



## ANÁLISIS ESTADÍSTICO Y MODELACIÓN DE LA SORCIÓN MULTICOMPONENTE DE METALES PESADOS EN AGUA EMPLEANDO CARBONIZADO DE HUESO

### STATISTICAL ANALYSIS AND MODELING OF MULTICOMPONENT SORPTION OF HEAVY METALS IN WATER USING BONE CHAR

D.I. Mendoza-Castillo<sup>1</sup>, A. Bonilla-Petriciolet<sup>1\*</sup> y J. Jauregui-Rincon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Av. López Mateos 1801, Fracc. Bonagens, C.P. 20256, Aguascalientes, México.

<sup>2</sup>Universidad Autónoma de Aguascalientes. Av. Universidad 940, Ciudad Universitaria, C.P. 20131, Aguascalientes, México.

Recibido 23 de abril de 2014; Aceptado 1 de mayo de 2016

#### Resumen

Este trabajo reporta la sorción simultánea de iones de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa empleando carbonizado de hueso. Los datos de equilibrio multicomponente en soluciones ternarias de estos metales fueron obtenidos empleando un diseño experimental del tipo Taguchi y se realizó un análisis estadístico empleando la respuesta señal-ruido para identificar y cuantificar los efectos de competencia entre estos iones. Este estudio muestra las ventajas de utilizar estas herramientas estadísticas para el análisis de datos de procesos de sorción multicomponente. Los resultados obtenidos indican que existen efectos de sorción antagonísticos significativos, derivados de la competencia de estos iones metálicos en la solución multicomponente. En general, se observa que el ion  $\text{Ni}^{2+}$  tiene el mayor efecto antagonístico sobre la remoción de los otros metales, mientras que el ion  $\text{Zn}^{2+}$  es el metal con menor efecto de competencia durante el proceso de remoción empleando carbonizado de hueso. La capacidad de sorción incrementa de acuerdo al siguiente orden:  $\text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} \ll \text{Ni}^{2+}$ . El origen de este comportamiento se relaciona con las propiedades fisicoquímicas de los diferentes cationes presentes en la solución. Por otra parte, los datos de equilibrio fueron correlacionados con diferentes modelos teóricos y empíricos de isotermas de sorción multicomponente. En síntesis, las capacidades de sorción obtenidas para los diferentes cationes indican que el carbonizado de hueso puede ser un sorbente alternativo para tratar efluentes acuosos contaminados con iones de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

*Palabras clave:* carbonizado de hueso, sorción, metales pesados, tratamiento de agua.

#### Abstract

In this study, the simultaneous removal of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions from aqueous solution using bone char was studied. Multicomponent sorption data of ternary metal solutions were obtained employing Taguchi's experimental designs and a statistical analysis using the signal-to-noise ratio was performed to identify and quantify the antagonistic sorption effects between these metal ions. This study illustrates the advantages of using these statistical tools for the analysis of multicomponent sorption data. Our results showed that there were significant antagonistic sorption effects caused by the competition between these metal ions in the solution. In particular,  $\text{Ni}^{2+}$  has the greatest antagonistic effect on the removal of other co-ions, while the ion  $\text{Zn}^{2+}$  has the less competitive effect on the multicomponent heavy metal removal using bone char. The sorption capacity increased in the following order:  $\text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} \ll \text{Ni}^{2+}$ . This removal trend may be related to the physicochemical properties of the different pollutants present in the solution. Equilibrium data were fitted to different theoretical and empirical sorption isotherm models for multicomponent systems. In summary, our results suggested that the bone char can be considered as alternative sorbent for treatment of aqueous solutions polluted by  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions.

*Keywords:* bone char, sorption, heavy metals, water treatment.

## 1 Introducción

En los últimos años se han intensificado las actividades industriales en diversas ramas económicas y, por consecuencia, la emisión de contaminantes

al ambiente ha incrementado sustancialmente. En particular, los ecosistemas acuáticos son objeto de una severa y continua contaminación asociada principalmente a la descarga de diversas sustancias, entre ellas, los metales pesados. La descarga

\* Autor para la correspondencia. E-mail: petriciolet@hotmail.com  
Tel. 52-449-9105002 ext. 127

inadecuada de dichos contaminantes en los cuerpos y fuentes de abastecimiento de agua se ha convertido en un problema ambiental relevante debido a sus características acumulativas, tóxicas y de persistencia (Volesky, 2001; Mouni y col., 2009). Específicamente, los iones metálicos de cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) y zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) pueden ocasionar efectos nocivos en los procesos biológicos de los seres vivos derivados de su acción sobre grupos funcionales vitales, el desplazamiento de elementos esenciales o la modificación de estructuras proteicas (Vullo, 2003; Ibrahim y col., 2006). Como resultado, se pueden desarrollar diversas disfunciones en el organismo humano ocasionado por una exposición crónica a estas especies metálicas que comúnmente pueden alterar al sistema nervioso central, gastrointestinal, cardiovascular, renal y periférico central (Ibrahim y col., 2006). Varios organismos gubernamentales han establecido límites máximos permisibles de dichos contaminantes en aguas potables y residuales para evitar daños al ambiente y riesgos de salud pública.

Actualmente, se disponen de varias alternativas tecnológicas para remover metales pesados en solución acuosa. La precipitación química, intercambio iónico, métodos electroquímicos, evaporación, osmosis inversa y procesos basados en el fenómeno de la sorción se encuentran entre las estrategias de tratamiento disponibles (Wang y Cheng, 2009). No obstante, algunos de estos procesos pueden ser costosos e inefectivos cuando la concentración de los metales en solución se encuentra en un rango de 1 y 100 mg/L. Además, algunas tecnologías son altamente sensibles a las condiciones de operación y producen una gran cantidad de lodos residuales, entre otras desventajas operativas, técnicas y económicas. Bajo este contexto, la sorción ofrece ventajas significativas sobre los métodos tradicionales de remoción tales como una viabilidad económica, alta eficacia de remoción, simplicidad de diseño y facilidad de operación (Doyurum y Celik, 2006; Dermibas, 2008).

La remoción de metales pesados se puede realizar con una gran variedad de sorbentes que se obtienen a partir de materias primas de bajo costo de origen biológico, agrícola, residuos industriales y urbanos (Reynel-Ávila y col., 2010). Diversos materiales abundantes en la naturaleza han sido empleados en la síntesis, o se han aplicado en su estado natural, como sorbentes para la remoción de metales pesados. Uno de estos sorbentes es el carbonizado de hueso, el cual ha tomado una mayor relevancia en el área de tratamiento de efluentes contaminados por sustancias

orgánicas e inorgánicas (Wilson y col., 2003; Hassan y col., 2007; Sud y col., 2008). Este sorbente es relativamente barato puesto que se obtiene de residuos de la industria alimenticia, la cual genera un desperdicio total de huesos que asciende a unas 500,000 toneladas anualmente, de las cuales sólo se aprovecha e industrializa el 20 % (Rosas-Escobar, 2005). Los residuos de hueso generalmente se utilizan para fabricar gelatina, pegamento, harina y algunas artesanías (Hernández y col., 1999; Mottershead, 2011). Este residuo puede utilizarse como precursor del carbonizado de hueso, el cual es un sorbente derivado del tratamiento térmico controlado (es decir, pirolisis o calcinación parcial) de este tipo de residuos a temperaturas entre 500 y 1000 °C. La composición de este sorbente comprende la presencia de hidroxiapatita, la cual participa en el proceso de sorción de cationes y permite el intercambio iónico entre el calcio y los iones metálicos (Pan y col., 2009; Brum y col., 2010). A la fecha, el carbonizado de hueso ha sido utilizado en la remoción de colorantes, materia orgánica de efluentes textiles, fluoruros, radioisótopos y algunos iones metálicos presentes en soluciones acuosas.

En el caso particular de la remoción de metales pesados, los estudios de remoción con carbonizado de hueso comprenden principalmente sistemas de un solo componente y se ha realizado una cantidad limitada de estudios para la sorción de mezclas con varios metales pesados (Cheung y col., 2001; Cheung y col., 2003; Ko y col., 2004; Cheung y col., 2005; Choy y McKay 2005; Ko y col., 2005). Sin embargo, la remoción simultánea de metales pesados a partir de soluciones que contengan dos o más especies iónicas desempeña un papel importante en el diseño y operación de procesos de tratamiento, ya que la presencia de varios iones en un medio pueden generar efectos de competencia, inhibición o no interacción entre los contaminantes, los cuales afectan el comportamiento y desempeño del sorbente (Srivastava y col., 2009). Desde esta perspectiva, es necesario evaluar el efecto de la concentración de un metal sobre la sorción de otros cationes para identificar la presencia de tales procesos y establecer la viabilidad de aplicar un sorbente en procesos de sorción multicomponente (Pérez-Marín y col., 2008). Es conveniente indicar que una de las mayores limitantes para realizar este tipo de estudios radica, en primera instancia, en la mayor complejidad experimental de los estudios y, en segundo término, en la carencia de herramientas para el análisis e interpretación adecuada de los datos de sorción en este tipo de sistemas.

Considerando lo anterior, el presente trabajo describe la aplicación de herramientas estadísticas basadas en un diseño experimental tipo Taguchi y el concepto de señal-ruido para facilitar el proceso de análisis e interpretación de la sorción multicomponente de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en soluciones ternarias empleando carbonizado de hueso. Con las herramientas utilizadas en este trabajo se pueden identificar y caracterizar, en forma efectiva, los procesos de sorción antagónicos causados por la presencia de co-iones en la misma solución. Los datos experimentales obtenidos para las mezclas ternarias  $\text{Cd}^{2+}$  -  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{Zn}^{2+}$  fueron modelados con diferentes isothermas de sorción multicomponente y un modelo empírico basado en la metodología de superficie de respuesta, y se ha realizado un comparativo entre ambos enfoques para establecer sus ventajas y limitaciones. En síntesis, este estudio introduce la aplicación de herramientas estadísticas alternativas para analizar procesos de sorción en sistemas multicomponentes de forma confiable y sencilla.

## 2 Metodología

### 2.1 Descripción del carbonizado de hueso utilizado para la remoción multicomponente de metales pesados

En el presente estudio se empleó un carbonizado de hueso comercial suministrado por la empresa Bonechar Carvão Ativado do Brasil. De acuerdo al proveedor, este material es obtenido por el tratamiento térmico de huesos de bovino a una temperatura de 800 °C con una atmósfera con presencia restringida de oxígeno. Las características generales de este sorbente se reportan en la Tabla 1, mientras que la Figura 1 muestra los resultados de su caracterización fisicoquímica empleando isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , espectroscopia IR, microscopia de barrido electrónico y difracción de rayos X. En general, los resultados de difracción de rayos X y espectro FTIR indican que el carbonizado de hueso utilizado está constituido principalmente por hidroxiapatita. Los análisis de infrarrojo indican bandas de estructura vibracional debido a la presencia de grupos fosfato ( $603$  y  $1014 \text{ cm}^{-1}$ ) en la superficie del sorbente. La señal principal del grupo fosfato aparece en el triplete situado entre  $1000$  y  $1100 \text{ cm}^{-1}$  que son las bandas típicas de la hidroxiapatita. Las bandas localizadas a  $873 \text{ cm}^{-1}$  y entre  $1500$  y

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del carbonizado de hueso comercial utilizado en la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas ternarios.

pH	8.28
$\text{pH}_{\text{pzc}}$	7.50
Cenizas solubles en ácido (% wt)	< 3
Carbonato de calcio (% wt)	7 - 9
Sulfato de calcio (% wt)	0.1 - 0.2
Hidroxiapatita (% wt)	70 - 76
Hierro como $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (% wt)	< 0.3
Area superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	113.29
Distribución de tamaño de poro (nm)	$7.5 - 6 \times 10^4$
Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.23
Contenido de carbón (% wt)	11.65
Contenido de oxígeno (% wt)	19.30

$1350 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, se atribuyen al grupo carbonato presente en el sorbente (Xu y col., 2008). Dicho grupo se asocia a la calcita debido a la forma de los picos y a la presencia de la banda de absorción a  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, el sorbente presenta un área superficial de  $113.3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Previamente a la realización de los experimentos de remoción de metales pesados, el carbonizado de hueso fue hervido varias veces en agua desionizada para retirar cualquier impureza de la superficie. Este sorbente fue utilizado en los experimentos de remoción sin algún tratamiento adicional. El carbonizado de hueso fue secado a  $110 \text{ °C}$  durante 5 horas y, posteriormente, se realizó una reducción de su tamaño hasta obtener una partícula de dimensión 40 - 50 mallas. Estas partículas fueron empleadas en los experimentos de remoción de metales pesados realizados en este estudio.

### 2.2 Estudios de remoción multicomponente en mezclas ternarias de metales pesados empleando carbonizado de hueso

Para determinar la capacidad de sorción multicomponente del carbonizado de hueso en mezclas ternarias de  $\text{Cd}^{2+}$  -  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{Zn}^{2+}$  se prepararon soluciones con concentraciones iniciales de estos metales en un rango de  $0.1 - 8.0 \text{ mmol/g}$ . Estas concentraciones fueron seleccionadas a través de resultados preliminares obtenidos de los sistemas

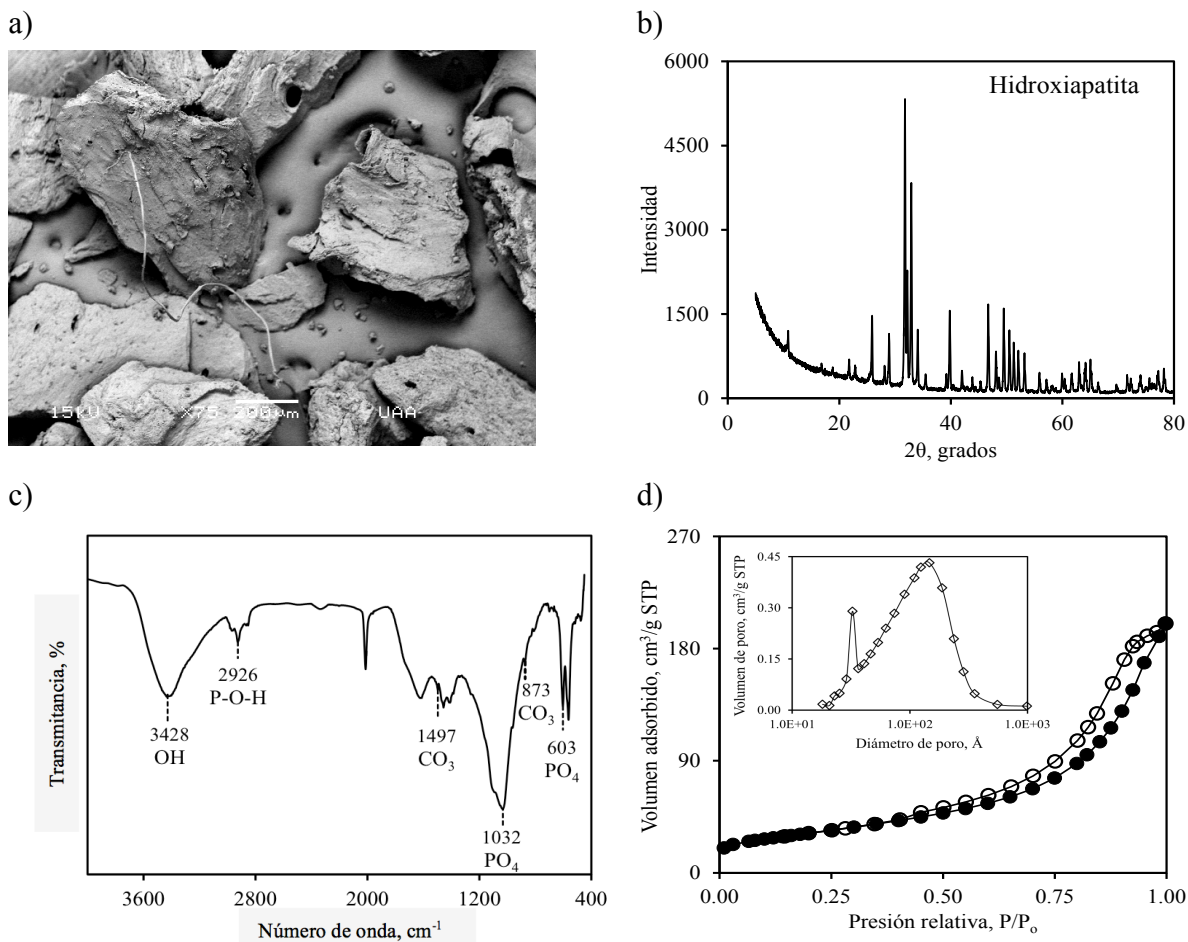


Fig. 1. Resultados de la caracterización fisicoquímica del carbonizado de hueso utilizado en este estudio. a) Micrografía de barrido electrónico, b) Difractograma de rayos X, c) espectro de infrarrojo y d) Isotermas de adsorción (●)- desorción (○) de nitrógeno (a 77.35 K) y distribución de tamaño de poro.

mono-metálicos de manera que se consideró un rango de concentraciones que garantiza la saturación del sorbente. Los estudios de remoción multicomponente se realizaron conforme a un arreglo ortogonal del tipo Taguchi que comprende 25 combinaciones de concentraciones de estos iones metálicos, ver Tabla 2. Específicamente, se seleccionó el arreglo  $L_{25}$  con el objeto de evaluar 5 niveles de concentración para cada metal estudiado en las mezclas ternarias.

Los experimentos de sorción empleando el conjunto de mezclas descrito en la Tabla 2 se realizaron en reactores batch a  $30^\circ\text{C}$  y un pH inicial de 5, bajo un régimen de agitación constante de 200 rpm. Todos los experimentos de remoción se realizaron a un pH inferior a los puntos de hidrólisis y precipitación (como hidróxidos) de los metales. Bajo estas condiciones de operación, los tres metales evaluados se encuentran en forma iónica. Estudios

cinéticos preliminares indicaron que el tiempo de equilibrio se alcanzaba en 24 horas. Por tanto, una vez alcanzado el equilibrio, el sorbente fue separado de la solución metálica mediante filtración y la concentración remanente del metal fue determinada usando un espectro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 100 equipado con un quemador de aire-acetileno. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y, en términos generales, la diferencia porcentual entre las réplicas fue inferior al 5%. El valor promedio de las réplicas fue utilizado para el análisis de datos. La capacidad de sorción  $q_{e,i}$  (mmol/g) para cada metal fue calculada con la siguiente expresión

Tabla 2. Concentraciones iniciales empleadas para el estudio de sorción multicomponente de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en un sistema ternario empleando carbonizado de hueso.

No. Exp	$C_0$ , mmol/L		
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
1	0.178	0.341	0.306
2	0.178	1.022	1.223
3	0.178	2.215	2.447
4	0.178	4.260	4.588
5	0.178	8.519	7.646
6	0.534	0.341	1.223
7	0.534	1.022	2.447
8	0.534	2.215	4.588
9	0.534	4.260	7.646
10	0.534	8.519	0.306
11	1.157	0.341	2.447
12	1.157	1.022	4.588
13	1.157	2.215	7.646
14	1.157	4.260	0.306
15	1.157	8.519	1.223
16	2.224	0.341	4.588
17	2.224	1.022	7.646
18	2.224	2.215	0.306
19	2.224	4.260	1.223
20	2.224	8.519	2.447
21	4.448	0.341	7.646
22	4.448	1.022	0.306
23	4.448	2.215	1.223
24	4.448	4.260	2.447
25	4.448	8.519	4.588

$$q_{e,i} = \frac{(C_{0,i} - C_{e,i})V}{m} \quad (1)$$

donde  $m$  es la cantidad de sorbente empleado en los experimentos y reportada en g,  $V$  es el volumen de la solución ternaria reportada en L, mientras que  $C_{0,i}$  y  $C_{e,i}$  son las concentraciones inicial y en el equilibrio para el metal  $i$  en la solución ternaria ambas reportadas en mmol/L, respectivamente.

### 2.3 Análisis estadístico de los datos de remoción multicomponente de metales pesados empleando carbonizado de hueso

El análisis de datos de sorción obtenidos a través del diseño experimental  $L_{25}$  se realizó considerando los resultados de las capacidades de sorción de las especies metálicas en las mezclas ternarias y en

los respectivos sistemas mono-metálicos. Para este análisis se calculó la relación de capacidades de sorción  $R_{q,i}$ , la cual se define como

$$R_{q,i} = \frac{q_{e,imix}}{q_{e,i,0}} \quad (2)$$

donde  $q_{e,imix}$  es la capacidad de sorción del ion  $i$  en presencia de otros iones metálicos (es decir, sistema multicomponente) a una concentración inicial específica del ion metálico  $i$  y  $q_{e,i,0}$  es la capacidad de sorción del mismo metal en una solución mono-componente bajo las mismas condiciones de concentración inicial, temperatura y pH, respectivamente.

Los valores de  $R_{q,i}$  obtenidos en los sistemas multicomponentes fueron utilizados en el análisis estadístico de los diseños experimentales para estudiar el efecto de la concentración inicial de cada metal sobre el desempeño del sorbente. Se utilizó el concepto de señal-ruido (S/R) para el análisis de varianza del diseño experimental  $L_{25}$  (Bhattacharya y col., 2006; Daneshvar y col., 2007; Guijarro-Aldaco y col., 2011). Específicamente, la relación S/R se utiliza para concentrar, en una sola métrica, el valor promedio de una característica de salida que está siendo analizada en un diseño experimental del tipo Taguchi y también permite establecer la varianza en torno a este promedio (Srivastava y col., 2007). Dicha métrica (S/R) es útil para consolidar los resultados de varias réplicas en un solo valor, el cual es usado para caracterizar el comportamiento del sistema bajo estudio. Es importante indicar que la relación S/R puede definirse de diferentes maneras dependiendo del tipo de característica a analizar. En el caso de la sorción multicomponente enfocada al tratamiento de efluentes industriales, el desempeño deseable y esperado para el proceso de remoción implica que  $R_{q,i} \geq 1$  para todos los contaminantes presentes en la solución. Es decir, para fines prácticos, se desea que el sorbente pueda remover la cantidad máxima de un contaminante independientemente de que existan otras especies contaminantes en la misma solución. Esta situación implica que no existan efectos antagónicos entre los contaminantes que coexisten en la solución, o bien, que los efectos de remoción ocasionados entre ellos sean sinérgicos (es decir, favorezca la remoción de éstos) en la mezcla a tratar. Bajo este contexto, se consideró que el valor S/R debe analizarse estadísticamente desde la perspectiva “mayor es mejor” para estudiar y caracterizar el efecto de la concentración inicial de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  sobre la remoción simultánea

de estos metales en las soluciones ternarias. Este enfoque implica que es deseable que  $R_{q,i}$  tenga el valor máximo posible y, de esta manera, se pueda establecer el efecto de los otros co-iones sobre la remoción de un metal en particular. Entonces, para el análisis estadístico del diseño experimental  $L_{25}$  se designó a las concentraciones iniciales de los cationes como variables independientes y a las  $R_{q,i}$  como variables de respuesta para calcular la relación S/R. Específicamente, la S/R se calculó con la siguiente expresión

$$\frac{S}{R} = -10 \log \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_{q,i}^2} \quad (3)$$

donde  $n$  representa el número de réplicas para el experimento contenido en el arreglo de Taguchi. El análisis de varianza (ANOVA) se realizó considerando los valores calculados para S/R aplicando las siguientes ecuaciones

$$SS_A = \left[ \sum_{i=1}^{k_A} \left( \frac{A_i^2}{n_{A_i}} \right) \right] - \frac{T^2}{N_d} \quad (4)$$

$$v_A = k_A - 1 \quad (5)$$

$$\sigma_A = \frac{SS_A}{v_A} \quad (6)$$

donde  $T$  es la suma de todos los valores de S/R,  $N_d$  es el total de datos experimentales,  $A_i$  es la suma de los valores de S/R para el nivel  $A_i$  bajo estudio,  $n_{A_i}$  es el número de observaciones del nivel  $A_i$ ,  $k_A$  es el número de niveles del factor  $A$ ,  $SS_A$  es la suma de cuadrados del factor  $A$ ,  $v_A$  son los grados de libertad del factor  $A$  y, finalmente,  $\sigma_A$  es la varianza del factor  $A$  (Elizalde-González y Hernández-Montoya, 2009). Para el análisis estadístico se graficó la relación promedio de S/R y dicha información se utilizó para identificar tendencias y evaluar el efecto de la concentración inicial de un catión sobre la remoción de otras especies metálicas del sistema multicomponente. Es conveniente resaltar que este tipo de análisis no ha sido utilizado en estudios previos para identificar y caracterizar la remoción multicomponentes de especies contaminantes empleando procesos de sorción. Con este tipo de análisis estadístico se pueden estudiar en forma sencilla los procesos de sorción (sinérgicos, antagónicos o de no interacción) en sistemas multicomponentes de cualquier orden (es decir, no existe un límite para el número de componentes presentes en la solución).

Finalmente, el análisis estadístico se complementó con el cálculo de las selectividades de sorción ( $S_i$ ) del carbonizado de hueso en el sistema multicomponente

para identificar la preferencia del sorbente por un contaminante específico. Este parámetro de selectividad es útil para establecer al contaminante removido en mayor cantidad considerando la presencia de las otras especies en solución. La siguiente expresión fue utilizada para calcular los valores de  $S_i$

$$S_i = \frac{q_{e,metal_i}}{q_{e,metal_j}} \quad (7)$$

donde  $q_{e,metal_i}$  y  $q_{e,metal_j}$  están expresados en mmol/g para los diferentes metales que constituyen a la mezcla multicomponente. Cabe mencionar que la selectividad del sorbente se analizó con respecto al tipo de contaminante en la mezcla ternaria y a la concentración inicial de éste.

#### 2.4 Modelación de la remoción multicomponente de metales pesados empleando carbonizado de hueso

Con el objetivo de predecir el comportamiento de un sorbente bajo condiciones de competencia, es decir, bajo la presencia de varios contaminantes en una misma solución, la modelación de los datos de equilibrio en sistemas multicomponente es necesaria. Para este fin, se pueden emplear modelos teóricos, semi-teóricos o empíricos, los cuales pueden utilizarse para interpolar o extrapolar el comportamiento de sorción, para investigar mecanismos competitivos y para calcular los parámetros necesarios para el diseño, optimización y control de los procesos de tratamiento de agua (Reynel-Ávila y col., 2010). Considerando lo anterior, los datos experimentales obtenidos del diseño experimental  $L_{25}$  fueron correlacionados con diferentes modelos de isothermas multicomponentes. Específicamente, se emplearon los modelos de isothermas multicomponentes de Langmuir extendido, Langmuir no modificado y Sips no modificado. Estos modelos multicomponentes de isothermas de sorción se muestran y describen en la Tabla 3. Es conveniente mencionar que diversos autores han sugerido que la predicción de los datos de sorción multicomponente puede realizarse empleando parámetros obtenidos de isothermas de sorción mono-componente (Al-Asheh y col., 2000). Sin embargo, este enfoque puede ser erróneo al describir las interacciones entre los diferentes contaminantes del sistema multicomponente y, generalmente, proporciona predicciones poco satisfactorias para los datos de equilibrio (Pagnanelli y col., 2002; Papageorgiou y col., 2009).

Tabla 3. Modelos de isotermas multicomponentes empleados en la correlación de datos de equilibrio de sorción en sistemas ternarios empleando carbonizado de hueso.

Modelo de isoterma	Ecuación <sup>1</sup>	Parámetros
Langmuir extendido	$q_{e,i} = \frac{q_{max}K_{L,i}C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j}C_{e,j}}$	$q_{max}$ es la capacidad máxima de sorción única que obedece la hipótesis fundamental del modelo de Langmuir (mmol/g) y $K_{L,i}$ es el parámetro del modelo asociado a cada metal en la solución (L/g) (Srivastava y col., 2006).
Langmuir no modificado	$q_{e,i} = \frac{q_{m,i}K_{L,i}C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j}C_{e,j}}$	$q_{m,i}$ y $K_{L,i}$ son las constantes de la isoterma asociadas a la capacidad (mmol/g) y a la energía de sorción (L/g) de cada metal en la solución (Srivastava y col., 2006).
Sips no modificado	$q_{e,i} = \frac{a_{si}C_{e,i}^{1/n_{si}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_{si}C_{e,i}^{1/n_{si}}}$	$a_{si}$ es la monocapa de la capacidad de sorción en mmol/g, $b_{si}$ es la constante de Sips relacionada a la energía de sorción y $n_{si}$ indica la intensidad de sorción (Ahmadpour y col. 1998).

<sup>1</sup> En estos modelos  $q_{e,i}$  y  $C_{e,i}$  representa la capacidad de sorción en el equilibrio y la concentración de equilibrio, respectivamente, del metal  $i$  y  $N$  representa al número de sorbatos presentes en la solución.

Por tanto, los parámetros de los modelos de sorción multicomponentes se determinaron usando un procedimiento de correlación de datos adecuado. Los datos experimentales fueron ajustados a los diferentes modelos de isotermas mediante una regresión no lineal usando el método estocástico de optimización global Simulated Annealing (Bonilla-Petriciolet y col., 2005). Específicamente, en el proceso de ajuste de datos se realizó la minimización de la siguiente función objetivo

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^{ndat} \left( \frac{q_{ij}^{exp} - q_{ij}^{calc}}{q_{ij}^{exp}} \right)^2 \quad (8)$$

donde  $q_{ij}^{exp}$  y  $q_{ij}^{calc}$  representan las capacidades de sorción multicomponente experimentales y predichas, respectivamente, para el componente  $i$ ;  $c$  es el número de especies metálicas presentes en la solución y  $ndat$  es el número de datos experimentales considerados en el proceso de ajuste de parámetros para cada metal, respectivamente.

De acuerdo con algunos estudios reportados en la literatura (Tovar-Gómez y col., 2012), los modelos de equilibrio para sistemas multicomponentes pueden no ajustarse adecuadamente a los datos experimentales

debido a las diferentes interacciones que existen entre los contaminantes presentes en solución. Por tal motivo, se usó un modelo empírico basado en la metodología de superficie de respuesta para la correlación simultánea de los datos obtenidos en las mezclas ternarias de metales pesados. La metodología de superficies de respuesta (RSM) es un conjunto de técnicas empíricas (matemáticas y estadísticas) utilizadas para modelar y analizar problemas en los que una respuesta de interés es dependiente de varios factores (Lu y col., 2008; Fereidouni y col., 2009). En este estudio, las respuestas (capacidades de sorción,  $q_{e,i}$ ) del diseño experimental se relacionaron con los factores independientes (concentraciones en equilibrio de los metales,  $C_{e,i}$ ) mediante un modelo cuadrático, es decir

$$q_{e,i} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i C_{e,i} + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} C_{e,i}^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} C_{e,i} C_{e,j} \quad (9)$$

donde  $k$  es el número de factores en el diseño experimental,  $\beta_0$  es un coeficiente constante,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  y  $\beta_{ij}$  son los coeficientes de los términos lineal, de interacción y cuadráticos del modelo, respectivamente (Fereidouni y col., 2009; Körbahti y col., 2011; Tovar-

Gómez y col., 2012). Los parámetros de dicho modelo se determinaron a través de un análisis de regresión lineal múltiple (Lu y col., 2008) empleando el software STATISTICA®.

### 3 Resultados y discusión

La Tabla 4 muestra los datos de equilibrio obtenidos para las mezclas ternarias de  $\text{Cd}^{2+}$  -  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{Zn}^{2+}$  definidas en el diseño experimental  $L_{25}$ . En esta Tabla se reportan las capacidades de sorción multicomponente y los valores de  $R_{q,i}$  para todos los cationes que conforman la mezcla ternaria. En general, las capacidades de sorción varían entre 0.06 y 0.53 mmol/g para  $\text{Cd}^{2+}$ , 0.017 y 5.91 mmol/g para  $\text{Ni}^{2+}$ , y entre 0.08 y 0.89 mmol/g para  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente; mientras que el pH final

de la soluciones varió entre 5.2 - 6.3 en todos los experimentos realizados. Se puede observar que la capacidad de sorción del carbonizado de hueso en los sistemas ternarios incrementa de acuerdo al siguiente orden:  $\text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} \ll \text{Ni}^{2+}$ . El origen de este comportamiento de sorción depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas de los diferentes cationes presentes en la solución (Aksu y col., 2002; Sharma y col., 2007; Mahamadi y Nharingo, 2010). Estudios previos reportan que cuanto menor sea el peso molecular y el radio iónico de los metales, mayor será su remoción debido a que éstos podrán penetrar más fácilmente la superficie del sorbente (Ko y col., 2004). Asimismo, la especie iónica más electronegativa y con mayor parámetro de enlace covalente se unirá más fácilmente a dicha superficie (Mohapatra y Gupta, 2005;

Tabla 4. Datos de equilibrio y  $R_q$  obtenidos en la remoción multicomponente de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas ternarios empleando carbonizado de hueso.

No. Exp	$q_e$ , mmol/g			$R_q$		
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
1	0.090	0.031	0.096	0.726	0.337	0.803
2	0.086	0.036	0.228	0.696	0.062	0.707
3	0.063	0.359	0.472	0.506	0.220	0.819
4	0.062	1.974	0.861	0.497	0.464	0.820
5	0.060	5.604	0.891	0.480	0.818	0.847
6	0.201	0.022	0.218	0.780	0.239	0.678
7	0.183	0.021	0.432	0.710	0.037	0.750
8	0.179	0.351	0.809	0.693	0.214	0.769
9	0.173	1.868	0.845	0.746	0.435	0.691
10	0.202	5.917	0.089	0.731	0.840	0.666
11	0.341	0.021	0.427	0.756	0.192	0.709
12	0.332	0.032	0.775	0.743	0.054	0.761
13	0.318	0.355	0.847	0.686	0.200	0.663
14	0.316	1.849	0.082	0.675	0.438	0.654
15	0.310	5.752	0.214	0.665	0.845	0.709
16	0.513	0.017	0.746	0.721	0.194	0.733
17	0.504	0.031	0.801	0.743	0.054	0.761
18	0.465	0.327	0.079	0.686	0.200	0.663
19	0.459	1.862	0.211	0.675	0.438	0.654
20	0.452	5.789	0.409	0.665	0.845	0.709
21	0.538	0.018	0.771	0.721	0.194	0.733
22	0.517	0.034	0.079	0.692	0.058	0.665
23	0.510	0.382	0.206	0.683	0.233	0.640
24	0.532	1.855	0.325	0.712	0.436	0.564
25	0.500	5.365	0.722	0.670	0.783	0.687



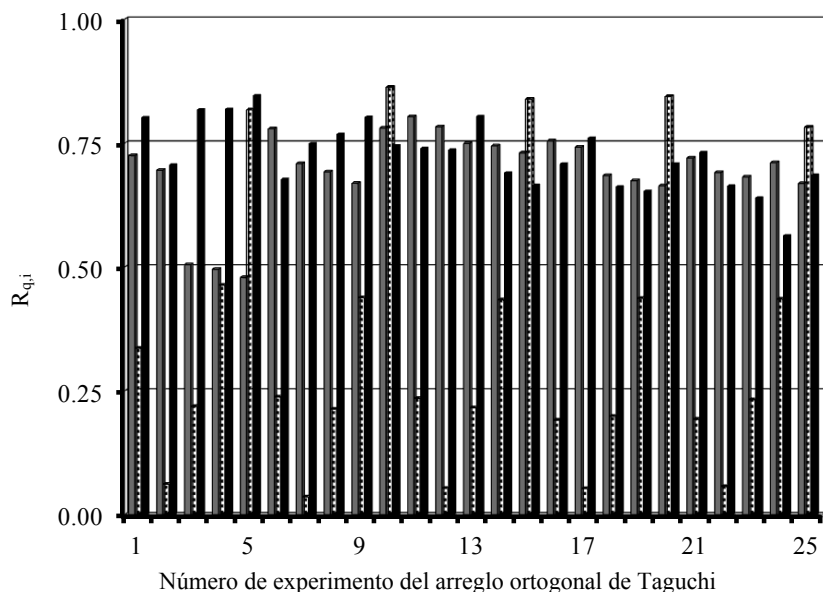


Fig. 2. Relación de capacidades de sorción  $R_{q,i}$  obtenidas en la remoción multicomponente de (■)  $\text{Cd}^{2+}$ , (□)  $\text{Ni}^{2+}$  y (▒)  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas acuosos ternarios empleando carbonizado de hueso.

Mahamadi y Nharingo, 2010). Los resultados de este estudio son consistentes con ambas apreciaciones, por consiguiente, la remoción de  $\text{Ni}^{2+}$  es superior a la de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Por otra parte, algunos autores reportan que el intercambio iónico entre las especies metálicas y el  $\text{Ca}^{2+}$  presente en la estructura del carbonizado de hueso tiene una contribución relevante en la remoción de este tipo de cationes (Mendoza-Castillo y col., 2014). Bajo este contexto, diversos estudios concluyen que los cationes que poseen un radio iónico menor al ion  $\text{Ca}^{2+}$  (1.74 Å) pueden intercambiarse con éste más fácilmente que aquellos que poseen un radio iónico mayor, debido a que los primeros pueden competir más rápidamente por los sitios de intercambio (Xu y col., 1994; Badawi y col., 2010). Como se puede apreciar en la Tabla 4, los resultados experimentales son consistentes con este argumento, es decir, la capacidad de sorción para los metales evaluados presenta el siguiente orden:  $\text{Ni}^{2+}$  (1.21 Å) >  $\text{Zn}^{2+}$  (1.31 Å) >  $\text{Cd}^{2+}$  (1.48 Å).

Por otra parte, los resultados obtenidos indican que la remoción simultánea de estos metales disminuye a medida que aumenta la concentración de las otras especies metálicas en la solución. Esta inhibición progresiva en la remoción de los metales presentes en solución está asociada a la presencia de efectos de sorción antagónicos derivados de la competencia de los co-iones presentes en la solución. La Figura 2 muestra la relación de capacidades de sorción ( $R_q$ )

de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en la remoción simultánea de dichos metales pesados en mezclas ternarias. Los valores de esta relación de capacidades de sorción  $R_{q,i}$  pueden ser utilizados para identificar los efectos de competencia, inhibición o no interacción entre los diferentes contaminantes presentes en una solución multicomponente (Reynel-Ávila y col., 2010). La literatura indica que si  $R_{q,i} > 1$ , la sorción del contaminante  $i$  es promovida por la presencia de las otras especies en solución (es decir, existe una sorción sinérgica entre los contaminantes). Cuando  $R_{q,i} < 1$ , la remoción de un contaminante es inhibida por los otros contaminantes y se puede concluir que existe un proceso de sorción antagónico entre ellos. Finalmente, si  $R_{q,i} = 1$ , los diferentes contaminantes presentes en la solución no tienen efecto sobre la remoción del contaminante  $i$  y, por tanto, se puede establecer que no existe interacción entre ellos durante el proceso de remoción multicomponente (Kongsuwan y col., 2009; Reynel-Ávila y col., 2010). Los valores obtenidos para  $R_q$  en este estudio son menores a la unidad y se corrobora que existe un efecto antagónico significativo en el proceso de remoción de estas especies metálicas. El porcentaje de reducción en las capacidades de sorción bajo las condiciones evaluadas osciló entre 19.6 y 52.0 % para  $\text{Cd}^{2+}$ , desde 13.6 a 96.3 % para  $\text{Ni}^{2+}$  y de 15.3 hasta 43.6 %  $\text{Zn}^{2+}$ . Es claro que la remoción multicomponente del  $\text{Ni}^{2+}$  es más susceptible a la presencia de los otros co-iones en la

solución, mientras que el  $Zn^{2+}$  es la especie metálica menos sensible a la concentración de los otros dos metales. En síntesis, la remoción de cada especie metálica disminuye en forma considerable a medida que existen más co-iones en la solución.

Es conveniente indicar que la aplicación de diseños experimentales en estudios de sorción permite establecer y cuantificar el efecto de los parámetros del proceso de remoción sobre el desempeño del sorbente. En forma particular, la aplicación del arreglo ortogonal permite realizar un muestreo sistematizado del espacio de composición de los diferentes compuestos que conforman a la mezcla bajo estudio y, en consecuencia, se puede determinar el desempeño del sorbente en forma robusta para diferentes condiciones de operación. Bajo este contexto, un análisis de varianza (ANOVA) es

suficiente para identificar los factores que tienen un efecto significativo en la variable de respuesta seleccionada (Mahamuni y Adewuyi, 2010). La aplicación de los diseños experimentales del tipo Taguchi y su análisis estadístico facilitan en forma considerable la interpretación de datos de sorción en sistemas multicomponentes. Considerando lo anterior, el análisis estadístico del diseño experimental  $L_{25}$  indicó que la sorción antagonista depende de las concentraciones iniciales de los metales presentes en la mezcla ternaria, ver Figuras 3-5 y Tabla 5. Las gráficas de la relación S/R y el análisis de varianza para dicha variable de respuesta confirman este efecto antagonista en la remoción de los diferentes metales. Es importante notar que la remoción de  $Cd^{2+}$  en este sistema se ve más afectada por la presencia de  $Ni^{2+}$  que por los iones de  $Zn^{2+}$ , ver Figura 3.

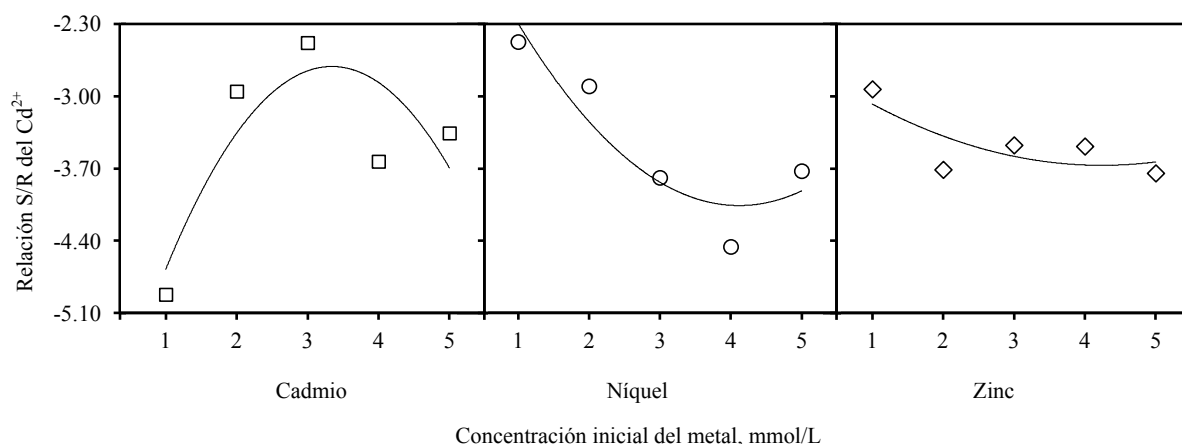


Fig. 3. Efecto de la concentración inicial de cadmio, níquel y zinc sobre la relación S/R obtenida en la remoción de  $Cd^{2+}$  empleando carbonizado de hueso en sistemas ternarios.

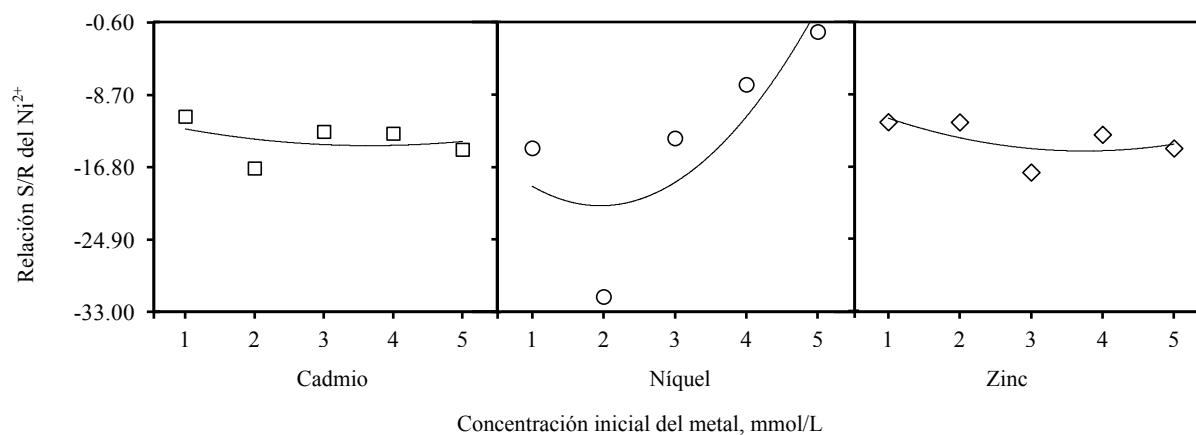


Fig. 4. Efecto de la concentración inicial de cadmio, níquel y zinc sobre la relación S/R obtenida en la remoción de  $Ni^{2+}$  empleando carbonizado de hueso en sistemas ternarios.

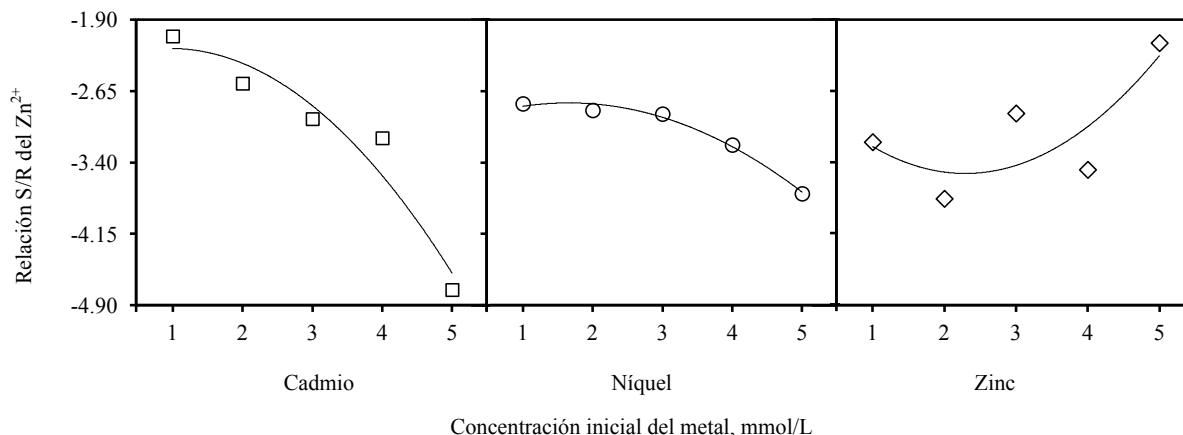


Fig. 5. Efecto de la concentración inicial de cadmio, níquel y zinc sobre la relación S/R obtenida en la remoción de  $Zn^{2+}$  empleando carbonizado de hueso en sistemas ternarios.

Tabla 5. Análisis de varianza del arreglo ortogonal  $L_{25}$  utilizado en la remoción simultánea de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en soluciones ternarias empleando carbonizado de hueso.

$C_0$ , mg/L	Relación S/R promedio para					
	$R_q$ de $Cd^{2+}$		$R_q$ de $Ni^{2+}$		$R_q$ de $Zn^{2+}$	
	$SS_A$	$\sigma_A$	$SS_A$	$\sigma_A$	$SS_A$	$\sigma_A$
Cadmio	228.83	57.21	3300.38	825.10	193.17	48.29
Níquel	221.11	55.28	7259.33	1814.83	164.65	41.16
Zinc	204.19	51.05	3324.37	831.09	172.62	43.15

Tabla 6. Resultados del ajuste de las expresiones de equilibrio empleadas para modelar la sorción simultánea de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en soluciones acuosas ternarias empleando carbonizado de hueso.

Modelo	Metal			$F_{obj}$
	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	
<i>Langmuir extendido</i>				18.404
$q_{max}$		1.855		
$K_L$	0.253	0.038	0.182	
$E$ , %	$29.88 \pm 18.11$	$68.13 \pm 33.82$	$16.78 \pm 11.71$	
<i>Langmuir no modificado</i>				17.800
$q_m$	1.296	8.000	2.685	
$K_L$	0.366	0.008	0.117	
$E$ , %	$22.24 \pm 12.43$	$69.14 \pm 33.01$	$21.23 \pm 14.36$	
<i>Sips no modificado</i>				8.267
$a_s$	0.342	0.045	0.277	
$b_s$	1.409	0.342	1.335	
$n_s$	0.159	0.001	0.032	
$E$ , %	$15.07 \pm 7.05$	$45.32 \pm 28.52$	$10.55 \pm 9.42$	

Por otra parte, el efecto antagónico del  $Cd^{2+}$  y el  $Zn^{2+}$  sobre la remoción de  $Ni^{2+}$  es similar, tal y como lo muestra la Figura 4. Con respecto a la sorción multicomponente de  $Zn^{2+}$ , el ion  $Ni^{2+}$  tiene

un efecto antagónico menor que el mostrado por el  $Cd^{2+}$  (Figura 5). De forma global se observa que el  $Ni^{2+}$  tiene el mayor efecto antagónico sobre la remoción de los metales, mientras que el  $Zn^{2+}$

tiene el efecto menos significativo en el proceso de sorción multicomponente. Es importante destacar que las gráficas de la señal-ruido permiten visualizar el efecto de la concentración de los diferentes cationes sobre el desempeño multicomponente del sorbente en forma sencilla. De hecho, cuando la mezcla a evaluar posee más de dos contaminantes, los datos de equilibrio no pueden ser representados gráficamente mediante isothermas de sorción convencionales. Como consecuencia, el análisis e interpretación de la información experimental empleando valores de S/R es una estrategia atractiva y alternativa para el estudio de datos de sorción de sistemas multicomponentes y, en particular, cuando más de dos contaminantes se encuentran presentes en solución.

El factor de selectividad  $S_i$  para la sorción multicomponente de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en los sistemas ternarios empleando carbonizado de hueso se reporta en la Figura 6. Este parámetro se calculó con respecto al tipo de contaminante y a la concentración inicial de éste, tomando como referencia las capacidades de sorción del  $Ni^{2+}$ . Como es de esperarse, la selectividad depende de la concentración inicial de los cationes e incrementa a medida que aumenta la concentración del ion de referencia, es decir,  $Ni^{2+}$ . Dicho comportamiento se presenta debido al incremento del efecto competitivo de los iones metálicos de la solución multicomponente. En forma particular, la selectividad en el sistema ternario incrementa en el siguiente orden:  $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+}$ .

En la Tabla 6 se presentan los resultados de la modelación multicomponente para los datos experimentales de la mezcla ternaria  $Cd^{2+}$  -  $Ni^{2+}$  -  $Zn^{2+}$ . En general, los modelos de isothermas

empleados en el ajuste de los datos son inadecuados para correlacionar la remoción multicomponente de metales pesados. Sin embargo, entre las diferentes ecuaciones utilizadas, el modelo no modificado de Sips proporciona una mejor correlación que los modelos de isothermas del tipo Langmuir. Cabe destacar, que todas las expresiones de equilibrio son inapropiadas para correlacionar la información experimental del  $Ni^{2+}$ . Dicho comportamiento puede atribuirse a que las capacidades de sorción de dicho catión son hasta 90 y 86 % superiores a las de  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , respectivamente. Por tanto, dicho factor influye considerablemente sobre el ajuste de los datos. Por otra parte, los resultados de los modelos de MSR se reportan en la Tabla 7. Se observa claramente que dichas relaciones empíricas proporcionan una mejor correlación de los datos de sorción obtenidos en todas las soluciones ternarias. En términos generales, los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) de estos modelos son superiores a 0.9 en los diferentes sistemas considerados. Además, los porcentajes de desviación absolutos oscilan entre 4.2 y 21.2 %. Debido a lo anterior, se concluye que este tipo de modelos son una alternativa para el diseño e ingeniería de procesos de remoción multicomponente de metales pesados. Sin embargo, estos resultados reflejan la necesidad de desarrollar modelos más apropiados para correlacionar la información experimental obtenida en sistemas con varios contaminantes. Con fines ilustrativos, en la Figura 7 se muestra el comportamiento de las diversas expresiones multicomponentes usadas en la correlación de datos de los sistemas ternarios. Nuevamente, las correlaciones para  $Ni^{2+}$  presentan mayor error en las diversas mezclas evaluadas.

Tabla 7. Modelos de superficie de respuesta usados para correlacionar la sorción simultánea de  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en mezclas ternarias empleando carbonizado de hueso.

Modelos de superficie de respuesta	$F_{obj}$	$R^2$	$E, \%$
$q_{Cd^{2+}} = 0.049 + 0.327C_{e,Cd^{2+}} - 0.021C_{e,Ni^{2+}} + 0.002C_{e,Zn^{2+}} + 0.001C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Ni^{2+}} - 0.003C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Zn^{2+}}$ $- 0.003C_{e,Ni^{2+}}C_{e,Zn^{2+}} - 0.049C_{e,Cd^{2+}}^2 + 0.003C_{e,Ni^{2+}}^2 + 0.001C_{e,Zn^{2+}}^2$	0.064	0.99	$4.15 \pm 2.97$
$q_{Ni^{2+}} = 0.081 - 0.026C_{e,Cd^{2+}} - 0.224C_{e,Ni^{2+}} + 0.011C_{e,Zn^{2+}} - 0.013C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Ni^{2+}} - 0.009C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Zn^{2+}}$ $- 0.025C_{e,Ni^{2+}}C_{e,Zn^{2+}} + 0.007C_{e,Cd^{2+}}^2 + 0.212C_{e,Ni^{2+}}^2 + 0.005C_{e,Zn^{2+}}^2$	1.539	0.90	$21.18 \pm 13.20$
$q_{Zn^{2+}} = 0.038 + 0.002C_{e,Cd^{2+}} + 0.004C_{e,Ni^{2+}} + 0.198C_{e,Zn^{2+}} - 0.008C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Ni^{2+}} - 2 \times 10^{-5}C_{e,Cd^{2+}}C_{e,Zn^{2+}}$ $+ 0.005C_{e,Ni^{2+}}C_{e,Zn^{2+}} + 3 \times 10^{-4}C_{e,Cd^{2+}}^2 - 2 \times 10^{-4}C_{e,Ni^{2+}}^2 - 0.013C_{e,Zn^{2+}}^2$	0.206	0.96	$7.06 \pm 5.83$

Tabla 8. Capacidades de sorción y efectos competitivos reportados para diferentes materiales empleados en la remoción multicomponente de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en solución acuosa.

Sorbente	Capacidad de sorción, mmol/g			Efecto competitivo <sup>1</sup>			Referencia
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	Ant.	Sin.	N-In	
Cenizas de bagazo	0.041	0.098		√			Srivastava y col. (2006)
Cenizas de cáscara de arroz	0.022	0.073		√			Srivastava y col. (2009)
Corteza de pino	0.052	0.085			√ ( $\text{Ni}^{2+}$ )	√ ( $\text{Cd}^{2+}$ )	Al-Asheh y col. (2000)
Cenizas de cáscara de arroz	0.024		0.071	√			Srivastava y col. (2008)
Carbonizado de hueso	0.350		0.320	√			Cheung y col. (2003)
Lignina	0.328		N.R	√ ( $\text{Cd}^{2+}$ )			Mohan y col. (2006)
Residuos de naranja	0.130		0.180	√			Pérez-Marín y col. (2008)
Turba	0.100		0.080	√			McKay y Porter (1997)
Plumas de pollo		0.100	0.100	√			Al-Asheh y col. (2002)
Paja de trigo		0.085	0.122	√			Baig y col. (2009)
Cenizas de cáscara de arroz	0.022	0.061	0.070	√			Srivastava y col. (2009)
Turba	0.115		0.137	√			Balasubramanian y col. (2009)
<i>Eichhornia crassipes</i>	0.026		0.051	√			Mahamadi y Nharingo (2010)
Corteza de pino	0.027	0.058		√	√ ( $\text{Ni}^{2+}$ )		Al-Asheh y Duvnjak (1997)

<sup>1</sup> Nomenclatura: Ant. = Antagonismo, Sin. = Sinergia, N.In = No-interacción, N.R = Información no reportada

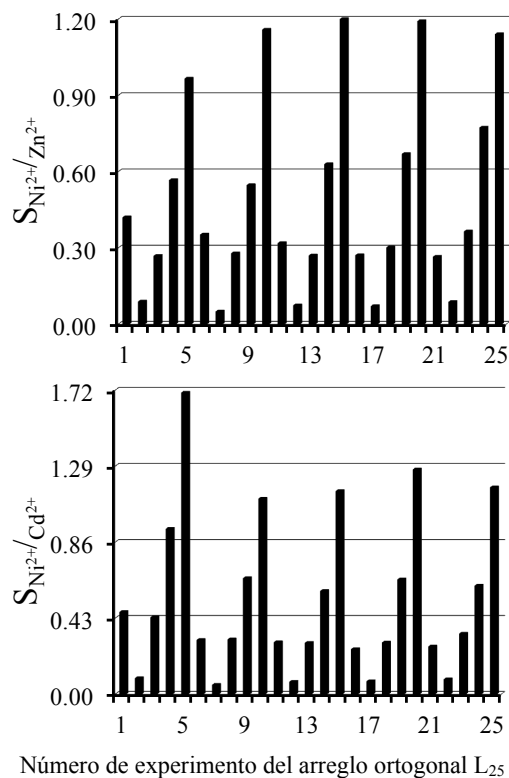


Fig. 6. Selectividad del carbonizado de hueso para la remoción simultánea de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en mezclas ternarias.

Finalmente, con fines comparativos, en la Tabla 8 se presentan algunas capacidades de sorción reportadas en la literatura para la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en sistemas multicomponentes empleando diferentes sorbentes. Dichas capacidades fueron estandarizadas y se presentan en base molar para hacer una comparación directa debido a que el análisis del comportamiento de sorción puede malinterpretarse cuando este parámetro se encuentra en base másica (Mohan y col., 2006; Reynel-Ávila y col., 2010). Estas capacidades de sorción deben considerarse como una referencia de valores que pueden alcanzarse bajo condiciones específicas en lugar de un comportamiento de máxima sorción, dado que la literatura de referencia no ofrece la totalidad de las condiciones experimentales utilizadas y éstas pueden variar considerablemente de un estudio a otro (Reynel-Ávila y col., 2010). Como es de esperarse, el efecto competitivo en el proceso de sorción es más evidente a medida que incrementa el número de metales en la solución. Además, el comportamiento del sorbente puede variar significativamente para los diferentes cationes. En general, se observa que el efecto competitivo entre los diversos iones metálicos es antagonico. En particular, el  $\text{Cd}^{2+}$  ha sido ampliamente utilizado como co-ion para evaluar los efectos de competencia sobre la sorción de varios materiales.

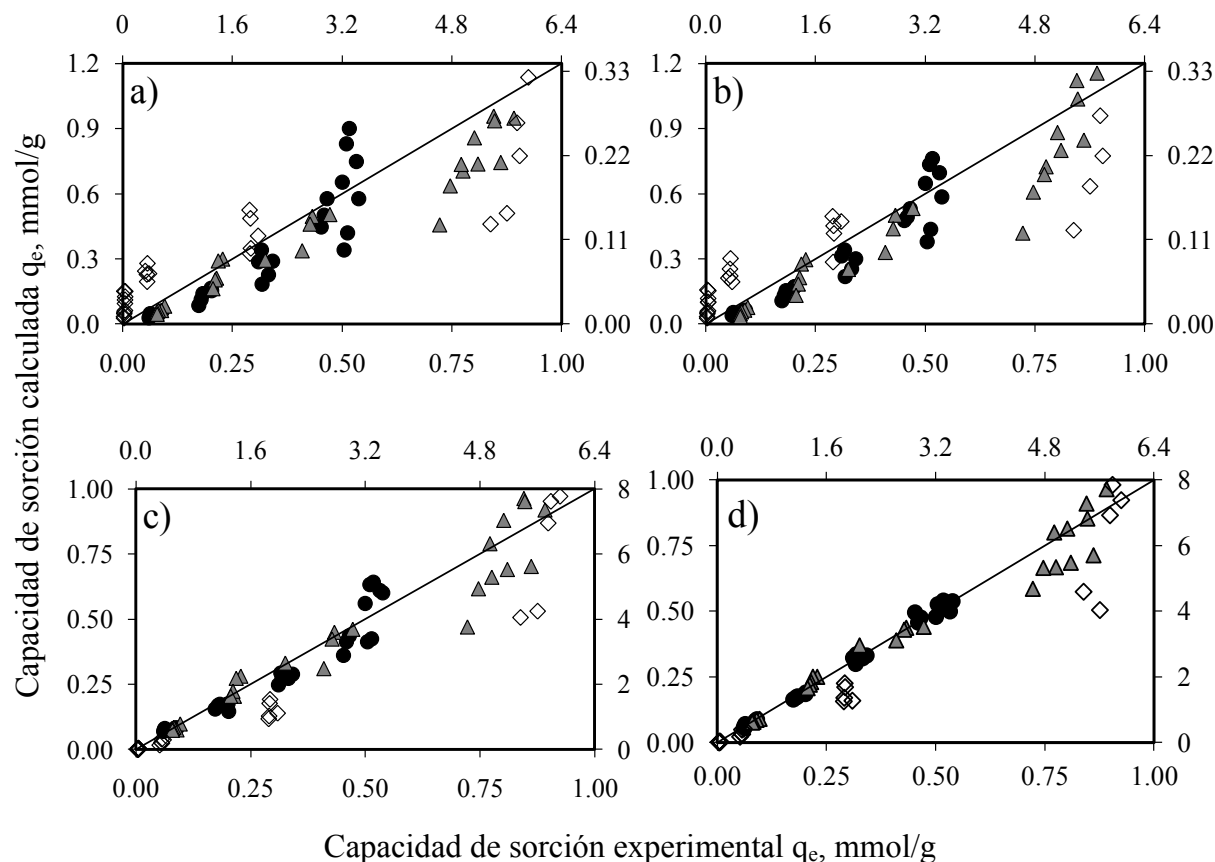


Fig. 7. Capacidad de sorción experimental vs. calculada de los modelos: a) Langmuir extendido, b) Langmuir no modificado, c) Sips no modificado y d) Modelo de superficie de respuesta para la sorción simultánea de (●)  $\text{Cd}^{2+}$ , (◇)  $\text{Ni}^{2+}$  y (△)  $\text{Zn}^{2+}$  empleando carbonizado de hueso en mezclas ternarias. Los datos de  $\text{Ni}^{2+}$  se presentan en los ejes secundarios.

Las capacidades de sorción multicomponente obtenidas en el presente trabajo para los diferentes metales son superiores que las obtenidas con otros sorbentes sintéticos y naturales reportados en la literatura. Considerando lo anterior, se concluye que el carbonizado de hueso puede ser considerado un sorbente alternativo y viable para tratar efluentes acuosos contaminados por la presencia simultánea de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

## Conclusiones

Este trabajo reporta la aplicación de diseños experimentales del tipo Taguchi y un análisis estadístico basado en la señal ruido para estudiar e interpretar datos de equilibrio obtenidos de la remoción multicomponente de metales pesados. Con estas herramientas se ha determinado que la remoción

simultánea de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en mezclas ternarias empleando carbonizado de hueso presenta efectos de sorción antagónicos significativos y derivados de la competencia de varios iones metálicos presentes en la solución. De forma global, se ha establecido que el  $\text{Ni}^{2+}$  tiene mayor efecto antagónico sobre la remoción de los metales, mientras que el  $\text{Zn}^{2+}$  es el metal con menor efecto de competencia durante la remoción multicomponente. Cabe destacar que es posible visualizar detalladamente el efecto de la concentración de los diferentes cationes sobre la remoción multicomponente de los mismos mediante gráficas de la relación S/R. Este enfoque ofrece varias ventajas ya que en la práctica los datos de equilibrio no pueden ser representados gráficamente mediante isotermas de sorción convencionales cuando el sistema multicomponente posee más de dos contaminantes. Por otra parte, los modelos de superficie de respuesta pueden usarse satisfactoriamente para

diseñar y optimizar procesos que involucren la remoción multicomponente de metales pesados cuando los modelos de isothermas multicomponentes son incapaces de correlacionar satisfactoriamente la información experimental. Finalmente, las capacidades de sorción obtenidas en el presente trabajo para los diferentes metales son superiores que las obtenidas con otros sorbentes sintéticos y naturales reportados en la literatura. Considerando lo anterior, se concluye que el carbonizado de hueso puede considerarse como un sorbente alternativo para tratar efluentes contaminados con iones de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

## Agradecimientos

Los autores agradecen las facilidades y apoyo otorgados por el CONACYT, DGEST, Instituto Tecnológico de Aguascalientes y Universidad Autónoma de Aguascalientes para la realización del presente estudio.

## Nomenclatura

$A_i$	suma de los valores de $S/R$ para el nivel $A_i$ bajo estudio
$a_{si}$	monocapa de la capacidad de sorción en la isoterma de Sips, $\text{mmol g}^{-1}$
$b_{si}$	constante de la isoterma de Sips relacionada con la energía de sorción
$c$	número de especies metálicas presentes en la solución multicomponente
$C_{e,i}$	concentración de equilibrio del metal $i$ en la mezcla ternaria, $\text{mmol L}^{-1}$
$C_{o,i}$	concentración inicial del metal $i$ en la mezcla ternaria, $\text{mmol L}^{-1}$
$F_{obj}$	función objetivo
$k$	número de factores en el diseño experimental de Taguchi
$k_A$	número de niveles del factor $A_i$
$K_{L,i}$	parámetro del modelo de Langmuir asociado a la energía de sorción del metal $i$ en la solución multicomponente, $\text{L g}^{-1}$
$m$	cantidad de sorbente empleado en los experimentos, g
$n$	número de réplicas para el experimento contenido en el arreglo de Taguchi
$N$	número de sorbatos presentes en la solución multicomponente

$n_{A_i}$	número de observaciones del nivel $A_i$
$N_d$	número total de datos experimentales considerados en el análisis de varianza
$n_{dat}$	número de datos experimentales considerados en el proceso de ajuste de parámetros
$n_{si}$	intensidad de sorción del modelo de Sips
$q_{e,i}$	capacidad de sorción del metal $i$ en la mezcla ternaria, $\text{mmol g}^{-1}$
$q_{e,i,mix}$	capacidad de sorción del ion $i$ en el sistema ternario, $\text{mmol g}^{-1}$
$q_{e,i,0}$	capacidad de sorción del ion $i$ en una solución monocomponente bajo las mismas condiciones de concentración inicial, temperatura y pH que en el sistema ternario, $\text{mmol g}^{-1}$
$q_{e,metal_i}$	capacidad de sorción del ion $i$ en el sistema ternario, $\text{mmol g}^{-1}$
$q_{e,metal_j}$	capacidad de sorción del ion $j$ en el sistema ternario, $\text{mmol g}^{-1}$
$q_{ij}^{calc}$	capacidad de sorción multicomponente predicha, para el componente $i$ , $\text{mmol g}^{-1}$
$q_{ij}^{exp}$	capacidad de sorción multicomponente experimental, para el componente $i$ , $\text{mmol g}^{-1}$
$q_{m,i}$	constante de la isoterma de Langmuir asociada a la capacidad de sorción del metal $i$ en la solución multicomponente, $\text{mmol g}^{-1}$
$q_{max}$	capacidad máxima de sorción que obedece la hipótesis fundamental del modelo de Langmuir, $\text{mmol g}^{-1}$
$R_{q,i}$	relación de capacidades de sorción
$S/R$	relación señal-ruido
$S_i$	selectividad de sorción del carbonizado de hueso en el sistema multicomponente
$SS_A$	suma de cuadrados del factor $A_i$
$T$	suma de todos los valores de $S/R$
$V$	volumen de la solución ternaria, L
<i>Símbolos griegos</i>	
$\beta_0$	coeficiente constante del modelo de superficies de respuesta
$\beta_i$	coeficientes del término lineal del modelo de superficies de respuesta
$\beta_{ii}$	coeficientes de los términos de interacción del modelo de superficies de respuesta
$\beta_{ij}$	coeficientes de los términos cuadráticos del modelo de superficies de respuesta
$\nu_A$	grados de libertad del factor $A$
$\sigma_A$	varianza del factor $A$

## Referencias

- Ahmadpour, A., Wang, K. y Do, D.D. (1998). Comparison of models on the prediction of binary equilibrium data of activated carbons. *AIChE Journal* 44, 740-752.
- Aksu, Z., Açikel, Ü., Kabasakal, E. y Tezer, S. (2002). Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. *Water Research* 36, 3063-3073.
- Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Omari, R. y Duvnjak, Z. (2000). Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere* 41, 659-665.
- Al-Asheh, S., Banat, F. y Al-Rousan, D. (2002). Adsorption of copper, zinc and nickel ions from single and binary metal ion mixtures on to chicken feathers. *Adsorption Science and Technology* 20, 849-864.
- Al-Asheh, S. y Duvnjak, Z. (1997). Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials* 56, 35-51.
- Badawy, N.A., El-Bayaa, A.A. y Abd, A.E. (2010). Vermiculite as an exchanger for copper (II) and Cr (III) ions, kinetic studies. *Ionics* 16, 733-739.
- Baig, K.S., Doan, H.D. y Wu, J. (2009). Multicomponent isotherms for biosorption of  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ . *Desalination* 249, 429-439.
- Balasubramanian, R., Perumal, S.V. y Vijayaraghavan, K. (2009). Equilibrium Isotherm Studies for the Multicomponent Adsorption of Lead, Zinc, and Cadmium onto Indonesian Peat. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 2093-2099.
- Bhattacharya, A. K., Mandal, S.N. y Das, S.K. (2006). Adsorption of Zn (II) from Aqueous Solution by using Different Adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 123, 43-51.
- Bonilla-Petriciolet, A., Lira-Padilla, M.G. y Soto-Becerra, C.A. (2005). Aplicación del método de optimización de recocido simulado en la regresión de isotermas de adsorción. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 21, 201-206.
- Brum, R.F., Marinuchi, R., Gomes, J.M., Ostroski, I.C., Arroyo, P.A., Tavares, C.R.G. y Barros, M.A.S. (2010). Equilibrium studies of Mn (II), Pb (II) and Cr (III) in bone char. *Chemical Engineering Transactions* 21, 721-726.
- Cheung, C.W., Choy, K.K.H., Porter, J.F. y McKay, G. (2005). Empirical Multicomponent Equilibrium and Film-Pore Model for the Sorption of Copper, Cadmium and Zinc onto Bone Char. *Adsorption* 11, 15-29.
- Cheung, C.W., Ko, D.C.K., Porter, J.F. y McKay, G. (2003). Binary Metal Sorption on Bone Char Mass Transport Model Using IAST. *Langmuir* 19, 4144-4153.
- Cheung, C.W., Porter, J.F. y McKay, G. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research* 3, 605-612.
- Choy, K.K.H. y McKay, G. (2005). Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere* 60, 1141-1150.
- Daneshvar, N., Khataee, A.R., Rasoilifars, M.H. y Pourhassan, M. (2007). Biodegradation of Dye Solution containing Malachite Green: Optimization of Effective Parameters using Taguchi Method. *Journal of Hazardous Materials* 143, 214-219.
- Doyurum, S. y Celik, A. (2006). Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions by olive cake. *Journal of Hazardous Materials B138*, 22-28.
- Elizalde-González, M.P. y Hernández-Montoya, V. (2009). Removal of acid orange 7 by guava seed carbon: A four parameter optimization study. *Journal of Hazardous Materials* 168, 515-522.
- Fereidouni, M., Daneshi, A. y Younesi, H. (2009). Biosorption equilibria of binary Cd (II) and Ni (II) systems onto *Saccharomyces cerevisiae* and *Ralstonia eutropha* cells: Application of response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1437-1448.
- Guijarro-Aldaco, A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Montes-Morán, M.A. y Mendoza-Castillo, D.I. (2011). Improving the adsorption of heavy metals from water using commercial carbons modified with egg shell



- wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 9354-9362.
- Hassan, S.S.M., Awwad, N.S. y Aboterika, A.H.A. (2007). Removal of Mercury (II) from Wastewater Using Camel Bone Charcoal. *Journal of Hazardous Materials* 154, 992-997.
- Hernández, T.R., Palma, C.R. y Piña, B.M.C. (1999). Hidroxiapatita y sus aplicaciones. *Revista Mexicana de Física* 45(S1), 144-147.
- Ibrahim, D., Froberg, B., Wolf, A. y Rusyniak, D.E. (2006). Heavy Metal Poisoning: Clinical Presentations and Pathophysiology. *Clinics in Laboratory Medicine* 26, 67-97.
- Ko, D.C.K., Cheung, C.W., Choy, K.K.H., Porter, J.F. y McKay, G. (2004). Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere* 54, 273-281.
- Ko, D.C.K., Porter, J.F. y McKay, G. (2005). Application of the concentration-dependent surface diffusion model on the multicomponent fixed-bed adsorption systems. *Chemical Engineering Science* 60, 5472-5479.
- Kongsuwan, A., Patnukao, P. y Pavasant, P. (2009). Binary component sorption of Cu (II) and Pb (II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15, 465-470.
- Körbahti, B. K., Artut, K., Geçgel, C. y Özer, A. (2011). Electrochemical Decolorization of Textile Dyes and Removal of Metal Ions from Textile Dye and Metal Ion Binary Mixtures. *Chemical Engineering Journal* 173, 677-688.
- Lu, W.B., Kao, W.C., Shi, J.J. y Chang, J.S. (2008). Exploring multi-metal biosorption by indigenous metal-hyperresistant enterobacter sp. J1 using experimental design methodologies. *Journal of Hazardous Materials* 153, 372-381.
- Mahamadi, C. y Nharingo, T. (2010). Competitive adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. *Bioresource Technology* 101, 859-864.
- Mahamuni, N.N. y Adewuyi, Y.G. (2010). Application of Taguchi Method to Investigate the Effects of Process Parameters on the Transesterification of Soybean Oil Using High Frequency Ultrasound. *Energy Fuels* 24, 2120-2126.
- McKay, G. y Porter, J.F. (1997). Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 69, 309-320.
- Mendoza-Castillo, D.I., Bonilla-Petriciolet, A. y Jáuregui-Rincón, J. (2015). On the importance of surface chemistry and composition of Bone char for the sorption of heavy metals from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment* 54, 1651-1662.
- Mohan, D., Pittman, Jr. C.U. y Steele, P.H. (2006). Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science* 297, 489-504.
- Mohapatra, H. y Gupta, R. (2005). Concurrent sorption of Zn (II), Cu (II) and Co (II) by *Oscillatoria angustissima* as a function of pH in binary and ternary metal solutions. *Bioresource Technology* 96, 1387-1398.
- Mottershead, C. (2011). Los inusuales usos de los animales. BBC Mundo. Disponible en: [http://www.bbc.co.uk/mundo/noticias/2011/06/110608\\_inusuales\\_usos\\_de\\_los\\_animales.shtml](http://www.bbc.co.uk/mundo/noticias/2011/06/110608_inusuales_usos_de_los_animales.shtml)
- Mouni, L., Merabet, D., Robert, D. y Bouzaza, A. (2009). Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  onto Amizour soil (Algeria). *Geoderma* 154, 30-35.
- Pagnanelli, F., Esposito, A. y Veglio, F. (2002). Multi-metallic modelling of biosorption of binary systems. *Water Research* 36, 4095-4105.
- Pan, X., Wang, J. y Zhang, D. (2009). Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism. *Desalination* 249, 609-614.
- Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., Kouvelos, E.P. y Kanellopoulos, N.K. (2009). Prediction of binary adsorption isotherms of  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  on calcium alginate beads from single adsorption data. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1347-1354.
- Pérez-Marín, A.B., Ballester, A., González, F., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A., Sáez, J. y Meseguer-Zapata, V. (2008). Study of

- cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method. *Bioresource Technology* 99, 8101-8106.
- Reynel-Ávila, H.E., Mendoza-Castillo, D.I., Hernández-Montoya, V. y Bonilla-Petriciolet, A. (2010). Multicomponent removal of heavy metals from aqueous solution using low-cost sorbents. *Water Production and Wastewaters Treatment*, New York: Nova Science Publisher 69-99.
- Rosas-Escobar, R. (2005). Los animales vivos como materia prima industrial. Disponible en <http://foros.fox.presidencia.gob.mx/read.php?23,164590>
- Sharma, P., Kumari, P., Srivastava, M.M. y Srivastava, S. (2007). Ternary biosorption studies of Cd (II), Cr (III) and Ni (II) on shelled *Moringa oleifera* seeds. *Bioresource Technology* 98, 474-477.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D. y Mishra, I.M. (2006). Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal* 117, 79-91.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D. y Mishra, I.M. (2007). Multicomponent adsorption study of metal ions onto bagasse fly ash using Taguchi's design of experimental methodology. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 5697-5706.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D. y Mishra, I.M. (2008). Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 312, 172-184.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D. y Mishra, I.M. (2009). Equilibrium modeling of ternary adsorption of metal ions onto rice husk ash. *Journal of Chemical and Engineering Data* 54, 705-711.
- Sud, D., Mahajan, G. y Kaur, M.P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology* 99, 6017-6027.
- Tovar-Gómez, R., Rivera-Ramírez, D.A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Durán-Valle, C.J. y Montes-Morán, M.A. (2012). Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-modified carbon. *Journal of Hazardous Materials* 199-200, 290-300.
- Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59, 203-216.
- Vullo, D.L. (2003). Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente. *Química Viva* 2, 93-104.
- Wang, J. y Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27, 195-226.
- Wilson, J.A., Pulford, I.D. y Thomas, S. (2003). Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environmental Geochemistry and Health* 25, 51-56.
- Xu, Y., Schwartr, F.W. y Tralna, S.J. (1994). Sorption of Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on Hydroxyapatite Surfaces. *Environmental Science and Technology* 28, 1472-1480.
- Xu, H.Y., Yang, L., Wang, P., Liu, Y. y Peng, M.S. (2008). Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate Hydroxyapatite. *Journal of Environmental Management* 86, 319-328.