

# Remediación de aguas contaminadas por cadmio mediante el empleo de aragonito biogénico procedente de la jibia de sepia (*Sepia officinalis*)

Gustavo Hildebrando Apaza Llantoy (1), Carlos Pérez-Garrido (2), José Manuel Astilleros (2,3\*)

(1) Círculo de Investigación en Minería y Medio Ambiente. Universidad Nacional Agraria La Molina, 15024, Lima (Perú)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(3) Instituto de Geociencias (IGEO), (UCM, CSIC). 28040, Madrid (España)

\* corresponding author: [jmastill@ucm.es](mailto:jmastill@ucm.es)

**Palabras Clave:** Cadmio, Biomineral, Aragonito, Descontaminación. **Key Words:** Cadmium, Biomineral, Aragonite, Remediation

## INTRODUCCIÓN

Son numerosos los estudios en los que se emplean biominerales para la eliminación de metales pesados del agua mediante una disminución de su biodisponibilidad. Se trata de materiales que suelen poseer superficies porosas, con una elevada superficie específica, alta solubilidad y reactividad en comparación con su contrapartida abiogénica (Mann et al., 1989). Entre los diferentes biominerales, la jibia de la sepia es especialmente apropiada ya que es una fuente abundante y renovable de aragonito ( $\text{CaCO}_3$ ) biogénico, y al ser su material reciclable puede emplearse en la economía circular. Estos materiales, debido a su elevada reactividad, son susceptibles de ser modificados composicional y texturalmente, como por ejemplo su transformación a hidroxiapatito ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), con el objetivo de mejorar sus propiedades (Reinares-Fisac et al., 2017). El objetivo del presente estudio es determinar: a) los mecanismos de sorción que operan sobre la superficie de estos materiales biogénicos (primario y modificado) tras su interacción con aguas contaminadas en cadmio, y b) su efectividad en la eliminación de este elemento.

## MÉTODOS

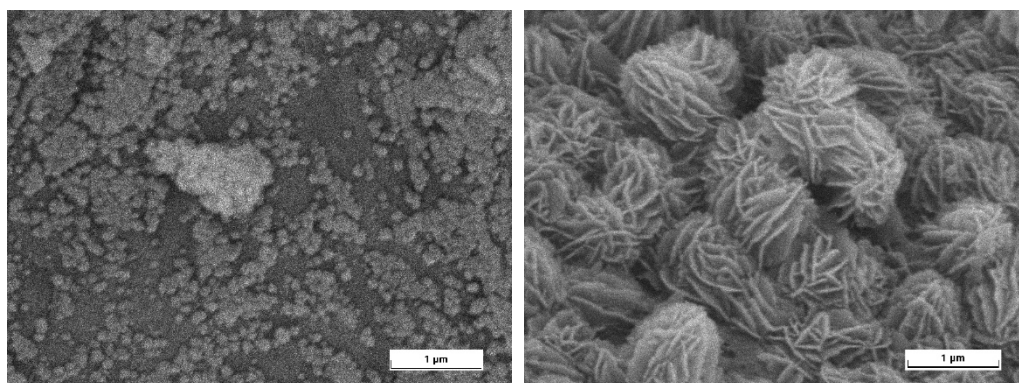
Los materiales empleados fueron fragmentos de jibia de sepia (1,0 -1,6 mm de diámetro) de origen primario (Ar) o transformados a hidroxiapatito (HAp) tras hacerlos interaccionar con una solución 2M de fosfato amónico dibásico durante 24 horas y a 100° C. Previamente, se determinó la superficie específica (mediante el método BET) de ambos materiales. Estos fragmentos se pusieron en contacto con soluciones de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{CdCl}_2$ ) de diferente concentración (50 y 500 ppm) y tiempos de interacción comprendidos entre 5 minutos y 7 días. La interacción se llevó a cabo utilizando 0,5 g de fragmentos y 50 mL de solución de cadmio en tubos de polipropileno sometidos a una agitación utilizando un mezclador de rodillos (Stuart SRT2) a temperatura ambiente (aprox. 20°C). Una vez terminados los experimentos, se extrajeron los fragmentos sólidos para su posterior análisis mediante SEM-EDX y DRX. Las concentraciones de cadmio en las soluciones fueron analizadas mediante ICP-OES.

## RESULTADOS

Los resultados del análisis BET mostraron un incremento notable de la superficie específica de las muestras de HAp (5,00  $\text{m}^2/\text{g}$ ) en comparación con el Ar (0,93  $\text{m}^2/\text{g}$ ). En los experimentos de interacción de los fragmentos de Ar con soluciones de 50 y 500 ppm se observó un rápido descenso del Cd en solución hasta alcanzar valores finales por debajo de 1 ppm (0,69 y 0,66 ppm, respectivamente). En el caso del HAp se obtuvo valores de concentración muy bajos (0,22 ppm) cuando se emplearon 50 ppm, comparables a los resultados obtenidos en los experimentos en los que se empleó Ar. Sin embargo, en los experimentos en los que se empleó una alta concentración de Cd (500 ppm) la disminución de la concentración de este elemento se produjo lentamente, obteniendo una concentración final muy elevada (177 ppm).

El estudio de los fragmentos de Ar y HAp recuperados tras la interacción con las diferentes soluciones de  $\text{CdCl}_2$  mostró la formación de nuevos precipitados sobre la superficie en el caso de los fragmentos de Ar (Fig. 1) tapizando la superficie y mostrando en EDX una alta proporción de Cd. Además, los análisis de DRX confirmaron la presencia de otavita ( $\text{CdCO}_3$ ) en aquellas muestras con mayores tiempos de reacción y concentración. En cuanto a los

fragmentos de HAp, aparentemente presentaron el mismo aspecto que los de Ar a baja magnificación. Sin embargo, al observar la superficie en detalle (Fig. 1) se observó que se encontraba completamente recubierta por pequeños cristales de hidroxiapatito en forma de pequeños agregados. Los análisis de EDX llevados a cabo sobre la superficie de estos fragmentos, confirmó la presencia de Cd, aunque con valores más bajos que los obtenidos en la superficie de los fragmentos de Ar. Sin embargo, los resultados de DRX en las muestras de HAp no mostraron la presencia de nuevas fases minerales tras la interacción con las soluciones ricas en Cd, ni siquiera para tiempos de reacción prolongados.



**Fig 1.** Imágenes de electrones retrodispersados de la superficie de fragmentos de jibia de sepia (Ar) (imagen izquierda) mostrando precipitados romboédricos de otavita, y fragmentos de jibia de sepia modificados (HAp) mostrando agregados de hidroxiapatito tapizando toda la superficie (imagen derecha). Ambas imágenes corresponden a la interacción de 50 ppm de  $\text{Cd}^{2+}$  durante 6 horas.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La interacción de soluciones de cadmio con fragmentos de la jibia de sepia dependió en gran medida del tipo de sustrato utilizado (primario o modificado), condicionando los mecanismos de sorción involucrados en la eliminación del cadmio en solución. A partir de los datos obtenidos, se ha comprobado que la eliminación del cadmio utilizando Ar se produce mediante un proceso de disolución-precipitación, en el cual el aragonito se disuelve, aportando al medio  $\text{CO}_3^{2-}$  que reacciona rápidamente con el Cd en solución para dar lugar a una fase sólida (otavita,  $\text{CdCO}_3$ ) de solubilidad muy baja (Stipp et al., 1993). Este proceso es muy efectivo y rápido ya que el Ar posee una superficie específica muy elevada, proporcionando una interacción continua de la superficie con la solución.

Por otro lado, los fragmentos de HAp se han mostrado muy eficaces a la hora de eliminar Cd en solución cuando se encuentra en bajas concentraciones (50 ppm). Sin embargo, cuando la concentración de Cd en el medio es elevada (500 ppm), la efectividad se ve drásticamente reducida. Este doble comportamiento se puede explicar mediante un mecanismo de sorción diferente al observado con Ar. Mientras que para los fragmentos de Ar predomina un proceso de disolución-precipitación, en el caso de HAp el mecanismo de sorción principal debe ser la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  sobre la superficie de los cristales de hidroxiapatito. Este hecho podría explicar la alta efectividad en la eliminación de  $\text{Cd}^{2+}$  en solución, siempre que existan superficies disponibles para su adsorción. Una vez alcanzado un cierto umbral, las superficies no tendrían capacidad para adsorber más  $\text{Cd}^{2+}$  de la solución, deteniéndose el proceso. Aun así, se ha observado que el proceso de adsorción en HAp se producen de forma más rápida (en solo unas pocas horas) que los procesos de disolución-precipitación sobre Ar, debido principalmente a la mayor superficie específica lograda en la transformación de aragonito a hidroxiapatito.

## REFERENCIAS

- Reinares-Fisac, D., Veintemillas-Verdaguer, S., & Fernández-Díaz, L. (2017). Conversion of biogenic aragonite into hydroxyapatite scaffolds in boiling solutions. *CrystEngComm*, *19*(1), 110-116.
- Stipp, S. L., Parks, G. A., Nordstrom, D. K., Leckie, J. O. (1993). Solubility-product constant and thermodynamic properties for synthetic otavite,  $\text{CdCO}_3$  (s) and aqueous association constants for the Cd(II)- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  system. *Geochim. Cosmochim. Acta* *57*, 2699-2713.
- Mann, S., Webb, J., Williams, R. J. P. (1989). *Biomineralization. Chemical and Biochemical Perspectives*. VCH Publishers (UK), 221 p.