

# Eliminación de cobre en solución mediante la interacción con cáscaras de huevo de gallina (calcita biogénica)

Hermes Manuel Pineda Blanco (1), Carlos Pérez-Garrido (2\*), José Manuel Astilleros (2,3)

(1) Instituto Regional del Agua "IRAGUA". Universidad de Córdoba, Carrera 6 No. 76 -103, 230002, Montería (Colombia).

(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: [carlospgarrido@geo.ucm.es](mailto:carlospgarrido@geo.ucm.es)

**Palabras Clave:** Cobre, Biomineral, Calcita, Descontaminación. **Key Words:** Copper, Biomineral, Calcite, Remediation

## INTRODUCCIÓN

En la superficie terrestre, los minerales interactúan constantemente con las aguas naturales, lo que conlleva, en condiciones desfavorables, al deterioro de la calidad del agua. No obstante, la interacción de ciertos materiales naturales o biominerales con aguas contaminadas por metales pesados puede reducir radicalmente su toxicidad mediante procesos de sorción de estos elementos sobre estas superficies minerales (Godelitsas y Astilleros, 2010; Ahmad et al., 2012). La investigación que se presenta aquí se centra en evaluar la eficacia de las cáscaras de huevo de gallina (*Gallus gallus domesticus*) en la eliminación de Cu disuelto en agua y analizar el efecto que ejercen determinados aniones (cloro y acetato) presentes en la disolución en el proceso de eliminación.

## MÉTODOS

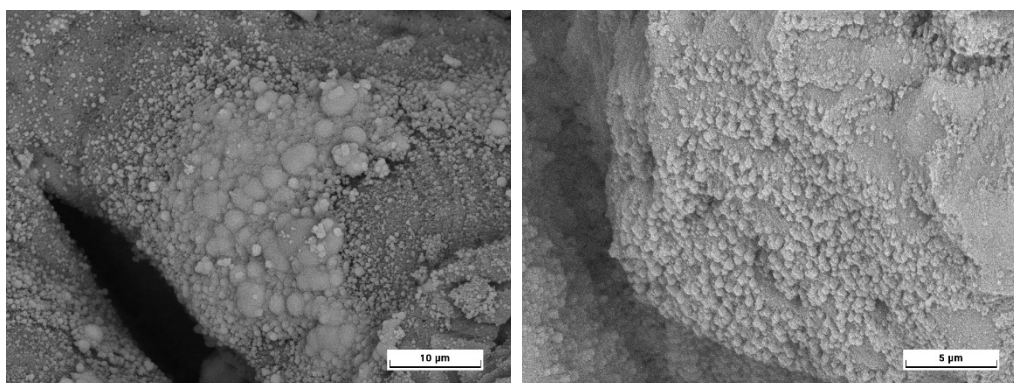
Para evaluar la efectividad de eliminación de cobre en solución se utilizó como sustrato fragmentos de cáscaras de huevo de 1,0-1,6 mm de diámetro, en contacto con dos tipos de soluciones de cobre,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , dos concentraciones de cobre diferentes (100 y 1000 ppm) y tiempos de interacción comprendidos entre 5 minutos y 7 días. La interacción se llevó a cabo utilizando 0,5 g de cáscaras y 50 mL de solución de cobre en tubos de polipropileno sometidos a 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 cobre en las soluciones fueron analizadas mediante ICP-OES y el pH de la solución resultante medido con un pH-metro CRISON Basic20.

## RESULTADOS

En los experimentos de interacción de las cáscaras con soluciones de  $\text{CuCl}_2$  se observó que, para soluciones con alta concentración de Cu (1000 ppm), la disminución de la concentración de este elemento se produce lentamente durante las primeras horas de interacción (<5% en 60 minutos), acelerándose el proceso para tiempos de interacción más prolongados (+89% en 24 horas) obteniendo una  $[\text{Cu}]_{\text{final}} = 2,94$  ppm. Asimismo, el pH a medida que aumenta el tiempo de interacción, se va incrementando desde pH 4.7 a 6.3 tras 7 días. Sin embargo, para concentraciones iniciales más bajas (100 ppm), la eficiencia de eliminación de cobre en solución tras 7 días de interacción alcanzó solamente el 22,7% ( $[\text{Cu}]_{\text{final}} = 83,5$  ppm). Adicionalmente, en la interacción con acetato de cobre se observó que la eliminación de cobre en solución es mucho menos eficaz tanto para altas concentraciones (1000 ppm) como para bajas (100 ppm) comparando con los experimentos en los que se empleó  $\text{CuCl}_2$  ( $[\text{Cu}]_{\text{final}} = 897,5$  y 80,0 ppm, respectivamente). Además, el pH de la solución sufrió pocas variaciones, manteniéndose sus valores entre 6.1 y 6.3.

El estudio de los fragmentos recuperados tras la interacción con las diferentes soluciones de  $\text{CuCl}_2$  mostró un claro cambio en la superficie a simple vista. Se observaron precipitados de color verdoso en la parte interna de las cáscaras, notándose una menor coloración en la parte externa. Este efecto se hizo más perceptible para tiempos de interacción más prolongados. Sin embargo, las soluciones de acetato de cobre, no produjo un cambio significativo en la superficie de los fragmentos de cáscara. Los resultados de DRX confirmaron la formación de precipitados de

atacamita ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) en las soluciones de  $\text{CuCl}_2$  (1000 ppm). Además, los análisis de EDX mostraron precipitados con alta concentración de Cu y Cl, tanto sobre las caras internas de los fragmentos (Fig. 1) como de las externas. Sin embargo, en los fragmentos recuperados de la interacción con soluciones de cloruro de cobre (100 ppm) y acetato de cobre (1000 y 100 ppm), en los análisis de DRX no se observó la formación de nuevas fases minerales y solamente se identificó calcita como la única fase inorgánica en las muestras. Los análisis de EDX, realizados sobre la superficie de los fragmentos (Fig. 1), mostraron una baja presencia de cobre distribuida de manera homogénea sobre la superficie.



**Fig 1.** Imágenes SEM de electrones retrodispersados de la superficie de las caras internas de la cáscara de huevo tras 6 horas de interacción con una solución de 1000 ppm de  $\text{CuCl}_2$  (imagen izquierda) y una solución de 1000 ppm de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (imagen derecha).

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La eficiencia de sorción en la interacción de las soluciones de cobre con fragmentos de calcita biogénica (cáscaras de huevo) depende en gran medida del tipo de reactivo de cobre utilizado. A partir de los datos obtenidos, se ha comprobado que la eliminación del cobre utilizando  $\text{CuCl}_2$  se produce mediante la precipitación de una fase sólida rica en cobre (atacamita) a medida que la solución incrementa su pH, debido a la disolución de la parte inorgánica (calcita) de las cáscaras de huevo. Esta disolución, durante las primeras horas de interacción está ralentizada debido a los componentes orgánicos que presenta la estructura de la cáscara de huevo (cutícula y membranas interna y externa). Una vez eliminadas estas partes, el acceso de la solución a las partes mineralizadas (estructura mamilar compuesta de calcita) produce un aumento del pH debido a la disolución del  $\text{CaCO}_3$ , lo que favorece la precipitación de atacamita y, por tanto, la eliminación del cobre en solución. Este efecto no se observa en los experimentos llevados a cabo con bajas concentraciones de cobre (100 ppm), quizás debido a una menor eliminación de las partes orgánicas y una mayor dificultad de acceso de la solución a las partes internas mineralizadas.

El mecanismo de interacción al utilizar soluciones de acetato de cobre es totalmente diferente. En este caso, no se produce la precipitación en superficie de nuevas fases minerales que contienen cobre, como indican los análisis de DRX y los análisis de la superficie de los fragmentos mediante SEM-EDX. La eliminación del cobre en solución observado mediante los análisis de ICP-OES, se produce mediante un proceso de adsorción del cobre sobre la superficie de las cáscaras. Además, el Cu presente en solución principalmente está en la forma de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})^+$  (Deen et al., 2021), en lugar de  $\text{Cu}^{2+}$ , lo cual evita que la solución se acidifique, como ocurre con el  $\text{CuCl}_2$ , evitando también una mayor eliminación del componente orgánico que recubre la cáscara de huevo.

## REFERENCIAS

- Godelitsas, A.; Astilleros, J.M. (2010): Dissolution, sorption/(re) precipitation, formation of solid solutions and crystal growth phenomena on mineral surfaces: implications for the removal of toxic metals from the environment. In "Ion Partitioning in Ambient-Temperature Aqueous Systems". EMU Notes in Mineralogy 2010, 10, 289-324.
- Ahmad, M., Usman, A. R. A., Lee, S. S., Kim, S. C., Joo, J. H., Yang, J. E., Ok, Y. S. (2012): Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions. J. Ind. Eng. Chem., 18(1), 198–204.
- Deen, K. M., Mehrjoo, M., Asselin, E. (2021): Thermo-Kinetic diagram: The Cu-H<sub>2</sub>O-Acetate and the Cu-H<sub>2</sub>O systems. J. Electroanal. Chem. 895, 115467, 1-9.