horas de interacción (figura 4.10 e), se observan muy pocos precipitados en el interior de las estructuras mamilares en comparación con los experimentos de una semana, reflejado en agregados de menor densidad, dispuestos en parches y con una composición química similar (figura 4.10 f) a los obtenidos tras una semana de interacción. Por lo tanto, las estructuras mamilares no presentan una textura rugosa, sino que están atravesadas por finos surcos sin una orientación aparente (figura 4.10 e).

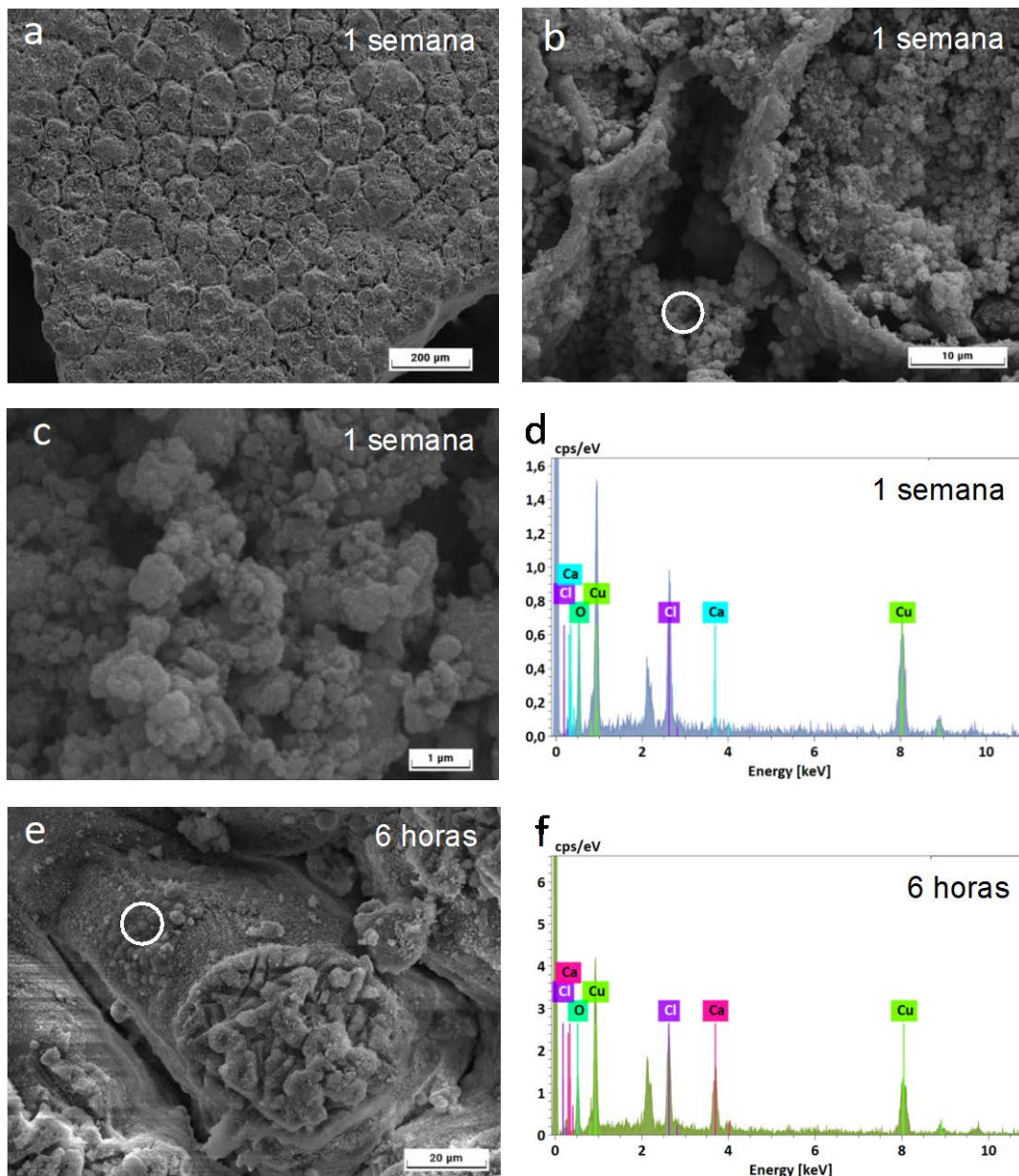


Figura 4.10. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara interna de cáscaras de huevo recuperadas tras interactuar durante una semana (a-d) y 6 horas (e-f) con disoluciones con $[Cu]_{1,000}$. Los círculos blancos que aparecen en las imágenes (b) y (e) indican las zonas donde se realizaron los análisis EDX (d) y (f), respectivamente.

En la figura 4.11 a y c se muestran imágenes de la cara externa de la cáscara de huevo tras haber interactuado con $[Cu]_{1,000}$ durante 1 semana y 6 horas, respectivamente. La superficie externa, más rugosa en comparación con la cara interna, conserva su estructura respecto a la cáscara de huevo sin tratar, caracterizada por presentar grietas y fisuras (ver figura 4.4). En ambos casos, se observan pocos precipitados en comparación con los formados en la cara interna y en mayor proporción en los experimentos de una semana, como se refleja en la densidad de los agregados. El análisis EDX (figura 4.11 b y d) indica que estos agregados contienen Cl y Cu compatibles con la composición de la atacamita.

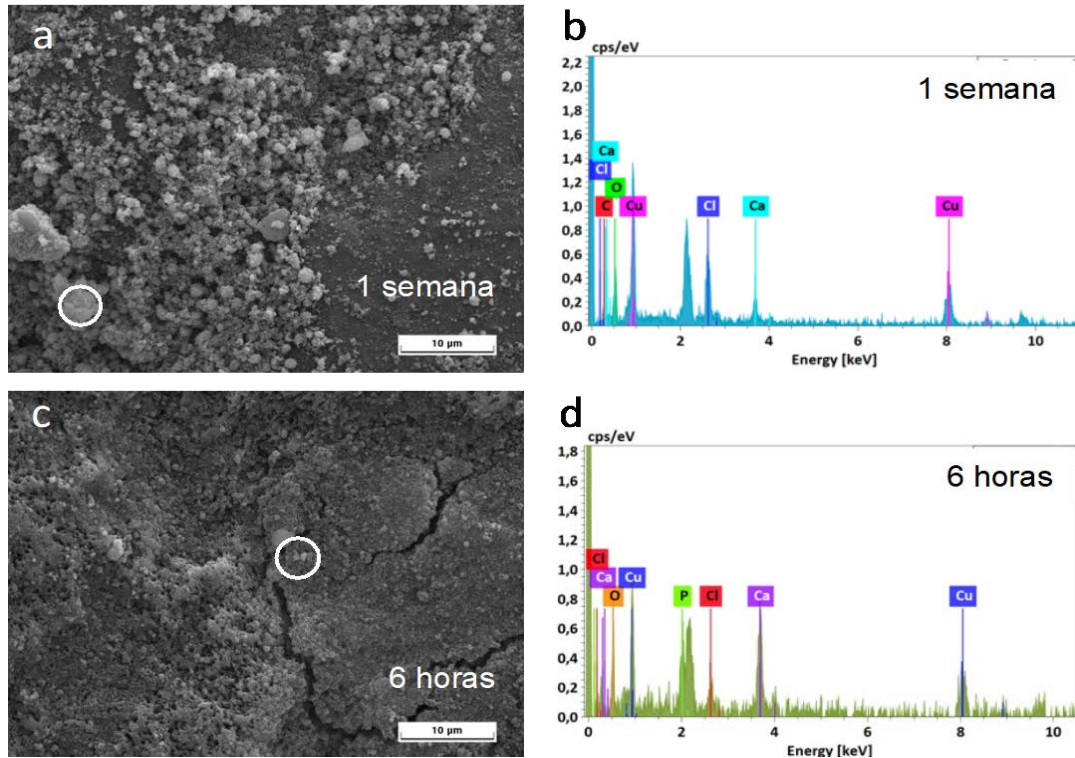


Figura 4.11. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara externa de cáscaras de huevo recuperadas tras interactuar durante una semana (a-b) y 6 horas (c-d) con disoluciones con $[Cu]_{1.000}$. Los círculos blancos (a) y (c) indican las zonas donde se realizaron los análisis EDX.

Para los experimentos de $[Cu]_{100}$ (figura 4.12) se observa una textura similar a la descrita en los experimentos de $[Cu]_{1.000}$ (figura 4.10 e). En este caso, no se perciben diferencias apreciables entre las cáscaras recuperadas tras 1 semana (figura 4.12 a y b) y 6 horas de interacción (figura 4.12 c y d). Las estructuras mamilares presentan una textura similar a la descrita en los experimentos con $[Cu]_{1.000}$ y 6 horas de interacción, aunque en este caso, los surcos aparecen más marcados y profundos. En ninguna de las muestras recuperadas se observan agregados recubriendo las distintas partes de la superficie. Los análisis de EDX indican que estas superficies contienen una cantidad mínima de Cu.

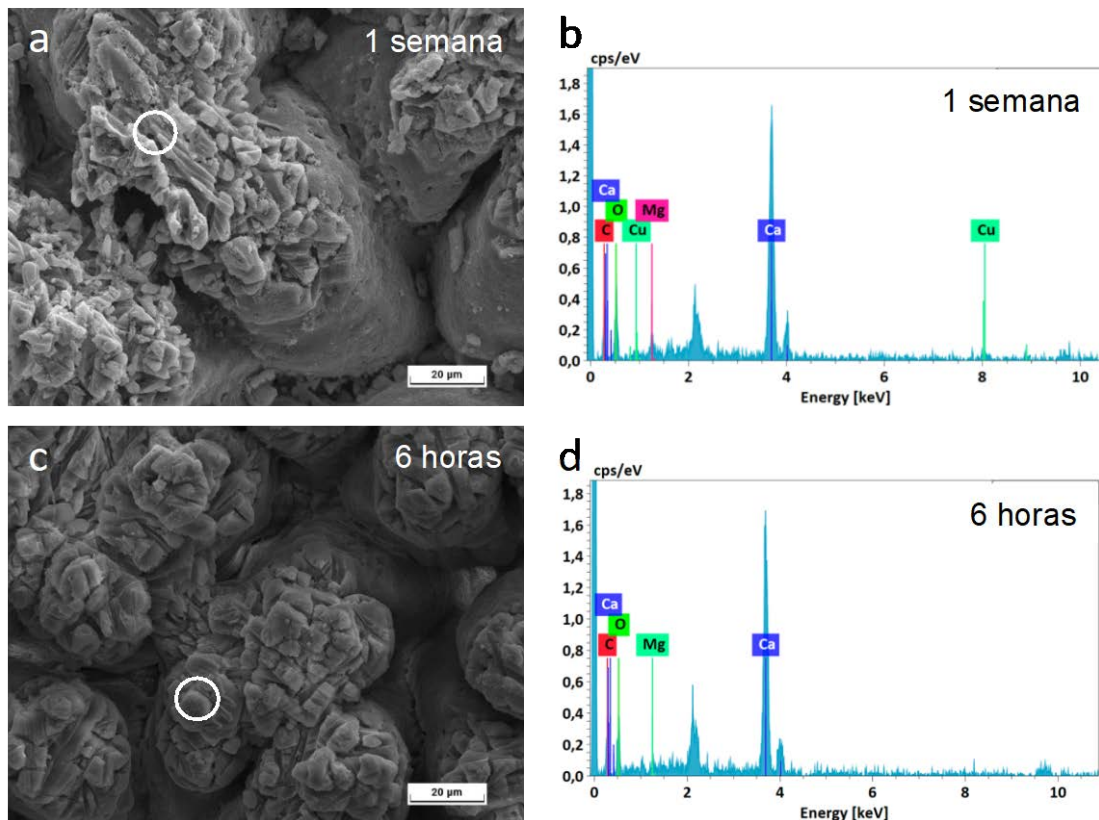


Figura 4.12. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara interna de cáscaras de huevo recuperadas interaccionar durante una semana (a-b) y 6 horas (c-d) con disoluciones de $[Cu]_{100}$. Los círculos blancos que aparecen en las imágenes (a) y (c) indican las zonas donde se realizaron los análisis EDX (b) y (d), respectivamente

En la figura 4.13 a y c se muestran imágenes de la cara externa de la cáscara de huevo tras haber interactuado con $[Cu]_{100}$ durante 1 semana y 6 horas, respectivamente. Al igual que en los experimentos con $[Cu]_{1.000}$, la superficie externa conserva su estructura respecto a la cáscara de huevo sin tratar (ver figura 4.4). Las imágenes revelan un desgaste más homogéneo de la cutícula tras 1 semana de interacción (figura 4.13 a). En ninguna de las muestras recuperadas se observan, agregados recubriendo las distintas partes de la superficie. Sin embargo, los análisis EDX indican altos contenidos de Cu, lo cual sugiere un posible fenómeno de adsorción.

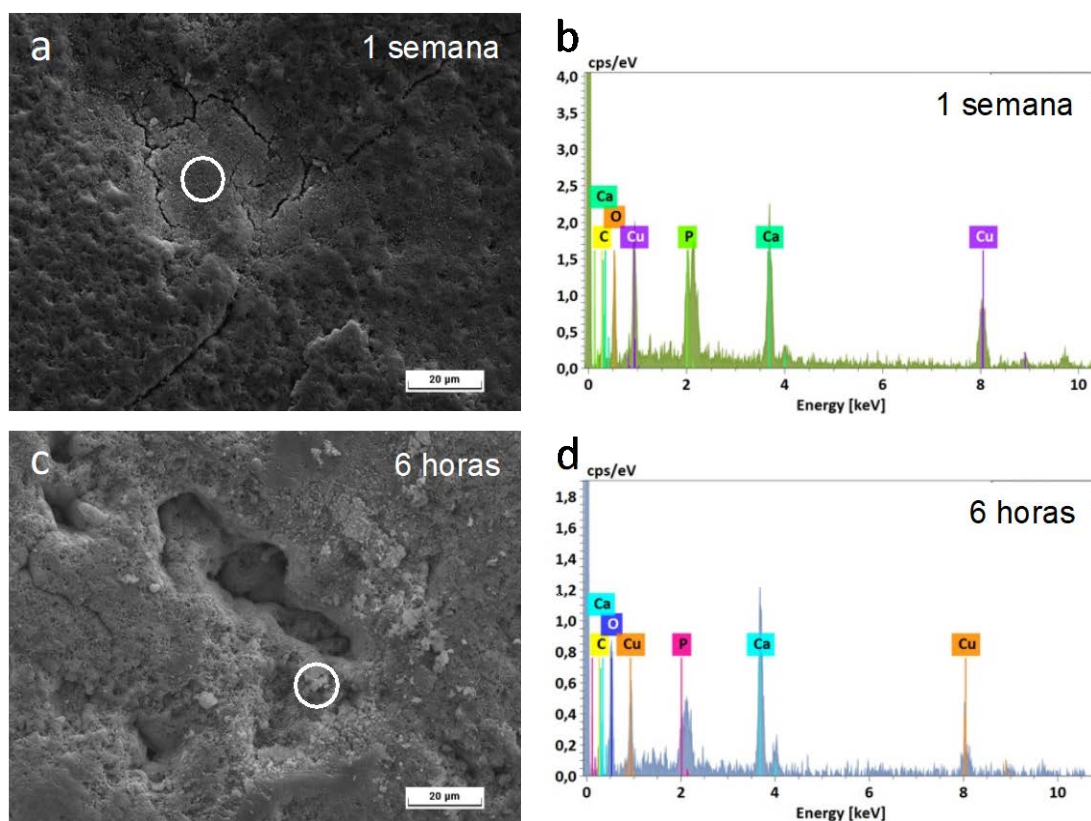


Figura 4.13. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara externa de cáscaras de huevo recuperadas tras interaccionar durante una semana (a-b) y 6 horas (c-d) con disoluciones con $[Cu]_{100}$. Los círculos blancos (a) y (c) indican las zonas donde se realizaron los análisis EDX.

4.3 Interacción de disoluciones de acetato de cobre con cáscaras de huevo

4.3.1 Evolución de la concentración de Cu (II) y del pH en la fase acuosa

La figura 4.14 y la tabla 4.2 muestran la evolución de las concentraciones de Cu^{2+} con respecto al tiempo para las disoluciones de $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$. Se aprecia un comportamiento completamente diferente al observado en los experimentos análogos en los que se empleaban disoluciones de cloruro de cobre (figura 4.6 y tabla 4.1). En el caso de las disoluciones con alto contenido de cobre ($[Cu]_{1.000}$), la concentración de este elemento varía mínimamente a lo largo del tiempo, caracterizándose por cambios más lentos y graduales, alcanzando valores cercanos a 900 mg/L tras una semana de interacción. Se observó un patrón similar en los experimentos con concentraciones más bajas $[Cu]_{100}$, donde se alcanzaron valores en torno a 80 mg/L.

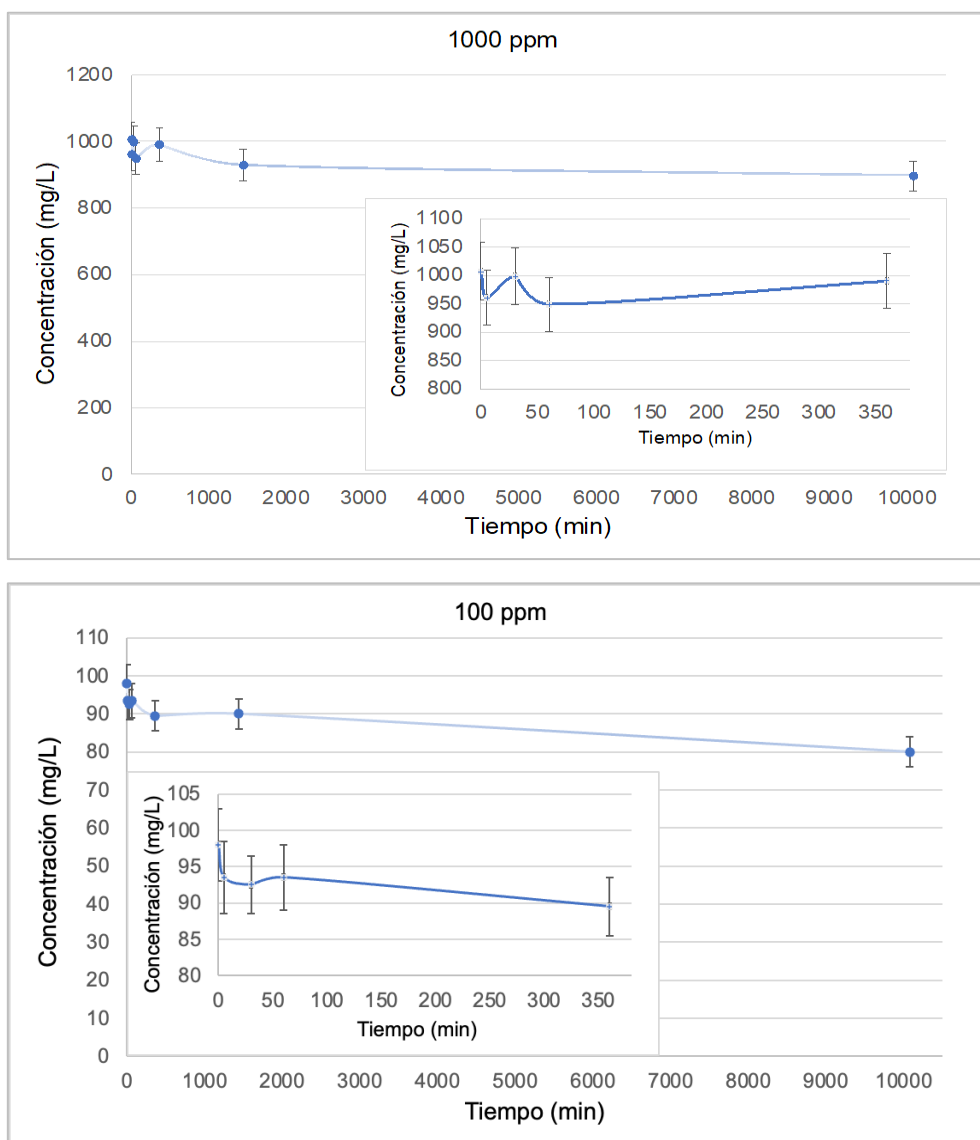


Figura 4.14. Variación de [Cu] con respecto al tiempo (en minutos) para los experimentos realizados con cáscara de huevo (calcita biogénica) y disoluciones acuosas de acetato de cobre con $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$.

Tabla 4.2. Datos de la concentración, porcentaje de sorción y coeficiente de distribución para los experimentos de interacción con disoluciones de acetato de cobre

Tiempo (min)	$[Cu]_{1.000}$	Eficiencia _{sor}	q_e (mg/g)	$[Cu]_{100}$	Eficiencia _{sor}	q_e (mg/g)
0	1007	0,00	0,00	98	0,00	0,00
5	961	4,57	4,60	93,5	4,59	0,45
30	998,5	0,84	0,85	92,5	5,61	0,55
60	949,5	5,71	5,75	93,5	4,59	0,45
360	990,5	1,64	1,65	89,5	8,67	0,85
1440	929,5	7,70	7,75	90	8,16	0,80
10080	897,50	10,87	10,95	80,00	18,37	1,80

La figura 4.15 muestra la evolución del pH en disoluciones de $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$ con respecto al tiempo de interacción. En general, durante las primeras horas de interacción, los pH son ligeramente más altos que los obtenidos en los experimentos análogos en los que se emplearon disoluciones de cloruro de cobre. Además, en lugar de aumentar, como ocurría en los experimentos en los que se empleó cloruro de cobre, el pH sufre un descenso más o menos acusado. Para una $[Cu]_{100}$, el pH oscila entre 6,30 y 6,10, identificándose un descenso ligero durante los primeros minutos de interacción e incrementándose paulatinamente hasta alcanzar valores próximos a 6,20 tras una semana de interacción. Para una $[Cu]_{1.000}$, el descenso de pH es continuado y más acusado, alcanzando un pH final de 5,70 tras una semana de interacción.

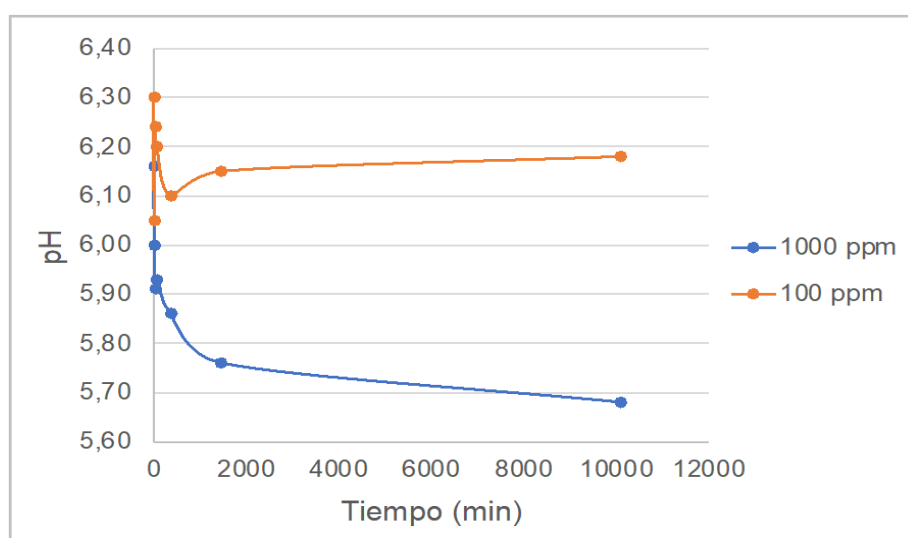


Figura 4.15. Variación del pH en función del tiempo para los experimentos de interacción de cáscaras de huevo con disoluciones de acetato de cobre de $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$.

La capacidad (q_e) y eficiencia de sorción del cobre ($Eficiencia_{sor}$), calculadas a partir de las ecuaciones (1) y (2) se detallan en la tabla 4.2 y la figura 4.16. Los resultados indican una eliminación muy limitada de este elemento cuando las disoluciones empleadas corresponden al acetato de cobre, en comparación con las soluciones de cloruro de cobre.

La $Eficiencia_{sor}$ para una $[Cu]_{1.000}$ fue solamente del 10,87% mientras que para una $[Cu]_{100}$, fue de 18,37%. Cabe destacar que en ambos casos la reducción de la mayor parte del Cu^{2+} se produce durante las primeras 24 horas de interacción, manteniéndose con poca variación hasta el final de los experimentos (1 semana).

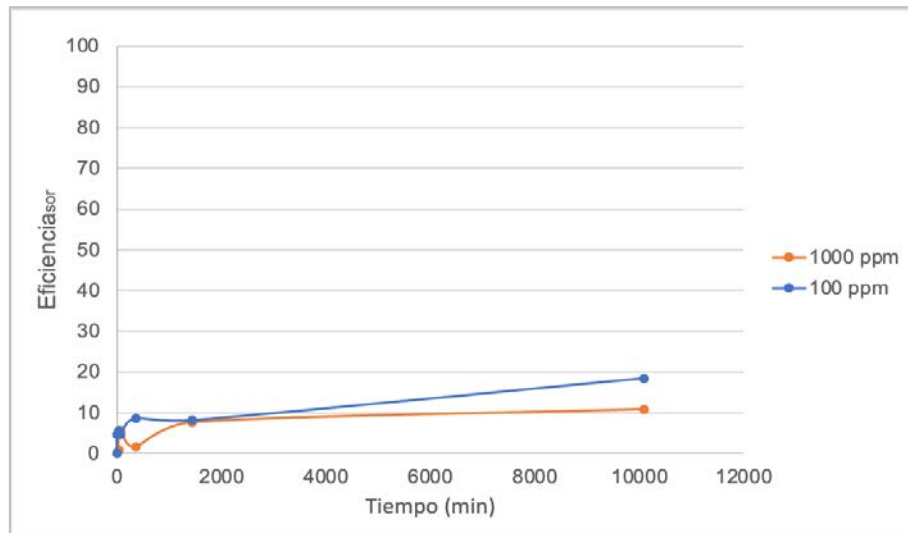


Figura 4.16. Variación del porcentaje de Eficiencia_{sor} en los experimentos de interacción de cáscaras de huevo con disoluciones de acetato de cobre [Cu]_{1.000} y [Cu]₁₀₀.

4.3.2 Identificación y caracterización de las superficies de las cáscaras de huevo y las fases neoformadas

Al igual que en los experimentos realizados con cloruro de cobre, se llevaron a cabo análisis por DRX de los fragmentos de cáscara de huevo recuperados tras una semana de interacción con las disoluciones de acetato de cobre con una [Cu]_{1.000} y [Cu]₁₀₀. En ambos difractogramas (figura 4.17) se detectaron únicamente reflexiones pertenecientes a la calcita, no observándose reflexiones pertenecientes a otra fase mineral, ni siquiera en los experimentos realizados con concentraciones más elevadas.

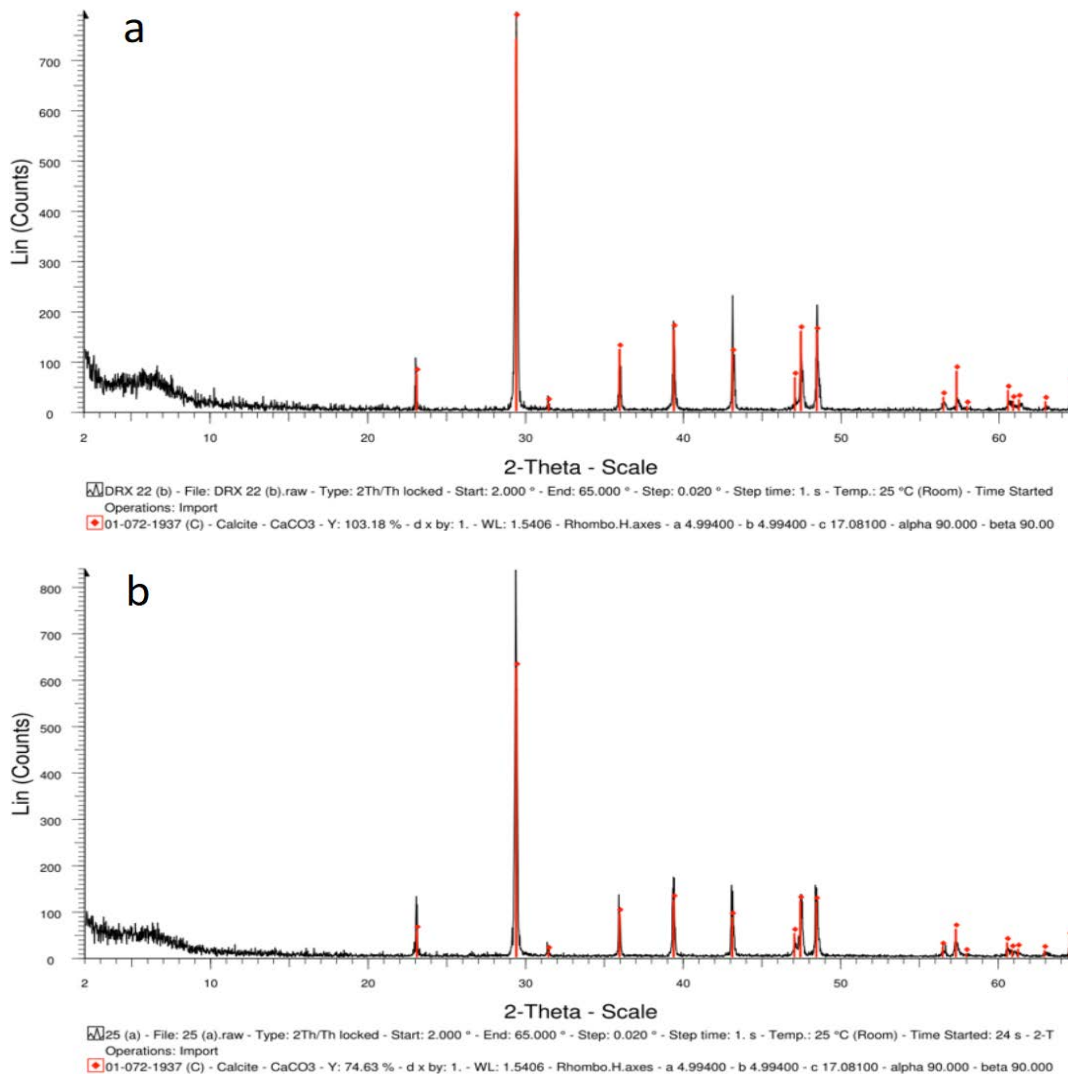


Figura 4.17. Difractogramas de las muestras de cáscaras de huevo recuperadas tras una semana de interacción con disoluciones de acetato de cobre con una $[Cu]_{1,000}$ (a) y $[Cu]_{100}$ (b). La línea roja corresponde al patrón de la calcita.

Mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) se obtuvieron imágenes de las superficies de las cáscaras de huevo tras su interacción con las distintas disoluciones de acetato de cobre. La figura 4.18 (a - d) muestra imágenes de la cara interna de la cáscara de huevo después de interactuar con $[Cu]_{1,000}$ durante 1 semana, observándose una textura similar a la descrita en los experimentos de $[Cu]_{100}$ en soluciones de cloruro de cobre (figura 4.12), con presencia de surcos marcados y profundos. No se aprecian diferencias significativas entre las cáscaras recuperadas tras 1 semana (figura 4.18 a - d) y las recuperadas tras 6 horas de interacción (figura 4.18 e y f). Los análisis de EDX (figura 4.18 d y f) indican que estas superficies contienen una cantidad apenas perceptible de Cu.

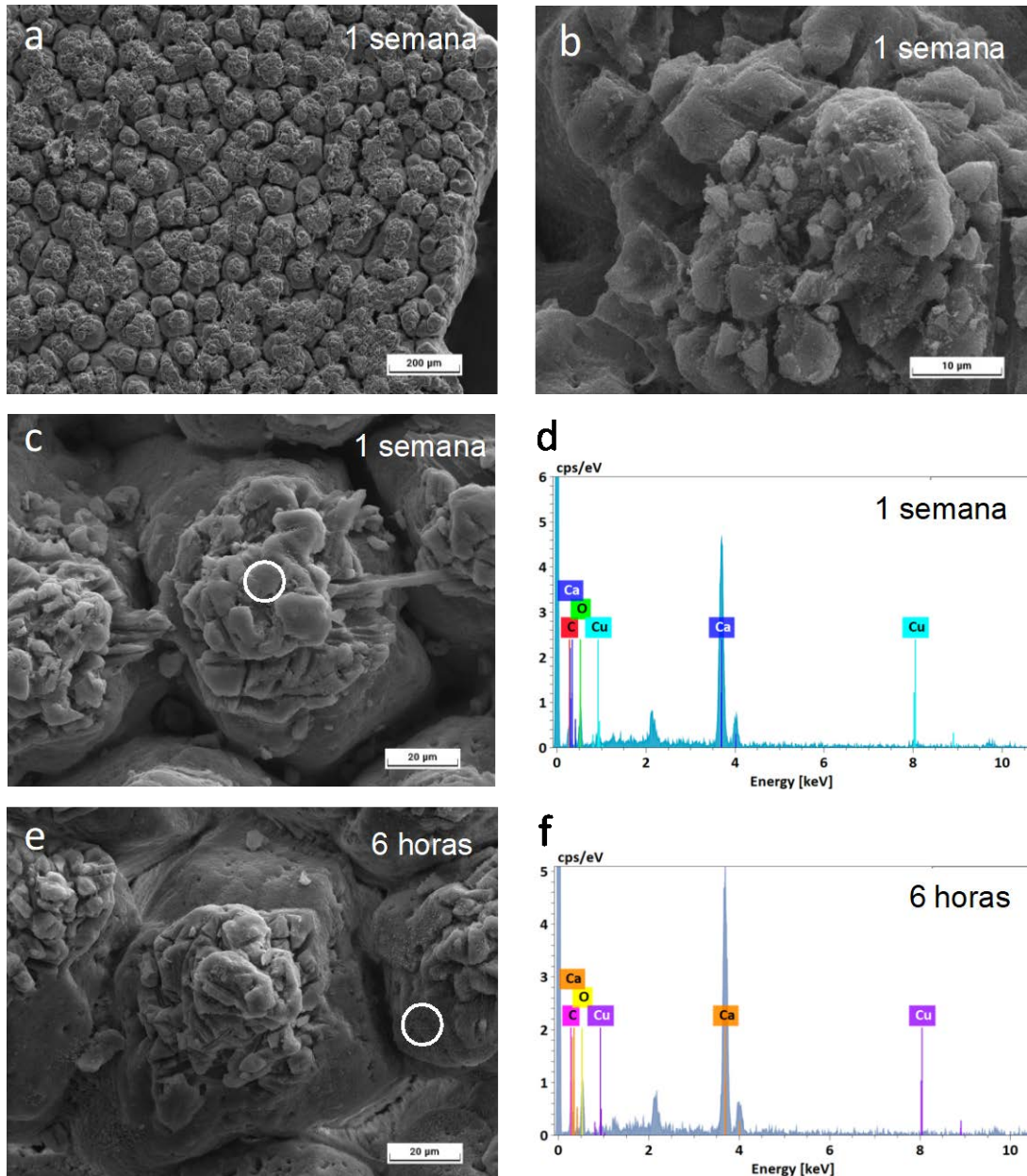


Figura 4.18. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara interna de cáscaras de huevo recuperadas tras interactuar durante una semana (a-d) y 6 horas (e-f) con disoluciones con $[Cu]_{1,000}$. Los círculos blancos que aparecen en las imágenes (c) y (e) indican las zonas donde se realizaron los análisis EDX (d) y (f), respectivamente.

La figura 4.19 a y c presenta imágenes de la cara externa de la cáscara de huevo tras interactuar con una $[Cu]_{1,000}$ durante 1 semana y 6 horas, respectivamente. La superficie externa mantiene su estructura comparada con la cáscara de huevo sin tratar, caracterizada por la presencia de grietas y fisuras (ver figura 4.4). En ambos casos, las imágenes revelan un desgaste de la cutícula (figura 4.19 a y c). Los análisis EDX indican una marcada presencia de Cu^{2+} (figura 4.19 b y d) en comparación con la cara interna (figura 4.18 d y f), lo que sugiere una mayor sorción de cobre en la cara externa, que es más porosa.

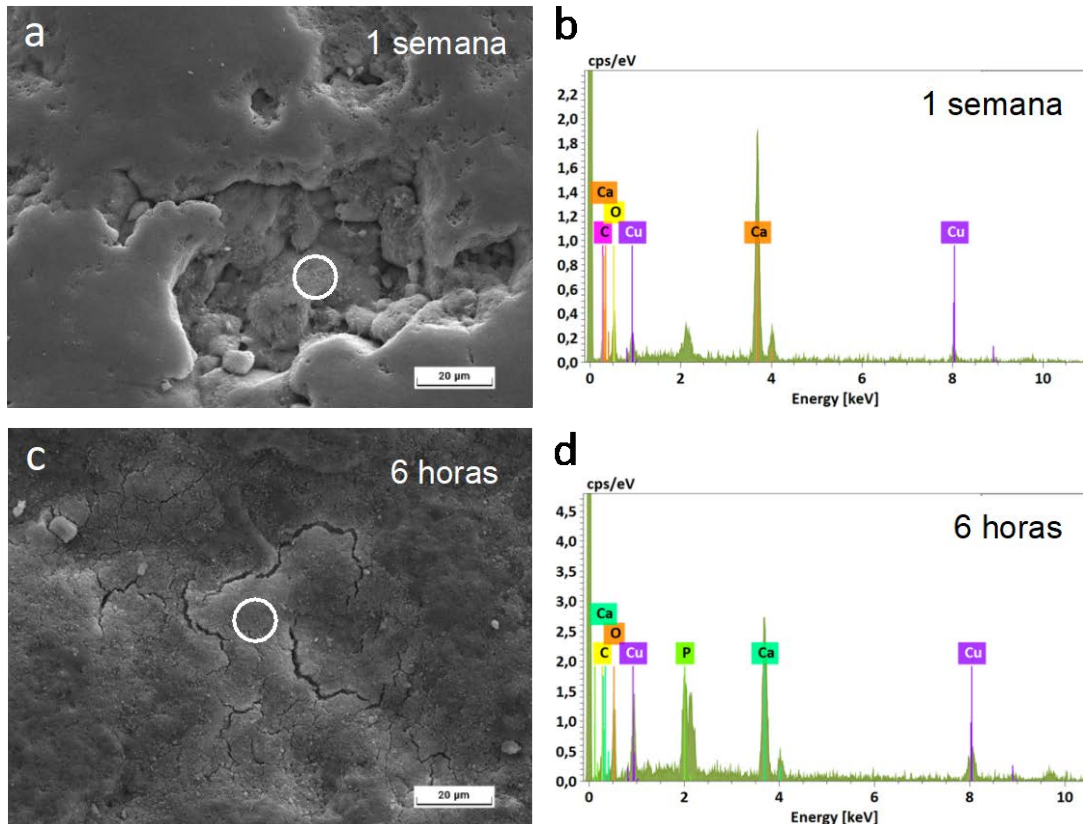


Figura 4.19. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara externa de cáscaras de huevo recuperadas tras interactuar durante una semana (a-b) y 6 horas (c-d) con disoluciones con $[Cu]_{1.000}$. Los círculos blancos (a) y (c) indican las zonas donde se realizaron los análisis EDX.

Los experimentos con $[Cu]_{100}$ (figura 4.20 a - d) presentan una textura similar a la observada en los experimentos de $[Cu]_{1.000}$ (figura 4.18). No se aprecian diferencias significativas entre las cáscaras recuperadas tras 1 semana (figura 4.20 a y b) y 6 horas de interacción (figura 4.20 c y d). La estructura mamilar muestra una textura idéntica a la descrita en los experimentos con $[Cu]_{1.000}$ (figura 4.18), con presencia de surcos. Los análisis de EDX (figura 4.20 b y d) indican una cantidad apenas perceptible de Cu tras una semana de interacción y ausencia de Cu tras 6 horas. No obstante, las imágenes de la (figura 4.20 e - f) muestran la cara externa de las cáscaras tras 6 horas de interacción, con una presencia de cobre más marcada en comparación con la cara interna para el mismo tiempo de interacción.

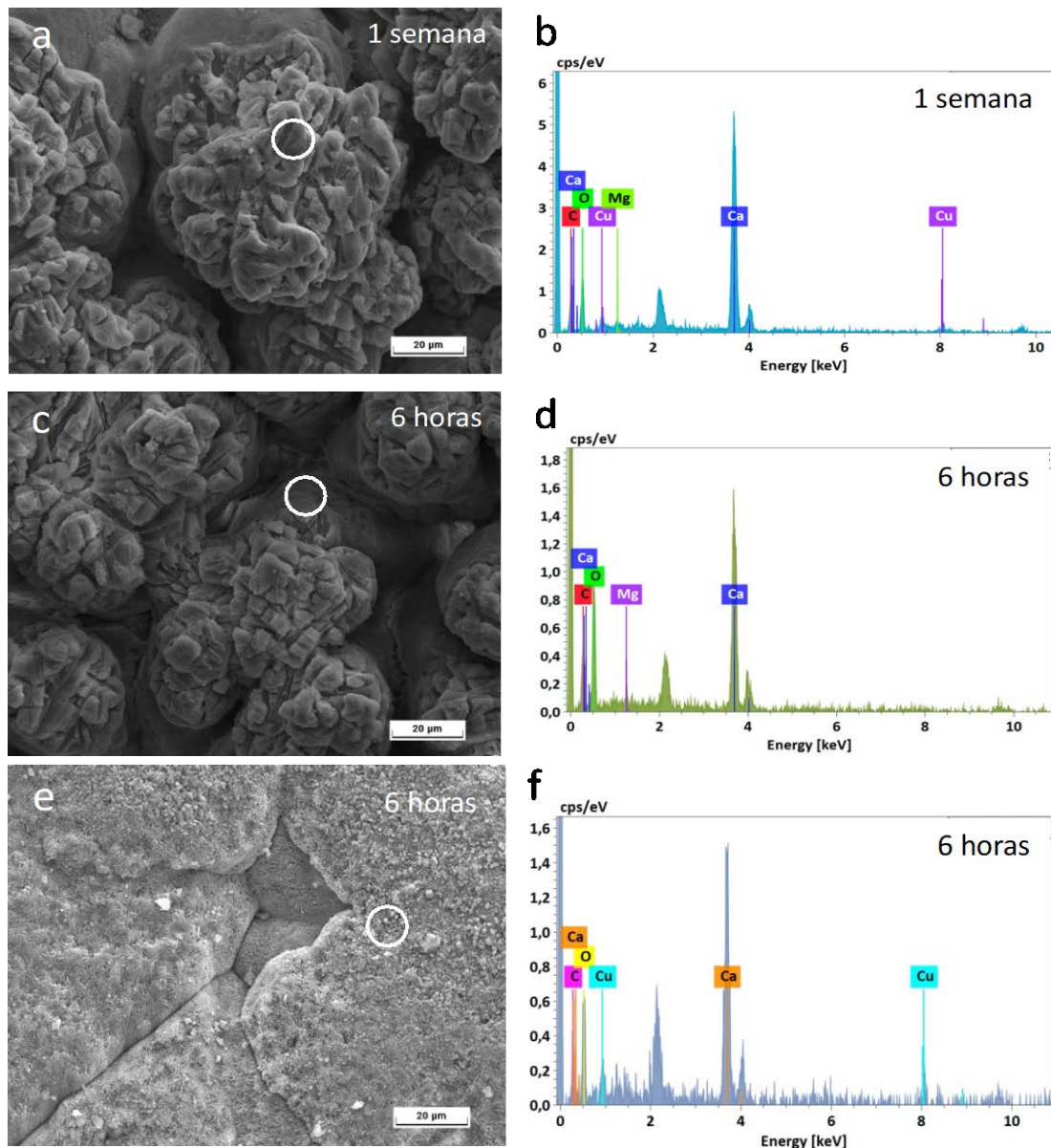


Figura 4.20. Imágenes de SEM y análisis EDX de la cara interna de cáscaras de huevo tras una semana (a-b) y 6 horas (c-d) de interacción con disoluciones de $[Cu]_{100}$. Las imágenes (e-f) muestran la cara externa de cáscaras tras 6 horas de interacción. Los círculos blancos en las imágenes (a), (c) y (e) indican las zonas donde se realizaron los análisis EDX (b), (d), y (f) respectivamente.

4.4. Cinética de sorción

4.4.1. Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich

La figura 4.21 presenta las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para los experimentos de interacción con disoluciones de cloruro de cobre a concentraciones de $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$. Como se puede observar en la figura 4.21 y la tabla 4.3, el cálculo de los parámetros de Langmuir y Freundlich muestra que el modelo de Freundlich se ajusta mejor a los datos experimentales, con un valor del coeficiente de correlación más cercano a uno (1,0) en comparación con el modelo de Langmuir. Los coeficientes de estimación para el modelo

de Langmuir son 0,5129 para $[Cu]_{1.000}$ y 0,9183 para $[Cu]_{100}$, mientras que para el modelo de Freundlich son 0,6413 para $[Cu]_{1.000}$ y 0,9728 para $[Cu]_{100}$.

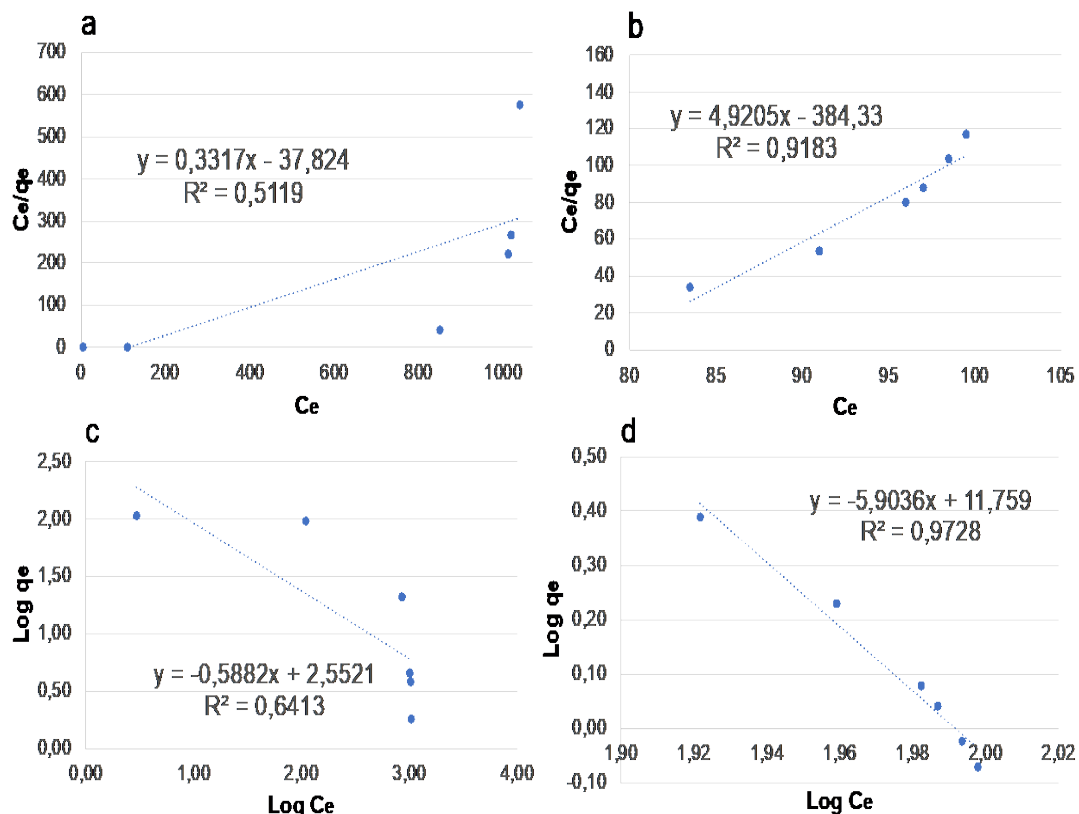


Figura 4.21. Isotermas de adsorción para los experimentos de interacción con disoluciones de cloruro de cobre, a) y b) isoterma de Langmuir para $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$, respectivamente; c) y d) isoterma de Freundlich para $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$, respectivamente

La figura 4.22 muestra las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para los experimentos de interacción con disoluciones de acetato de cobre a concentraciones de $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$. Similar a los resultados obtenidos con cloruro de cobre, tanto la figura 4.22 como la tabla 4.3 revelan que el modelo de Freundlich se ajusta mejor a los datos experimentales, con un coeficiente de correlación más próximo a uno (1,0) en comparación con el modelo de Langmuir. Los coeficientes de correlación para el modelo de Langmuir son 0,6737 para $[Cu]_{1.000}$ y 0,8369 para $[Cu]_{100}$, mientras que para el modelo de Freundlich son 0,8833 para $[Cu]_{1.000}$ y 0,9500 para $[Cu]_{100}$.

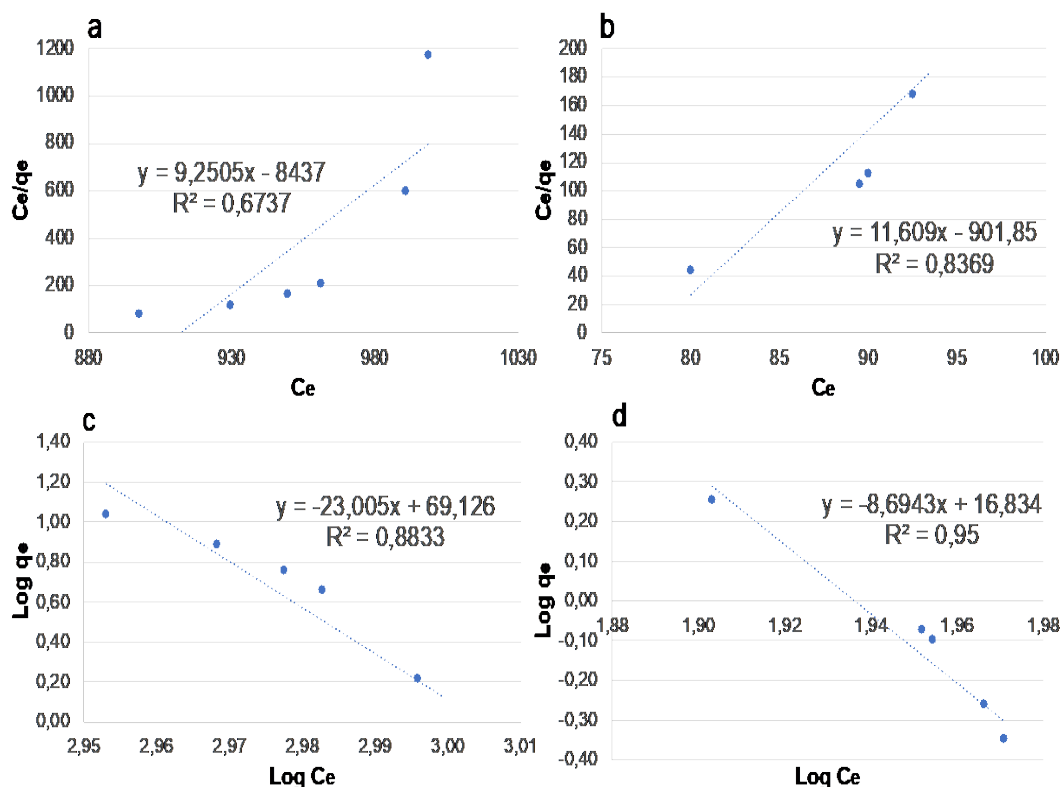


Figura 4.22. Isotermas de adsorción para los experimentos de interacción con disoluciones de acetato de cobre, a) y b) isoterma de Langmuir para $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$, respectivamente; c) y d) isoterma de Freundlich para $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$, respectivamente.

La comparación de los coeficientes de correlación revela que la isoterma de Freundlich se ajusta mejor a los datos que describen la adsorción de Cu^{2+} sobre la cáscara de huevo comparado con la isoterma de Langmuir (ver tabla 4.3). Para las soluciones de cloruro de cobre, los coeficientes de regresión del modelo de Freundlich son 0,6413 para $[Cu]_{1.000}$ y 0,9728 para $[Cu]_{100}$, mientras que para las soluciones de acetato de cobre son 0,8833 $[Cu]_{1.000}$ y 0,9500 para $[Cu]_{100}$.

Tabla 4.3. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich y los coeficientes de correlación para la sorción de Cobre (II) utilizando cáscara de huevo (calcita biogénica).

C_0 (mg/L)	Cloruro de Cobre		Acetato de Cobre	
	1000	100	1000	100
Isoterma de Langmuir				
b (mg/g)	3,0148	0,2032	0,1081	0,0861
k_L (L/mg)	-0,0088	-0,0128	-0,0011	-0,0129
R^2	0,5119	0,9183	0,6737	0,8369
Isoterma de Freundlich				
n	-1,7001	-0,1694	-0,0435	-0,1150
k_f (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n})	356,53	5,74E+11	1,34E+69	6,82E+16
R^2	0,6413	0,9728	0,8833	0,9500

4.4.2. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden

Los parámetros cinéticos en las ecuaciones (8) y (10) se calculan utilizando el código de Matlab del anexo 1, obteniéndose las constantes de velocidad, la capacidad máxima de adsorción y los coeficientes de correlación, como se muestra en la tabla 4.4. Además, se analiza el efecto de la concentración inicial de adsorbato para estimar el modelo cinético más adecuado. Los resultados presentados en la figura 4.23 y la tabla 4.4 indican que, con excepción del cloruro de cobre a $[Cu]_{1.000}$, los coeficientes de correlación (R^2) asociados con el modelo cinético de pseudo segundo orden son superiores a los obtenidos con el modelo cinético de pseudo primer orden, en particular, se observan valores más altos de R^2 para el modelo cinético de pseudo primer orden en la solución de cloruro de cobre a $[Cu]_{1.000}$, con un valor de 0,9767, mientras que para los modelos cinéticos de pseudo segundo orden, los valores de R^2 fueron 0,6287 para el cloruro de cobre a $[Cu]_{100}$, y 0,4864 y 0,64 para las soluciones de acetato de cobre a $[Cu]_{1.000}$ y $[Cu]_{100}$, respectivamente.

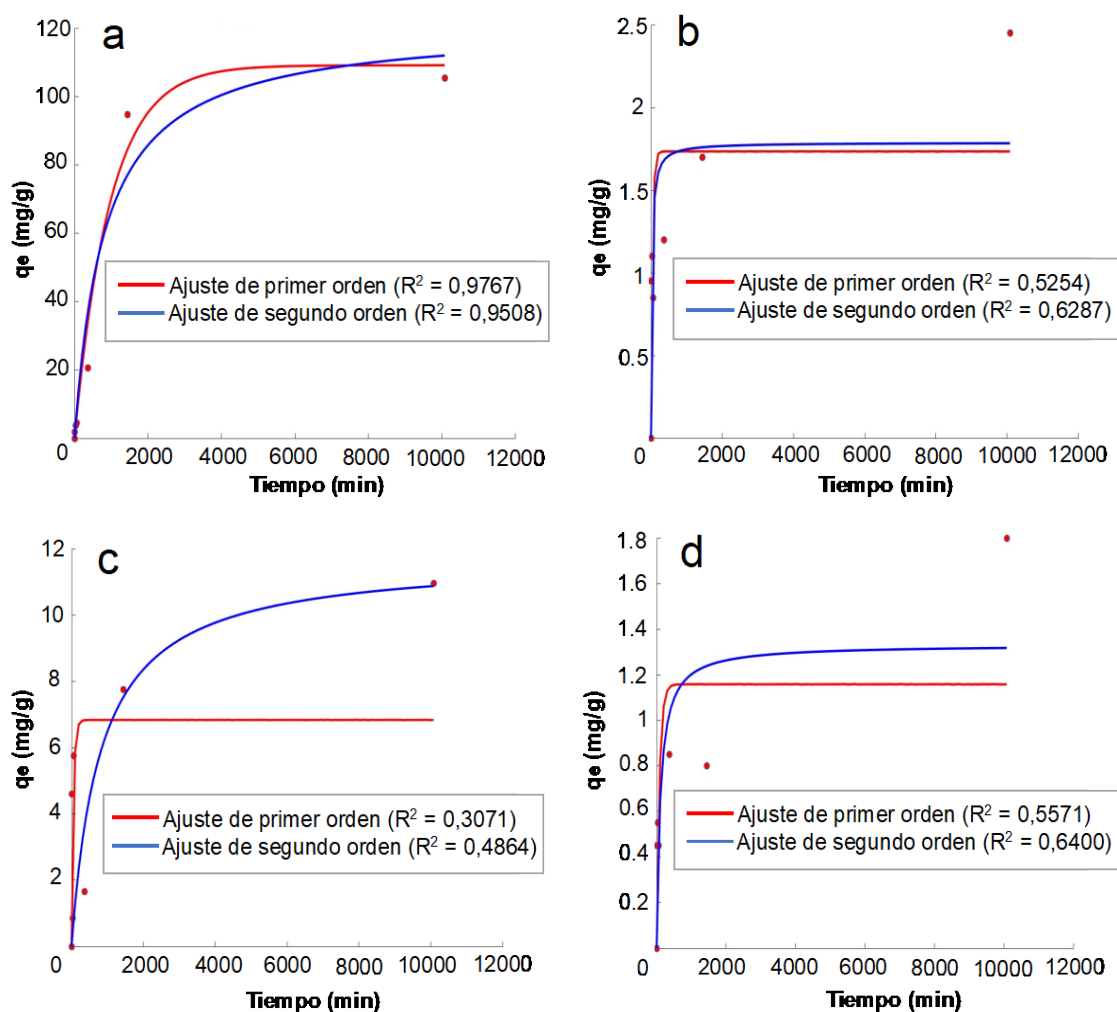


Figura 4.23. Cinética de sorción de cobre (II) de pseudo primer y segundo orden para las disoluciones acuosas de cloruro de cobre con (a) de $[Cu]_{1.000}$ y (b) de $[Cu]_{100}$ y disoluciones acuosas de acetato de cobre con (c) de $[Cu]_{1.000}$ y (d) de $[Cu]_{100}$.

Tabla 4.4. Modelo de pseudo primer y segundo orden para la sorción de cobre (II) utilizando cáscara de huevo (calcita biogénica).

C _o (mg/L)	Cloruro de Cobre		Acetato de Cobre	
	1000	100	1000	100
Pseudo primer orden				
q _e (mg/g)	109,12	1,7345	6,8339	1,1558
k ₁ (min ⁻¹)	0,001	0,0234	0,0193	0,0124
R ²	0,9767	0,5254	0,3071	0,5571
Pseudo segundo orden				
q _e (mg/g)	121,14	1,788	11,744	1,3318
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0000	0,0242	0,0001	0,007
R ²	0,9508	0,6287	0,4864	0,6400

Los resultados presentados en las tablas 4.3 y 4.4 indican que, con la excepción del cloruro de cobre a [Cu]_{1.000}, los coeficientes de correlación tanto de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich como de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden muestran un mejor ajuste con el modelo de adsorción de Freundlich. En particular, el mejor ajuste para la solución de cloruro de cobre a [Cu]_{1.000} corresponde al modelo cinético de pseudo primer orden, con un valor de R² de 0,9767. Para el resto de las soluciones, el modelo de Freundlich proporciona el mejor ajuste, con valores de R² de 0,9728 para el cloruro de cobre a [Cu]₁₀₀, y de 0,8833 y 0,9500 para las soluciones de acetato de cobre a [Cu]_{1.000} y [Cu]₁₀₀, respectivamente. Este ajuste asociado a la isoterma de adsorción de Freundlich sugiere un proceso de adsorción heterogéneo.

5. DISCUSIÓN

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir que los procesos de interacción entre las cáscaras de huevo de gallina y las diferentes disoluciones de Cu (II) son complejos y no dependen de un único factor, sino que se ven afectados por una combinación de varios de ellos. Entre estos factores se destacan a) la propia naturaleza de la cáscara de huevo (estructura, composición), b) la composición química de los reactivos empleados (cloruro, acetato), c) la concentración de las disoluciones utilizadas, y d) el tiempo de interacción cáscara-disolución.

El empleo de la cáscara de huevo va a introducir un elevado nivel de complejidad en los procesos de interacción sólido-disolución acuosa que no van a tener equivalente en sus contrapartidas abiogénicas. Esto es debido a la enorme heterogeneidad composicional y textural que presenta este material. Si bien la mayor parte de la cáscara de huevo está compuesta de material inorgánico (95 %), fundamentalmente calcita (figura 4.2) con importantes cantidades de impurezas (S, Mg, P, Al, K, Sr, etc), esta capa de material inorgánico aparece recubierta, tanto en su cara interna como externa, de capas finas de material orgánico (en su mayor parte proteínas, figura 4.3 y 4.4) que va a actuar de barrera e impedirá, hasta cierto punto, el contacto de la disolución acuosa con el componente mineral de la cáscara del huevo. En los materiales abiogénicos esta barrera protectora no existe, y la interacción mineral-disolución acuosa se producirá de una manera más simple, inmediatamente después de poner en contacto el mineral con la disolución acuosa. Sin embargo, mientras que la capa externa orgánica (cutícula, figura 4.4 a) del huevo protege muy bien a la capa inorgánica (a fin de cuentas, su función es proteger al huevo de la entrada de patógenos del exterior), la pared interna orgánica (formada por una membranas interna más lisa - figura 4.3 b y una externa más fibrosa - 4.3 c-) no parecen hacerlo tan bien, pues desaparecen al ponerlas en contacto con las disoluciones de Cu (II), dejando expuestas la estructuras mamilares de la cáscara tras un tiempo de interacción suficientemente prolongado, esto se aprecia muy bien en las figura 4.5 (b), 4.10 e, 4.12 (a y c), 4.18 (c y e) y 4.20 (a y c), se observan claramente los moldes (los surcos que aparecen en la parte superior de las estructuras mamilares) dejados por las fibras que componen la membrana interna de la cáscara tras su eliminación.

El análisis de la evolución de la concentración de cobre tras la interacción de las disoluciones de Cu (II) con las cáscaras de huevo muestra que dicha evolución depende en gran medida, tanto del tipo de reactivo (cloruro de cobre y acetato de cobre) empleado como de la concentración utilizada (100 y 1000 mg/L). Empezando por las disoluciones de cloruro

de cobre, se observa un comportamiento, a primera vista paradójico y sorprendente: parece que las cáscaras de huevo son más eficientes eliminando cobre cuando las concentraciones iniciales de este elemento son más elevadas. Así la concentración final de cobre (tras una semana de interacción) es de 2,94 mg/L (con una eficiencia de eliminación del 99,72%), para $[Cu]_{1.000}$, lo que contrasta enormemente con la muy pobre eficiencia para $[Cu]_{100}$ (del 22,69%). Esta aparente contradicción puede explicarse si atendemos a la evolución del pH de la disolución y de las concentraciones de cobre (figura 4.7) y combinamos esta información con la obtenida en las imágenes de SEM, los difractogramas y los análisis EDX. En primer lugar, se observa en ambos casos un ligero aumento del pH de las disoluciones tras los primeros minutos de la interacción con las cáscaras de huevo. Así, las disoluciones iniciales ligeramente ácidas (más ácidas cuanto mayor es la concentración de Cu) experimentan un leve aumento en su pH tras interactuar con las membranas de las cáscaras de huevo, cuya disolución podría neutralizar ligeramente el pH de la solución. En el caso de la disolución con $[Cu]_{100}$, partiendo de un pH en torno a 5,6, se alcanzaría un pH próximo a 6,0, que se mantendría constante a lo largo de todo el tiempo de interacción. La evolución del pH sería ligeramente distinta para la disolución de $[Cu]_{1.000}$. En este caso, partiendo de un pH sensiblemente más bajo ($pH < 5,0$), este subiría también durante los primeros minutos hasta estabilizarse en valores de 5,5 aproximadamente. Sin embargo, este pH sería lo suficientemente bajo como para disolver, no solamente las membranas orgánicas de la cara externa del huevo, sino también las zonas superiores de las estructuras mamilares, compuestas fundamentalmente de calcita. Esto se aprecia muy bien al comparar, por ejemplo, la imagen 4.10 b obtenida después de interaccionar la cáscara de huevo con $[Cu]_{1.000}$ durante una semana, con la imagen 4.12 a, obtenida también después de una semana de interacción, pero empleando disoluciones menos concentradas en cobre ($[Cu]_{100}$). Mientras que en este último caso las estructuras mamilares aparecen bien conservadas, observándose claramente los moldes de las fibras de la membrana posterior. En el primero, las estructuras mamilares parecen haber desaparecido, en su lugar aparecen una serie de agregados que corresponden al mineral atacamita, identificados así mediante el análisis EDX (figura 4.10 b y 4.11 a) y DRX (figura 4.9 a). La formación de este mineral ($Cu_2Cl(OH)_3$) se produce tras aumentar el pH, en la capa límite (*boundary layer*) tras disolver la calcita y liberar carbonato a la disolución. Este incremento del pH conduce a la precipitación de la atacamita de acuerdo a un proceso de disolución-precipitación y estableciéndose desde este momento un *loop*, es decir, la precipitación de la atacamita hace que disminuya ligeramente el pH (al eliminar no solamente Cu y Cl, sino también aniones hidróxido) lo que a su vez conduciría a la disolución de la calcita que produciría, a su vez un aumento del pH y la precipitación, de nuevo, de atacamita, y así durante el tiempo de reacción estudiado. Este comportamiento, se identifica muy bien en la curva de pH mostrada en la figura 4.7. Se puede apreciar cómo a partir de los 30 minutos, el

pH en lugar de subir empieza a descender ligeramente, lo que podría explicarse debido a la precipitación de los primeros agregados de atacamita. Una vez que la calcita empieza a disolverse en mayores cantidades, el pH de la disolución subiría ligeramente hasta situarse con valores por encima de 6. La curva que muestra la variación de $[Cu]_{1.000}$ se ajusta también muy bien a esta explicación. En los experimentos con $[Cu]_{1.000}$ (figura 4.6 a y tabla 4.1) se observa cómo la concentración de Cu aparece prácticamente constante durante los primeros 60 minutos luego empieza a disminuir ligeramente (posible formación de los primeros precipitados de atacamita) y a partir de aproximadamente 6 horas, la concentración de Cu disminuye rápidamente (precipitación masiva de atacamita). La imagen de SEM de la figura 4.10 e (obtenida tras 6 horas de interacción) ilustra el inicio del proceso de disolución-precipitación. En ella se observa que las estructuras mamilares, aunque aparecen ligeramente disueltas, aún se conservan. Esa leve disolución (y consiguiente aumento del pH) daría lugar a la precipitación de los primeros agregados de atacamita, que aparecen dispersos sobre las paredes de las estructuras mamilares y columnas de calcita, lo que concuerda con el ligero descenso de la concentración de Cu (850 mg/L) detectados en los análisis ICP-OES.

En el caso de las disoluciones con menor concentración de cloruro de cobre, $[Cu]_{100}$, no se llega a desarrollar procesos de disolución-precipitación, por lo que la eficiencia de sorción de la cáscara de huevo es menos efectiva y el único mecanismo que podría operar bajo estas circunstancias sería la adsorción. Esto explicaría el descenso continuo, pero muy lento de la concentración de cobre en la disolución (hasta alcanzar un valor final de 83,5 mg/L) ya que el mecanismo por adsorción en este tipo de materiales es mucho menos eficiente que el de disolución-precipitación (Astilleros et al., 2010).

Los resultados obtenidos para las disoluciones de acetato de cobre difieren notablemente a los observados en los experimentos en los que se utilizó como reactivo el cloruro de cobre. En este caso, la eficiencia de sorción de cobre es realmente muy pobre, incluso para los experimentos de mayor concentración ($[Cu]_{1.000}$). Este comportamiento puede deberse a diversas causas, la primera de ellas es que bajo estas condiciones la atacamita no podría formarse, ya que este mineral contiene cloro y el reactivo empleado (acetato de cobre) carece de este anión, por lo que no se podría desarrollar un mecanismo de sorción tan efectivo como es la disolución-precipitación mediante la formación de este mineral. Además, en la cara externa de la cáscara de huevo se observa una presencia más marcada de Cu^{2+} en comparación con la cara interna para el mismo tiempo de interacción (ver figura 4.18 f, 4.19 d y 4.20 d y f), lo que indica una mayor retención de cobre en la superficie de la cara externa, que es más porosa, lo cual sugiere que el mecanismo predominante para la eliminación de cobre es la adsorción. Sin embargo, otros minerales, como la malaquita ($Cu_2CO_3(OH)_2$) o la

azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) podrían, a priori, formarse bajo estas condiciones, ya que en este caso necesitarían del ion carbonato ($[\text{CO}_3]^{2-}$) para formarse y este podría proceder de la disolución de la parte inorgánica de la cáscara de huevo. Sin embargo, las imágenes de SEM no muestran procesos de disolución en las estructuras mamilares del huevo, por lo que el aporte de este ion a la disolución debe ser insignificante. Además, en condiciones de pH tan bajas el anión predominante sería el ion bicarbonato (HCO_3^-) en lugar del ion carbonato. Otro motivo que podría explicar el pobre desempeño de la cáscara de huevo a la hora de eliminar cobre sería la presencia en la disolución acuosa de un ion de naturaleza orgánica como es el acetato. Se ha demostrado que el ion acetato ejerce un efecto inhibitor en la precipitación de la calcita debido a que este ion se adsorbe fácilmente sobre la superficie de esta, bloqueando las posiciones más reactivas e impidiendo, por tanto, su crecimiento (Haile, 2011). Sin embargo, diversos experimentos de disolución de calcita en presencia de diferentes compuestos orgánicos (Oelkers et al., 2011) muestran que la cinética de disolución apenas se ve afectada por la presencia de acetato en la disolución acuosa, por lo que este factor no parece resultar determinante. Por otra parte, no es descartable que el ion acetato forme complejos estables con el Cu, lo que podría reducir enormemente la concentración efectiva de este elemento en la disolución.

Los resultados obtenidos para las disoluciones de cloruro de cobre presentados en la tabla 4.1, indican que el porcentaje de adsorción esta influenciado por la carga superficial (q_e), definida como la cantidad de metal añadido por unidad de masa del adsorbente. Se observa que el porcentaje de metal removido de la solución aumenta con la carga superficial, lo que demuestra que la eficiencia en la eliminación de Cu^{2+} es altamente dependiente de la concentración, posiblemente asociado al mecanismo de sorción predominante, el proceso de disolución-precipitación. En contraste, los resultados obtenidos para las disoluciones de acetato de cobre reportados en la tabla 4.2, revelan que la eficiencia de sorción disminuye a medida que aumenta la carga superficial. A medida que la concentración inicial de los iones de cobre aumenta la capacidad de adsorción disminuye lo que sugiere una saturación de los sitios activos disponibles en el adsorbente, dado que la adsorción de metales ocurre únicamente en sitios específicos y el aumento en la concentración inicial resulta en una insuficiencia de los sitios de fijación, provocando una reducción en la capacidad de adsorción del Cu^{2+} .

En cuanto a la capacidad de las cáscaras de huevo para la eliminación de cobre en aguas contaminadas, su efectividad depende en gran medida de las condiciones fisicoquímicas de la solución (pH, alcalinidad), favoreciendo la precipitación de nuevas fases minerales que incorporan el cobre cuando el pH en la solución aumenta. También, la

presencia de partes orgánicas en la estructura de las cáscaras de huevo juega un papel importante, ya que a bajas concentraciones de metal pueden no ser suficientes para la eliminación de estas, impidiendo el contacto con las estructuras mamilares, que son las más reactivas y efectivas, desde el punto de vista químico. Además, la presencia de ciertos aniones, por ejemplo, los grupos acetato CH_3COO^- , pueden ejercer un efecto inhibitor en la disolución de las cáscaras de huevo (tanto la parte inorgánica como la orgánica), limitando la efectividad de la eliminación del cobre en solución.

Los resultados presentados en las tablas 4.3 y 4.4 indican que el modelo cinético de pseudo primer orden proporciona el mejor ajuste para la solución de cloruro de cobre a $[\text{Cu}]_{1.000}$, con un valor de R^2 de 0,9767. Para el resto de las soluciones, el modelo de Freundlich ofrece el mejor ajuste, con valores de R^2 de 0,9728 para el cloruro de cobre a $[\text{Cu}]_{100}$, y de 0,8833 y 0,9500 para las soluciones de acetato de cobre a $[\text{Cu}]_{1.000}$ y $[\text{Cu}]_{100}$, respectivamente. Este ajuste asociado a la isoterma de adsorción de Freundlich junto con la desviación de los valores de n respecto a la unidad, sugiere un proceso de adsorción no lineal en una superficie heterogénea y multicapa. Por otro lado, la concordancia de los datos de la solución de cloruro de cobre a $[\text{Cu}]_{1.000}$ con el modelo cinético de pseudo primer orden implica que la capacidad de sorción no se relaciona de manera directa con el número de sitios activos ocupados en el sorbente. Este modelo parte de la premisa de que la sorción depende de la concentración del sorbato y que se den las condiciones favorables para su eliminación, y por tanto la velocidad de sorción será proporcional a la concentración del sorbato restante en la solución.

6. CONCLUSIONES

El análisis de la evolución de la concentración de cobre tras la interacción de las disoluciones de Cu (II) con las cáscaras de huevo muestra que depende tanto del tipo de reactivo (cloruro de cobre y acetato de cobre) como de la concentración utilizada (100 y 1000 mg/L). Para las disoluciones de cloruro de cobre se observa que las cáscaras de huevo son más eficientes en la eliminación de cobre a concentraciones iniciales más elevadas, en condiciones iniciales de pH lo suficientemente bajas para disolver las membranas orgánicas de la cara externa del huevo y de la capa interna de las estructuras mamilares, compuestas fundamentalmente de calcita, un fenómeno que no ocurre con $[Cu]_{100}$, donde las estructuras mamilares se mantienen bien conservadas. En las disoluciones de cloruro de cobre $[Cu]_{1.000}$ aparecen estructuras correspondientes al mineral atacamita, lo que sugiere que las condiciones de pH favorecen la precipitación de este mineral, asociado a un mecanismo de sorción de disolución-precipitación.

Los resultados obtenidos con acetato de cobre difieren notablemente a los obtenidos en los experimentos en los que se utilizó el cloruro de cobre. En este caso, la eficiencia de sorción de cobre es muy baja, incluso para los experimentos de mayor concentración ($[Cu]_{1.000}$). En el análisis DRX y las imágenes SEM no se observa la formación de fases minerales, lo que sugiere que el mecanismo predominante en la eliminación del cobre es la adsorción.

El efecto del tipo de reactivo empleado (cloruro de cobre frente al acetato de cobre) se refleja en los resultados de sorción. En las disoluciones de cloruro de cobre el porcentaje de metal removido aumenta con la carga superficial, indicando que la eficiencia en la eliminación de Cu^{2+} es altamente dependiente de la concentración, posiblemente asociado al proceso de disolución-precipitación. En contraste, los resultados obtenidos para las disoluciones de acetato de cobre revelan que la eficiencia de sorción disminuye a medida que aumenta la carga superficial, sugiriendo que una mayor concentración inicial de iones de cobre puede saturar los sitios activos disponibles en el adsorbente, provocando una reducción en la capacidad de adsorción del Cu^{2+} en superficie.

La capacidad de sorción de las cáscaras de huevo para la eliminación de cobre en aguas contaminadas dependerá de las condiciones fisicoquímicas como el pH y la alcalinidad. Además, el pretratamiento del adsorbente, eliminando previamente las

partes orgánicas de las cáscaras facilita la interacción de la calcita con el ion metálico contaminante. Asimismo, la presencia de ciertos aniones, como los grupos acetato (CH_3COO^-), puede inhibir la disolución de las cáscaras de huevo, limitando la efectividad en la eliminación del cobre en solución.

La cinética de sorción sigue el modelo de pseudo primer orden para la solución de cloruro de cobre a $[\text{Cu}]_{1.000}$. En cambio, para el resto de las soluciones el modelo de Freundlich ofrece el mejor ajuste, lo que sugiere un proceso de adsorción no lineal en una superficie heterogénea y multicapa. La concordancia de los datos de la solución de cloruro de cobre a $[\text{Cu}]_{1.000}$ con el modelo cinético de pseudo primer orden indica que la capacidad de sorción depende estrechamente de la concentración del sorbato y de que se den condiciones favorables para su eliminación.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Aesan. (2024). NIVELES MAXIMOS DE INGESTA ADMISIBLE (TOLERABLE UPPER INTAKE LEVEL) PARA VITAMINAS Y MINERALES EVALUADOS POR EFSA. https://www.aesan.gob.es/AECOSAN/docs/documentos/seguridad_alimentaria/gestion_riesgos/Ingestas_maximas_admisibles_TOLERABLE_UPPER_INTAKE_LEVELS_08-07-24_.pdf
- Ahmad, M., Usman, A. R. A., Lee, S. S., Kim, S. C., Joo, J. H., Yang, J. E., Ok, Y. S. (2012). Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.013>
- Ahmed, J., Thakur, A., Goyal, A. (2021). Industrial Wastewater and Its Toxic Effects. *Biological Treatment of Industrial Wastewater*, 5, 1–14. <https://doi.org/10.1039/9781839165399-00001>
- Aleksandra, S. N. (2011). Phytotechnologies: Importance in Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils. 277–295. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1914-9_12
- Astilleros, J.M.; Godelitsas, A.; Rodríguez-Blanco, J.D.; Fernández-Díaz, L., Prieto, M. Lagoyannis, A.; Harissopulos S. (2010) Interaction of gypsum with lead in aqueous solutions. *Applied Geochemistry* 2010, 25, 1008-1016.
- Astilleros, J.M.; Sánchez-Pastor, N.; Fernández-Díaz, L. (2008) La reactividad de las superficies minerales en contacto con soluciones acuosas.
- Astilleros, J. M.; Jiménez, A.; Sánchez-Pastor, N.; Rodríguez-Blanco, J.D.; Fernández-González, A; Fernández-Díaz (2009) El papel de las superficies minerales en la eliminación de contaminantes inorgánicos de las aguas. *Infoenviro* 43, 42-45.
- Ayodele, O., Olusegun, S. J., Oluwasina, O. O., Okoronkwo, E. A., Olanipekun, E. O., Mohallem, N. D. S., Guimarães, W. G., Gomes, B. L. F. d. M., Souza, G. de O., Duarte, H. A. (2021). Experimental and theoretical studies of the adsorption of Cu and Ni ions from wastewater by hydroxyapatite derived from eggshells. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 15. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100439>
- Bilinski, H., Sirac, S., Kozar, S., Branica, M., Schwuger, M. J. (1995) Interactions between calcite, NaDBS, Pb (II) and Cd (II) Ions in seawater. *War. Res. Vol. 29, No. 8, 1993-1999*. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00299-M](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00299-M)
- Britton, R. S. (1996). Metal-Induced Hepatotoxicity. 16(1). <https://doi.org/10.1055/s-2007-1007214>
- Chada, V.G.R., Hausner, D.B., Strongin, D.R., Rouff, A.A., Reeder, R.J., (2005) Divalent Cd and Pb uptake on calcite {1014} cleavage faces: An XPS and AFM study. *J. Colloid Interf. Sci.* 288, 350–360. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2005.03.018>
- Comans, R. N. J., Middelburg, J. J. (1987) Sorption of trace metals on calcite: applicability of the surface precipitation model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2587-2591. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90309-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90309-7)
- Dhokpande, S. R., Deshmukh, S. M., Khandekar, A., Sankhe, A. (2024). A review outlook on methods for removal of heavy metal ions from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 350. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127868>
- Elzinga, E. J., Rouff, A. A., Reeder, R. J. (2006) The long-term fate of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and

- Pb²⁺ adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study. *Geochim. Cosmochimica Acta* 70, 2715–2725. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.026>
- Friberg, L., Nordberg, G. F., Vouk, V. B. (1979) Handbook on the toxicology of metals. Amsterdam, Elsevier/ North Holland Biomedical Press. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07884-5>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Godelitsas, A.; Astilleros, J.M. (2010) Dissolution, sorption/(re) precipitation, formation of solid solutions and crystal growth phenomena on mineral surfaces: implications for the removal of toxic metals from the environment. In *Ion Partitioning in Ambient-Temperature Aqueous Systems*. EMU Notes in Mineralogy 2010, 10, 289-324. European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London. <https://doi.org/10.1180/EMU-notes.10.8>.
- Haile, B.G. (2011). An experimental study of the effect of dissolved acetate ion on calcite precipitation kinetics and its implications for subsurface CO₂ storage. Masteroppgave, University of Oslo, 2011.
- Hincke, M.T.; Nys, Y.; Gautron, J.; Mann, K.; Rodríguez-Navarro, A. B.; McKee, M.D. (2012) The eggshell: structure, composition and mineralization. *Frontiers in Bioscience* 17, 1266-1280.
- Huang, C. C., & He, J. C. (2013). Electrosorptive removal of copper ions from wastewater by using ordered mesoporous carbon electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 221, 469–475. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.028>
- Huang, S. Y., Fan, C. S., Hou, C. H. (2014). Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.074>
- Hublikar, L. V., Shilar, F. A., Suliphuldevara Mathada, B., Ganachari, S. V. (2024). A comprehensive investigation of green solutions for sustainable wastewater remediation: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 400. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124532>
- Jain, R., Dominic, D., Jordan, N., Rene, E. R., Weiss, S., van Hullebusch, E. D., Hübner, R., Lens, P. N. L. (2016). Preferential adsorption of Cu in a multi-metal mixture onto biogenic elemental selenium nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 284, 917–925. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.144>
- Katz, D., & Nagabhatla, N. (2023). Damming Disputes: Conflict Prevention in Water Management. *Water (Switzerland)*, 15(13), 1–8. <https://doi.org/10.3390/w15132476>
- Kirk, F. T., Munk, D. E., Swenson, E. S., Quicquaro, A. M., Vendelbo, M. H., Larsen, A., Schilsky, M. L., Ott, P., Sandahl, T. D. (2024). Effects of tetrathiomolybdate on copper metabolism in healthy volunteers and in patients with Wilson disease. *Journal of Hepatology*, 80(4), 586–595. <https://doi.org/10.1016/j.jhep.2023.11.023>
- Klose, S., & Pauliuk, S. (2023). Sector-level estimates for global future copper demand and the potential for resource efficiency. *Resources, Conservation and Recycling*, 193. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.106941>
- Li, Y., Liu, F., Xia, B., Du, Q., Zhang, P., Wang, D., Wang, Z., Xia, Y. (2010). Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 876–880. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.114>

- Linder, M. C., Hazegh-Azam, M. (1996) Copper biochemistry and molecular biology. *Am J Clin Nutr*, 63, 797s-811s. <https://doi.org/10.1093/ajcn/63.5.797>
- Luo, Z., Chen, X., Li, N., Li, J., Zhang, W., Wang, T. (2023). Spatiotemporal foresting of soil erosion for SSP-RCP scenarios considering local vegetation restoration project: A case study in the three gorges reservoir (TGR) area, China. *Journal of Environmental Management*, 337. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117717>
- Martín-Chivelet, J. (2020). *Memorias de un clima cambiante: Entender el pasado para corregir el futuro. Una visión científica sobre la emergencia climática*. Shackleton Books.
- Mautner, A., Maples, H. A., Kobkeathawin, T., Kokol, V., Karim, Z., Li, K., Bismarck, A. (2016). Phosphorylated nanocellulose papers for copper adsorption from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(8), 1861–1872. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1026-z>
- Moore, J. W. (1990) *Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities*. Springer, NY, pp. 334.
- National Geographic Society. (2023). Sustainable Development Goal 6: Clean Water and Sanitation. <https://education.nationalgeographic.org/resource/sustainable-development-goal-6-clean-water-and-sanitation/>.
- Oelkers, E. H., Golubev, S. V., Pokrovsky, O. S., Bénézeth, P. (2011) Do organic ligands affect calcite dissolution rates?. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 1799-1813. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.002>
- Ok, Y. S., Lee, S. S., Jeon, W. T., Oh, S. E., Usman, A. R. A., Moon, D. H. (2011). Application of eggshell waste for the immobilization of cadmium and lead in a contaminated soil. *Environmental Geochemistry and Health*, 33, 31–39. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9362-2>
- Ouafi, R., Asri, M., Omor, A., Taleb, M., Rais, Z. (2021). Snail Shells Adsorbent for Copper Removal from Aqueous Solutions and the Production of Valuable Compounds. *Journal of Chemistry*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/9537680>
- Paul, P., & Aditya, G. (2024). The shells of edible freshwater snails as a biosorbent for multi-metal ions from wastewater: Implication in effluent purification and waste valorisation. *Separation and Purification Technology*, 331. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125623>
- Peña Neira, S., & Araya Meza, P. (2021). Aguas de contacto, efectos en la minería y el medioambiente. *Revista de La Facultad de Derecho*, 50, 0–2. <https://doi.org/10.22187/rfd2021n50a6>
- Percival, S. S. (1995) Neutropenia caused by copper deficiency: possible mechanisms of action. *Nutr Rev*, 53, 59-66. <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.1995.tb01503.x>
- Perez-Garrido, C. (2010) Estudio a multiescala de la interacción entre polimorfos de CaCO₃ (Calcita y aragonito) y soluciones acuosas con metales contaminantes (Cd, Mn, Cu). Ph. D. Thesis, Universidad Complutense de Madrid, pp. 331. <https://hdl.handle.net/20.500.14352/47715>
- Prieto, M.; Astilleros, J.M.; Fernández-Díaz, L. (2013) Environmental remediation by crystallization of solid solutions. *Elements*, 9, 195-201
- Raksaphort, S., Thaweepon, R., Khunnen, W., Peamaroon, N., Moonrungeee, N. (2021). Removal of copper (II) ions from water by using chicken eggshell in fixed-bed columns. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 43(4), 1177–1182. <https://doi.org/10.14456/sjst-psu.2021.153>

- Ramón, C., Barajas Fernández, J., Pérez Hernández, G., Hernández Rivera, M. Á., Díaz Flores, L. L. (2019). Adsorption of copper (II) and cadmium (II) in aqueous suspensions of biogenic nanostructured CaCO₃. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 58(1), 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.05.003>
- Reeder, R. J. (1996) Interactions of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1543-1552. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00034-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00034-8)
- Sall, M. L., Diaw, A. K. D., Gningue-Sall, D., Efremova Aaron, S., Aaron, J. J. (2020). Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(24), 29927–29942. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09354-3>
- Samuelsson, C., & Björkman, B. (2014). Copper Recycling. *Handbook of Recycling: State-of-the-Art for Practitioners, Analysts, and Scientists*, 85–94. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396459-5.00007-6>
- Scientific Committee on Food. (2003). Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Copper. https://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out176_en.pdf
- Shemer, H., Wald, S., Semiat, R. (2023). Challenges and Solutions for Global Water Scarcity. *Membranes*, 13(6). <https://doi.org/10.3390/membranes13060612>
- Shrivastava, A.K. (2009). A review on copper pollution and its Removal From Water bodies by pollution control technologies. In *Indian J. Environmental Protection* (Vol. 29, Issue 6, pp. 552–560).
- Silyn-Roberts, H., & Sharp, R. M. (1986). Preferred orientation of calcite in the Aepyornis eggshell. *Journal of Zoology*, 208(3), 475–478. <https://doi.org/10.1111/j.1469-7998.1986.tb01909.x>
- Slooff, W., Cleven, R. F. M. J., Janus, J. A., Ros, J. P. M. (1989) Integrated criteria document copper. Bilthoven, The Netherlands, National Institute of Public Health and Environmental Protection, 147 (Report No. 758474009). <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.2997.3368>
- Tegoni, M., Valensin, D., Toso, L., & Remelli, M. (2014). Copper Chelators: Chemical Properties and Bio-medical Applications. *Current Medicinal Chemistry*, 21(33), 34. <https://doi.org/10.2174/0929867321666140601161939>
- UNESCO. (2015). Objetivos de desarrollo sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- Waheed, M., Yousaf, M., Shehzad, A., Inam-Ur-Raheem, M., Khan, M., Khan, M., Ahmad, N., Aadil, A. (2020): Channelling eggshell waste to valuable and utilizable products: A comprehensive review. *Trends Food Sci Technol.*, 106, 78-90. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.10.009.
- Wan Ngah, W. S., Endud, C. S., Mayanar, R. (2002). Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive & Functional Polymers*, 50, 181–190. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00113-4](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00113-4)
- Worch, E. (2021a). Adsorption equilibrium I: General aspects and single-solute adsorption. In *Adsorption Technology in Water Treatment - Fundamentals, Processes, and Modeling* (2nd ed), (pp. 41–76). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110240238.41>
- Worch, E. (2021b). 5.4.7 Reaction Kinetic Models. In *Adsorption Technology in Water*

Treatment - Fundamentals, Processes, and Modeling (2da ed), (pp. 179). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110240238.123>

World Health Organization. (2022). Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. In World Health Organization. <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/352532/9789240045064-eng.pdf?sequence=1>

Zhan, Y., Li, H., Pan, L., Zhang, Y., Chen, Y., Sun, Z. (2010). Regeneration of carbon nanotube and nanofibre composite film electrode for electrical removal of cupric ions. *Water Science and Technology*, 61, 1427–1432. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.888>

Zhang, L., Li, Q., Zhu, J., Liu, H., Liu, X., Wang, Y., Fan, G., Huang, Y., Li, L. (2023). H₂O₂ modified peanut shell-derived biochar/alginate composite beads as a green adsorbent for removal of Cu (II) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 240. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124466>

8. ANEXOS

Anexo 1. Código en Matlab de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden.

```
% Datos observados
t_obs = [0, 5, 30, 60, 360, 1440, 10080]; %tiempo en minutos
%C_obs = [1056, 1038, 1018, 1010.5, 849.5, 108.5, 2.94]; %CuCl 1000 ppm
C_obs = [108, 98.5, 97, 99.5, 96, 91, 83.50]; %CuCl 100 ppm
%C_obs = [1007, 961, 998.5, 949.5, 990.5, 929.5, 897.50]; %CuAc 1000 ppm
%C_obs = [98, 93.5, 92.5, 93.5, 89.5, 90, 80.00]; %CuAc 100 ppm

% Parámetros iniciales
V = 0.05; %Volumen de la disolución en Litros
M = 0.5; %Masa en g de CaCO3 derivado de las cáscaras de huevo
y_obs = (V/M) *(C_obs(1)-C_obs); % Representa el valor de q (mg/g)
% Figura para los gráficos
figure
scatter(t_obs', y_obs', 'MarkerFaceColor', [1 0 0], 'Marker', 'o');
hold on;

% Graficar datos observados
%plot(t_obs, y_obs, 'o', 'DisplayName', 'Datos observados');
xlabel('Tiempo (min)');
ylabel('qe (mg/g)');
title('Cloruro de cobre (100 ppm)'); %modificar según el elemento y concentración
% Definir las ecuaciones diferenciales
f1 = @(y, t, p) p(1)*(p(2)-y); % Primer Orden
% Matlab ecuación de primer orden  $\frac{dq}{dt} = k_1 * (q_e - q)$ 
f2 = @(y, t, p) p(1)*(p(2)-y)^2; % Segundo Orden
% Matlab ecuación de segundo orden  $\frac{dq}{dt} = k_2 * (q_e - q)^2$ 
% Resolver ecuación de primer orden
%Definición de la función que calcula los valores de y en cada punto de tiempo
y_model_1 = @(p) ode45(@(t, y) f1(y, t, p), [t_obs(1), t_obs(end)], y_obs(1));
%Definir los parámetros de la ecuación diferencial
residuals_1 = @(p) y_obs - deval(y_model_1(p), t_obs);
p0 = [0.01, 120]; %Valores iniciales de los parámetros
lb = [0, 0]; %limites inferiores de los parámetros
ub = [5, 1000]; %limites superior de los parámetros
options = optimset('MaxFunEvals', 1000); %Especificación del número máximo de
evaluaciones

%Estimación de parámetros
p_est_1 = fminsearchbnd(@(p) sum(residuals_1(p).^2), p0, lb, ub, options)
%p_est_1 = fminsearch(@(p) sum(residuals_1(p).^2), p0, options) %Arroja dos valores,
el primero es el de k y el segundo es el valor de qe
```

```

% Graficar ecuación de primer orden
t_est_1 = linspace(0, t_obs(end), 100);
y_est_1 = deval(y_model_1(p_est_1), t_est_1);
plot(t_est_1, y_est_1, '-r', 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 'Ajuste Primer Orden');
% Resolver ecuación de segundo orden
y_model_2 = @(p) ode45(@(t, y) f2(y, t, p), [t_obs(1), t_obs(end)], y_obs(1));
residuals_2 = @(p) y_obs - deval(y_model_2(p), t_obs);

%Estimación de parámetros
p_est_2 = fminsearchbnd(@(p) sum(residuals_2(p).^2), p0, lb, ub, options)
%p_est_2 = fminsearch(@(p) sum(residuals_2(p).^2), p0, options) %Arroja dos valores,
el primero es el de k y el segundo es el valor de q
% Graficar ecuación de segundo orden
t_est_2 = linspace(0, t_obs(end), 100);
y_est_2 = deval(y_model_2(p_est_2), t_est_2);
plot(t_est_2, y_est_2, '-b', 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 'Ajuste Segundo Orden');
% Agregar leyenda
legend('Location', 'Best');
hold off;
% Coeficientes de determinación (R^2)
y_pred_1 = deval(y_model_1(p_est_1), t_obs);
R2_1 = 1 - sum((y_obs - y_pred_1).^2) / sum((y_obs - mean(y_obs)).^2);
y_pred_2 = deval(y_model_2(p_est_2), t_obs);
R2_2 = 1 - sum((y_obs - y_pred_2).^2) / sum((y_obs - mean(y_obs)).^2);

fprintf('Coeficiente de determinación (R^2) para primer orden: %.4f\n', R2_1);
fprintf('Coeficiente de determinación (R^2) para segundo orden: %.4f\n', R2_2);

```