



Universidad de Oviedo

Trabajo fin de Máster

Estudio comparativo de la sorción del cadmio
en aragonitos biogénicos: influencia de la
textura.

Universidad de Oviedo- Facultad de Geología

Máster en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica

David Balmont Ráfales

Junio 2022



D. David Balmont Ráfales, autor del Trabajo Fin de Máster titulado “Estudio comparativo de la sorción del cadmio en aragonitos biogénicos: influencia de la textura, confirma que es un trabajo original y solicita su presentación en el Máster Universitario Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 15 de junio de 2022

Fdo. David Balmont Ráfales

La Dra. Amalia Jiménez Bautista, Profesora Titular, y Dña. Ana Roza Llera, Contratada FPI, del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, confirma/n que ha/n tutelado el trabajo “Estudio comparativo de la sorción del cadmio en aragonitos biogénicos: influencia de la textura”, realizado por D. David Balmont Ráfales, y autoriza/n su presentación y defensa como Trabajo Fin de Máster en el Máster Universitario en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 15 de junio de 2022

Fdo. Amalia Jiménez Bautista

Fdo. Ana Roza Llera



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	7
2. OBJETIVOS	13
3. METODOLOGÍA.....	14
3.1 Experimental	14
3.1.1 Experimentos de interacción en laboratorio	14
3.1.2 Técnicas de identificación y caracterización	15
3.2 Cinética de sorción	17
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
4.1 Caracterización del material inicial	19
4.1.1 Difracción de rayos X por método de polvo (DRX).....	19
4.1.2 Caracterización textural y microestructural:.....	20
4.2 Eliminación del cadmio con aragonito biogénico.	23
4.2.1 Identificación y caracterización textural de las fases neoformadas	23
4.2.2 Infrarrojo Transformado de Fourier (FTIR).....	29
4.2.3 Evolución de las fases acuosas	30
4.2.4 Mecanismos y caminos de reacción de eliminación del Cd	32
4.2.5 Cinética de sorción	36
4.3 Efectividad del aragonito biogénico en remediación ambiental	39
5. CONCLUSIONES	40
BIBLIOGRAFÍA.....	42

Resumen

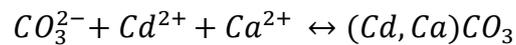
Durante las últimas décadas, el sector industrial de los metales ha registrado una gran actividad y crecimiento. La actividad industrial arroja al ambiente metales pesados como plomo, mercurio, arsénico, cromo o cadmio entre otros. Estos metales son potencialmente dañinos para la salud humana y para el medio ambiente. Países como Arabia Saudita, India, Pakistán o China son de los más afectados. El cadmio tiende a acumularse en los riñones afectando a su correcto funcionamiento y perdura en el organismo entre 10 y 35 años. La contaminación por metales pesados es una realidad y un problema social al que se le debe poner remediación. Los biominerales más abundantes en el planeta Tierra, presentes mayoritariamente en organismos acuáticos, están formados por carbonatos de calcio y magnesio. Por ello los objetivos principales de este estudio son comprobar el grado de eficacia de los dos aragonitos biogénicos en la eliminación del cadmio en condiciones ambientales, caracterizar las fases que se forman sobre la superficie del aragonito biogénico, estudiar la cinética del proceso de sorción del cadmio y determinar los mecanismos de eliminación del cadmio disuelto durante su interacción con aragonito biogénico.

Para ello, se realizaron experimentos de interacción entre carbonatos biogénicos (*Cerastoderma edule* o berberecho y *Sepia Officinalis* o jibia) aplicando diferentes tiempos de interacción: 5 min, 20 min, 30 min, 60 min, 90 min, 2 h, 3 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h y 48 h, y posteriormente, se caracterizaron las muestras aplicando las siguientes técnicas de análisis: análisis de la composición de la disolución acuosa con espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRTF). Los resultados obtenidos aportan información sobre la composición, textura, estructura, cinética de reacción, fases de neoformación y procesos de eliminación y precipitación del cadmio.

Los resultados de DRX indican que los biominerales empleados son de composición aragonítica y que la nueva fase neoformada corresponde a una solución sólida de $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3$. Los datos de SEM (espectroscopía) confirman que la fase neoformada no es una fase pura de otavita sino una solución sólida donde parte de la red estructural de la otavita está ocupada en su mayor parte por cadmio y con una pequeña proporción de posiciones estructurales ocupadas por calcio. El área superficial determinada a partir de isothermas de adsorción en N_2 , presenta valores similares para jibia ($27.4992 \pm 0.1338 \text{ m}^2/\text{g}$) y berberecho ($27.5023 \pm 0.2631 \text{ m}^2/\text{g}$), lo cual explica que la velocidad de disolución sea comparable en ambos materiales. Los resultados de SEM indican que la microestructura de los biominerales juega un papel decisivo en las fases que precipitan y que son responsables de la eliminación del cadmio. En ambos casos, la nueva fase mineral está formada por cristales de hábito romboédrico y precipita sobre el aragonito ya existente. En la jibia nuclean preferentemente en el bandeo estructural de los pilares que conforman su esqueleto mientras que en el berberecho nuclean de forma dispersa formando, a veces, agregados masivos de microcristales sin orientación preferente. Dado que esta fase neoformada involucra a la mineralogía original, se describe un proceso de co-precipitación, donde la velocidad de precipitación de la fase rica en cadmio es la reacción limitante del proceso. Para ambos biominerales, la máxima eliminación de cadmio se produce en los primeros minutos de la reacción, habiéndose

eliminado más del 90% de la concentración inicial de Cd en los veinte primeros minutos. Además, el berberecho es más eficaz a la hora de eliminar el cadmio en las etapas tempranas de la reacción. La disolución inicial de Cd es ácida (pH=5.7) y se vuelve alcalina a medida que se va disolviendo el aragonito biogénico, llegando a valores de pH entre 8 y 8.5 al final del periodo de reacción. La efectividad del aragonito biogénico (*berberecho* y *jibia*) es muy favorable y elimina más del 99,9% de la concentración inicial de cadmio en 48 horas de reacción.

El modelo que mejor define la cinética de sorción de los dos sistemas (*jibia* y *berberecho*) es el de pseudo-segundo orden. Tiene un mejor ajuste (R²) y un valor de Q_e calculado más próximo al experimental. La eliminación del cadmio se produce por la incorporación de este metal tóxico en una fase sólida al producirse la siguiente reacción:



Abstract

During the last decades, the industrial sector of metals has registered a great activity and growth. Industrial activity releases heavy metals such as lead, mercury, arsenic, chromium or cadmium, among others, into the environment. These metals are potentially harmful to human health and the environment. Countries such as Saudi Arabia, India, Pakistan or China are among the most affected. Cadmium tends to accumulate in the kidneys, affecting their proper functioning, and lasts in the body for between 10 and 35 years. Heavy metal contamination is a reality and a social problem that must be remedied. The most abundant biominerals on planet Earth, present mainly in aquatic organisms, are made up of calcium and magnesium carbonates. Therefore, the main objectives of this study are to verify the degree of efficacy of the two biogenic aragonites in the elimination of cadmium under environmental conditions, to characterize the phases that form on the surface of the biogenic aragonite, to study the kinetics of the cadmium sorption process and determine the mechanisms of elimination of dissolved cadmium during its interaction with biogenic aragonite.

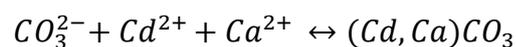
For that purpose, interaction experiments were carried out between biogenic carbonates (*Cerastoderma edule* or cockle and *Sepia Officinalis* or cuttlefish) applying different interaction times: 5 min, 20 min, 30 min, 60 min, 90 min, 2 h, 3 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h and 48 h, and subsequently, the samples were characterized by applying the following analysis techniques: analysis of the composition of the aqueous solution with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), diffraction X-ray (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results obtained provide information on the composition, texture, structure, reaction kinetics, neoformation phases and processes of elimination and precipitation of cadmium.

XRD results indicate that the biominerals used are of aragonitic composition and that the newly formed phase corresponds to a solid solution of (Cd,Ca)CO₃. SEM (spectroscopy) data confirm that the neoformed phase is not a pure otavite phase but a



solid solution where part of the otavite structural lattice is mostly occupied by cadmium and with a small proportion of structural positions occupied by calcium. The surface area determined from adsorption isotherms in N₂ presents similar values for cuttlefish ($27.4992 \pm 0.1338 \text{ m}^2/\text{g}$) and cockle ($27.5023 \pm 0.2631 \text{ m}^2/\text{g}$), which explains why the dissolution rate is comparable in both materials. SEM results indicate that the microstructure of the biominerals plays a decisive role in the phases that precipitate and that are responsible for the elimination of cadmium. In both cases, the new mineral phase is formed by crystals with a rhombohedral shape and precipitates on the already existing aragonite. In the cuttlefish they nucleate preferentially in the structural banding of the pillars that make up its skeleton, while in the cockle they nucleate in a dispersed manner, sometimes forming massive aggregates of microcrystals without preferential orientation. Since this newly formed phase involves the original mineralogy, a co-precipitation process is described, where the rate of precipitation of the cadmium-rich phase is the limiting reaction of the process. For both biominerals, the maximum elimination of cadmium occurs in the first minutes of the reaction, with more than 90% of the initial concentration of Cd having been eliminated in the first twenty minutes. In addition, the cockle is more effective in removing cadmium in the early stages of the reaction. The initial Cd solution is acidic (pH=5.7) and becomes alkaline as the biogenic aragonite dissolves, reaching pH values between 8 and 8.5 at the end of the reaction period. The effectiveness of biogenic aragonite (cockles and cuttlefish) is very favorable and eliminates more than 99.9% of the initial concentration of cadmium in 48 hours of reaction.

The model that best defines the sorption kinetics of the two systems (cuttlefish and cockles) is the pseudo-second order model. It has a better fit (R²) and a calculated Q_e value closer to the experimental one. The elimination of cadmium is produced by the incorporation of this toxic metal in a solid phase when the following reaction occurs:



1. INTRODUCCIÓN

Industria del metal y contaminación:

Durante las últimas décadas (1990-2018), el sector industrial se ha postulado como el segundo mayor contribuyente de emisiones totales de gases de efecto invernadero (GEI). Dentro del sector industrial, el sector de los metales contribuye en un 15% (figura 1) sobre el total de emisiones de la industria global (Lamb et al., 2021).

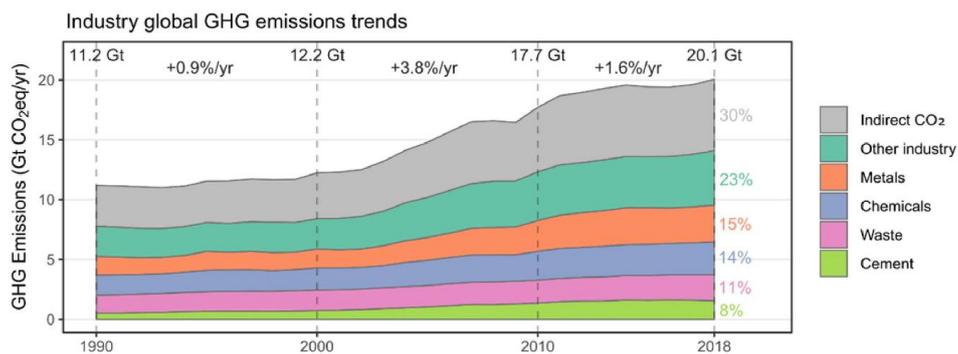


Figura 1. Muestra el total de emisiones de GEI del sector de la industria dividido en subsectores. Obtenida de Lamb et al., (2021).

Los GEI de emisión directa son un gran indicador del grado de actividad industrial de los diferentes sectores y se utilizará en este apartado para medir de forma cualitativa el grado de impacto de la industria de los metales y qué países encabezan la lista. Los niveles de GEI del periodo 2009-2018 fueron más elevados con respecto a cualquier otro periodo anterior (Minx et al., 2021). Se observa que los países con una mayor tasa de crecimiento anual de GEI entre 2009 y 2018 han sido Indonesia (3,8%), Arabia Saudita (3,4%), India (3,2%), Pakistán (3,1%) y China (2,2%), siendo el sector de la metalurgia el de mayor tasa de crecimiento anual de GEI (figura 2).

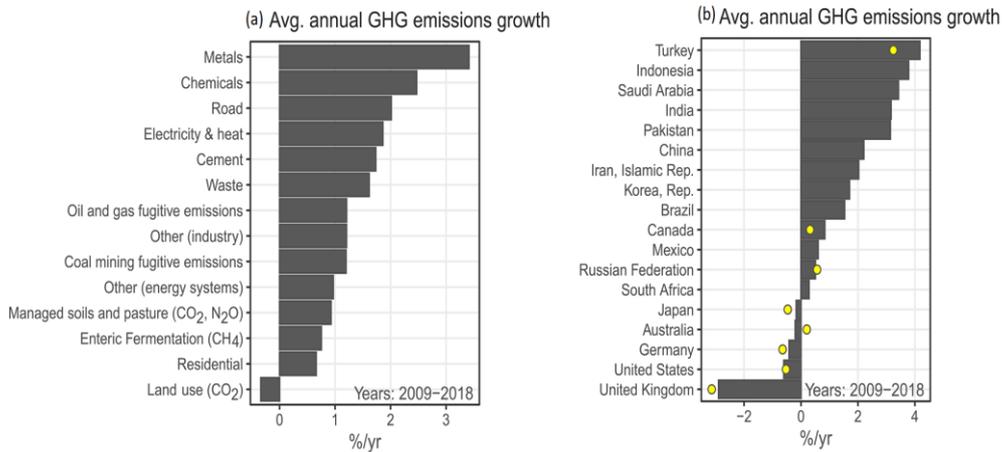


Figura 2. (a) Sectores de la industria en relación con su tasa de crecimiento anual de emisiones GEI para el periodo 2009-2018. (b) Países en relación con su tasa de crecimiento anual de emisiones GEI para el periodo 2009-2018. Los puntos amarillos corresponden al rango de incertidumbre. Obtenida de Minx et al. (2021).

Distribución y concentración de cadmio en la Tierra

El cadmio es el elemento químico correspondiente al número atómico 48 que pertenece al grupo 12 de la tabla periódica de los elementos y se clasifica dentro de los metales de transición. Su configuración electrónica es $[Kr]4d^{10}5s^2$, presentando $2e^-$ en el último nivel electrónico $n=5$. El estado de oxidación predominante del cadmio es +2, pero puede ser +1 aunque es muy inestable.

Para entender la concentración y distribución del cadmio en el planeta Tierra tenemos que hacerlo desde el punto de vista geoquímico/cosmoquímico. Remontando a los orígenes de la Tierra, se admite que su formación está asociada al gas y polvo de la nebulosa solar primitiva que estaba formada por una gran diversidad de elementos químicos. Es conocido que cada elemento condensa en un rango muy estricto de temperaturas, lo que produce un fraccionamiento elemental. El cadmio es un elemento muy volátil desde el punto de vista cosmoquímico (figura 3) y parte del Cd que había en la nebulosa solar primitiva condensó en la Tierra (aproximadamente un 10%).

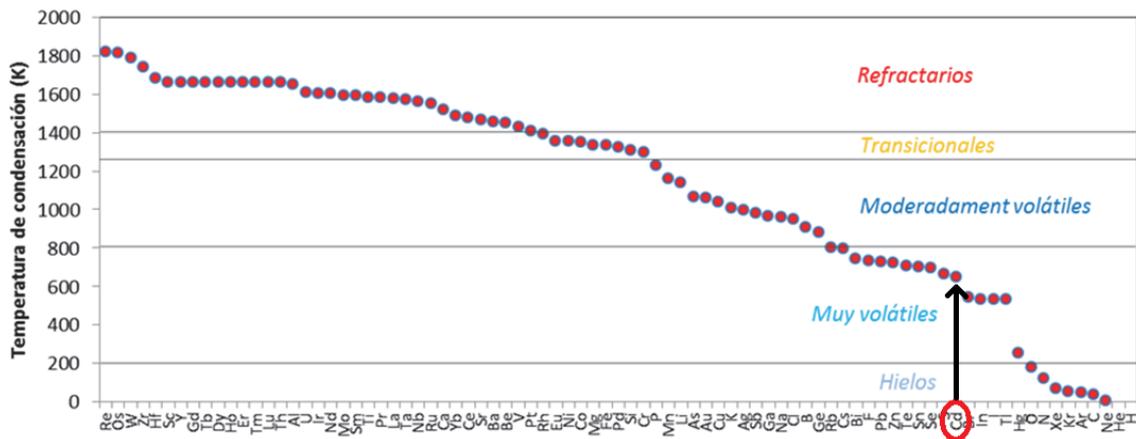


Figura 3. Gráfica donde quedan representados los elementos de la tabla periódica ordenados en función de su temperatura de condensación en grados Kelvin (de mayor a menor). Tabla confeccionada a partir de los datos obtenidos de Lodders y Fegley (2015), McDonough (2003) y McDonough y Sun (1995).

Con esta escasa abundancia de partida es muy fácil comprender que el cadmio solo forme parte de 24 minerales, de los cuales solo en cinco de ellos es el principal componente (más del 50% en peso). En ambientes hidrotermales, la mayor parte del cadmio está asociado a minerales de zinc, cuya abundancia es mucho mayor que la del cadmio. También se encuentra asociado a minerales de plomo y cobre. El carácter calcófilo de Cd, Cu, Pb y Zn (afinidad para formar sulfuros) es el responsable de que los minerales que contienen cadmio sean escasos en la corteza terrestre de la Tierra, la cual está compuesta de minerales de carácter silicatado.

Implicaciones medioambientales y salud derivadas del cadmio

La actividad industrial arroja al ambiente metales pesados como plomo, mercurio, arsénico, cromo o cadmio entre otros. Estos metales son potencialmente dañinos para la salud humana y para el medio ambiente. Una de las principales características que confieren tal peligrosidad a los metales pesados es que no son degradables química ni biológicamente. Esto hace que se vayan acumulando en los organismos hasta alcanzar niveles superiores a los salubres (bioacumulación). Los metales pesados también contaminan gravemente los recursos hídricos, edáficos y la atmósfera, afectando de forma negativa a la alimentación a nivel local y global (Reyes et al., 2016).

El cadmio se utiliza en las industrias del acero y de los plásticos. El cadmio es un subproducto de un proceso metalúrgico donde se trata zinc y plomo con sulfuro de cadmio, pudiendo acceder al cuerpo humano por inhalación de humos o por la ingesta de polvo de óxidos de cadmio (Ramírez, 2002). Las principales fuentes de contaminación del cadmio son los fertilizantes y las aguas residuales. Otros focos menos importantes que pueden contaminar el agua del consumo humano son soldaduras de zinc o tuberías galvanizadas (World Health Organization, 2017). El ser humano entra en contacto con

este contaminante principalmente a través de la alimentación (vegetales y productos animales) y sobre todo a través del consumo de tabaco, inhalando entre 0,1-0,2 μg con una absorción del 50% (Ramírez, 2002). Por norma general los productos animales acumulan cadmio en mayor cantidad que los vegetales (Ramírez, 2002). La OMS estima que la ingesta oral diaria del cadmio oscila entre valores de 10 a 35 μg . Otro valor relevante que aporta la OMS (World Health Organization, 2017) es el valor de referencia de concentración salubre de cadmio en agua, siendo este de 3 $\mu\text{g}/\text{L}$, cuando habitualmente las concentraciones en el agua para el consumo humano son inferiores a 1 $\mu\text{g}/\text{L}$. Desde un punto de vista fisiológico, el cadmio tiende a acumularse en los riñones afectando a su correcto funcionamiento y perdura en el organismo entre 10 y 35 años (World Health Organization, 2017).

Biominales como solución a la contaminación:

Los biominerales más abundantes en el planeta Tierra, presentes mayoritariamente en organismos acuáticos, están formados por carbonatos de calcio y magnesio. El grupo carbonato está presente tanto en la corteza terrestre como formador de rocas y como ión disuelto en las aguas superficiales debido a su baja solubilidad. La elevada concentración del carbonato en las aguas hace que ciertos seres vivos lo utilicen para sintetizar biominerales, los cuales están formados por una matriz mineral inorgánica mayoritaria y una menor parte orgánica. Los biominerales de carbonato de calcio forman las conchas de bivalvos o bien actúan como soporte estructural como exoesqueletos de cefalópodos. En este estudio se utilizan dos biominerales que proceden de los siguientes organismos: (1) la concha de *Cerastoderma edule* o Berberecho común; (2) el exoesqueleto de *Sepia Officinalis* o Jibia.

El berberecho común es un molusco bivalvo de la familia *Cardiidae*. A nivel nacional el berberecho común tiene un gran desarrollo en el Atlántico Nororiental (norte de España) y de forma escasa en el mar Mediterráneo, encontrándose solo en el área del Mar de Alborán (De Montaudouin et al., 2009). Son animales de rápido crecimiento, llegando a 30-40 mm de tamaño en tan solo uno o dos años, siendo el tamaño común tallas entre 25-35 mm. Su crecimiento no es constante a lo largo del año, ya que varía en función del alimento. Estos parones de crecimiento se registran en la concha en forma de aros llamados anillos de crecimiento. Tanto en Asturias como en Galicia existe una ley de regulación pesquera de berberechos que les limita la talla (28 y 25 mm respectivamente) y el periodo de veda (1 abril-30 septiembre; 1 de marzo- 1 de octubre, respectivamente). La actividad de la industria conservera produce un gran volumen de conchas de este y otros moluscos pudiendo catalogarlos actualmente como productos de desecho. Los resultados del presente trabajo podrían contribuir al desarrollo de estrategias de descontaminación de aguas a partir del aprovechamiento de estos productos de desecho en el contexto de la economía circular.

La jibia es un molusco cefalópodo de la subclase Coleoidea. Se distribuye tanto por el Océano Atlántico como el Mar Mediterráneo. Su hábitat es costero y la profundidad puede variar. Su tamaño ronda entre los 40-60 centímetros. La temporada de pesca es de febrero a octubre. Presenta un endoesqueleto, conocido como hueso de jibia. Se

ubica dorsalmente a lo largo del eje anterior- posterior (figura 4) y ocupa aproximadamente un 10% del volumen de la jibia (Denton y Gilpin-Brown, 1961).

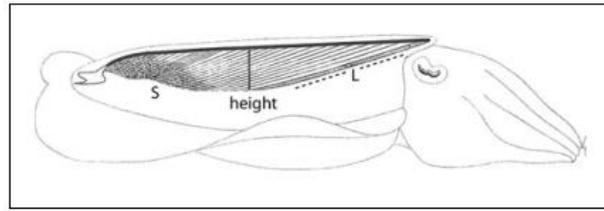


Figura 4. Obtenido de Gutowska et al. (2010)

Ambos biominerales tienen en común su composición aragonítica. El aragonito es el mineral polimorfo de la calcita, ambos de composición CaCO_3 , pero con diferente estructura cristalina. El aragonito cristaliza en el sistema cristalino rómbico, en la clase bipiramidal rómbico ($2/m\ 2/m\ 2/m$ ó mmm). Su grupo espacial es $Pm\bar{c}n$, siendo su celda unidad tipo primitiva, con los siguientes parámetros: $a = 4,9598\ \text{Å}$, $b = 7,9641\ \text{Å}$ y $c = 5,7379\ \text{Å}$. El aragonito biogénico es mucho más abundante que la calcita biogénica, además, el aragonito tiene mayor velocidad de disolución y solubilidad con respecto a la calcita (Cubillas, 2005).

El incremento de tratamientos industriales para obtener materias primas más puras ha favorecido la contaminación ambiental por metales pesados durante las últimas décadas. Por esta razón, la comunidad científica ha dirigido su esfuerzo a estudiar diversas formas de eliminación de estos elementos tóxicos mediante la interacción con minerales como las zeolitas, los sulfatos y los carbonatos (Álvarez-Ayuso y García-Sánchez, 2003; Godelitsas et al., 1999; Morales et al., 2014; Prieto et al., 2003). En estas investigaciones se ha mostrado que los mecanismos de eliminación del cadmio son: (1) Biosorción de Cd^{2+} en *Lentinus edodes* (Yánac et al., 2007); (2) fitoestabilización (Méndez et al., 2020); (3) Adsorción de metales pesados por bentonita, caolín y zeolita (Carbonel, 2018). La calcita y el aragonito tienen una importancia destacada para actuar como inmovilizadores de contaminantes, tanto por su disponibilidad como por su alta reactividad en contacto con soluciones acuosas que contengan metales pesados (Di Lorenzo et al., 2019; Godelitsas et al., 2003). Además, debido a la baja solubilidad de la calcita y aragonito ($K_{sp,calcita} = 10^{-8,48}$, $K_{sp,aragonito} = 10^{-8,336}$) la mayoría de las reacciones en el sistema de carbonatos se desarrollan a una velocidad compatible con los experimentos desarrollados en el laboratorio (Godelitsas y Astilleros, 2010). El ión carbonato es propicio para la unión con el cadmio mediante un enlace iónico debido su estado de oxidación negativo $[\text{CO}_3]^{2-}$, formando así un carbonato de cadmio CdCO_3 , favoreciendo su precipitación y por ende la eliminación del cadmio del agua. Numerosos trabajos experimentales han mostrado la eficacia de los carbonatos de calcio para la inmovilización del Cd (Prieto et al., 2003; Cubillas et al., 2005; Khöler et al., 2007; Pérez-Garrido et al., 2007). En estos trabajos se demuestra que la eliminación del cadmio durante la interacción con carbonatos de calcio tiene lugar por la precipitación de soluciones sólidas de carbonatos de cadmio y calcio ($(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3$). El carácter ideal de esta solución sólida permite determinar la composición de los términos intermedios a partir de los diagramas de rayos X de los extremos puros (Prieto et al., 2003). Por otro lado, numerosos estudios se han realizado para determinar el efecto de la presencia de iones divalentes en la cinética de disolución de carbonatos biogénicos y abiogénicos (Terjesen et al., 1961; Nestaas y Terjesen 1969; Gutjahr et al., 1996; Alkattan et al., 2002;

Khöler et al., 2007). Además, la cinética de sorción del cadmio en conchas de ostras ha sido estudiado por Alidoust et al. (2015). Sin embargo, no se conoce en profundidad el papel que juega la microtextura de los biominerales en la cinética de eliminación del cadmio.

Procesos de sorción:

La sorción es un término general definido por Sposito (1986) que engloba a distintos procesos: (1) adsorción, (2) absorción, (3) precipitación y (4) co-precipitación (figura 5). Se define como la retención de una sustancia por parte de otra cuando estas dos se ponen en contacto. Habitualmente se utiliza sin especificar el estado de agregación en el que se encuentran, ni las características del sistema químico (reacción entre sustancias, endotérmica-exotérmica, efectos de presión y/o temperatura).

Se denomina adsorción cuando los iones presentes en la solución acuosa se adhieren a la parte más superficial de la estructura cristalina. En los casos en que los iones de la disolución acuosa llegan a intercambiarse con iones de la red cristalina más profunda se denomina absorción (solución sólida por difusión). Si aparece una nueva fase mineral desarrollando una pátina tridimensional sobre una estructura cristalina ya existente se habla de precipitación y co-precipitación. Cuando la formación de la nueva fase mineral no involucra a la mineralogía original se define como precipitación. Por el contrario, si la nueva fase mineral involucra iones tanto de la solución acuosa como del mineral preexistente se denomina co-precipitación, que es un proceso que implica disolución -recristalización considerado como el más eficaz para eliminar contaminantes de soluciones acuosas. En el caso de que se forme una solución sólida que sea menos soluble que el mineral original, el contaminante queda atrapado en la estructura cristalina de la nueva fase, por lo que resultaría muy costoso desde el punto de vista energético que vuelva a formar parte de la disolución mientras se mantengan las mismas condiciones de presión y temperatura.

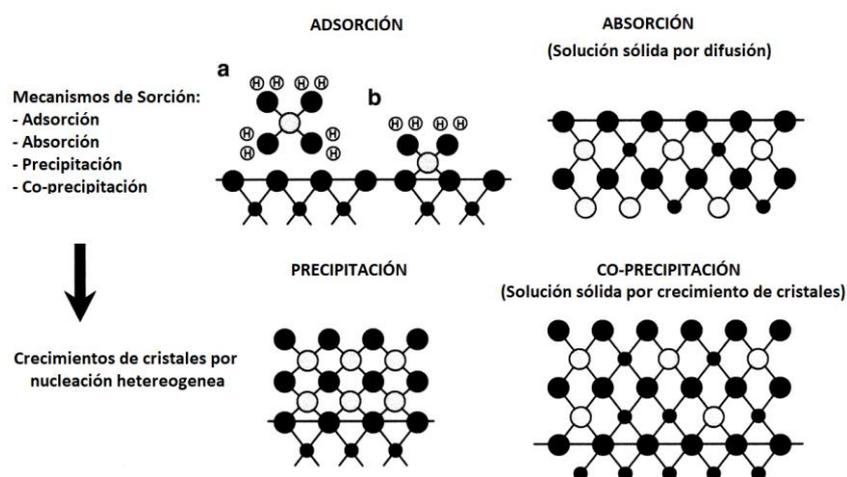


Figura 5. Mecanismos de sorción. Imagen obtenida de Brown et al. (1995).



2. OBJETIVOS

Este trabajo de fin de máster se centra en el estudio de los fenómenos de superficie que resultan de la interacción entre dos aragonitos biogénicos con distinta textura (conchas de berberecho y exoesqueleto de jibia) y soluciones acuosas que contienen cadmio, que está considerado como un metal potencialmente tóxico y contaminante. El objetivo fundamental de este estudio es comprender los mecanismos que rigen la incorporación del cadmio en estructuras cristalinas y/o la sorción sobre la superficie de los minerales utilizados como sorbente. Se plantea un trabajo experimental de interacción entre disoluciones ricas en cadmio y biominerales y se realizan medidas microscópicas y macroscópicas que proporcionan información sobre los mecanismos de eliminación del cadmio y su cinética de sorción. Para ello, se proponen los siguientes objetivos parciales

- a) Comprobar el grado de eficacia de los dos aragonitos biogénicos en la eliminación del cadmio en condiciones ambientales.
- b) Caracterizar las fases que se forman sobre la superficie del aragonito biogénico, prestando especial atención a la composición y morfología de los cristales.
- c) Estudiar la cinética del proceso de sorción del cadmio.
- d) Determinar los mecanismos de eliminación del cadmio disuelto durante su interacción con aragonito biogénico.

3. METODOLOGÍA

El flujo metodológico empleado para este trabajo ha sido (1) la realización de experimentos; (2) búsqueda bibliográfica y (3) la interpretación de los resultados.

3.1 Experimental

El trabajo experimental se divide en dos etapas: (1) la realización de experimentos de interacción en el laboratorio de geoquímica experimental de la Facultad de Geología y (2) la caracterización de las muestras en los laboratorios de los Servicios Científico-Técnicos (SCTs) de la Universidad de Oviedo. Las técnicas de análisis empleadas han sido: análisis de la composición de la disolución acuosa con espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRTF). La explicación detallada del uso de cada una de las técnicas para obtener información de las muestras estudiadas se encuentra en los apartados correspondientes.

3.1.1 Experimentos de interacción en laboratorio

Los experimentos de interacción entre carbonatos biogénicos y una disolución acuosa rica en cadmio se han realizado en condiciones ambientales. Los carbonatos biogénicos utilizados han sido: (1) *Cerastoderma edule*, berberecho y (2) *Sepia Officinalis*, jibia. En este trabajo se utilizarán los nombres comunes de berberecho y jibia para nombrar a los materiales de partida utilizados en los experimentos. Ambos biominerales presentan una estructura cristalina tipo aragonito, pero difieren texturalmente. Se ha empleado como reactivo CdCl_2 (Cloruro de cadmio), que es una sal muy soluble en agua y ligeramente soluble en alcohol.

Los biominerales fueron lavados con agua destilada y aclarados con etanol antes de ser triturados y tamizados en mallas de 125-200 micras. A continuación, se hizo reaccionar 0,1 gramos de cada biomineral con 50 mL de disolución de Cd (197 mg/L) manteniendo una relación solución/soluto= 0,002. Cada experimento se ha realizado en recipientes de polipropileno cerrados herméticamente y manteniendo una agitación constante a una velocidad aproximada de 60 rpm. Con el fin de caracterizar la evolución del sistema con respecto al tiempo se han aplicado diferentes tiempos de interacción: 5 min, 20 min, 30 min, 60 min, 90 min, 2 h, 3 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h y 48 h. Cada experimento se ha duplicado, dando lugar a un número total de 48 muestras. Además, se han realizado experimentos de interacción de fragmentos milimétricos (1.5 mm) con la disolución de cadmio durante 24 y 48 horas, manteniendo las mismas condiciones experimentales (temperatura, ratio sólido/líquido).



Al finalizar el tiempo de interacción la disolución restante se filtró con un filtro de $0.45\mu\text{m}$ empleando una bomba de vacío para separar el líquido del sólido.

3.1.2 Técnicas de identificación y caracterización

Para caracterizar la fase sólida se han empleado las técnicas de difracción (DRX) y espectroscópicas (FTIR). La caracterización textural se ha determinado a partir de las medidas del área superficial de la muestra y de las imágenes tomadas en microscopía electrónica de barrido (SEM). La composición de la fase líquida se ha analizado mediante ICP-MS y también se ha medido el pH al inicio y al final de cada experimento.

3.1.2.1 Caracterización textural: Área superficial (BET) y Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El área superficial de la muestra inicial se ha analizado mediante isothermas de adsorción de nitrógeno (N_2) llevadas a cabo a 77 K en un equipo ASAC 2000. Antes de la medida, la muestra fue desgasificada durante 12 horas a 90°C en vacío. El área superficial de cada muestra se determinó a partir del método BET (Brunauer et al., 1938).

La morfología, la microtextura y la composición semicuantitativa de las fases sólidas se ha estudiado a partir de las imágenes y análisis de la superficie de las muestras sólidas extraídas al final de cada experimento. Las imágenes se obtienen a partir del barrido de la muestra con un haz de electrones que al entrar en contacto con la superficie de la muestra emiten electrones secundarios. Para que la muestra sea conductora de electrones, es preciso metalizar la superficie con una fina capa de oro. Para discernir la composición química cualitativa se emplean los electrones retrodispersados. En este caso, los electrones primarios que inciden en la superficie de la muestra interactúan con los núcleos de los átomos del material de las regiones más profundas y son retrodispersados. La energía que obtienen depende del número atómico del núcleo con el que interactúan, dando como resultado una imagen con contraste donde las zonas con elementos de mayor número atómico presentan un tono más claro ya que emiten más energía. Para ello, se ha empleado un microscopio electrónico de barrido de emisión (SEM, JEOL-6610LV) equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX, INCA Energy 350) que permite el análisis semicuantitativo de fases neoformadas.

Se han caracterizado fragmentos de dimensiones milimétricas de los biominerales de partida y de las muestras obtenidas después de la interacción con cadmio durante 24 y 48 horas. Las muestras fueron colocadas sobre un portamuestras de aluminio y adheridas a este con cinta de carbono. Posteriormente se metalizaron con oro usando un metalizador de bombardeo iónico (Balzer SCD004).



3.1.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de los biominerales y de las fases sólidas obtenidas una vez efectuados los experimentos se ha obtenido mediante difracción de rayos X por el método de polvo.

Esta técnica se basa en la emisión de un haz de rayos X sobre una muestra policristalina (polvo) que emite una radiación recogida en un detector mientras varía el ángulo de incidencia y el ángulo de difracción. Esto da lugar a un diagrama en el que se representa la intensidad con respecto al ángulo 2Φ a partir del cual se identifican picos correspondientes a los planos donde se produce difracción. Mediante comparación del diagrama con patrones de difracción estandarizados se identifican las fases cristalinas presentes en la muestra.

Antes de ser analizadas, las muestras se han secado a temperatura baja (50°C) durante 12 horas y se han molido con un mortero de ágata. Se ha analizado una muestra de jibia y berberecho para cada tiempo de reacción, es decir, un total de 24 análisis de DRX. Se ha empleado un difractómetro PANalytical X'Pert Pro con un tubo de rayos-X con ánodo de Cu. Las muestras se han escaneado en un rango de 5° y 80° (2θ), registrando información en intervalos de 0.02° . Los datos resultantes se obtienen en formato .xy y se han tratado con software informático (X'Pert Plus) para representar los difractogramas de cada una de las muestras obtenidas al finalizar el tiempo de reacción.

3.1.2.3 Infrarrojo Transformado de Fourier (FTIR)

La radiación infrarroja (IR) abarca longitudes de onda entre los 12800 y 10 cm^{-1} del espectro electromagnético y se divide en tres categorías: IR cercano (12800 a 4000 cm^{-1}), IR medio (4000 a 400 cm^{-1}) e IR lejano (400 a 10 cm^{-1}). En el infrarrojo medio se puede obtener un espectro de la energía absorbida por las vibraciones de moléculas que componen la muestra sólida. En este trabajo, se ha utilizado un espectrofotómetro FTIR acoplado a un microscopio con sistema de formación de imágenes (Varian 620-IR y Varian 670-IR) con tres sistemas de detección para la obtención de imágenes y de medidas puntuales. Los espectros de infrarrojo se han obtenido en el rango entre 600 y 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} usando 16 barridos tanto para la muestra como para el fondo. La muestra analizada se ha colocado sobre un cristal de diamante y se ha presionado para asegurar el contacto entre la muestra y el cristal. En este caso, se ha empleado el mismo polvo que se analizó mediante DRX y se han seleccionado las muestras de los siguientes tiempos de interacción (tanto para jibia como berberecho): 30 min, 60 min, 90 min, 4 h, 8 h, 16 h y 24 h. En total se han analizado 14 muestras mediante esta técnica.



3.1.2.4 pH-metro

El valor de pH de la disolución inicial de cadmio (197mg/L) se ha medido en condiciones ambientales de presión ($p\text{CO}_2 = 400\text{ppm}$) y temperatura (20°C) empleando un pH-metro CRISON BASIC 20+. En las mismas condiciones ambientales del laboratorio, se ha medido el pH al inicio y al final de cada experimento y sus duplicados, alcanzando un total de 48 determinaciones del pH.

3.1.2.5 Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

Para el análisis de la concentración de cadmio y de calcio en la disolución se ha empleado un espectrómetro de masas de plasma acoplado inducido (ICP-MS 7700 Agilent Technologies). Con esta técnica se ha analizado la disolución para todos los intervalos de tiempo empleados durante la interacción con jibia y berberecho, lo que ha proporcionado un total de 24 análisis.

3.2 Cinética de sorción

Es de gran utilidad estudiar los procesos de sorción mediante la cinética de reacción ya que esta se ocupa de los cambios químicos que se producen con respecto al tiempo y de las tasas de cambio (Ho y McKay, 1999). En este trabajo, se han empleado las ecuaciones de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (ecuaciones 1 y 2 respectivamente) para determinar la capacidad de sorción de los biominerales seleccionados para este estudio.

La sorción de metales por solutos, que pueden ser minerales u otros materiales, es una herramienta muy importante para aplicaciones como purificación de agua. En general los trabajos experimentales obtienen resultados sobre la capacidad de sorción de los metales disueltos (q_e mg/g) que se calculan aplicando la siguiente fórmula:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (1)$$

Donde C_0 (mg/L) representa la concentración inicial del metal en la solución y C_e (mg/L) es la concentración del metal después de un tiempo específico de contacto. V (L) es el volumen de la disolución del metal y m (g) es la masa del soluto (aragonitos biogénicos).

En este trabajo se describe la cinética de sorción de los metales a partir de los datos experimentales que fueron analizados por modelos matemáticos de ecuaciones de ajuste lineal (Ho y Chiang, 2001). El modelo cinético de pseudo-primer orden fue



introducido por Lagergren (1898), pero actualmente se utiliza formulado de la siguiente manera:

$$q(t) = q_e [1 - \exp(-k_1 * t)] \quad (2)$$

Donde $q(t)$ es la capacidad de adsorción para un tiempo t , q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio y k_1 es la constante de velocidad de adsorción para el modelo de pseudo-primero orden.

El modelo de pseudo-segundo orden generalmente utilizado fue propuesto por Ho and McKay (1999):

$$q(t) = \frac{q_e^2 k_2 * t}{1 + q_e * k_2 * t} \quad (3)$$

Donde $q(t)$ es la capacidad de adsorción para un tiempo t , q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio y k_2 es la constante de velocidad de adsorción para el modelo de pseudo-segundo orden.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del material inicial

En este apartado se van a caracterizar los biominerales originales (jibia y berberecho) desde un punto de vista textural y mineralógico.

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

Los resultados de difracción de rayos X se ilustran en difractogramas donde se representan la intensidad de los rayos difractados en función del ángulo 2Φ . La figura 6 presenta los difractogramas de la jibia y del berberecho que se han obtenido a partir de los biominerales de partida, cuyas intensidades han sido recalculadas sobre el 100% para poder hacer una comparación más precisa entre diagramas. Además, en la figura se muestra el patrón de difracción de aragonito (PDF 41-1475). Al comparar el difractograma del aragonito con respecto al de la jibia y berberecho se observa como el nivel de coincidencia entre picos de difracción de mayor intensidad es muy elevado. La principal diferencia entre ambos minerales se aprecia en la presencia de un pequeño pico de difracción a $29.409 (2\Phi)$ que indica la presencia de calcita en el berberecho (ver figura en miniatura 6a). Por otro lado, mediante DRX se puede discriminar la parte orgánica de los biominerales. En concreto, Florek et al. (2009) identificaron β -quitina mediante reflexiones anchas en el rango entre $5-25^\circ 2\theta$ y cuantificaron la parte orgánica de la jibia (9,8%). Estos autores también indicaron que los pilares contienen más aragonito y menos β -quitina que los tabiques y encontraron pequeñas cantidades de Na, Mg, K, Br, Fe y Sr en las jibias. En la figura 6 se observa una banda ancha a aproximadamente $20^\circ (2\theta)$ en el difractograma de la jibia (ver figura en miniatura 6b), que podría corresponder a materia orgánica, aunque la intensidad de esta reflexión es muy pequeña en comparación con las reflexiones asignadas a aragonito. Sin embargo, esta banda no se aprecia en el difractograma del berberecho.

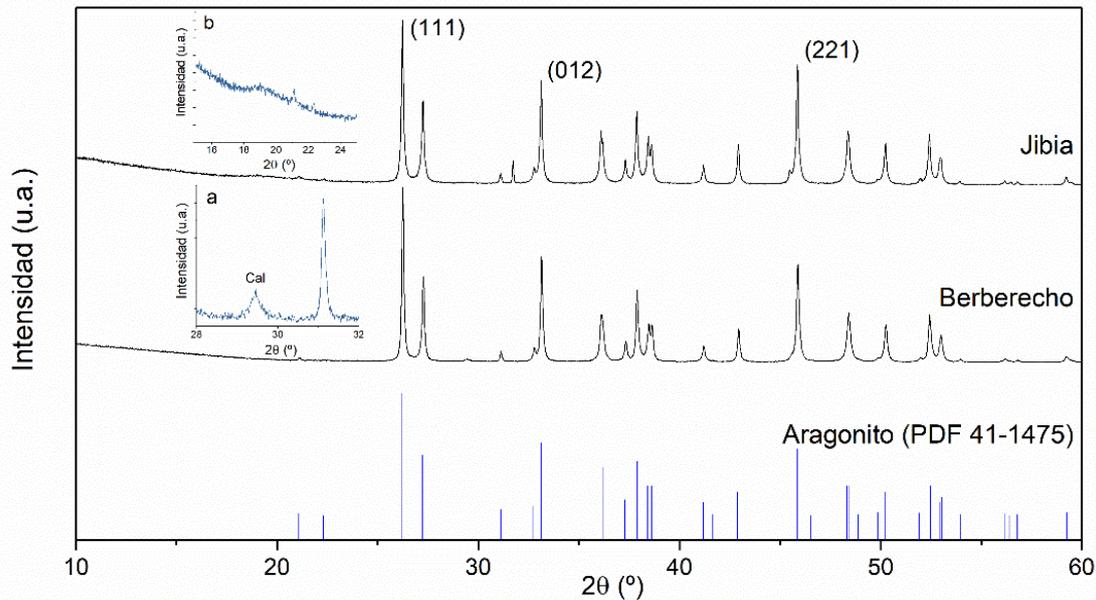


Figura 6. Superposición de los difractogramas del berberecho y jibia y las principales líneas de difracción del patrón de aragonito. En ella se marcan los picos de difracción más relevantes coincidentes con los del aragonito. En las figuras en miniatura se amplían zonas de los diagramas de berberecho (a) y de la jibia (b) para mostrar las reflexiones de calcita y de materia orgánica respectivamente.

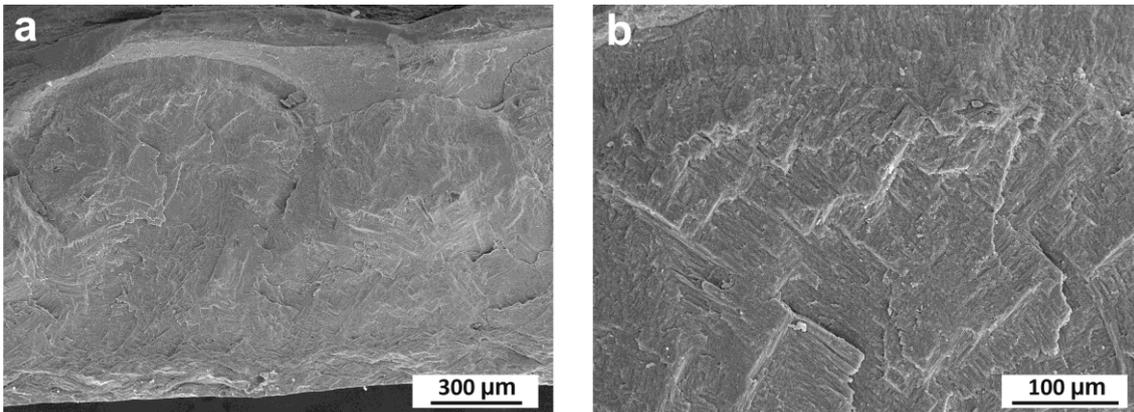
4.1.2 Caracterización textural y microestructural:

El área superficial de las muestras de polvo (tamaño de grano entre 125 y 200 μm) de jibia y berberecho se ha determinado mediante el método BET. Los valores obtenidos son de $27.4992 \pm 0.1338 \text{ m}^2/\text{g}$ (jibia) y $27.5023 \pm 0.2631 \text{ m}^2/\text{g}$ (berberecho). Estos datos indican que la superficie expuesta a la disolución acuosa es similar en ambos biominerales, por lo que cabe esperar que la disolución sea parecida

En cuanto a la microestructura del berberecho común, Chen et al. (2010) aporta la siguiente información derivada del estudio de la concha con SEM: la capa superficial de la concha está formada por láminas de aragonito y matriz orgánica de colágeno. El grosor de las capas de aragonito es de 20-30 micras aproximadamente. Todas las capas de aragonito son paralelas a la superficie de la concha. Cada una de esas capas está compuesta por un gran número de finas láminas. A su vez, estas finas láminas están compuestas por fibras de aragonito. La dirección de las fibras es diferente para cada lámina, formando una microestructura de fibras cruzadas (figura 7 y 8).

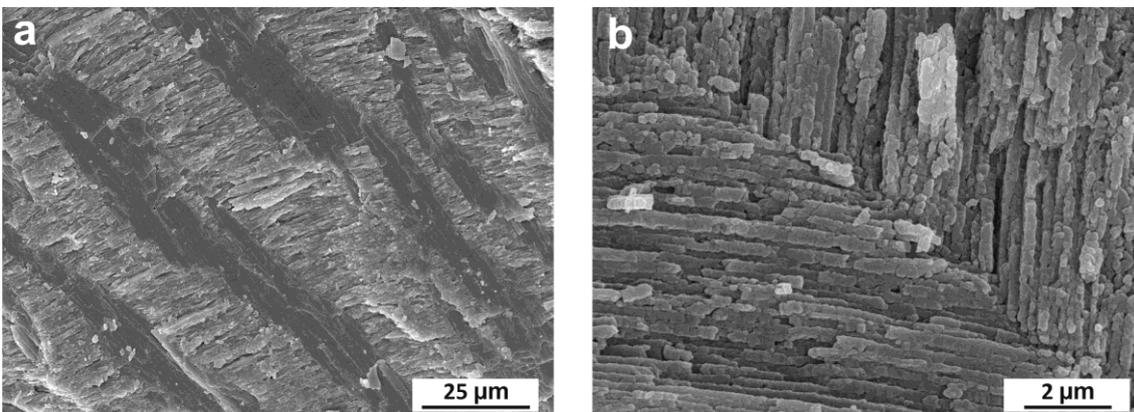
Para el estudio microestructural de la concha de berberecho se han analizado dos tipos de secciones, la transversal (paralela a las líneas de crecimiento) y otra longitudinal (paralela a las costillas de las conchas). En la foto de las secciones transversales de menores aumentos (figuras 7a) podemos observar que la concha está formada por

agregados lamelares que se acopian en una dirección perpendicular a la sección. Al observar la superficie con mayor aumento (figura 7b) se distingue cómo cada lamela está compuesta por una microestructura fibrosa dispuestas en la misma dirección de crecimiento, pero pudiendo ser diferente para cada lamela, generando una microestructura de fibras cruzadas. En las lamelas que preservan una mayor continuidad se puede intuir una rotación de las fibras.



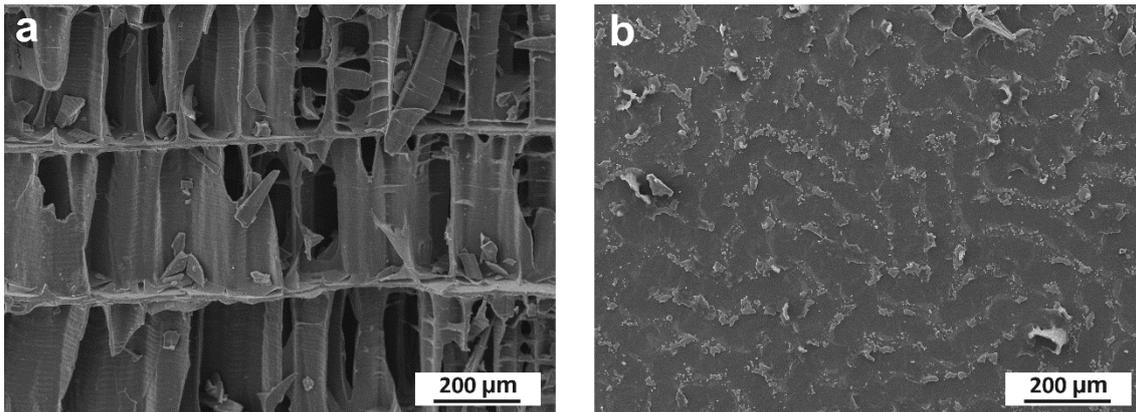
Figuras 7: Sección transversal de la concha de berberecho a diferentes aumentos.

En las secciones longitudinales se observan las lamelas en su dirección de alargamiento (figura 8a) y se puede estimar el espesor de cada una de ellas, siendo de 20-23 µm aproximadamente. También se observa una microestructura fibrosa perpendicular a los planos lamelares, con una longitud equivalente al espesor de estas. La figura 8b muestra que las fibras adoptan un aspecto granular con una dirección de acumulación preferente de los granos y en especial, el solapamiento entre fibras aragoníticas de diferente dirección.



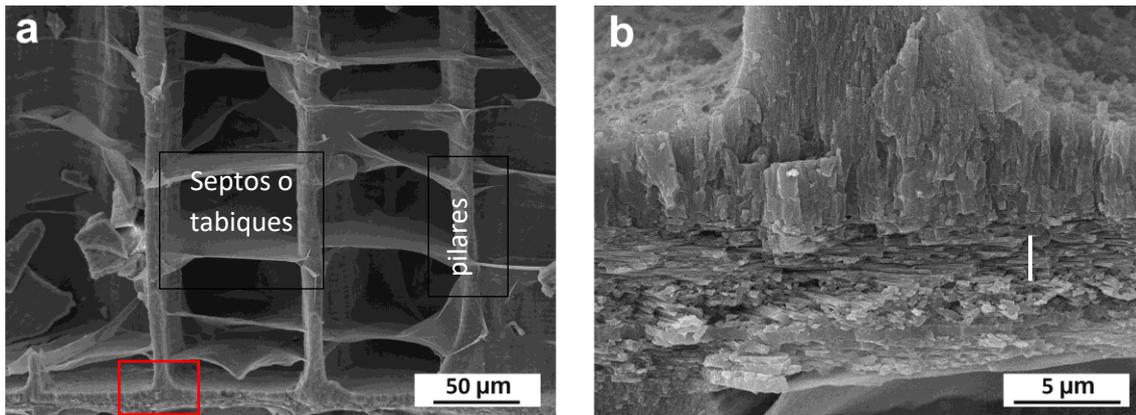
Figuras 8. a) Sección longitudinal y b) transversal de la concha de berberecho a diferentes aumentos.

En cuanto a la microestructura de la jibia, es de composición aragonítica, formada por láminas y tabiques, lo cuales se aprecian en una sección transversal (figura 9a), y que forman una red interconectada que le confiere una elevada porosidad. En una vista ortogonal a la última lámina suprayacente, se aprecian surcos y relieves originados por la intersección entre los tabiques y la lámina (figura 9b) generando un patrón desorganizado de resaltes y valles (zonas más claras y oscuras respectivamente). La matriz orgánica es visible como una lámina delgada que recubre las superficies laminares y de los pilares, y como laminillas suspendidas sin calcificar. La materia orgánica corresponde a quitina de tipo b (Gutowska et al., 2010).



Figuras 9: Imágenes SEM de hueso de jibia. a) Sección transversal donde se observan las láminas y tabiques y b) sección ortogonal a la lámina donde se aprecian surcos y relieves elevados, respectivamente.

El estudio detallado de la microestructura jibia, muestra que los pilares presentan una textura bandeada de dirección paralela a los tabiques (Figura 10a). A veces los pilares están conectados por unas finas telas planares de aspecto sedoso que corresponden a la materia orgánica (quitina). La figura 10b corresponde a un punto de unión entre columna y tabique. En la parte basal del tabique se observa un agregado tabular de planos lamelares de aproximadamente 2 μm de espesor, seguido de un agregado de fibras con disposición paralela a la dirección de los tabiques de unos 5 μm de espesor. Sobre este último se apoya un agregado de lamelas que forma los pilares.



Figuras 10. Imágenes SEM de la microestructura de la jibia. a) Disposición de tabiques y pilares. b) Detalle de la unión entre un tabique y un pilar. La barra blanca corresponde al agregado de cristales en la zona basal.

4.2 Eliminación del cadmio con aragonito biogénico.

En este apartado se exponen los resultados obtenidos mediante la caracterización de los sólidos (DRX, SEM y IRTF) y de la fase líquida (pH y concentración de Ca y Cd) para cada tiempo de experimento tanto para jibia como para berberecho.

4.2.1 Identificación y caracterización textural de las fases neoformadas

El objetivo es caracterizar las fases sólidas mediante DRX para determinar si se ha formado o no una nueva fase sólida y relacionar los resultados con la información obtenidas mediante SEM para determinar los procesos que han tenido lugar en las superficies de los biominerales.

Sistema Berberecho - Cadmio:

En la figura 11 se ha representado el difractograma del berberecho original y una serie de difractogramas representativos de los experimentos de interacción entre el berberecho y la solución de cadmio. Como se puede observar en la figura, los difractogramas de los sólidos obtenidos tras la interacción, presentan las principales reflexiones de aragonito identificados en la muestra original a la vez que ha desaparecido la pequeña reflexión a $29.406^\circ (2\theta)$ que indica la presencia de una mínima proporción de calcita en el berberecho. Además, para tiempos cortos de interacción (5 minutos), se aprecien dos nuevos picos de difracción significativos que aparecen a ángulos de 30.16° , $23.37^\circ (2\theta)$. La posición de estos picos de difracción es muy próxima a la de las reflexiones de máxima intensidad del carbonato de cadmio que corresponden a los planos cristalográficos (012) y (104) tal y como se observa en el patrón de difracción PDF-42-1342 (figura 12). Estos resultados confirman que otavita, un mineral con

estructura tipo calcita precipita tras la interacción del aragonito con la disolución rica en Cd. En la figura 11 también se observa que las reflexiones asignadas a otavita son anchas y su intensidad es mucho menor que la registrada para las reflexiones de aragonito, lo cual indica que otavita presenta un bajo grado de cristalinidad y es una fase minoritaria en estos experimentos. Por otro lado, un estudio exhaustivo de los diagramas de difracción indica que la reflexión 10-14 asignada al carbonato de cadmio se encuentran en posiciones intermedias ($2\Phi = 30.264$) a las de la misma reflexión publicada en los patrones de difracción de calcita ($2\Phi = 29.406$) y otavita ($2\Phi = 30.276$). Considerando que la solución sólida (Cd,CaCO_3) presenta una variación lineal entre los parámetros de celda de los dos extremos puros de otavita y calcita (Borodin et al., 1979), se puede considerar que la posición intermedia de las reflexiones en un difractograma corresponde a composiciones intermedias de la solución sólida (Cd,CaCO_3). A partir de los resultados de difracción de rayos X, se puede determinar que la fase intermedia obtenida en el experimento de 48 horas corresponde a $(\text{Cd}_{0.961}, \text{Ca}_{0.039}) \text{CO}_3$. La composición de la fase neoformada es similar a la obtenidos por Cubillas 2005, que determinó una composición de $(\text{Cd}_{0.975}, \text{Ca}_{0.025}) \text{CO}_3$ en experimentos de interacción con calcita.

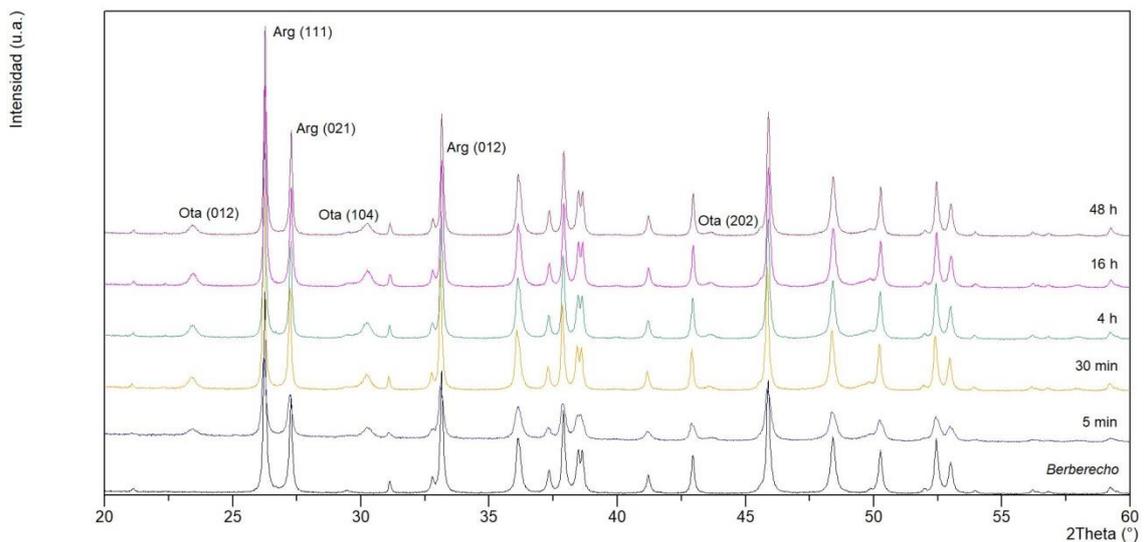


Figura 11. Comparación de los difractogramas de berberecho con respecto a los difractogramas del sólido resultante después de cada experimento para los tiempos de 30 min, 4h, 16h y 48h. Quedan señalados los picos de difracción del aragonito (Arg) y los picos de otavita (Ota).

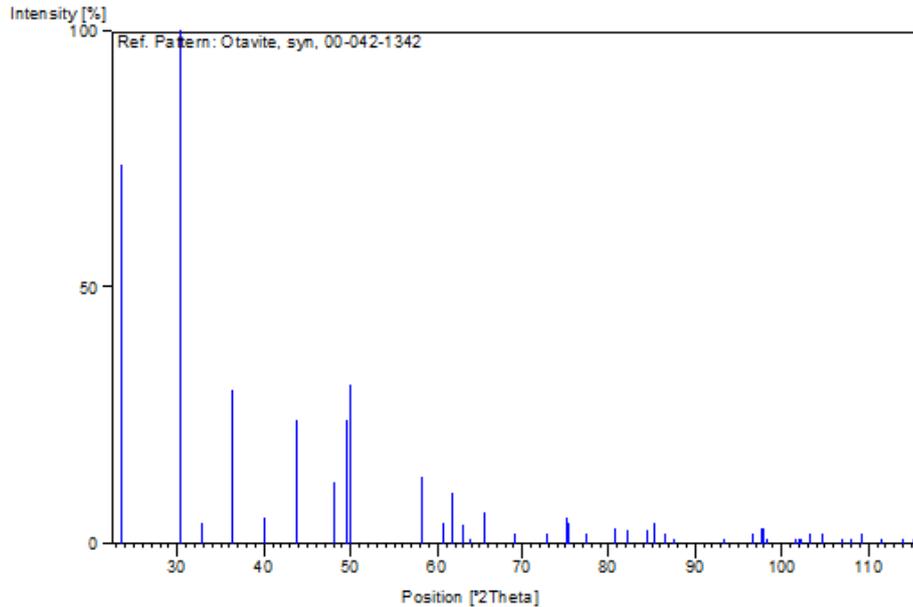


Figura 12. Difractograma de otavita (PDF 42-1342).

La figura 13 muestra las imágenes obtenidas sobre fragmentos sólidos resultantes de la interacción de la solución de cadmio con el berberecho mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Como se puede observar, los cristales de la fase neoformada presentan hábito romboédrico ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$), lo cual concuerda con los resultados de DRX que han permitido identificar la otavita, que es un mineral con estructura tipo calcita. En la figura 13 también se observa que los cristales presentan tamaños que varían entre $0,5 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m}$ que se encuentran aislados (figura 13a) o formando agregados cristalinos (figura 13b) y distribuidos aleatoriamente sobre la superficie del berberecho.

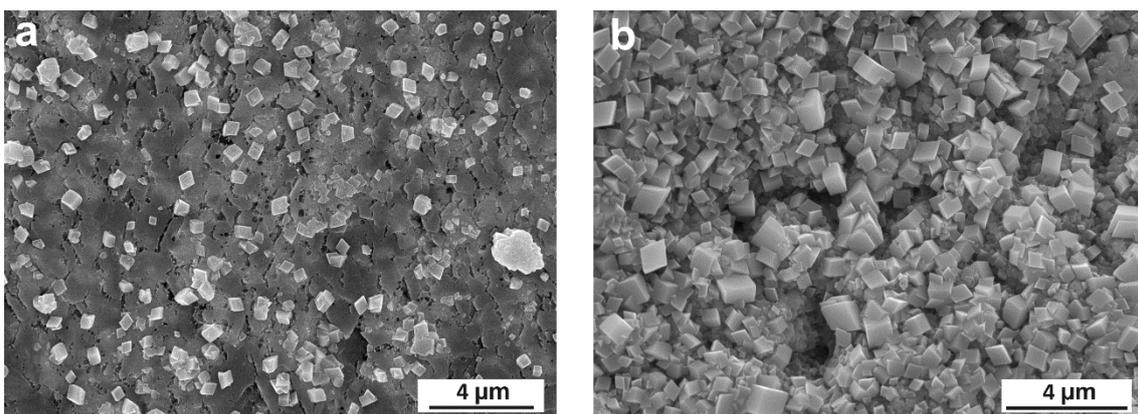


Figura 13: Imágenes SEM del biomineral berberecho realizadas con electrones secundarios, ambas para un tiempo de 24 horas.

Además, la superficie de la muestra se ha analizado mediante espectroscopía de rayos X (EDX) por energía dispersiva (figura 14). El análisis de los cristales romboédricos neoformados presenta una composición de C, O, Ca y Cd lo cual refuerza la hipótesis de que la fase mineral de neoformación corresponde a una solución sólida de $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3$. Cabe destacar que el contenido en calcio detectado por esta técnica es muy alto debido a que el análisis obtenido puede corresponder en parte al aragonito sobre el que está precipitando la solución sólida $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3$.

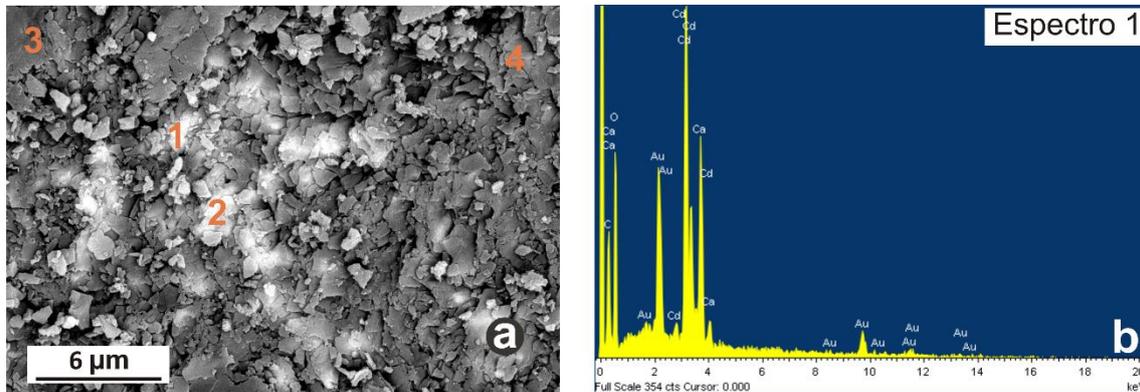


Figura 14: a) Imagen SEM con electrones retrodispersados y b) espectrograma de la zona analizada (spectrum 1).

% peso	1	2	3	4
C	13.91	19.12	15.17	15.38
O	38.63	37.54	40.52	45.52
Ca	10	11.27	31.9	30.63
Cd	37.46	32.06	12.41	8.46
Total	100	100	100	100

Tabla 3. Resultados semi-cuantitativos de la espectroscopía.

Sistema Jibia - Cadmio:

En la figura 15 se ha representado una serie de difractogramas representativos de los sólidos obtenidos en los experimentos de interacción entre la jibia y la solución contaminada de cadmio para estudiar la evolución del sistema desde el inicio hasta el tiempo final considerado en estos experimentos (48 horas). Todas las reflexiones de aragonito identificadas en la jibia se mantienen en los sólidos obtenidos durante los experimentos, de manera similar a la evolución observada en el sistema del berberecho-cadmio. Si se compara el difractograma de la jibia inicial con respecto a los difractogramas obtenidos en los experimentos, se observa que en todos ellos aparecen dos nuevos picos de difracción significativos en los ángulos de 30.26° , 23.38° (2Φ).

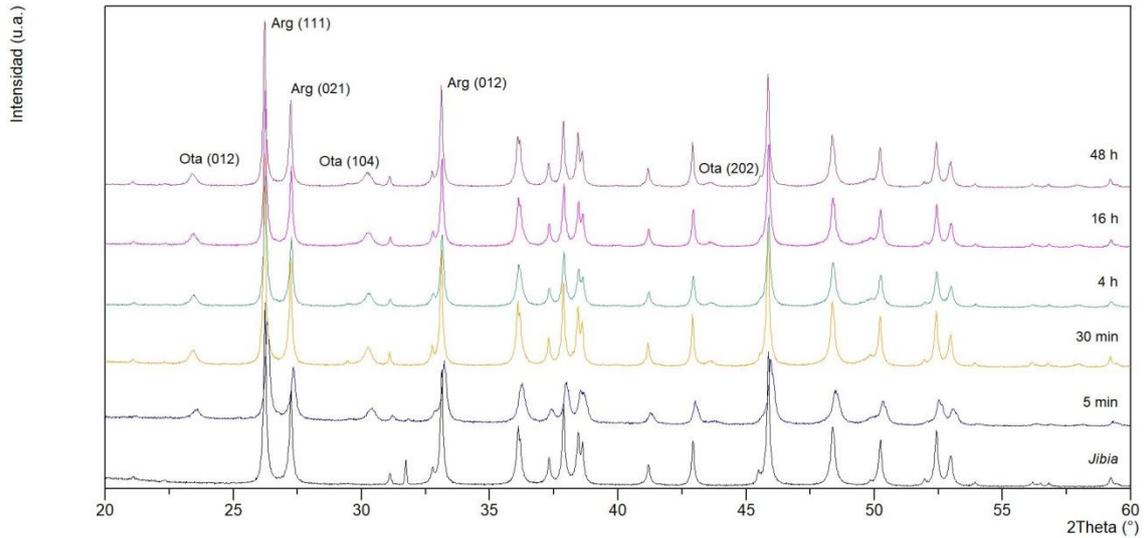


Figura 15. Comparación de los difractogramas de *Sepia officinalis* con respecto a los difractogramas del sólido resultante después de cada experimento para los tiempos de 30 min, 4h, 16h y 48h. Quedan señalados los picos de difracción del aragonito (Arg) y los picos de otavita (Ota).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los fragmentos sólidos resultantes de la interacción de la solución de cadmio con el biomineral jibia (figura 16) permiten identificar la presencia de cristales de otavita, que es la fase neoformada identificada anteriormente mediante DRX (figura 15). En este caso, los cristales romboédricos se sitúan preferentemente en los bordes del biomineral y paralelos a la dirección del bandeo que conforman los pilares (bandedo mencionado en el apartado de caracterización del material inicial). El tamaño mínimo de los cristales que se pueden apreciar es aproximadamente de 0,5 micras, y el tamaño máximo de 3 micras. La figura 17 muestra los resultados del análisis de la superficie de la muestra mediante espectroscopía de rayos X (EDX). El análisis de los cristales romboédricos neoformados presenta una composición de C, O, Ca y Cd (tabla 4) en concordancia con que la fase mineral de neoformación corresponde a una solución sólida de $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3$. El contenido en calcio puede corresponder en parte al aragonito sobre el que está precipitando la fase neoformadas.

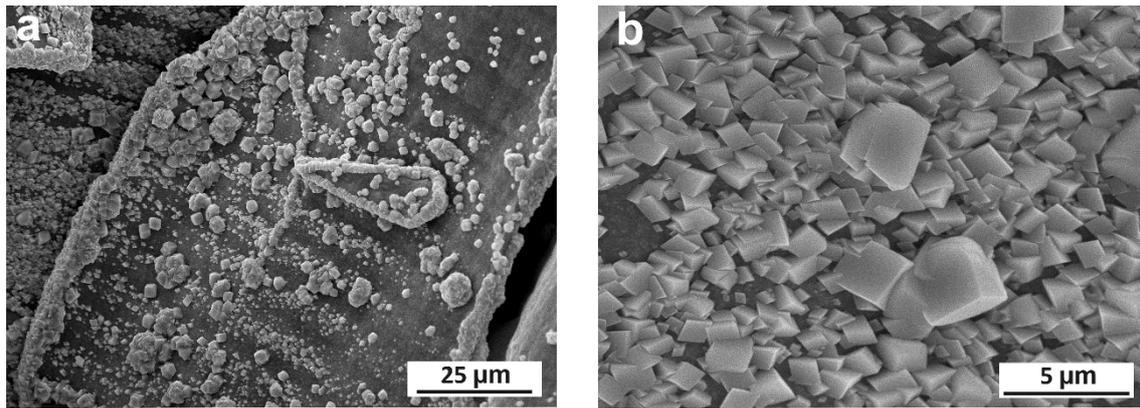


Figura 16: Imágenes SEM del biomaterial jibia realizadas con electrones secundarios, ambas para un tiempo de 48 horas.

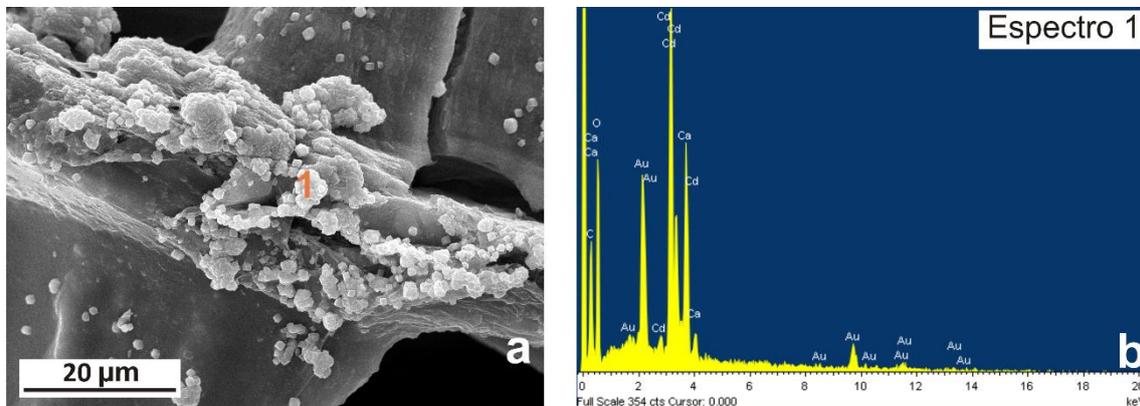


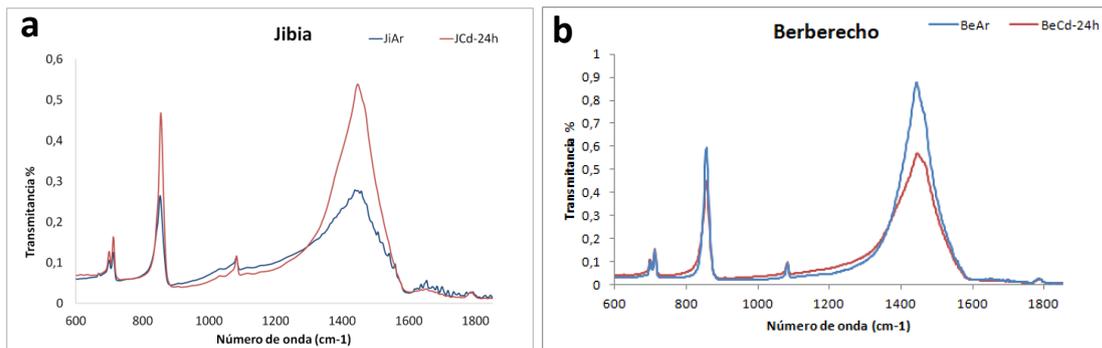
Figura 17: a) Imagen SEM con electrones retrodispersados y b) espectrograma de la zona analizada (recuadro rosa) respectivamente.

% peso	1
C	16.88
O	48.59
Ca	7.63
Cd	26.90
Total	100

Tabla 4. Resultados semi-cuantitativos de la espectroscopía.

4.2.2 Infrarrojo Transformado de Fourier (FTIR)

Esta técnica es de interés ya que se aplica a la identificación y caracterización de biominerales que han interactuado con Cd disuelto, por lo que se puede obtener información de la materia orgánica y de las vibraciones de moléculas de los carbonatos. Los datos obtenidos de la espectroscopía de infrarrojo han sido tratados con Excel y se han representado en la figura 18, donde el eje de abscisas corresponde a la transmitancia (%) y el eje de ordenadas al número de onda (cm^{-1}).



Figuras 18: Superposición de espectros de FTIR de los biominerales de origen y los experimentos de 24 horas en jibia (a) y berberecho (b)

Cada una de las bandas da información sobre los modos de vibración del grupo carbonato (Bishop et al., 2021). Las principales bandas de absorción de IR que permiten discernir el aragonito y la materia orgánica (quitina) en muestras de jibias fueron publicadas por Florek et al. (2009). Las bandas correspondientes al carbonato son: ν_1 a 1083 cm^{-1} (tensión simétrica) el doblete ν_4 a $713, 730 \text{ cm}^{-1}$ (flexión dentro del plano), ν_2 a 853 cm^{-1} (flexión fuera del plano) y ν_3 a 1450 cm^{-1} (tensión asimétrica), además de las bandas próximas a 1790 cm^{-1} que corresponde a las bandas $\nu_1 + \nu_4$ (Bishop et al 2021). Por otro lado, las bandas características de la materia orgánica son: ν (C=O, Amida I) a 1652 cm^{-1} , ν (C-N, C-N-H, Amida I) a 1552 cm^{-1} . En la bibliografía no se ha encontrado patrones de infrarrojo de muestras de otavita pura, por lo que los resultados obtenidos en este trabajo solo pueden ser comparados con los espectros de calcita y aragonito. En ambos carbonatos de calcio, las bandas de carbonato son similares, salvo la ausencia del doblete de $713, 730 \text{ cm}^{-1}$ y la banda a 1083 cm^{-1} en el espectro de calcita.

En la figura 18 se observa que los dos biominerales de partida y los sólidos obtenidos después de su interacción con disoluciones de cadmio son muy similares y corresponden a aragonito.

La única diferencia entre los espectros de la figura 18 se encuentra en la banda que aparece entre $1600\text{-}1800$ correspondiente a la materia orgánica que en el caso de la reacción cadmio-jibia durante 24 horas se atenúa (figura 18a)

4.2.3 Evolución de las fases acuosas

Para el estudio de la evolución de las fases acuosas se han representado los datos obtenidos de la medida de pH y de los análisis realizados por ICP-MS en diagramas concentración – tiempo. El pH inicial de la disolución de 200 ppm de cadmio dio un valor medio de 5,75. Es decir, un pH ácido. El pH es un parámetro que se ha medido al inicio de cada experimento, es decir, una vez que se ha introducido el biomineral en la disolución (pH inicial), y también se ha medido al final (pH final), una vez transcurrido el tiempo de interacción.

En la figura 19 se puede observar la variación del pH con respecto al tiempo en los experimentos con jibia y berberecho. En todos los experimentos, los valores de pH iniciales oscilan entre valores de 7,25 - 7,81 para los experimentos de jibia (figura 19a) y 7,32 - 7,79 para los de berberecho (figura 19b). Por tanto, en ambos experimentos, al añadir los biominerales el pH aumenta rápidamente con respecto a la disolución de Cd (pH= 5.75). Para todos los periodos de interacción, el pH final alcanza valores básicos que oscilan entre 7,51 - 8,59 para los experimentos de jibia (figura 19a) y entre 7,59 - 8,61 para los de berberecho (figura 19b). No se aprecia una diferencia notable entre el pH final correspondiente a los 30 minutos y a las 48 horas, es decir, la máxima variación de pH se produce en los primeros tiempos hasta estancarse en valores próximos a pH=8. El incremento del pH es el resultado de la rápida disolución del aragonito biogénico.

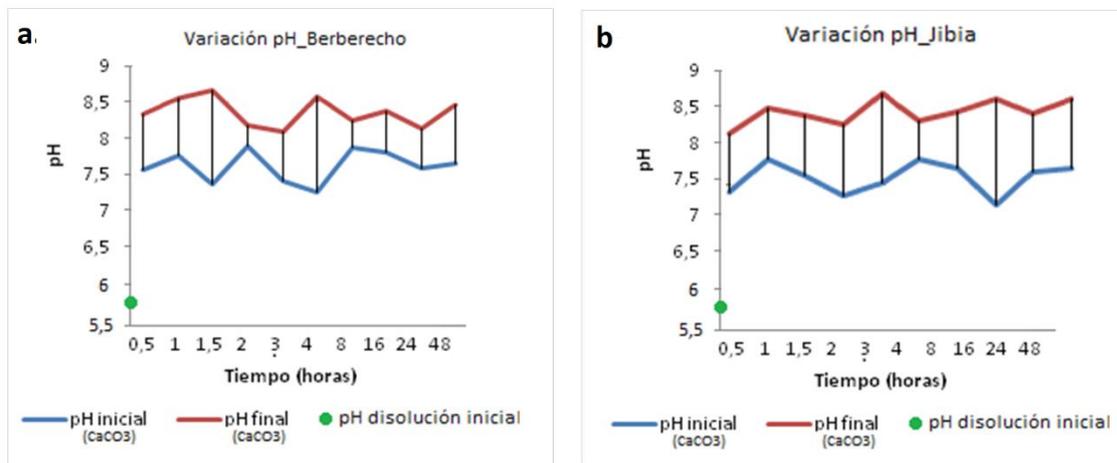


Figura 19: Comparación del pH inicial y final para los experimentos de berberecho (a) y jibia (b) en los diferentes tiempos de reacción.

La variación de concentración del calcio y del cadmio con respecto al tiempo tras la interacción se ha representado en la figura 20 para el berberecho y en la figura 21 para la jibia. En la figura 20, se puede observar que la máxima variación de concentración de calcio se produce en los primeros cinco minutos de la reacción, coincidiendo con la máxima variación de concentración de cadmio. La concentración de calcio aumenta en el sistema acuoso mientras que la del cadmio disminuye. Para una concentración inicial

de 200 ppm, la concentración de cadmio ha disminuido en un 74,5% llegando a una concentración de 50,3 ppm de Cd tras 5 minutos de interacción. La concentración de Cd sigue disminuyendo para tiempos de interacción más prolongados, así a los 30 minutos se ha eliminado el 9,7% (0.66 ppm), llegando a una concentración de Cd de 0.13 ppm (99.9 %) tras un tiempo de reacción de 48 horas. Por tanto, casi la totalidad del cadmio se ha eliminado de la disolución en los primeros minutos de la reacción. Al inicio del experimento, la concentración de calcio es cero, llegando a 6,9 ppm tras 5 minutos de reacción y alcanza un valor de 93.1 ppm tras 48 horas de reacción. En este caso la concentración del calcio sigue una tendencia global creciente durante todo el experimento derivado de la disolución del aragonito biogénico.

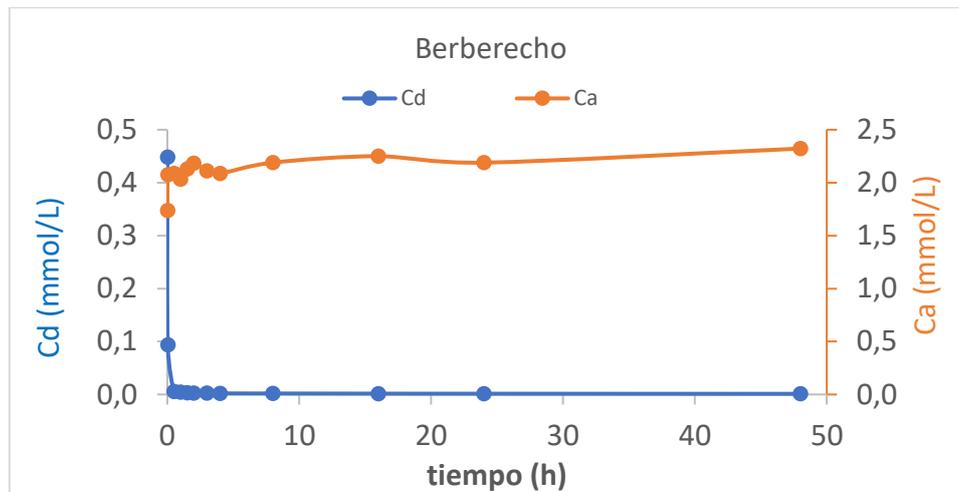


Figura 20. Evolución de las concentraciones de calcio y cadmio en el sistema con berberecho.

En el caso de la jibia se observa un comportamiento similar. La máxima variación de las concentraciones de cadmio y calcio se produce en los primeros minutos de la reacción (figura 21). Para una concentración inicial de 200 ppm de Cd, tiene lugar una disminución del 60% (77,97 ppm) a los cinco minutos y del 99.5 (0.92 ppm) tras 30 minutos de reacción. Al final del experimento, se ha eliminado el 99.9% de Cd (0.13 ppm). La concentración de calcio es de 57 ppm a los cinco minutos de interacción y llega a 87 ppm tras 48 horas de reacción. En este caso la tendencia del calcio a lo largo de la reacción es creciente, pero presenta ciertas oscilaciones en los experimentos realizados hasta 3 horas, para mantenerse relativamente constante hasta las 48 horas de interacción.

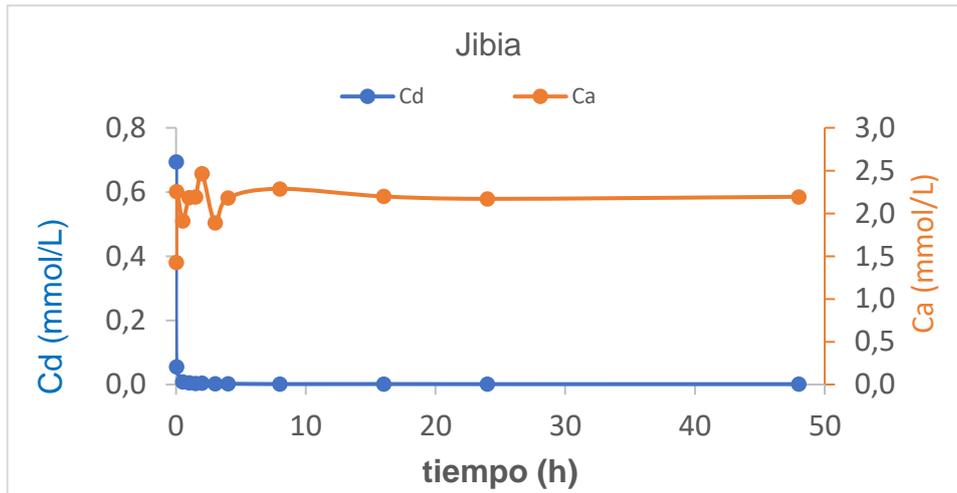


Figura 21. Evolución de las concentraciones de calcio y cadmio en el sistema con jibia.

Al comparar la capacidad que tienen los dos biominerales para eliminar el cadmio del sistema acuoso se observa que ambos son muy efectivos y eliminan de forma relativamente rápida casi todo el Cd llegando a concentraciones de 130 $\mu\text{g/L}$ tras 48 horas de reacción. Este valor es dos órdenes de magnitud mayor que la concentración máxima de Cd permitida por la OMS para agua apta para el consumo humano. La evolución del sistema indica que la eliminación del Cd puede continuar para tiempos más prolongados de interacción que permitan un mayor descenso de cadmio disuelto. Asimismo, considerando la evolución inicial del sistema, se podría contemplar la incorporación de biominerales originales de manera cíclica, lo cual facilitarían una eliminación más rápida del cadmio.

4.2.4 Mecanismos y caminos de reacción de eliminación del Cd

A partir del conjunto de datos que han sido obtenidos en los experimentos de interacción, se ha elaborado un modelo de los procesos que se desarrollan en el sistema $\text{CaCO}_3 - \text{Cd}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$.

Al inicio de cada experimento, la disolución está libre de calcio con una concentración mínima de carbonato disuelto procedente del CO_2 atmosférico. En el momento en el que el aragonito biogénico entra en contacto con una solución rica en Cd^{2+} ($\text{pH} = 5.75$), la superficie de este comienza a disolverse debido a esas condiciones ácidas iniciales llegando a valores próximos a $\text{pH} = 8.6$. En la figura 22 se representa la distribución de las especies carbono inorgánico en función del pH en un sistema acuoso. Para el rango de pH de los sistemas estudiados, la especie mayoritaria es HCO_3^- .

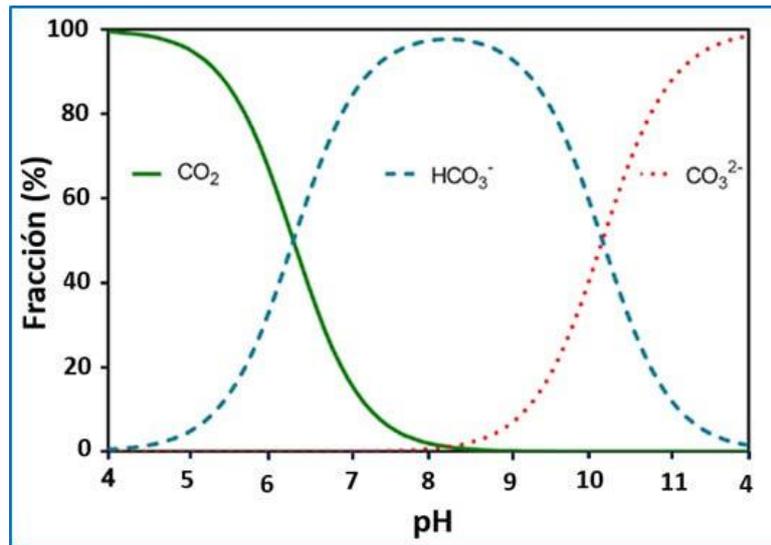
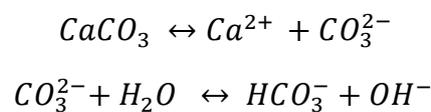
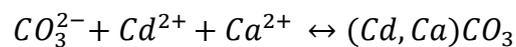


Figura 22. Distribución de las especies de carbono en función del pH. Obtenida de Schwarzenbach y Meier (1958).

En estas condiciones, la disolución del aragonito aporta iones de calcio y carbonato a la disolución mediante la siguiente reacción:



La reacción del cadmio disuelto con los iones procedentes de la disolución del aragonito da lugar a la precipitación de la solución sólida mediante la siguiente reacción:



La figura 23 muestra la evolución del Ca liberado a la disolución y del Cd eliminado durante la interacción con berberecho (figura 23a) y jibia (figura 23b). Se ha calculado la cantidad de Cd eliminado en la disolución a partir de las concentraciones iniciales (Cd_i) y finales de cadmio (Cd_f) para cada tiempo de interacción. Como se puede observar, la eliminación del Cd^{2+} (mmol/L) y la disolución del aragonito determinado a partir de la concentración de Ca (mmol/L) son dos procesos simultáneos para los dos sistemas estudiados. En ambos casos, se observa que la cantidad de calcio disuelto es mayor que el cadmio eliminado de la disolución y, por tanto, la velocidad de precipitación de los carbonatos de calcio y cadmio es menor que la disolución del aragonito biogénico.

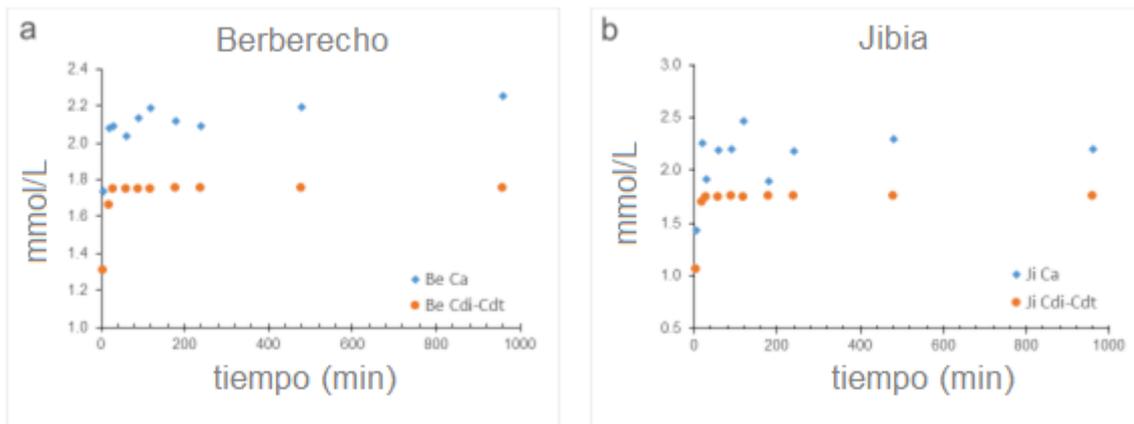


Figura 23. Evolución del Ca y eliminación del Cd durante la interacción con berberecho (a) y jibia (b).

El grado de saturación de la disolución (SI) es un parámetro que se puede utilizar para medir la posibilidad de que una fase mineral precipite o se disuelva y queda definido con la siguiente ecuación:

$$SI = \log(\Omega) = \log \frac{IAP}{K_{sp}}$$

IAP corresponde al producto de actividades iónicas de las especies en disolución, y Ksp corresponde al producto de actividades en el equilibrio.

Cuando SI adopta valores positivos, significa que esa fase mineral es susceptible de precipitar, en cambio, si adopta valores negativos la fase se disolvería. Por último, si el valor de SI es igual a cero significa que esa fase mineral se encuentra en el equilibrio. Se ha utilizado el software informático phreeqc, con la base de datos minteqv4.dat para calcular los índices de saturación de las fases de nuestro sistema, modelizando el sistema con las condiciones experimentales. El producto de solubilidad (Ksp) utilizado para la modelización ha sido el de la base de datos minteqv4.dat, que equivale a $K_{sp}(O_{tav}) = 10^{-12}$.

Cabe mencionar que el producto de solubilidad empleado corresponde a otavita pura y no a la solución sólida experimental, cuya solubilidad no se ha encontrado en la bibliografía.

Se han realizado dos modelizaciones. En la primera modelización se estudia el equilibrio de fases entre aragonito y otavita pura para comprobar si la concentración de cadmio en el equilibrio es mayor o menor a la obtenida tras los ensayos de interacción de 48 horas. Se han empleado unas concentraciones de 0,1 mmol/kg para ambos minerales a una presión parcial de 350 ppm, que reproduce las condiciones ambientales del laboratorio. Tras la simulación se ha obtenido un valor de 0,011 ppm de cadmio en equilibrio. Este valor está un orden de magnitud por debajo del cadmio que queda en

disolución tras 48 horas de interacción con aragonito biogénico (0,13 ppm), por lo que con este sistema tendríamos que seguir con experimentos de un mayor tiempo de interacción para comprobar que el cadmio se sigue eliminando de la disolución mediante la precipitación de carbonatos de cadmio y calcio.

En la segunda modelización se estudia la evolución del grado de saturación de la disolución (SI) para las concentraciones de calcio y cadmio para diversos tiempos de interacción de la jibia y berberecho (5min, 20min, 60min, 4h, 48h), para una temperatura de 25°C y pH=7,5. Los resultados quedan resumidos en la tabla 5. Como se puede observar, el grado de saturación de la disolución para otavita (SI otavita) va disminuyendo con el tiempo de interacción, pero sigue siendo positivo, por lo que cada vez precipitará menos otavita. El SI para la calcita va aumentando conforme avanza el tiempo de reacción, esto quiere decir que pasado un tiempo la calcita es susceptible a la precipitación. Por último, el SI del aragonito comienza en valores negativos y conforme avanza el tiempo de reacción alcanza valores próximos a cero, esto confirma que la disolución del aragonito continua durante todo el periodo de interacción.

Muestra	Ca (mmol/L)	Cd (mmol/L)	SI (otavita)	SI (calcita)	SI (aragonito)
Be Ar_5min	1,740	4,482E-01	2,84	-0,09	-0,27
Be Ar_20min	2,080	9,347E-02	2,23	0,07	-0,11
Be Ar_60min	2,036	4,168E-03	0,88	0,05	-0,13
Be Ar_4h	2,091	2,051E-03	0,58	0,07	-0,11
Be Ar_48h	2,327	1,163E-03	0,37	0,16	-0,02
Ji Ar_5min	1,429	3,954E-01	2,71	-0,24	-0,42
Ji Ar_20min	2,259	3,147E-02	1,79	0,13	-0,05
Ji Ar_60min	2,189	2,953E-03	0,75	0,11	-0,07
Ji Ar_4h	2,184	1,512E-03	0,46	0,11	-0,07
Ji Ar_48h	2,198	6,718E-04	0,11	0,11	-0,07

Tabla 5. Concentraciones de calcio y cadmio y el grado de saturación de la disolución con respecto a otavita.

Durante la evolución del sistema tiene lugar la eliminación del Cd^{2+} mediante un mecanismo de precipitación en superficie de fases sólidas ricas en Cd. Los resultados de DRX y las imágenes de SEM confirman que ha tenido lugar un proceso de disolución del aragonito biogénico y de precipitación de una solución sólida de $(Ca,Cd)CO_3$ en el que se involucran iones de la disolución acuosa (Cd) y del mineral preexistente ($CaCO_3$). Por tanto, se define un proceso de co-precipitación que implica la disolución de un mineral y la cristalización de una fase más estable y menos soluble que la fase original. En las etapas iniciales, se produce una eliminación muy rápida del cadmio, lo cual está de acuerdo con lo observado por Godelitsas y Astilleros (2010) en distintos sistemas de interacción de minerales poco solubles con aguas contaminadas por metales pesados. En estadios avanzados de la reacción el proceso es mucho más lento debido a que la fase original puede llegar a estar tapizada por la fase sólida neoformada, lo cual reduce el área reactiva del biomineral. Sin embargo, en este trabajo la solución sólida de $(Ca,Cd)CO_3$ forman una costra de cristales romboédricos que cubre parcialmente la superficie del aragonito biogénico, por lo que la disolución del carbonato de calcio se mantendrá mientras exista contacto con la disolución acuosa. El mecanismo de

eliminación del cadmio es el mismo para ambos biominerales siendo ligeramente más efectivo en los primeros tiempos de reacción el biomineral de berberecho, lo cual está relacionado con la diferente microestructura observada en SEM. Asimismo, la presencia de materia orgánica detectada en la jibia mediante DRX y IRTF puede inhibir la disolución del aragonito biogénico.

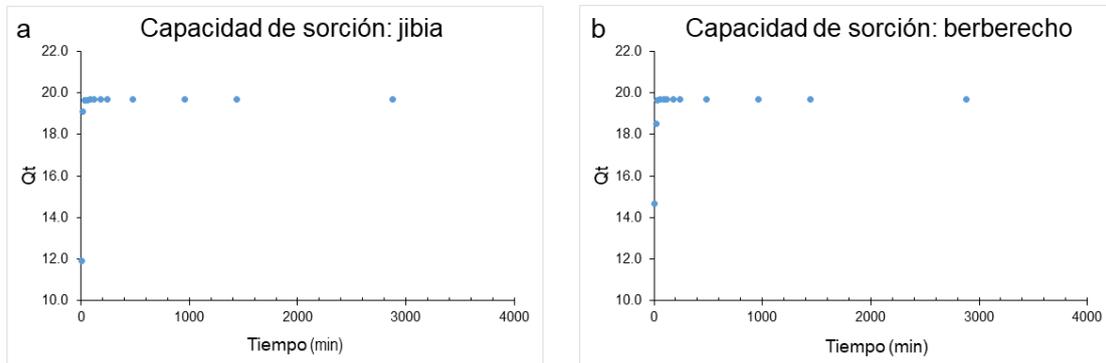
4.2.5 Cinética de sorción

En la bibliografía se encuentran numerosos trabajos experimentales sobre la capacidad de sorción de minerales para retener metales pesados disueltos como potencial herramienta de descontaminación de aguas procedentes de tratamientos industriales. Limousin et al. (2007) proponen que, en experimentos con alta concentración de metales, la sorción puede estar controlada por la competición entre especies acuosas que determinan la composición de la disolución. El tiempo necesario para alcanzar la capacidad máxima de sorción de un mineral es uno de los factores más importantes para determinar la efectividad del proceso de eliminación de un metal disuelto a través de la incorporación en la estructura de un mineral. En este trabajo se determina la máxima capacidad de eliminación del cadmio durante la interacción con dos tipos de aragonito biogénico. El estudio de la cinética de sorción que se ocupa de cambios en propiedades químicas en el tiempo y de las tasas de cambio, es necesario para caracterizar el proceso y establecer estrategias de eliminación del cadmio disuelto. Para ello, los datos de concentración se ajustan a modelos o formulas empíricas que ayudan a cuantificar los parámetros que definen el proceso de sorción (Azizian, 2004; Simonin 2016). En este trabajo se ha calculado la capacidad de sorción en un tiempo determinado (q_t) y la capacidad de sorción en equilibrio (q_e) a partir de las ecuaciones de 1 a 3 (Metodología) y con los resultados de las disoluciones acuosas (figuras 20 y 21). El ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden, que son habitualmente utilizados para procesos de adsorción en los que se utilizan concentraciones bajas para evitar la precipitación, se han utilizado para obtener información sobre el efecto de la concentración en la cinética del proceso de precipitación y otros parámetros como la capacidad de sorción en equilibrio (q_e) y la constante de velocidad (K), que están relacionadas con la eficacia y el tiempo necesario para que el proceso de eliminación del cadmio sea efectivo.

Se han realizado los cálculos para ambos modelos, empleando las concentraciones de Cd a distintos tiempos para analizar el ajuste lineal del modelo de pseudo - primero orden y pseudo - segundo orden para determinar el valor de K que defina mejor cada uno de los sistemas estudiados en función del parámetro R^2 . Otro parámetro que se ha tenido en cuenta para la elección del modelo ha sido la capacidad de sorción en equilibrio (Q_e), es decir, el modelo que tenga un Q_e calculado más próximo al Q_e experimental será el que mejor se ajuste.

La capacidad de sorción del aragonito de jibia y berberecho para el cadmio quedan representados en las figuras 24a y 24b. A partir de estas gráficas consideramos que el valor de Q_t para un tiempo de 48 horas equivale al valor experimental de la capacidad de sorción en equilibrio Q_e . Este valor es 19,71 mg/g para ambos casos. Tomamos este

valor porque es el que corresponde al mayor tiempo de reacción de los experimentos y por lo tanto será el que más se aproxime al equilibrio real de la reacción.



Figuras 24: Capacidad de sorción de la jibia (a) y berberecho (b).

Los modelos de pseudo- primer y segundo orden correspondientes a los biominerales estudiados se presentan en las figuras 25a y b (jibia) y 25c y d (berberecho).

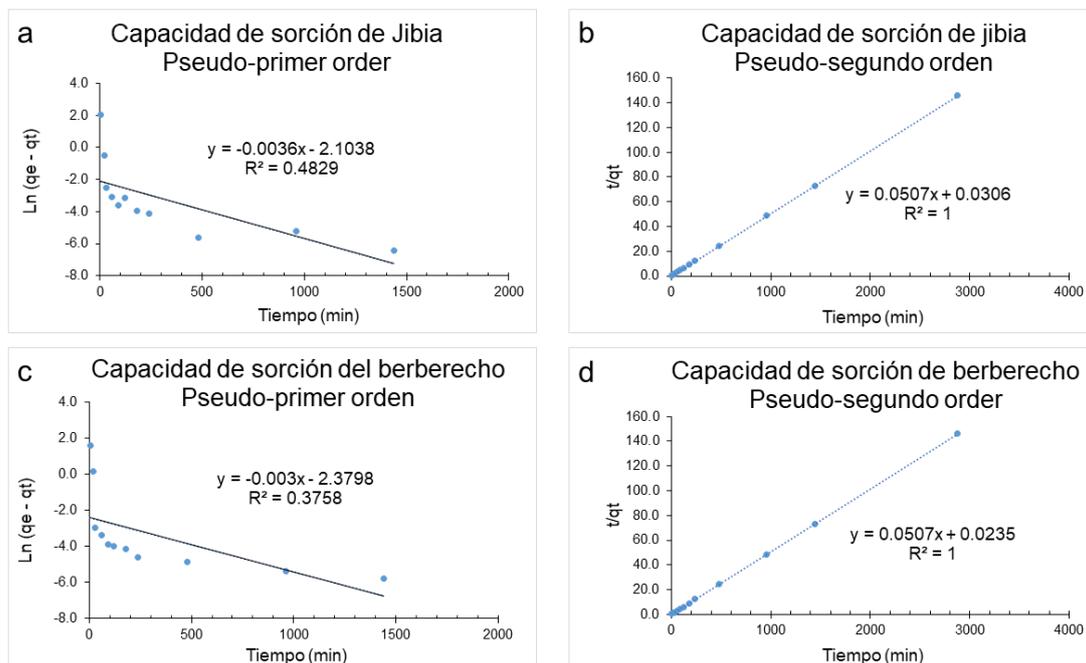


Figura 25. Graficas de los modelos de pseudo- primer orden (a y c) y de pseudo- segundo orden (b y d) orden para los experimentos de jibia (arriba) y berberecho (abajo).

Los cálculos para cada modelo quedan resumidos en la tabla 4. El valor de Q_e para el modelo de pseudo- primer orden queda definido como la intersección entre la recta del ajuste lineal y el eje de ordenadas (figuras 25a y 25c). El valor de Q_e para el modelo de pseudo-segundo orden queda definido como la inversa de la pendiente de la recta del ajuste lineal (figuras 25b y 25d). El valor de Q_e calculado que más se aproxima al experimental para ambos casos es el correspondiente al modelo de pseudo-segundo orden. Por otro lado, el valor del ajuste lineal del modelo de pseudo-segundo orden en ambos casos es de $R^2=1$, mientras que el valor del ajuste lineal del modelo de pseudo-primer orden es $R^2= 0,49-0,37$ para jibia y berberecho respectivamente. El modelo de pseudo-segundo orden tiene un ajuste lineal perfecto. Con todo esto se deduce que, en estos experimentos, el proceso se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden.

Cabe mencionar que si se estudia en detalle el modelo de pseudo-primer orden, se puede observar un cambio de pendiente (figuras 25a y 25c.) es decir, se podría realizar un ajuste lineal correcto para cada tramo diferenciado. Esto sucede porque seguramente los procesos involucrados son múltiples.

Biomíneral	Pseudo- Primer orden			Pseudo- Segundo orden		
	Q_e (mg/g)	K1	R2	Q_e (mg/g)	K2	R2
<i>Cerastoderma edule</i>	-2,15	-0,0045	0,3758	19,71	0,1095	1
<i>Sepia officinalis</i>	-1,9057	-0,0049	0,48	19,7123	0,0841	1

Tabla 4. Parámetros de los modelos de pseudo-primer y segundo orden.

Si se representa en un gráfico la capacidad de sorción calculada y experimental (figuras 26a y 26b) se observa que los valores experimentales se ajustan casi a la perfección a la curva descrita por la capacidad de sorción calculada.

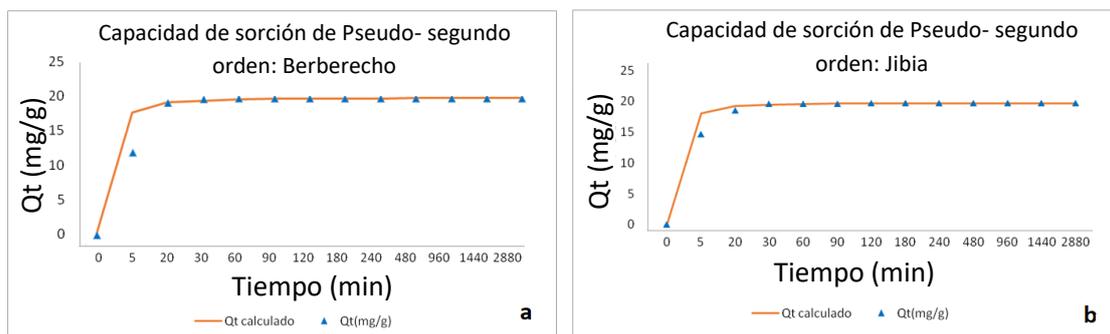


Figura 26: Gráfica de sorción de pseudo-segundo orden para los experimentos con jibia (a) y berberecho (b). En el eje x se representa el tiempo y en el eje y queda representado la capacidad de sorción.



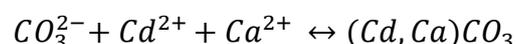
4.3 Efectividad del aragonito biogénico en remediación ambiental

Uno de los objetivos que persigue este trabajo es caracterizar de una forma objetiva la efectividad del aragonito biogénico como descontaminante de aguas que contienen cadmio en unas concentraciones superiores a las estipuladas como saludables por la OMS ($3 \mu\text{g/L}$). Han sido empleados aragonitos biogénicos de dos procedencias diferentes y en ambas se han obtenido resultados muy favorables. En los dos casos se ha eliminado más del 99,9% del cadmio inicial en un periodo de 48 horas. Es cierto que los valores finales de concentración en cadmio siguen siendo en muy superiores al permitido ($130 \mu\text{g/L}$), pero es cierto que la efectividad en tiempos de reacción muy cortos es muy favorable.

No serviría como proceso único remediador, pero sí como un proceso inicial de descontaminación, proceso además barato ya que solo implica el aprovechamiento de residuo biogénico que podrían proceder de la industria de las conserveras, machacado mecánico y agitación a unas condiciones de presión y temperatura normales.

5. CONCLUSIONES

- 1) Los resultados de DRX indican que los biominerales empleados son de composición aragonítica y que la nueva fase neoformada corresponde a una solución sólida de $(Cd,Ca)CO_3$. Los datos de SEM (espectroscopía) confirman que la fase neoformada no es una fase pura de otavita sino una solución sólida donde parte de la red estructural de la otavita está ocupada en su mayor parte por cadmio y con una pequeña proporción de posiciones estructurales ocupadas por calcio.
- 2) El área superficial determinada a partir de isotermas de adsorción en N_2 , presenta valores similares para jibia ($27.4992 \pm 0.1338 \text{ m}^2/\text{g}$) y berberecho ($27.5023 \pm 0.2631 \text{ m}^2/\text{g}$), lo cual explica que la velocidad de disolución sea comparable en ambo materiales.
- 3) Los resultados de SEM indican que la microestructura de los biominerales juega un papel decisivo en las fases que precipitan y que son responsables de la eliminación del cadmio. En ambos casos, la nueva fase mineral está formada por cristales de hábito romboédrico y precipita sobre el aragonito ya existente. En la jibia nuclean preferentemente en el bandeo estructural de los pilares que conforman su esqueleto mientras que en el berberecho nuclean de forma dispersa formando, a veces, agregados masivos de microcristales sin orientación preferente.
- 4) Dado que esta fase neoformada involucra a la mineralogía original, se describe un proceso de co-precipitación, donde la velocidad de precipitación de la fase rica en cadmio es la reacción limitante del proceso.
- 5) Para ambos biominerales, la máxima eliminación de cadmio se produce en los primeros minutos de la reacción, habiéndose eliminado más del 90% de la concentración inicial de Cd en los veinte primeros minutos. Además, el berberecho es más eficaz a la hora de eliminar el cadmio en las etapas tempranas de la reacción. La disolución inicial de Cd es ácida ($\text{pH}=5.7$) y se vuelve alcalina a medida que se va disolviendo el aragonito biogénico, llegando a valores de pH entre 8 y 8.5 al final del periodo de reacción. La efectividad del aragonito biogénico (*berberecho* y *jibia*) es muy favorable y elimina más del 99,9% de la concentración inicial de cadmio en 48 horas de reacción.
- 6) El modelo que mejor define la cinética de sorción de los dos sistemas (jibia y berberecho) es el de pseudo-segundo orden. Tiene un mejor ajuste (R^2) y un valor de Q_e calculado más próximo al experimental. La eliminación del cadmio se produce por la incorporación de este metal tóxico en una fase sólida al producirse la siguiente reacción:





- 7) Según las modelizaciones geoquímicas, sería preciso un tiempo mayor de interacción para una mayor eliminación de cadmio, el cual seguiría precipitando en forma de solución sólida rica en Cd.
- 8) Se propone el aprovechamiento de residuos de conservas para el tratamiento de aguas contaminadas por cadmio como un primer paso que resulta de bajo costo y es muy efectivo.



BIBLIOGRAFÍA

- Alidoust, D., Kawahigashi, M., Yoshizawa, S., Sumida, H., y Watanabe, M. (2015). Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells. *Journal of Environmental Management*, 150, 103-110.
- Alkattan, M., Oelkers, E. H., Dandurand, J. L., y Schott, J. (2002). An experimental study of calcite dissolution rates at acidic conditions and 25 C in the presence of NaPO₃ and MgCl₂. *Chemical Geology*, 190(1-4), 291-302.
- Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., (2003). Removal of heavy metals from waste waters by vermiculites. *Environ. Technol.* 24, 615–625.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*, 276(1), 47-52.
- Bishop, J. L., King, S. J., Lane, M. D., Brown, A. J., Lafuente, B., Hiroi, T., ... y Sánchez Román, M. (2021). Spectral properties of anhydrous carbonates and nitrates. *Earth and Space Science*, 8(10), e2021EA001844 DOI: 10.1029/2021EA001844
- Borodin, V. L., Lyutin, V. I., Ilyukhin, V. V., y Belov, N. V. (1979). The isomorphous series calcite-otavite. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 245, 1099-1101.
- Brown, G. E., Parks, G. A., O'day, P. A., Vaughan, D. J., y Patrick, R. A. D. (1995). Sorption at mineral-water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives. *Mineral Surfaces*, 5, 129-183.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Carbonel Ramos, D. (2018). Cadmium, Copper and Lead Adsorption on Natural and Modified Bentonite, Kaolin and Zeolite: A Review of Process Parameters, Isotherms and Kinetics. *Ingeniería*, 23(3), 252-273.
- Chen, B., Yuan, Q., & Luo, J. (2010). Fiber-Intersected Microstructure of Cockle Shell and Biomimetic Fabrication. In *Key Engineering Materials* (Vol. 447, pp. 648-651). Trans Tech Publications Ltd.
- Cubillas González, P. (2005). Interacción entre cadmio y carbonatos de origen biogénico y abiogénico. (Doctoral dissertation, Universidad de Oviedo).
- Denton, E. J., & Gilpin-Brown, J. B. (1961). The buoyancy of the cuttlefish, *Sepia officinalis* (L.). *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 41(2), 319-342.
- De Montaudouin, X., Thieltges, D. W., Gam, M., Krakau, M., Pina, S., Bazairi, H., ... & Jensen, K. T. (2009). Digenean trematode species in the cockle *Cerastoderma edule*: identification key and distribution along the north-eastern Atlantic shoreline. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 89(3), 543-556.
- Di Lorenzo, F., Ruiz-Agudo, C., Churakov, S.V., (2019). The key effects of polymorphism during Pb II uptake by calcite and aragonite. *CrystEngComm* 21, 6145–6155.



- Florek, M., Fornal, E., Gómez-Romero, P., Zieba, E., Paszkowicz, W., Lekki, J., ... & Kuczumow, A. (2009). Complementary microstructural and chemical analyses of *Sepia officinalis* endoskeleton. *Materials Science and Engineering: C*, 29(4), 1220-1226.
- 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. *EMU Notes Mineral*. 10, 289–324.
- Godelitsas, A., Astilleros, J.M., Hallam, K., Harissopoulos, S., Putnis, A., (2003). Interaction of Calcium Carbonates with Lead in Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3351–3360. <https://doi.org/10.1021/es020238i>
- Godelitsas, A., Charistos, D., Dwyer, J., Tsipis, C., Filippidis, A., Hatzidimitriou, A., Pavlidou, E., (1999). Copper (II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N, N-diethyldithiocarbamate anions. *Microporous Mesoporous Mater.* 33, 77–87.
- Gutowska, M. A., Melzner, F., Pörtner, H. O., & Meier, S. (2010). Cuttlebone calcification increases during exposure to elevated seawater pCO₂ in the cephalopod *Sepia officinalis*. *Marine Biology*, 157(7), 1653-1663.
- Gutjahr, A., Dabringhaus, H., & Lacmann, R. (1996). Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates. *Journal of Crystal Growth*, 158(3), 310-315.
- Ho, Y. S., & Chiang, C. C. (2001). Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. *Adsorption*, 7(2), 139-147.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Köhler, S.J., Cubillas, P., Rodríguez-Blanco, J.D., Bauer, C., Prieto, M., 2007. Removal of Cadmium from Wastewaters by Aragonite Shells and the Influence of Other Divalent Cations. *Environ. Sci. Technol.* 41, 112–118. <https://doi.org/10.1021/es060756j>
- Lagergren, S., (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe.
- Lamb, W. F., Wiedmann, T., Pongratz, J., Andrew, R., Crippa, M., Olivier, J. G., ... y Minx, J. C. (2021). A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018. *Environmental research letters*.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* 22, 249–275.
- Lodders, K., y Fegley Jr, B. (2015). *Chemistry of the solar system*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (Reino Unido), 476 pp.
- McDonough, W. F. (2003). 3.16–Compositional model for the Earth's core. *Treatise on geochemistry*, 2, 547-568.
- McDonough, W. F., y Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical geology*, 120(3-4), 223-253.



- Méndez, N. L., Parrado, C., & Henríquez, L. (2020). Procesos de fitorremediación en suelos contaminados con cadmio: Revisión de Literatura.
- Minx, J. C., Lamb, W. F., Andrew, R. M., Canadell, J. G., Crippa, M., Döbbling, N., ... y Tian, H. (2021). A comprehensive and synthetic dataset for global, regional, and national greenhouse gas emissions by sector 1970–2018 with an extension to 2019. *Earth System Science Data*, 13(11), 5213-5252.
- Morales, J., Astilleros, J.M., Jiménez, A., Göttlicher, J., Steininger, R., Fernández-Díaz, L., 2014. Uptake of dissolved lead by anhydrite surfaces. *Appl. Geochem.* 40, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.11.002>
- Nestaas, I., & Terjesen, S. G. (1969). The inhibiting effect of scandium ions upon the dissolution of calcium carbonate: *Acta Chem.*
- Pérez-Garrido, C., Fernández-Díaz, L., Pina, C. M., y Prieto, M. (2007). In situ AFM observations of the interaction between calcite (101^{-4}) surfaces and Cd-bearing aqueous solutions. *Surface Science*, 601(23), 5499-5509.
- Prieto, M., Cubillas, P., Fernández-Gonzalez, Á., 2003. Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3859–3869. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00309-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00309-0)
- Ramírez, A. (2002). Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. In *Anales de la Facultad de Medicina* (Vol. 63, No. 1, pp. 51-64). Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Lagos, M. D., y Jimenez, E. E. G. (2016). Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería Investigación y Desarrollo: I2+ D*, 16(2), 66-77.
- Schwarzenbach, G., & Meier, J. (1958). Formation and investigation of unstable protonation and deprotonation products of complexes in aqueous solution. *Journal of inorganic and nuclear chemistry*, 8, 302-312.
- Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263.
- Sposito, G. (1986). *Distinguishing adsorption from surface precipitation*. ACS Publications.
- Terjesen, S. G., Erga, O., Thorsen, G., y Ve, A. (1961). I1. Phase boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids: The inhibitory action of metal ions on the formation of calcium bicarbonate by the reaction of calcite with aqueous carbon dioxide. *Chemical Engineering Science*, 14(1), 277-288.
- World Health Organization. (2017). *Guías para la calidad del agua de consumo humano: cuarta edición que incorpora la primera adenda*. Geneva: WHO.
- Yánac, K. P. R., Chang, B. P. L., García, H. J. M., y Aliaga, A. E. N. (2007). Evidencias del mecanismo de adsorción del cadmio divalente en "Lentinus edodes". In *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 2, pp. 36-40). Real Sociedad Española de Química.