

DOI: 10.24850/j-tyca-2021-03-08

Artículos

Bioadsorción de naranja de metilo y azul de metileno contenidos en agua usando brushita natural (nDCPD) como bioadsorbente

Bioadsorption of methyl orange and methylene blue contained in water using as bioadsorbent natural brushite (nDCPD)

Estefania Joaquín-Medina¹, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8624.8300>

Laura Patiño-Saldivar², ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5293-453X>

Alba A. Ardilas A.³, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7675-0647>

Mercedes Salazar-Hernández⁴, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8039-8124>

José A. Hernández⁵, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0584-3715>

¹Instituto Politécnico Nacional, UPIIG, Silao de la Victoria, Guanajuato, México, brambila796@gmail.com

²Instituto Politécnico Nacional, UPIIG, Silao de la Victoria, Guanajuato, México, patinio2103@gmail.com

³Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Medellín, Colombia, anardila@elpoli.edu.co

⁴Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México, merce@ugto.mx

⁵Instituto Politécnico Nacional, UPIIG, Silao de la Victoria, Guanajuato, México, jahernandezma@ipn.mx

Autor para correspondencia: José A. Hernández, jahernandezma@ipn.mx

Resumen

La industria textil contribuye de modo significativo a la contaminación del agua con colorantes, principalmente en sus efluentes, que contienen diferentes colorantes, en especial azul de metileno (MB) y naranja de metilo (MO). En este estudio se investigó la adsorción en equilibrio de MB y MO presentes en el agua utilizando nDCPD como bioadsorbente, un material eco-económico y ecológico. Los datos experimentales de equilibrio seleccionados se ajustan con las isothermas especificadas en la literatura; dan el mejor ajuste con Freundlich en ambos tintes y se tiene la mejor capacidad de adsorción a 45 °C (179.84 mg/g) y 25 °C (165.6 mg/g) para MB y MO, respectivamente. El análisis termodinámico nos dice que la adsorción es un proceso espontáneo e irreversible para ambos tintes; sin embargo, para MB, la eliminación es endotérmica y MO es exotérmica. La cinética del bioadsorbente con los colorantes indica que sigue una cinética de pseudo segundo orden para MB (125.1 mg/g a 25 °C), mientras que para MO (193.3 mg/g a 45 °C) es de orden pseudoprimer. Se puede especificar que el nDCPD tiene afinidad por

ambos colorantes, por lo que este material puede ser específico para su uso en el tratamiento del agua a bajo costo.

Palabras clave: bioadsorción, cinética, isoterma, nDCPD, termodinámica, bioadsorbente.

Abstract

Textile industry contributes significantly to dyes water pollution like methylene blue (MB) and methyl orange (MO). In this study the equilibrium adsorption of MB and MO present in the water was investigated using nDCPD as bioadsorbent, an eco-economic and environmentally friendly material. The data isotherms showed the best fit for the Freundlich model with dyes, having the high adsorption capacity at 45 °C (179.84 mg/g) and 25 °C (165.6 mg/g) for MB and MO, respectively. Thermodynamic studies reveal that adsorption is a spontaneous and irreversible process for both dyes, however, for MB, the adsorption is endothermic, and MO is exothermic. Kinetics studies displays that the MB adsorption follows a pseudo second order kinetics (125.1 mg/g at 25 °C) while MO (193.3 mg/g at 45 °C) follow a kinetic of pseudo first order. It can be specified that nDCPD has a great affinity for removal of both dyes so this material can be used for water treatment at low cost.

Keywords: Bioadsorption, kinetics, isotherm, nDCPD, thermodynamic, bioadsorbent.

Recibido: 22/04/2020

Aceptado: 23/08/2020

Introducción

En los últimos años se ha incrementado el cambio climático debido a la contaminación producida por la actividad humana, lo que ha llevado a medidas drásticas en la normativa ambiental, sobre todo en cuanto al agua potable, un recurso cada vez más escaso (Bulgariu *et al.*, 2019; Holkar, Jadhav, Pinjari, Mahamuni, & Pandit, 2019; Kyzas, Bikiaris, & Mitropoulos, 2017; Li, Wang, Guo, Li, & Shuai, 2017). Los gobiernos buscan un uso responsable del agua por parte de industrias como la cerámica, textil, de fotografía y pintura, alimentaria, farmacéutica y textil, entre otras (Pargoletti *et al.*, 2019; Holkar *et al.*, 2019; Pavithra, Kumar, Jaikumar, & Rajan, 2019; Kwak, Hong, Lee, & Jin, 2018). Estas industrias utilizan tintes sintéticos y vegetales para el procesamiento de la piel, estampados, etcétera; sin embargo, después del proceso de teñido, alrededor del 80 % de estos tintes se queda en el baño de tinte, lo que hace que el efluente tenga colorantes (Panneerselvam, Arul, Warriar, Asokan, & Dong, 2019); dicho efluente se vierte al desagüe junto con las aguas residuales, donde en la mayoría de los casos, no existe tratamiento; esto genera una gran contaminación en lagos y ríos, que son la principal fuente de agua potable para la población.

Los tintes son compuestos tóxicos y pueden dañar a los animales acuáticos (Bhatia, Sharma, Singh, & Kanwar, 2017; Guo, Li, Liu, & Lv, 2014; Zhang, Wua, & Cha, 2019); además, pueden evitar que la luz entre en contacto con las plantas, lo que provoca que la fotosíntesis y otros procesos bioquímicos se vean directamente afectados pueden provocar una disminución de la concentración de oxígeno en el agua (Bulgariu *et al.*, 2019; Kwak *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2014; Zhou, Lu, Zhou, & Liu, 2019; Wang, Zhou, Jiang, & Sun, 2008). En el caso del azul de metileno (MB), las partículas tienen una estructura heterocíclica aromática y es un colorante catiónico, que puede tener graves consecuencias para los seres humanos; el contacto o ingesta puede causar dolor de cabeza, gastritis y diarrea entre otras enfermedades relacionadas con el sistema digestivo (Nayak & Pal, 2017; Altintig, Altundag, Tuzen, & Sari, 2017). Además tiene impacto significativo en la flora y fauna (Guo *et al.*, 2014).

Si bien la naranja de metilo (MO) también tiene una estructura aromática, es un tinte aniónico que por lo general se usa en el teñido de la industria textil, pero posee propiedades mutagénicas que pueden causar daños graves al originar enfermedades crónicas (Uddin & Baig, 2019; Srilakshmi & Saraf, 2016). Se han propuesto varios métodos para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil contaminadas con diferentes tintes, entre ellos la coagulación, ozonización, uso de membranas, electrocoagulación, tratamientos biológicos, adsorción con carbón activado y nanomateriales, etcétera (Holkar *et al.*, 2019; Pavithra *et al.*, 2019; Cai *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2019; Meksi & Moussa, 2017; Ma, Zheng, Mo, Dong, & Qiu, 2018; Sivakumar, Murugesan, Loganathan, & Sivakumar, 2014; Cao, Pan, Shi, & Yu, 2018). Suelen ser procesos muy

eficientes, pero muy costosos y presentan una gran dificultad para su implementación industrial. A fin de tratar de reducir los costos operativos para el tratamiento de los residuos producidos por estas industrias, como el procesamiento de carnes y jugos, se han considerado los residuos generados por estas mismas industrias para la obtención de bioadsorbentes. Se han obtenido resultados alentadores para intentar eliminar la mayor cantidad de colorante presente en estas aguas residuales (Zhou *et al.*, 2019; Hernández-Maldonado, Torres-García, Salazar-Hernández, & Hernández-Soto, 2017), pues se ha demostrado que tiene un costo muy bajo y su versatilidad es una opción viable para su uso en este tipo de problemas.

En el caso particular de apatitas, han demostrado tener propiedades de adsorción de metales como Cu, Cd y Co, entre otros (Panneerselvam *et al.*, 2019; Hernández-Maldonado *et al.*, 2017); también se han utilizado para la eliminación de tintes como rojo congo, azul ácido y amarillo 4 (Adeogun *et al.*, 2018; Varaprasad *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019; Abdullah *et al.*, 2019). Se han obtenido buenos resultados en la adsorción de estos tintes y otros contaminantes con hidroxiapatita (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017). Brushita (DCPD) es otra apatita que también tiene un gran interés en la ingeniería de tejidos, pues se utiliza para la fabricación de "cemento óseo", principalmente por su gran biocompatibilidad con los huesos (Schamel, Barrelet, Groll, & Gbureck, 2017). Además, el DCPD que se ha utilizado en la remoción de hidrocalomita presentó buena eficiencia para la adsorción de este mineral. Esta apatita también ha sido utilizada para remover iones Cu (II), F y Pb (II), donde ha obtenido una alta capacidad de adsorción y alta remoción

(> 90 %) debido a los grupos fosfato presentes en la superficie de nDCPD que participan en el proceso de eliminación de estos contaminantes (Doan, Dung-Tran, Nzihou, & Sharrock, 2014; Yang *et al.*, 2019; Hernández-Maldonado *et al.*, 2017; El-Hamidi, Mulongo-Masamba, Khachani, Halim, & Arsalane, 2015).

En este trabajo, la remoción de MB y MO presentes en una solución ideal se realizó utilizando brushite (nDCPD) que se obtuvo de hueso de res. Se estudiaron varios aspectos de la bioadsorción como el proceso cinético y termodinámico bajo diferentes condiciones de adsorción (temperatura de adsorción y cantidad de bioadsorbente). Esto, con el fin de tener un mejor conocimiento de la adsorción de tintes MB y MO en este tipo de materiales.

Materiales y métodos

Reactivos

Todos los productos químicos utilizados fueron de grado analítico y para la preparación de las soluciones se utilizó agua desionizada. El azul de

metileno (Sigma Aldrich, CAS: 122965-43-9), Figura 1a (MB, $\lambda_{\text{máx}} = 662$ nm) y naranja de metilo (Sigma Aldrich, CAS: 547-58-0), Figura 1b (MO, $\lambda_{\text{máx}} = 463$ nm) se utilizaron tintes sin ninguna purificación adicional (Tamimi, Sheikh, & Barralet, 2012; Farroq, Kozinski, Khan, & Athar, 2010; Hernández-Soto, Hernández, Ardila-Arias, Salazar-Hernández, & Salazar-Hernandez, 2019).

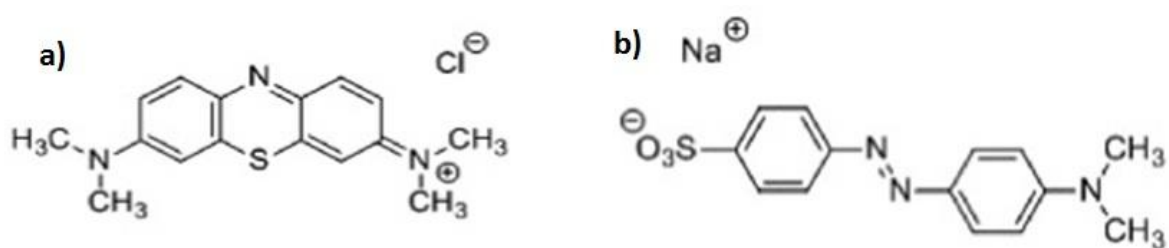


Figura 1. Moléculas de los colorantes MB y MO (Srilakshmi & Saraf, 2016).

Preparación del bioadsorbente

Se obtuvo brushita natural (nCDCP) del hueso bovino que se lavó con agua caliente y posteriormente se secó a 80 °C durante 24 h. Posteriormente, los huesos se trituraron y tamizaron para obtener un tamaño de partícula de 150 mesh (104 μm). El polvo se trató con una solución de HCl (Baker, 35 %) y NaOH (Baker, 98 %), ambos a 10^{-2} M.

Finalmente se almacenó hasta su uso (Tamimi *et al.*, 2012; Hernández-Soto *et al.*, 2019).

Caracterización de brushita natural

Los estudios de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de las muestras se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojos (Nicolet iS10 Thermo Scientific), en un rango de 4 000 a 400 cm^{-1} (Hernández-Soto *et al.*, 2019). Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron en un JOEL (6510 plus). Las propiedades de textura de nDCPD fueron determinadas por un analizador BET (Micromeritics ASAP, 2020 plus).

Estudios de isotermas de adsorción

Se utilizaron diferentes modelos de isotermas para describir la adsorción de MB y MO se procedió de la siguiente manera: se puso en contacto 0.05 g de bioadsorbente con 50 ml de solución de MO variando la concentración

entre 0 a 50 ppm y para MB la variación de concentración fue de 0 a 40 mg/l en un agitador (ZHWY-200D), con una agitación de 200 rpm a diferentes temperaturas (25, 35 y 45 °C) por 24 h de tiempo de contacto. Los diferentes modelos y ecuaciones de isothermas están presentes en la Tabla 1.

Tabla 1. Modelos de isothermas de adsorción no lineal (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017; Hernández-Soto *et al.*, 2019).

Modelo de isoterma	Ecuación
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Temkin	$q_e = A + B \ln(C_e)$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$
Dubinin-Radushkevich (DR)	$q_e = q_m \exp(-k_{DR} \varepsilon^2)$
SIPS	$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^\beta}{1 + (K_S C_e)^\beta}$
Redlich-Peterson (RP)	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{n_{RP}}}$

donde q_e es la capacidad de adsorción (mg/g); C_e , la concentración del tinte utilizada (mg/l); q_m , la capacidad máxima adsorbida (mg/g); K_S , la constante del modelo de SIPS relacionada con la energía de adsorción; β , el parámetro adimensional del SIPS; n_{RP} ($0 < n < 1$); K_R (mg/g (l/mg)) y

a_R son las constantes del modelo R-P; K_L es la constante del modelo de Langmuir que está relacionada con el factor de separación (R_L); A y B , constantes del modelo de Temkin; K_F , la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción y $1/n$ indica energía de adsorción; Temkin: A (l/mg), B (kJ/mol); K_{DR} (mol/J)² es la constante de velocidad, y ε (J/mol) es el parámetro del modelo DR ($\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$). Se calculó el coeficiente de regresión para evaluar el ajuste de cada modelo no lineal y el factor de separación, R_L , que permite predecir la afinidad entre el bioadsorbente y el adsorbato, utilizando la Ecuación (1) (Tamimi *et al.*, 2012; Farroq *et al.*, 2010; Hernández-Soto *et al.*, 2019):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1)$$

donde K_L (l/mg) es la constante del modelo de Langmuir y C_0 es la concentración inicial de MB o MO. Para comprender la termodinámica del proceso de adsorción, se determinaron parámetros termodinámicos, como la energía libre aparente de Gibbs, mediante la Ecuación (2):

$$\Delta G = -RT \ln(k) \quad (2)$$

Donde:

$$k = 55.5 K_L \quad (3)$$

donde R es la constante del gas ideal y T es la temperatura absoluta (K):

$$\ln(k) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

Los valores de ΔH y ΔS se pueden determinar con la pendiente y clasificar según el origen del gráfico $\ln(k)$ en función de T^{-1} .

Cinética de remoción por lotes

Se llevaron a cabo experimentos de eliminación de cinética por lotes de los colorantes en nDCPD en un reactor por lotes para conocer el desarrollo de adsorción de MO y MB en el biomaterial. Se varió la concentración de nDCPD (C_{ads}) de 0 a 20 g/l durante 8 h a una velocidad de 200 rpm a diferentes temperaturas. En momentos específicos se tomaron alícuotas y luego se centrifugaron (Hermie Labortechnik GmbH) a 6 000 rpm por 10 min a 25 °C. Se analizaron los diferentes colorantes presentes en la solución para conocer su concentración mediante espectrofotometría (JENWAY 6705). La cantidad de tinte eliminado por nDCPD, q , se obtuvo usando la Ecuación (5) (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017; Pakshiranja, Worku, Acheampong, Lubberding, & Lens, 2013):

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (5)$$

donde C_0 y C es la concentración inicial y en el momento en equilibrio (mg/l); V , el volumen de solución (l), y m es la masa de nDCPD (g). El porcentaje de eliminación, $\%R$, se calculó mediante la Ecuación (6) (Singh, Hasan, Talat, Singh, & Gangwar, 2009):

$$\%R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100 \quad (6)$$

Los datos experimentales se ajustaron con los modelos de cinética de adsorción descritos en la Tabla 2.

Tabla 2. Modelos cinéticos utilizados para el análisis de datos experimentales para la adsorción de contaminantes (Hernández-Soto *et al.*, 2019).

Modelo cinético	Ecuación
Pseudoprimer orden (PPO)	$q_t = q_{max} [1 - \exp(-k_1 t)]$
Pseudosegundo orden (PSO)	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * q_{max}^2} + \frac{t}{q_{max}}}$

Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} [\ln(t) + \ln(\alpha * \beta)]$
Difusión intrapartícula (DI)	$q_t = k_{int} t^{0.5}$
Difusión externa (DE)	$q_t = \frac{C_0 * V}{m} [1 - \exp(-k_{ext} * t)]$

donde q_t es la capacidad de adsorción (mg/g); C_0 , la concentración inicial del tinte en el líquido (mg/l); $q_{máx}$, la capacidad máxima adsorbida (mg/g); k_1 (h^{-1}), la constante de velocidad del modelo PPO; k_2 (g/h mg), la constante de velocidad del modelo PSO; k_{int} (mg/g h), la constante de velocidad del modelo DI; k_{ext} (h^{-1}), la constante de velocidad del modelo DE; $V(L)$, el volumen de la solución de tinte, y m (g) es la masa del bioadsorbente.

Además de utilizar el coeficiente de determinación para comparar la eficiencia de los diferentes modelos cinéticos y de equilibrio, se calculó la desviación estándar, Δq , mediante la Ecuación (7) (Wang, Chen, Wang, Feng, & Yan, 2019):

$$\Delta q = 100 * \sqrt{\frac{\left(\frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}}\right)^2}{N-1}} \quad (7)$$

donde N es el número de datos, q_{exp} y q_{cal} (mg/g) son los valores experimentales y calculados de los colorantes eliminados, respectivamente.

Resultados y discusión

Estudio en el equilibrio

La Figura 2 y la Figura 3 muestran el ajuste de los datos experimentales con los diferentes modelos de isotermas para MO y MB, respectivamente, a diferentes temperaturas.

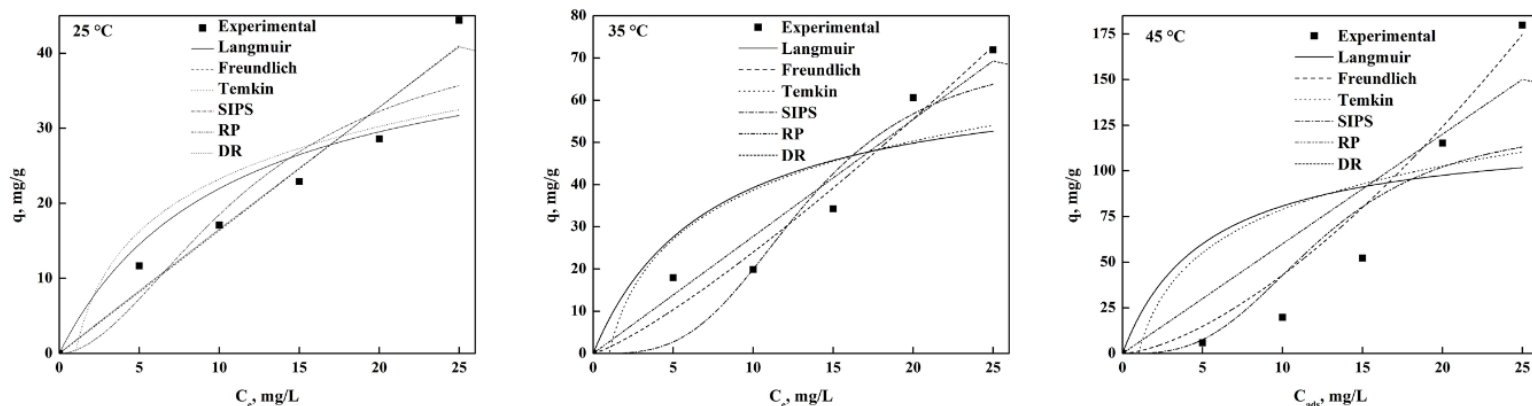


Figura 2. Capacidad de adsorción en equilibrio de MB utilizando nDCPD a diferentes temperaturas.

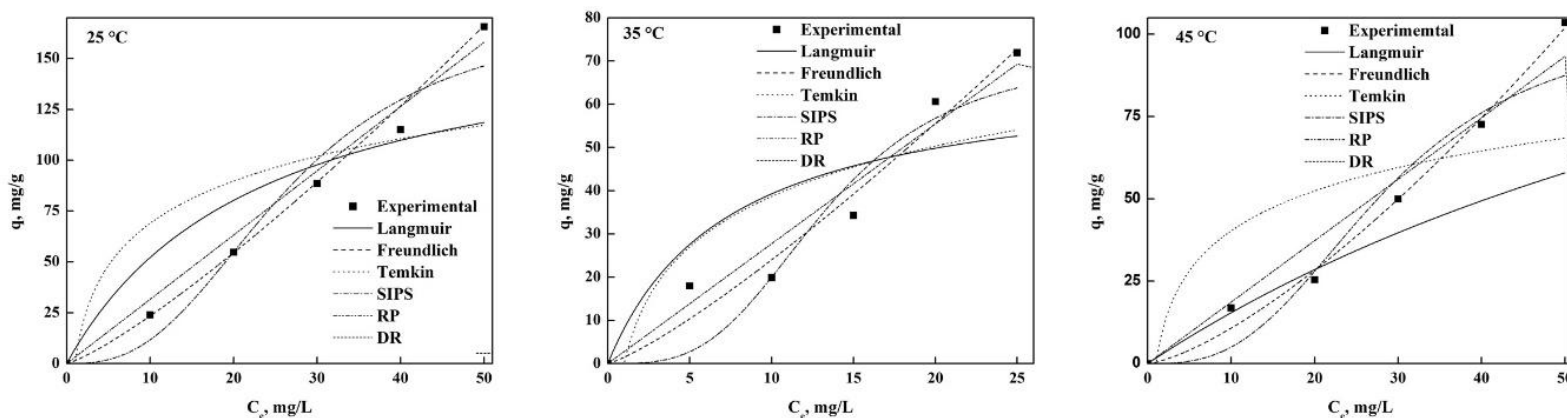


Figura 3. Capacidad de adsorción de equilibrio de MO utilizando nDCPD a diferentes temperaturas.

En la Tabla 3 se muestran los parámetros de MB y MO obtenidos de los ajustes de cada tipo de isoterma donde se puede observar que los modelos de SIPS, Langmuir y Freundlich revelaron el mejor ajuste; pero con base en el coeficiente de determinación (R^2) y la desviación estándar

(Δq), el modelo de Freundlich es el más adecuado para ambos tintes. Esto hace que el equilibrio se lleve a cabo sin limitaciones de formación de la monocapa y la superficie de nDCPD sea muy heterogénea permitiendo tener diferentes calores de adsorción esparcidos por toda la superficie haciendo más eficiente la remoción de los colorantes. Este resultado es consistente con lo reportado en la literatura para diferentes bioadsorbentes (Kyzas *et al.*, 2017; Kwak *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2019; Uddin & Baig, 2019; Cao *et al.*, 2018; Rahman, Akter, & Abedin, 2013; Do-Nascimento *et al.*, 2014; Tabrizi & Yavari, 2015; Uyar, Kaygusuz, & Erim, 2016; Li *et al.*, 2016; Zong, Li, Tian, Lin, & Lu, 2018; Mudyawabikwa, Mungondori, Tichagwa, & Katwire, 2017; Cheng *et al.*, 2015; Raval, Shah, & Shah, 2016; Shakoor & Nasar, 2017; Mashkoor & Nasar, 2020b; Bulgariu *et al.*, 2019; Kadhon, Albayati, Alalwan, & Al-Furaiji, 2020), pero hay otros reportes donde se menciona que los mejores modelos son Langmuir y SIPS (Qian, Luo, Wang, Guo, & Li, 2018; Mounia *et al.*, 2018; He *et al.*, 2019; Shakoor & Nasar, 2016; Sun *et al.*, 2019; Ma *et al.*, 2018; Islam, Ahmed, Khanday, Asif, & Hameed, 2017; Yang & Guan, 2018; Lv *et al.*, 2019; Marques-Fraga, Marques-Fraga, Da-Silva, Nascimento-Carvalho, & Da-Motta-Sobrinho, 2018a; Jaseela, Garvasis, & Joseph, 2019; Pai, Srinivas, & Selvaraj, 2019; Kadhon *et al.*, 2020; Uddin & Nasar, 2020; Mashkoor & Nasar, 2020a; Marques-Fraga, Nascimento-Carvalho, Marques-Fraga, Da-Silva, Ferreira, & Da-Motta-Sobrinho, 2018b; Mashkoor & Nasar, 2020a; Nogueira-De-Paiva, Marques, Sales, Carvalho, & Da-Motta-Sobrinho, 2018), y para el caso del uso de hidroxapatita como bioadsorbente para otros colorantes, los mejores modelos que se ajustan son Langmuir y Freundlich, lo cual fue

mencionado por Adeogun *et al.* (2018), Gross *et al.* (2017) y Pai *et al.* (2019).

Tabla 3. Parámetros de equilibrio para la adsorción de MB y MO en nDCPD.

Modelos	Parámetros					
	MB			MO		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir						
K_L	0.0953	0.1359	0.1902	0.0429	0.0221	0.0091
q_m	45.024	68.163	116.59	168.60	150.42	185.25
R_L	0.30-0.69	0.17-0.60	0.17-0.51	0.32-0.70	0.48-0.82	0.69-0.92
R^2	0.8205	0.7110	0.4348	0.7897	0.9962	0.6306
Δq , %	0.6124	2.3250	15.729	0.8088	5.5108	35.2730
Freundlich						
K_F	1.721	1.474	1.120	1.410	1.624	0.4396
n	0.9987	0.8253	0.6533	0.8216	0.8865	0.7158
R^2	0.9811	0.9866	0.9987	0.9976	0.9997	0.9964
Δq , %	0.3867	0.5745	3.5920	0.2180	0.0157	0.1398
Temkin						
A	5.1×10^{-19}	6.3×10^{-18}	5.6×10^{-18}	1.4×10^{-16}	1.2×10^{-16}	3.2×10^{-17}
B	10.094	16.795	32.428	29.079	24.782	17.506
R^2	0.8065	0.7378	0.5137	0.6913	0.7196	0.6411
Δq , %	12.011	10.9948	13.560	23.508	12.346	3.618

SIPS						
K_S	0.0823	0.0746	0.0797	0.0375	0.0403	0.0351
q_m	45.060	72.060	120.55	168.36	135.01	105.03
β	1.8553	3.2761	2.9857	2.677	2.767	2.858
R^2	0.8902	0.8984	0.7404	0.9508	0.9664	0.9380
$\Delta q, \%$	0.6487	0.09705	14.7444	0.7436	0.3615	0.6305
RP						
K_R	10.005	29.441	0.1241	21.399	72.071	56.553
a_R	18.760	9.618	6.280	5.977	26.725	29.305
n_{RP}	0.014	$5.1 \cdot 10^{-17}$	$2.6 \cdot 10^{17}$	$5.7 \cdot 10^{-18}$	$1.6 \cdot 10^{-17}$	$3.9 \cdot 10^{-17}$
R^2	0.9611	0.9560	0.9100	0.9834	0.9974	0.9611
$\Delta q, \%$	207.0	413.08	43.95	244.22	1158.7	1176.3
DR						
q_m	41.971	85.242	226.13	171.13	145.71	92.41
k_{DR}	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$
E^a	169.74	139.93	111.80	78.326	81.675	87.666
R^2	0.8012	0.9406	0.9500	0.9188	0.9571	0.9061
$\Delta q, \%$	2.4618	8.2938	11.5204	1.4912	3.9385	4.8197

$$E^a = \frac{1}{\sqrt{2k_{DR}}} [=] \frac{J}{mol}$$

En general, ambos modelos se han reportado como los más adecuados para la adsorción de tintes y dependiendo de los criterios utilizados para elegir el mejor. El valor de $n < 1$ para todas las temperaturas implica que la adsorción en la superficie del bioadsorbente

es un proceso físico y favorable; esto fue corroborado por Shakoor y Nasar (2017). El valor de R_L (Tabla 3) donde a cualquier temperatura es menor que 1 para MO y MB (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017; Shakoor & Nasar, 2017; Nogueira *et al.*, 2018). Las capacidades de adsorción obtenidas para MB fueron 44.42, 71.71 y 179.81 mg/g a 25, 35 y 45 °C, respectivamente, donde se puede notar que a mayor temperatura mejora la adsorción de nDCPD, esto coincide con la energía para adsorber una molécula (E), la cual disminuye con el aumento de temperatura, lo que facilita la captura del tinte y por lo tanto se logró un porcentaje de remoción del 97.1 % a 45 °C. Comparando con los resultados de la literatura, la capacidad de adsorción de nDCPD de este colorante se encuentra dentro del rango entre 1 343-0.89 mg/g, lo cual nos da la pauta de que es un candidato para la eliminación de MB (Uyar *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016; Zong *et al.*, 2018; Mudyawabikwa *et al.*, 2017; Rahman, Kishimoto, Urabe, & Ikeda, 2017; Islam *et al.*, 2017; Yang & Guan, 2018; Lv *et al.*, 2019; Jaseela *et al.*, 2019; Tara *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2019). En el caso de la hidroxiapatita, tiene una capacidad de adsorción entre 417 a 34.1 mg/g entre 25 y 40 °C (Pai *et al.*, 2019); aunque tiene una adsorción mayor que el nDCPD, se puede mencionar que los resultados obtenidos con nCDPD está dentro de los valores reportados para hidroxiapatita, por lo que podemos mencionar que nDCPD es un candidato para eliminar MB de residuos.

Para MO, la capacidad de adsorción a 25, 35 y 45 °C obtenida fue de 165.6, 133.92 y 62.44 mg/g, respectivamente; se puede inferir que la temperatura tiene un efecto adverso sobre la capacidad de adsorción de nDCPD; además, es consistente con el resultado de la energía necesaria

para eliminar un absorbente (Tabla 3), que se incrementa con la subida de temperatura y logra una capacidad de eliminación del 99.4 % a 25 °C. Los valores de capacidad de adsorción que se han reportado oscilan entre 392 y 46.08 mg/g (Raval *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2019; Ma *et al.*, 2018; Rahman *et al.*, 2017; Islam *et al.*, 2017; Yang & Guan, 2018; Zhou *et al.*, 2019). Un caso especial es el carbón activado obtenido por calcinación de cáscara de toronja, que tiene una capacidad de adsorción de 680 mg/g (Kadhom *et al.*, 2020). En el caso de la adsorción de colorantes utilizando hidroxiapatita, el rango es de 135.1 a 21.1 mg/g (Pai *et al.*, 2019). Esto muestra que nDCPD también puede considerarse para la eliminación de MO en las aguas de procesos industriales que utilizan estos colorantes, pues tiene una mayor capacidad de adsorción que la hidroxiapatita y en comparación con otros adsorbentes muestra un porcentaje de remoción muy similar (> 90) (Zhou *et al.*, 2019; Kadhom *et al.*, 2020).

Estudio termodinámico

El análisis termodinámico del proceso de bioadsorción se realiza a partir de la obtención de las isothermas de adsorción (Tabla 4). Para el caso de MB existe un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$) y un proceso endotérmico, ya que la capacidad de adsorción aumenta directamente con el incremento de temperatura; esto también se obtuvo en varios trabajos utilizando

diferentes bioadsorbentes, incluso con hidroxapatita (Zhang *et al.*, 2019; Adeogun *et al.*, 2018; Shakoore & Nasar, 2018; Mashkoore & Nasar, 2020b; Shakoore & Nasar, 2016; Raval *et al.*, 2016; He *et al.*, 2019). Además, se ha mencionado que si el valor de $\Delta H < 40$ kJ/mol, se considera que la adsorción es un proceso físico (Bulgariu *et al.*, 2019).

Tabla 4. Parámetros termodinámicos para la adsorción de MB y MO en nDCPD.

MB				
$T, ^\circ\text{C}$	$-\Delta G, \text{kJ/mol}$	$\Delta H, \text{kJ/mol}$	$\Delta S, \text{kJ/mol K}$	R^2
25	19.71	27.25	0.158	0.9989
35	21.28			
45	22.86			
MO				
25	17.89	-61.03	0.144	0.9896
35	16.79			
45	14.98			

Aunque en algunos otros estudios se menciona que el proceso es exotérmico (Guo *et al.*, 2014; Cao *et al.*, 2018), ello podría indicar que la naturaleza del proceso puede depender de la superficie donde se eliminan los tintes. En el caso de MO, el proceso también es espontáneo; sin embargo, el proceso es exotérmico ($\Delta H < 0$) e implica que la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de temperatura; esto se encontró en otros estudios (Uddin & Baig, 2019; Raval *et al.*, 2016; Qian *et al.*,

2018; Bulgariu *et al.*, 2019) que utilizaron carbón activado; además, el carácter negativo del proceso permite que fuerzas con menor intensidad (en comparación con el calor latente de la vaporización del agua) intervengan en la adsorción de colorantes (Pessôa *et al.*, 2019), aunque en algunos otros reportes se encontró que era endotérmico (Islam *et al.*, 2017; Yang & Guan, 2018).

Teniendo lo anterior en cuenta, se puede decir que el tamaño de partícula puede inferir en el entorno del proceso de remoción. Para ambos tintes existe un proceso irreversible ($\Delta S > 0$), aunque cabe mencionar que el valor de esta propiedad termodinámica es muy pequeño, se puede inferir que los tintes pueden tener un porcentaje de desorción, además de indicar que la afinidad entre MB, MO y nDCPD aumenta con el grado de libertad entre la interfaz sólido/líquido (Qian *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2017; Mashkoor & Nasar, 2020a; Shakoore & Nasar, 2018; Mashkoor & Nasar, 2020b); por tanto, se confirma lo encontrado en el estudio en equilibrio y que el proceso es factible.

Cinética de bioadsorción de MB y MO

La Tabla 5 y la Tabla 6 de MB muestran la evolución de la adsorción de MB y MO en nDCPD con respecto a la temperatura, junto con los ajustes

de los diferentes modelos cinéticos. Se puede observar que PPO, PSO y Elovich fueron los mejores modelos adaptados a los datos experimentales.

Tabla 5. Parámetros cinéticos del proceso de eliminación de MB en nDCPD.

Modelo	4 g/l			8 g/l			12 g/l			16 g/l			20 g/l		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
PFO															
$q_{\max}$	119.97	167.15	209.02	89.184	136.08	166.82	68.821	89.853	115.34	65.94	79.73	101.90	56.97	76.39	92.72
k_1	0.5578	0.4198	0.2858	0.7758	0.3558	0.3150	0.5907	0.4922	0.5015	0.4960	0.3569	0.5187	0.5971	0.5042	0.7916
R^2	0.9851	0.9642	0.9178	0.9669	0.9801	0.9404	0.9629	0.9045	0.9575	0.9843	0.9295	0.9586	0.9466	0.9632	0.9875
$\Delta q, \%$	1.7320	2.9393	3.3134	0.0362	1.8376	4.1870	4.4644	6.6468	4.2807	1.3204	3.3345	4.0245	4.6904	4.1959	5.6878
PSO															
$q_{\max}$	124.36	185.02	198.44	89.31	145.27	150.70	77.758	103.35	130.83	67.71	89.90	115.29	64.20	86.74	103.95
k_2	0.0061	0.0034	0.0029	0.0130	0.0031	0.0022	0.0108	0.0063	0.0054	0.0092	0.0056	0.0064	0.0134	0.0081	0.0109
R^2	0.9863	0.9904	0.9626	0.9948	0.9938	0.9661	0.9914	0.9917	0.9993	0.9925	0.9820	0.9900	0.9935	0.9950	0.9957
$\Delta q, \%$	0.3015	1.1115	1.0784	0.0248	0.7945	0.1626	0.7567	0.9261	1.1490	0.1569	1.9442	.3218	0.3912	1.2938	0.9593
Elovich															
α	941.35	482.60	164.77	1908.4	245.71	186.99	510.98	326.79	520.44	277.10	175.68	523.76	462.73	341.80	1762.5
β	0.0531	0.0319	0.0187	0.0920	0.0360	0.0284	0.0899	0.0601	0.0496	0.0861	0.0649	0.0574	0.1103	0.0746	0.0763
R^2	0.9647	0.9902	0.8741	0.9910	0.9847	0.9037	0.9895	0.9622	0.9886	0.9519	0.9676	0.9812	0.9833	0.9924	0.9476
$\Delta q, \%$	3.2913	7.9766	6.2775	5.1335 4	8.0788	7.6590	6.7025	7.9793	7.6964	4.5013	9.6970	7.3993	6.5364	7.6801	5.2249
DI															
k_{id}	36.397	48.752	54.373	25.544	38.186	42.213	21.277	27.349	34.823	19.61	25.53	30.91	17.68	23.07	29.73
R^2	0.4213	0.6176	0.6457	0.3753	0.6750	0.6314	0.4907	0.6461	0.5622	0.4753	0.6841	0.5411	0.4954	0.5604	0.4156
$\Delta q, \%$	7.3114	11.366	10.192	8.8524	11.436	11.274	10.239	11.220	11.066	8.4446	9.0747	10.850	10.035	11.088	8.8487
DE															
k_{ext}	22.16	26.57	20.01	37.39	31.4015	20.10	40.52	48.88	63.026 1	38.92	49.39	76.09	60.07	68.53	108.01
R^2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0006
$\Delta q, \%$	66.181	122.23	134.05	116.59	215.22	240.65	164.73	232.15	0.0 305.06	197.86	278.08	365.58	242.06 3	341.38	417.21

Tabla 6. Parámetros cinéticos de adsorción de MO en nDCPD.

Model	4 g/l			8 g/l			12 g/l			16 g/l			20 g/l		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
PFO															
$q_{\max}$	148.02	106.11	49.125	66.014	95.663	26.633	39.437	65.021	32.189	34.057	68.224	26.526	60.125	56.192	33.281
k_1	0.0782	1.2719	0.4265	0.2493	0.4534	0.48687	0.2498	1.0822	2.4494	0.6131	0.7408	0.6650	0.1460	0.7956	0.9706
R^2	0.9861	0.9947	0.8551	0.9614	0.9755	0.7837	0.9825	0.9930	0.9511	0.9535	0.9347	0.8611	0.9442	0.9595	0.9485
$\Delta q, \%$	6.0967	0.3290	2.3190	1.4656	0.1789	2.7065	1.8206	1.0943	2.3451	0.2208	2.1354	0.7116	0.2680	1.5822	5.4550
PSO															
$q_{\max}$	219.63	102.47	55.497	79.391	86.046	29.717	44.401	61.502	31.014	34.935	66.506	24.834	76.247	50.385	30.782
k_2	0.0003	0.0279	0.0101	0.0034	0.0068	0.0225	0.0074	0.0269	0.2029	0.0292	0.0123	0.0375	0.0019	0.0202	0.0337
R^2	0.9856	0.9825	0.7928	0.9292	0.9489	0.7180	0.9601	0.9430	0.9457	0.9309	0.7998	0.8364	0.9328	0.9327	0.8374
$\Delta q, \%$	25.172	1.4607	6.9427	8.5155	3.5152	6.8754	2.1513	2.8416	3.4702	0.2680	1.5822	1.4478	9.2789	2.0289	2.2360
Elovich															
α	0.025	0.0459	0.1014	0.0556	0.0665	0.2118	0.1183	0.0777	0.1849	0.2273	0.1006	0.311	0.0650	0.1481	0.2282
β	32.735	250.67	100.19	41.377	335.66	94.483	42.161	158.02	205.60	530.69	347.69	434.94	27.86	622.65	475.18
R^2	0.9453	0.8189	0.7203	0.9013	0.9369	0.6430	0.9125	0.9055	0.8579	0.9298	0.8776	0.8046	0.9347	0.9134	0.9008
$\Delta q, \%$	40.806	40.821	40.816	40.793	40.811	40.798	40.813	40.816	40.817	40.345	40.573	43.097	49.052	55.123	49.901
ID															
k_{id}	24.84	29.81	13.18	16.46	23.93	7.23	9.73	17.95	9.26	9.145	17.173	6.945	13.191	13.541	9.015
R^2	0.9624	0.0073	0.3770	0.7538	0.6631	0.2634	0.8592	0.2638	0.0121	0.4315	0.6285	0.2826	0.9329	0.5016	0.5034
$\Delta q, \%$	17.948	22.811	33.399	20.219	22.408	35.763	21.388	32.912	25.724	25.724 5	19.474	34.090	17.856	23.372	31.134
ED															
k_{ext}	111.77	30.117	3.86	205.58	30.863	3.182	251.37 5	48.944	31.249	29.766	46.958	107.26	197.38	51.259	36.386
R^2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0443 240.65	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\Delta q, \%$	66.161	142.28	134.03	116.59	116.59	215.22	0.0443 240.65	164.73	232.15	191.85	276.08	365.58	242.06 3	341.38	417.22

Para elegir el mejor ajuste se utilizaron los criterios R^2 y Δq (Tabla 5). Para el caso MB, el mejor modelo que se ajusta es PSO; la adsorción del tinte en la superficie de nDCPD necesita dos sitios activos. Según lo publicado en varios trabajos, es el mejor modelo para la adsorción de MB

con diferentes adsorbentes (Kwak *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019; Uddin & Baig, 2019; Varaprasad *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019; Zong *et al.*, 2018; Mudyawabikwa *et al.*, 2017; Jaseela *et al.*, 2019; Uddin & Nasar, 2020; Mashkoor & Nasar, 2020a; Pessôa *et al.*, 2019; Bulgariu *et al.*, 2019). Para MO (Tabla 6), el ajuste más adecuado es el modelo PPO, pues sólo se necesita un sitio activo para capturar el tinte; el mejor modelo para este tinte es el PPO (Mounia *et al.*, 2018; Yang & Guan, 2018; Lima *et al.*, 2015), y ello significa que la estructura del material que contiene una relación Ca/P superior a 1 influye significativamente en la adsorción.

Aunque existen investigaciones donde se menciona que la cinética de adsorción de MO es PSO es igual a MB (Mashkoor & Nasar, 2020b; Bulgariu *et al.*, 2019; Kadhom *et al.*, 2020), ello indica que nDCPD sólo necesita un sitio para llevar a cabo la adsorción del tinte, en comparación con otros adsorbentes que necesitan dos sitios para realizar tal proceso. También se puede mencionar que la adsorción no tiene limitaciones por transferencia de masa, ya que tanto los modelos de difusión intraparticular como externa son los menos adecuados para simular datos experimentales. En el caso del MB, tiene una capacidad de adsorción de 193.33 mg/g a 45 °C; con este valor se puede inferir que el nDCPD tiene una capacidad de adsorción adecuada, pues los valores reportados están entre 434.7 y 23.3 mg/g (Guo *et al.*, 2014; Do-Nascimento *et al.*, 2014; Tabrizi & Yavari, 2015; Uyar *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016; Zong *et al.*, 2018; Mudyawabikwa *et al.*, 2017; Mounia *et al.*, 2018; He *et al.*, 2019; Shakoar & Nasar, 2016; Sun *et al.*, 2019; Jaseela *et al.*, 2019); mientras que para MO tienen 125.14 mg/g de capacidad de adsorción a 25 °C, lo que también significa que puede ser un candidato adecuado para eliminar

este tinte, porque en la literatura los valores mencionados van entre 321 y 8.474 mg/g (Uddin & Baig, 2019; Mounia *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2017; Shakoor & Nasar, 2018; Mashkoor & Nasar, 2020b; Kadhom *et al.*, 2020).

En el caso del uso de hidroxiapatita, se ha reportado que elimina otros colorantes que muestran una capacidad de adsorción de 362.3 a 11.88 mg/g (nDCPD se encuentra dentro de este rango); se ha pensado continuar estudiando sus capacidades para remover otros colorantes, además de MO y MB (Panneerselvam *et al.*, 2019; Cao *et al.*, 2018; Guan, Cao, Wang, Marchetti, & Tu, 2018; Lemlikchi *et al.*, 2015; Pai *et al.*, 2019). La Figura 4 muestra el efecto sobre la capacidad de adsorción de ambos tintes; al aumentar la concentración del bioadsorbente sube el porcentaje de remoción; esto podría deberse a que hay más sitios activos que pueden capturar más moléculas de los tintes en la superficie, lo cual es consistente con lo que se reportó en la literatura para ciertos intervalos de C_{ads} (Pargoletti *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2019; Tabrizi & Yavari, 2015; Uyar *et al.*, 2016; Lv *et al.*, 2019).

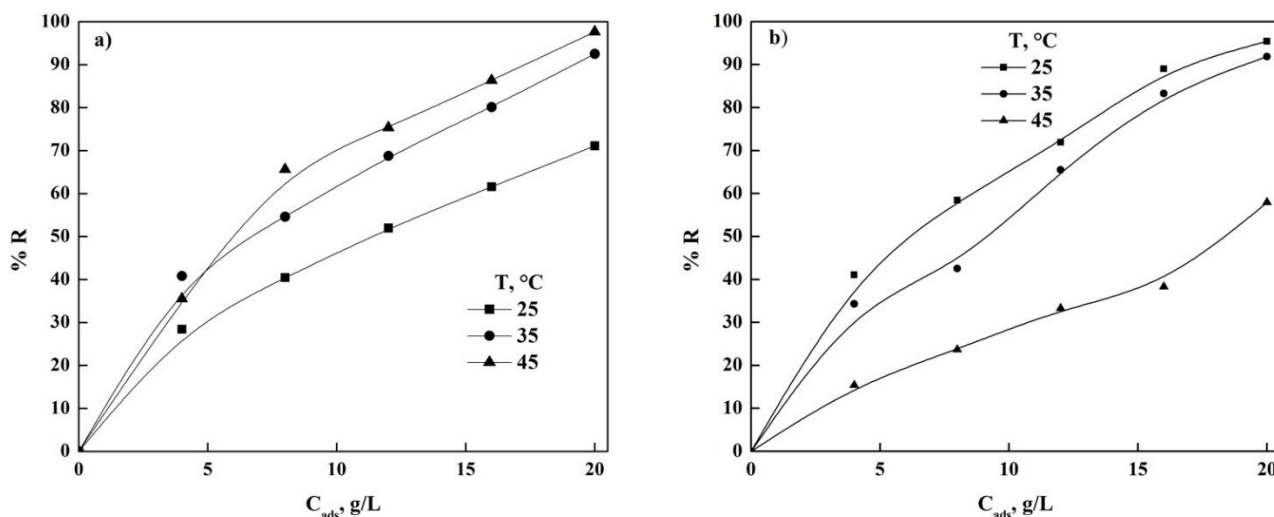


Figura 4. Porcentaje de eliminación a diferentes temperaturas: a) MB y b) MO.

MB y MO son colorantes catiónico y aniónico, respectivamente. Se ha informado que el potencial de carga cero (PZC) de nDCPD es de 6.3 (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017), lo que implica que a un pH menor a este valor, la superficie está cargada positivamente, lo que facilita la adsorción de MO (pH de 5.91) a menor temperatura; para MB (pH de 4.52) se debe agregar energía para que se lleve a cabo la adsorción dada su naturaleza en solución y también, como lo indican otros autores (Srilakshmi & Saraf, 2016; Hernández-Maldonado *et al.*, 2017), en lugar de utilizar la atracción electrostática en la superficie y el tinte se realiza mediante un intercambio iónico. Con base en estos resultados, el nDCPD extraído de hueso bovino representa una opción para ayudar a las industrias y al medio ambiente en el cuidado del agua utilizada en los procesos de fabricación de diversos productos.

Caracterización de nDCPD

La Figura 5 muestra los espectros de nDCPD FTIR y las muestras utilizadas para adsorber Mb y MO. En las muestras existe la banda a $3\,292\text{ cm}^{-1}$ que se puede asignar al tramo O-H de la molécula de agua que se encuentra en la estructura nDCPD (Cao *et al.*, 2018; Hernández-Soto *et al.*, 2019). Los picos en $2\,923$ y $1\,210\text{ cm}^{-1}$ representan el tramo PO-H del grupo HPO_4^{2-} , y la flexión en el plano O-H (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017; Pakshiranja *et al.*, 2013; Arifuzzaman & Rohani, 2004; Sopcak *et al.*, 2016). Los picos en $1\,100$, $1\,078$ (hombro), 960 (hombro) y 871 cm^{-1} se asignan a la presencia del estiramiento P-O y P-O (H) presente en el grupo HPO_4^{2-} , junto con el doble a 575 y 530 cm^{-1} , que puede asignarse a las vibraciones de flexión de O-P-O del grupo fosfato nDCPD (Hernández-Soto *et al.*, 2019; Islam *et al.*, 2017; Sopcak *et al.*, 2016). Las vibraciones del agua ligada físicamente se encontraron a $1\,647$ y 668 cm^{-1} , además de encontrar a $1\,418$ y 880 cm^{-1} bandas relacionadas con los grupos presentes en la muestra de carbonato de apatita. Se observó a 598 cm^{-1} el tramo vibratorio del grupo PO_4^{3-} (Hernández-Soto *et al.*, 2019; Islam *et al.*, 2017; Sopcak *et al.*, 2016). Todos los grupos participan en la adsorción de colorantes en la superficie, pues sus intensidades se ven afectadas de manera significativa por la presencia de MB y MO. Cabe señalar que la intensidad del espectro de MO nDCPD disminuye en

comparación con el espectro de nDCPD, lo que puede indicar que existe una mayor participación de cada uno de los grupos en la captura de MO en su superficie, lo cual confirma que existe una mayor afinidad por adsorber el aniónico en el catiónico.

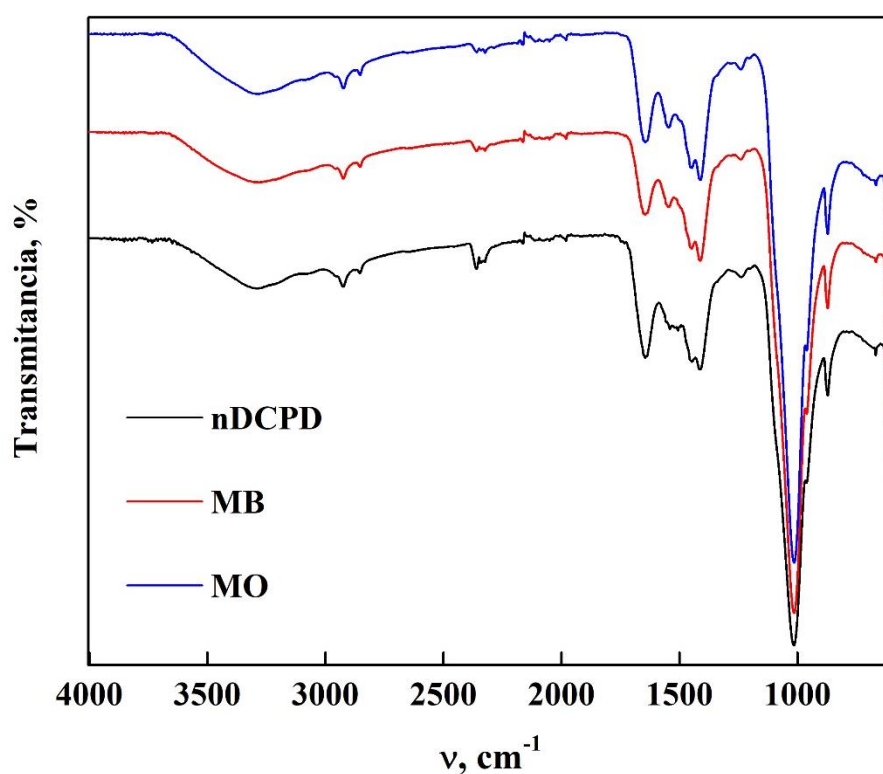


Figura 5. Espectro FTIR para nDCPD utilizado para adsorción de MO y MB.

En la Figura 6a se observan micrografías SEM de nDCPD y morfología de placa monoclinica bien definida, característica de brushita (Yang *et al.*, 2019). La Figura 6b revela pequeños pesos de esta apatita, posiblemente debido a que los pequeños granos que se forman alrededor

de la placa nDCPD se han roto por la adsorción de los colorantes (Mirković *et al.*, 2016).

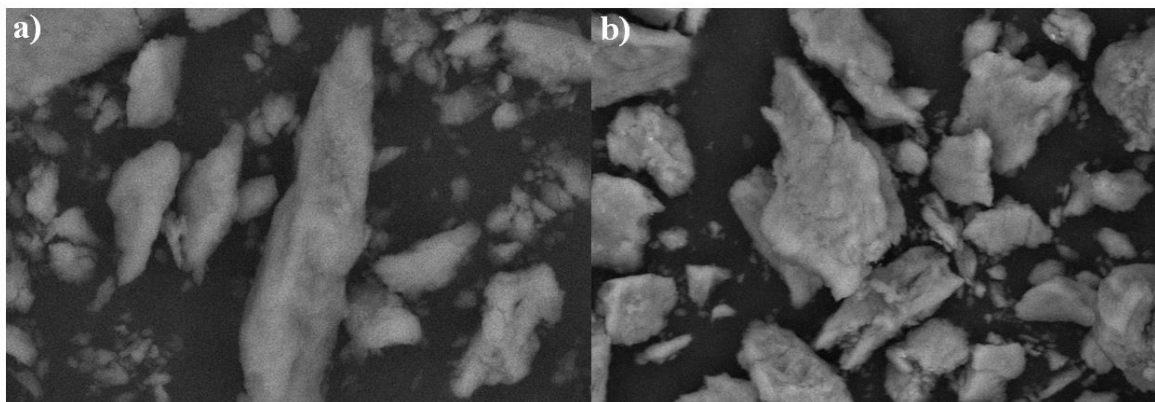


Figura 6. Micrografía SEM de nDCPD a) 5 µm y b) 10 µm.

La isoterma de adsorción-desorción nDCPD que se muestra en la Figura 7 evidencia que la muestra tiene una isoterma tipo IV, que está relacionada con una estructura porosa estructurada (Mashkoo & Nasar, 2020a; Sing, 1985; Zhou *et al.*, 2014; Türk *et al.*, 2018), con una superficie de 1.16 m²/g. En el cuadro de la Figura 7, se observa la distribución del tamaño de los poros, que varía de 2 a 16 nm (diámetro promedio igual a 6.05 nm); ello permite que sea una estructura mesoporosa (tamaño de poro de 2 a 50 nm). En los trabajos de Pessôa *et al.* (2019), y Mashkoo y Nasar (2020a), donde también adsorben tintes, los materiales utilizados tienen un diámetro de poro entre 1.98 y 2.6 nm, y tienen áreas bajas en comparación con otros adsorbentes, como el carbón activado, entre otros Marques-Fraga *et al.*, 2018b), de tal manera que estas características son similares a las obtenidas en nuestro

material; así, podemos inferir que no sólo los tintes se adsorben en la superficie del material, también pueden entrar al poro nCDPD para que se adsorban en su interior.

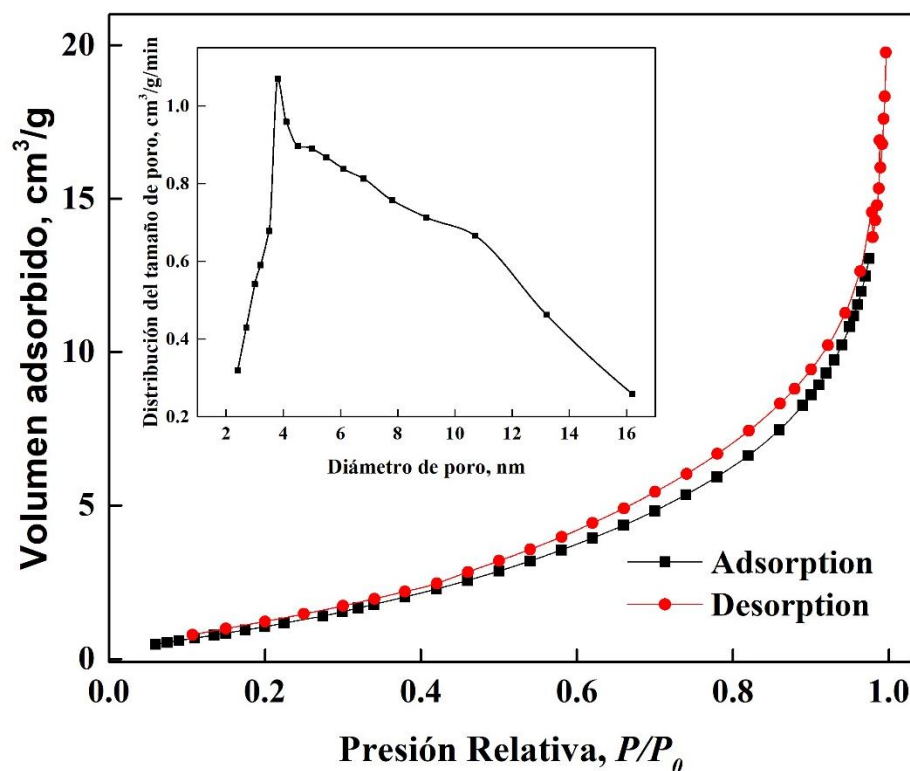


Figura 7. Isotherma de adsorción-desorción (distribución del tamaño de poro).

Conclusión

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el nDCPD del hueso bovino tiene una gran capacidad para absorber colorantes MB y MO, ya que se obtuvo un porcentaje de remoción del 97.1 y 99.4 %, respectivamente. La cinética de adsorción reveló que la transferencia de masa externa e intrapartícula no limita el fenómeno de adsorción, y que dependiendo del colorante deben usarse uno o dos sitios activos para llevar a cabo tal proceso. También se encontró que el proceso es espontáneo e irreversible, pero para MB es endotérmico y para MO es exotérmico, lo cual indica que el proceso de adsorción depende en gran medida de la temperatura; la energía necesaria para remover el tinte (que aumente o disminuya) depende de la temperatura y de la naturaleza del tinte. En este caso, el nDCPD absorbe más cantidad y más fácilmente (menos energía) a los colorantes aniónicos, pues a temperatura ambiente se obtiene la máxima capacidad de adsorción de MO, lo contrario para MB, que es un colorante catiónico, y que requiere más energía para removerlo de la solución; además, se debe considerar la naturaleza de la superficie del bioadsorbente que usa la interacción electrostática para eliminar el MO; para el MB se usa preferentemente el intercambio iónico para eliminarlo del medio.

El modelo que mejor se adapta a los datos obtenidos independientemente del tinte en el equilibrio fue el de Freundlich. La bioadsorción se realiza sobre una superficie heterogénea, considerando que cada sitio tenga su energía de adsorción. Las propiedades texturales de nDCPD indican que son aptas para que se lleve a cabo la adsorción de ambos colorantes, ya que pueden detectar este proceso en la superficie y

en el interior del adsorbente. En las micrografías de nDCPD se observó la estructura clásica de placa monoclinica en el material. Los resultados de FTIR nos permiten determinar que varios grupos están involucrados en la eliminación de colorantes. Con base en estos resultados podemos decir que nDCPD es un buen candidato para limpiar aguas de proceso de industrias que usan tintes porque sus costos son muy accesibles, fáciles de obtener y con alta eficiencia; asimismo, se deben considerar los efectos significativos de temperatura y concentración del bioadsorbente.

Agradecimiento

Los autores agradecen al Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato, y a la UPIIG-IPN por la infraestructura brindada para llevar a cabo este proyecto. Los autores también quieren agradecer a la Secretaría de Investigación y Postgrado por el apoyo económico para este trabajo (SIP: 20190038).

Referencias

- Abdullah, N. H., Abdul-Ghani, N. A., Razab, M. K. A. A., Noor, A. M., Halim, A. Z. A., Rasat, M. S. M., Wong, K. N. S. W. S., & Amin, M. F. M. (February 2019). Methyl orange adsorption from aqueous solution by corn cob based activated carbon. *AIP Conference Proceeding*, 2068, 020036, Klantan, Malaysia.
- Adeogun, A. I., Ofudje, E. A., Idowu, M. A., Kareem, S. O., Vahidhabanu, S., & Babu, S. R. (2018). Biowaste-derived hydroxyapatite for

- effective removal of reactive yellow 4 dye: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *ACS Omega*, 3(2), 1991-2000.
- Altintig, E., Altundag, H., Tuzen, M. B. I., & Sari, A. (2017). Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 122, 151-163.
- Arifuzzaman, S. M., & Rohani, S. (2004). Experimental study of brushite precipitation. *Journal of Crystal Growth*, 267 (3-4), 624-634.
- Bhatia, D., Sharma, N. R., Singh, J., & Kanwar, R. S. (2017). Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Critical Reviews Environmental Science Technology*, 47(19), 1836-1876.
- Bulgariu, L., Escudero, L. B., Bello, O. S., Iqbal, M., Nisar, J., Adegoke, K. A., Alakhras, F., Kornaros, M., & Anastopoulos, I. (2019). The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 276, 728-747.
- Cai, Z., Sun, Y., Liu, W., Pan, F., Sun, P., & Fu J. (2017). An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(19), 15882-15904.
- Cao, Y.-L., Pan, Z.-H., Shi, Q.-X., & Yu, J.-Y. (2018). Modification of chitin with high adsorption capacity for methylene blue removal. *International Journal Biological Macromolecules*, 114, 392-399.
- Cheng, Z., Liao, J., He, B., Zhang, F., Zhang, F., Huang, X., & Zhou, L. (2015). One-step fabrication of graphene oxide enhanced magnetic

- composite gel for highly efficient dye adsorption and catalysis. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*, 3(7), 1677-1685.
- Do-Nascimento, G. E., Menezes, B. D. M. M., Ferreira, C. N., Sá-da-Rocha, O. R., & Da-Silva, B. L. (2014). Adsorption of azo dyes using peanut hull and orange peel: a comparative study. *Environmental Technology*, 35(11), 1436-1453.
- Doan, P. M., Dung-Tran, N., Nzihou, A., & Sharrock, P. (2014). Calcium phosphate based materials starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid for the removal of lead(II) from an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 243, 280-288.
- El-Hamidi, A., Mulongo-Masamba, R., Khachani, M., Halim, M., & Arsalane, S. (2015). Kinetics modeling in liquid phase sorption of copper ions on brushite di-calcium phosphate di-hydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD). *Desalination and Water Treatment*, 56(3), 779-791.
- Farroq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A., & Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101(14), 5043-5053.
- Gross, M., Lima, M. T., Uhlig, M., Ebraheme, A., Roeber, O., Olschewski, B., von Klitzing, R., Schomäcker, R., & Schwarze, M. (2017). Biopolymers for dye removal via foam separation. *Separation and Purification Technology*, 188, 451-457.
- Guan, Y., Cao, W., Wang, X., Marchetti, A., & Tu, Y. (2018). Hydroxyapatite nano-rods for the fast removal of congo red dye from aqueous solution. *Materials Research Express*, 5(6), 065053.

- Guo, J. Z., Li, B., Liu, L., & Lv, K. (2014). Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo. *Chemosphere*, 111, 225-231.
- He, K., Zeng, G., Chen, A., Huang, Z., Peng, M., Huang, T., & Chen, G. (2019). Graphene hybridized polydopamine-kaolin composite as effective adsorbent for methylene blue removal. *Composites Part B*, 161, 141-149.
- Hernández-Maldonado, J. A., Torres-García, F. A., Salazar-Hernández, M. M., & Hernández-Soto, R. (2017). Removal of chromium from contaminated liquid effluents using natural brushite obtained from bovine bon. *Desalination and Water Treatment*, 95, 262-273.
- Hernández-Soto, R., Hernández, J. A., Ardila-Arias, A. N., Salazar-Hernández, M. M., & Salazar-Hernandez, M. C. (2019). The use of industrial waste for the bioremediation of water used in industrial processes. *Water Chemistry*, 1, Chapter 1, 1-19.
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2019). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366.
- Islam, M. A., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2017). Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 138, 279-285.

- Jaseela, P. K., Garvasis, J., & Joseph, A. (2019). Selective adsorption of methylene blue (MB) dye from aqueous mixture of MB and methyl orange (MO) using mesoporous titania (TiO₂) – poly vinyl alcohol (PVA) nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, 286, 110908-1.
- Kadhom, M., Albayati, N., Alalwan, H., & Al-Furaiji, M., D. (2020). Removal of dyes by agricultural waste. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, 100259.
- Kwak, H. W., Hong, Y., Lee, M. E., & Jin, H.-J. (2018). Sericin-derived activated carbon-loaded alginate bead: An effective and recyclable natural polymer-based adsorbent for methylene blue removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 906-914.
- Kyzas, G. Z., Bikiaris, D. N., & Mitropoulos, A. C. (2017). Chitosan adsorbents for dye removal: A review. *Polymer International*, 66(12), 1800-1811.
- Lemlikchi, W., Drouiche, N., Belaicha, N., Oubagha, N., Baaziz, S., & Mecherri, M. O. (2015). Kinetic study of the adsorption of textile dyes on synthetic hydroxyapatite in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 233-237.
- Li, D-Q., Wang, J., Guo, Z. G., Li, J., & Shuai, J. (2017). Pectin gels cross-linked by Ca²⁺: An efficient material for methylene blue removal. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 36-42.
- Li, G., Zhu, W., Zhang, C., Zhang, S., Liu, L., Zhu, L., & Zhao, W.-G. (2016). Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar. *Bioresource Technology*, 206, 16-22.

- Lima, T. A. R. M., Brito, N. S., Peixoto, J. A., & Valerio, M. E. G. (2015). The incorporation of chromium (III) into hydroxyapatite crystals. *Materials Letters*, 140, 187-191.
- Liu, Q., Li, Y., Chen, H., Lu, J., Yu, G., Möslang, M., & Zhou, Y. (2019). Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 383, 1-13.
- Lv, S.-W., Liu, J.-M., Ma, H., Wang, Z.-H., Li, C.-Y., Zhao, N., & Wang, S. (2019). Simultaneous adsorption of methyl orange and methylene blue from aqueous solution using amino functionalized Zr-based MOFs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 282, 179-187.
- Ma, Y.-Z., Zheng, D.-F., Mo, Z.-Y., Dong, R.-J., & Qiu, X.-Q. (2018). Magnetic lignin-based carbon nanoparticles and the adsorption for removal of methyl orange. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 559, 226-234.
- Marques-Fraga, T. J. M., Dos-Santos-Marques-Fraga, D. M., Da-Silva, T. C., Nascimento-Carvalho, M., & Da-Motta-Sobrinho, M. A. (2018a). Adsorption of reactive dyes onto thermally treated waste from aluminum lamination. *Water Practice & Technology*, 13(3), 629-641.
- Marques-Fraga, T. J., Nascimento-Carvalho, M., Marques-Fraga, D. M. D. S., Da-Silva, M. C. L., Ferreira, J. M., & Da-Motta-Sobrinho, M. A. (2018b). Treated residue from aluminium lamination as adsorbent of toxic reactive dyes – a kinetic, equilibrium and thermodynamic study *Environmental Technology*, 41(6) 669-681.

- Mashkoor, F., & Nasar, A. (2020a). Magnetized *Tectona grandis* sawdust as a novel adsorbent: Preparation, characterization, and utilization for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Cellulose*, 27, 2613-2635.
- Mashkoor, F., Nasar, A., (2020b). Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology–A review on the removal of methylene blue dye. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500, 166408.
- Meksi, N., & Moussa, A. (2017). A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes. *Journal of Cleaner Production*, 161, 105-126.
- Mirković, M. M., Lazarević-Pašti, T. D., Došen, A. M., Čebela, A. Ž., Rosić, A. A., Matović, B. Z., & Babić, B. M. (2016). Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushita. *RSC Advances*, 6, 12219-12225.
- Mounia, L., Belkhirib, L., Bollingerc, J.-C., Bouzazad, A., Assadid, A., Tirrib, A., Dahmounee, F., Madanie, K., & Reminie, H. (2018). Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 153, 38-45.
- Mudyawabikwa, B., Mungondori, H. H., Tichagwa, L., & Katwire, D. M. (2017). Methylene blue removal using a low-cost activated carbon adsorbent from tobacco stems: Kinetic and equilibrium studies. *Water Science and Technology*, 75(10), 2390-2402.

- Nayak, A. K., & Pal, A. (2017). Green and efficient biosorptive removal of methylene blue by *Abelmoschus esculentus* seed: process optimization and multi-variate modeling. *Journal of Environmental Management*, 200, 145-159.
- Nogueira-De-Paiva, T., Marques-Fraga, J., Sales, D. C. S., Nascimento-Carvalho, N., & Da-Motta-Sobrinho, A. (2018). Anomalocardia brasiliensis shellfish shells as a novel and ecofriendly adsorbent of Nylosan Brilliant Blue acid dye. *Water Science Technology*, 78(7), 1576-1586.
- Pai, S., Srinivas-Kini, M., & Selvaraj, R. (2021). A review on adsorptive removal of dyes from wastewater by hydroxyapatite nanocomposites. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 11835-11849.
- Pakshiranja, K., Worku, A. N., Acheampong, M. A., Lubberding, H. J., & Lens, P. N. L. (2013). Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by cheaply available fruit waste and algal biomass. *Applied Biochemical Biotechnology*, 170, 498-513.
- Panneerselvam, K., Arul, K. T., Warriar, A. R., Asokan, K., & Dong, C.-L. (February 2019). Rapid adsorption of industrial pollutants using metal ion doped hydroxyapatite. *AIP Conference Proceedings*, 2117, 020004. Chennai, India.
- Pargoletti, E., Pifferi, V., Falciola, L., Facchinetti, G., Depaolini, A. R., Davoli, E., Marelli, M., & Cappelletti, G. (2019). A detailed investigation of MnO₂ nanorods to be grown onto activated carbon. High efficiency towards aqueous methyl orange adsorption/degradation. *Applied Surface Science*, 472, 118-126.

- Pavithra, K. G., Kumar, P. S., Jaikumar, V., & Rajan, P. S. (2019). Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 1-19.
- Pessôa, T. S., De-Lima-Ferreira, L. E., Da-Silva, M. P., Pereira-Neto, L., M., Do-Nascimento, B. F., Marques Fraga, T., Freitas-Jaguaribe, E., Cavalcanti, J. V., & Da-Motta-Sobrinho, M. A. (2019). Açai waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 240, 118047.
- Qian, W.-C., Luo, X.-P., Wang, X., Guo, M., & Li, B. (2018). Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 157, 300-306.
- Rahman, A., Kishimoto, N., Urabe, T., & Ikeda, K. (2017). Methylene blue removal by carbonized textile sludge-based adsorbent. *Water Science and Technology*, 76(11), 3126-3134.
- Rahman, F. B. A., Akter, M., & Abedin, M. Z. (2013). Dyes Removal From Textile Wastewater Using Orange Peels. *International Journal of Scientific and Technology Research*, 2(9), 47-50.
- Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: A critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 14810-14853.

- Schamel, M., Barrelet, J. E., Groll, J., & Gbureck, U. (2017). In vitro ion adsorption and cytocompatibility of dicalcium phosphate ceramics. *Biomaterials Research*, 21 (10), 1-9.
- Shakoor, S., & Nasar, A. (2018). Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using cucumis sativus peel waste as a low-cost adsorbent. *Groundwater for Sustainable Development*, 5, 152-159.
- Shakoor, A., & Nasar, A. (2016). Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 154-163.
- Shakoor, S., & Nasar, A. (2017). Utilization of *Punica granatum* peel as an eco-friendly biosorbent for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. *Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering*, 5(4), 242-249.
- Sing, K. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Chemistry Pure & Applied*, 57, 603-619.
- Singh, K. K., Hasan, S. H., Talat, M., Singh, V. K., & Gangwar, S. K. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 113-121.
- Sivakumar, A., Murugesan, B., Loganathan, A., & Sivakumar, P. (2014). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2300-2306.

- Sopcak, T., Medvecký, L., Giretova, M., Stulajterova, R., Durisin, J., Girman, V., & Faberova, M. (2016). A review on decolourisation of dyes by photodegradation using various bismuth catalysts. *Materials Characterization*, 117, 17-29.
- Srilakshmi, C., & Saraf, R. (2016). Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: Synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 134-144.
- Sun, B., Yuan, Y., Li, H., Li, X., Zhang, C., Guo, F., Liu, X., Wang, K., & Zhao, X. S. (2019). Waste-cellulose-derived porous carbon adsorbents for methyl orange removal. *Chemical Engineering Journal*, 371, 55-63.
- Tabrizi, N. S., & Yavari, M. (2015). Methylene blue removal by carbon nanotube-based aerogels. *Chemical Engineering Research and Design*, 94, 516-523.
- Tamimi, F., Sheikh, Z., & Barralet, J. (2012). Dicalcium phosphate cements: Brushite and monetite. *Acta Biomaterialia*, 8(2), 474-487.
- Tara, N., Siddiqui, S., Rathi, I., Chaudhry, G., Inamuddin, S. A., & Asiri, M. (2020). Nano-engineered adsorbent for the removal of dyes from water: A review. *Current Analytical Chemistry*, 16, 14-40.
- Türk, S., Altınsoy, I., Çelebiefe G., Ipek, M., Özacar, M., C., & Bindal. (2018). Biomimetic coating of monophasic brushite on Ti6Al4V in new m-5xSBF. *Surface & Coatings Technology*, 351, 1-10.
- Uddin, M. K., & Baig, U. (2019). Synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and their performance towards methyl orange dye removal:

- Characterisation, adsorption and response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, 211, 1141-1153.
- Uddin, M., K., & Nasar, A. (2020). Decolorization of basic dyes solution by utilizing fruit seed poder. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 24(2), 345-355.
- Uyar, G., Kaygusuz, H., & Erim, F. B. (2016). Methylene blue removal by alginate-clay quasi-cryogel beads. *Reactive and Functional Polymers*, 106, 1-7.
- Varaprasad, K., Nunez, D., Yallapu, M. M., Jayaramudu, T., Elgueta, E., & Oyarzund, P. (2018). Nano-hydroxyapatite polymeric hydrogels for dye removal. *RSC Advances*, 8, 18118-18127.
- Wang, N., Chen, J., Wang, J., Feng, J., & Yan, W. (2019). Removal of methylene blue by Polyaniline/TiO₂ hydrate: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technology*, 347, 93-102.
- Wang, X. S., Zhou, Y., Jiang, Y., & Sun, C. (2008). The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3), 374-385.
- Yang, C., Yu, X., Guan, L., Wang, J., Yang, X., Lin, M., You G., Tan, S., & Ge, M. (2019). Enhanced fluoride removal behaviour and mechanism by dicalcium phosphate from aqueous solution. *Environmental Technology*, 40(28), 3668-3677.
- Yang, Y., & Guan, C. (2018). Adsorption properties of activated carbon fiber for highly effective removal of methyl orange dye. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 208, 012005 (1-10).

- Yaseen, A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 1193-1226.
- Zhang, B., Wua, Y., & Cha, L. (2019). Removal of methyl orange dye using activated biochar derived from pomelo peel wastes: performance, isotherm, and kinetic studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 41(1), 125-136.
- Zhou, J. Z., Feng, L., Zhao, J., Liu, J., Liu, Q., Zhang, J., & Qian, G. (2014). Efficient and controllable phosphate removal on hydrocalumite by multi-step treatment based on pH-dependent precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 219-225.
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019a). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, 252, 352-365.
- Zong, Y., Li, K., Tian, R., Lin, Y., & Lu, C. (2018). Highly dispersed layered double oxide hollow spheres with sufficient active sites for adsorption of methyl blue. *Nanoscale*, 10, 23191-23197.