

Biosorption of Heavy Metals with Eggshell

Cerna Diaz, Lorena¹, Palomino Victorio, Maria², Torres Fernandez, Armando³,
Maryuri Yohana Vega Eras, Ing. ⁴, and Alfonso Sanchez Rojas, Doctor. ⁵

Universidad Privada del Norte (UPN), Cajamarca – Perú

¹N00316215@upn.pe, ²N00330649@upn.pe, ³N00327021@upn.pe,

⁴maryuri.vega@upn.edu.pe, ⁵alfonso.sanchez@upn.edu.pe

Abstract—The main objective of this study was to determine the heavy metal (Pb, Zn, Cd) remediation capacity in synthetic aqueous solutions using thermally transformed eggshell residues, and to establish a rigorous technical comparison between the analytical methodologies used for monitoring: complexometric titration (EDTA) and instrumental spectrometry (AAS). For this purpose, poultry biomaterial was collected and processed, undergoing a calcination process at 900°C to obtain activated Calcium Oxide (CaO). A batch factorial experimental design was applied, evaluating critical variables: pH (6.5, 7.5, 8.5), adsorbent dosage (2.0, 4.0, 6.0 g/L), and contact time (30, 90, 150 min). The quantification of residual metal ions was performed using a dual strategy differentiated by concentration and toxicity levels. Through statistical characterization and data analysis, removal schemes and adsorption kinetics were developed, allowing for the identification of maximum efficiencies of 88.1% for Pb, 84.07% for Cd, and 79.2% for Zn under alkaline conditions (pH 8.5), driven by synergistic mechanisms of chemical precipitation and electrostatic attraction on the biosorbent surface. Finally, based on the characteristics observed during the experimental phase and analytical validation, it was concluded that while Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) is indispensable for detecting Cadmium traces due to its high sensitivity and selectivity regarding the calcic matrix, Complexometric Titration with EDTA remains a robust and economically viable alternative for controlling processes with high Zinc and Lead loads, provided that interferences are strictly managed through chemical masking protocols.

Keywords — Biosorption, Calcined Eggshell, Heavy Metals, Complexometric Titration, Atomic Absorption Spectroscopy, Chemical Engineering.

Biosorción de Metales Pesados con Cáscara de Huevo

Cerna Diaz, Lorena^{1B}, Palomino Victorio, Maria^{2B}, Torres Fernandez, Armando^{3B},
Maryuri Yohana Vega Eras, Ing. ^{4B}, and Alfonso Sanchez Rojas, Doctor. ^{5B}

Universidad Privada del Norte (UPN), Cajamarca – Perú

¹N00316215@upn.pe, ²N00330649@upn.pe, ³N00327021@upn.pe,

⁴maryuri.vega@upn.edu.pe, ⁵alfonso.sanchez@upn.edu.pe

Resumen – El objetivo principal de este estudio fue determinar la capacidad de remediación de metales pesados (Pb, Zn, Cd) en soluciones acuosas sintéticas utilizando residuos de cáscara de huevo transformados térmicamente, y establecer una comparativa técnica rigurosa entre las metodologías analíticas empleadas para su monitoreo: la volumetría de formación de complejos (Titulación EDTA) y la espectrometría instrumental (AAS). Para ello, se recolectó y procesó biomaterial avícola, sometiéndolo a un proceso de calcinación a 900°C para obtener Óxido de Calcio (CaO) activado. Se aplicó un diseño experimental, evaluando variables críticas: pH (6.5, 7.5, 8.5), dosis de adsorbente (2.0, 4.0, 6.0 g/L) y tiempo de contacto (30, 90, 150 min). La cuantificación de los iones metálicos residuales se realizó mediante una estrategia dual diferenciada por niveles de concentración y toxicidad. Con la caracterización estadística y el análisis de datos, logramos elaborar esquemas de remoción y cinéticas de adsorción, permitiéndonos identificar eficiencias máximas de 88.1% para Pb, 84.07% para Cd y 79.2% para Zn bajo condiciones alcalinas (pH 8.5), impulsadas por mecanismos sinérgicos de precipitación química y atracción electrostática sobre la superficie del biosorbente. Por último, debido a las características observadas en la fase experimental y en la validación analítica, se interpretó que, si bien la Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) es indispensable para la detección de trazas de Cadmio debido a su alta sensibilidad y selectividad frente a la matriz cálcica, la Titulación Complejométrica con EDTA permanece como una alternativa robusta y económicamente viable para el control de procesos con altas cargas de Zinc y Plomo, siempre que se gestionen rigurosamente las interferencias mediante protocolos de enmascaramiento químico.

Palabras Clave: Biosorción, metales pesados, cáscara de huevo, tratamiento de aguas, adsorción, bioadsorbente.

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por metales pesados como Plomo (Pb), Zinc (Zn) y Cadmio (Cd) representa una de las amenazas ambientales más graves y extendidas a nivel mundial, con profundas implicaciones para la salud humana y de los ecosistemas. Estos contaminantes, introducidos principalmente por actividades antropogénicas como la minería y la fundición de metales, no son biodegradables. Su naturaleza persistente les permite acumularse y biomagnificarse a lo largo de la cadena trófica, alcanzando concentraciones peligrosas en organismos superiores.

Los métodos de tratamiento de aguas residuales y remediación ambiental son fundamentales para la sostenibilidad de la industria moderna, y tienen una amplia aplicación práctica en la ingeniería química; además, las

tecnologías de biosorción son las más económicas, eficientes, y en combinación con métodos analíticos de alta precisión, pueden revelar soluciones viables para pasivos ambientales que no son tratables mediante métodos convencionales". En el panorama actual de la ingeniería ambiental y sanitaria, la contaminación de los recursos hídricos por metales pesados constituye una de las problemáticas más agudas y persistentes a nivel global. A diferencia de los contaminantes orgánicos, que son susceptibles de biodegradación, los iones metálicos como el Pb^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} son inmutables y tienden a bioacumularse en la cadena trófica, generando riesgos severos para la salud pública y los ecosistemas acuáticos [1]. No se conoce a detalle la magnitud con la que materiales residuales de la industria alimentaria, específicamente la cáscara de huevo, pueden secuestrar estos contaminantes en matrices acuosas complejas, y tampoco se discute con la suficiente profundidad técnica la disyuntiva instrumental que enfrentan los laboratorios al elegir entre métodos volumétricos clásicos y espectroscópicos modernos para validar estos procesos de remoción [2].

En un estudio integral de ingeniería química aplicado al tratamiento de efluentes, es conveniente realizar diversos estudios de adsorción en sistemas discontinuos (batch), aplicando técnicas analíticas contrastadas como la espectrofotometría de absorción atómica (AAS), el análisis volumétrico por titulación, la microscopía electrónica y el análisis de difracción de rayos X. Todo esto con la finalidad de encontrar las condiciones termodinámicas y cinéticas óptimas (isotermas de adsorción) que maximicen la transferencia de masa del contaminante desde la fase líquida hacia la superficie sólida del biosorbente, permitiendo así diseñar procesos escalables y económicamente viables [2].

Se sabe que los materiales biosorbentes derivados de carbonatos, como la cáscara de huevo, generan superficies activas ricas en óxidos básicos (CaO) tras su activación térmica. Estos materiales no solo ofrecen sitios de adsorción física en sus estructuras porosas, sino que alteran la química de la solución acuosa induciendo la precipitación de metales en forma de hidróxidos o carbonatos insolubles, actuando como una barrera química dual [3]. Lo que quiere decir que la distribución de los elementos metálicos migra de la solución acuosa peligrosa hacia una fase sólida estable y manejable, reduciendo la biodisponibilidad del tóxico [4].

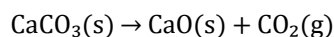
Toda la información experimental recolectada en el

laboratorio debe tener su caracterización estadística, la que se complementará con modelos cinéticos y termodinámicos, considerándose importante, debido a que permiten confirmar o descartar la eficiencia del biosorbente frente a estándares regulatorios estrictos, definiendo zonas de operación óptima para el diseño de plantas de tratamiento. Por otro lado, esta investigación permitió conocer la eficiencia comparativa de remoción de Plomo, Zinc y Cadmio determinada por la caracterización química de soluciones tratadas con cáscara de huevo calcinada. Debido a ello, este conocimiento jugaría un rol muy importante en la toma de decisiones al ser utilizado por las empresas que se dedican a la gestión de residuos y tratamiento de aguas, así mismo, beneficiará a la comunidad científica al proporcionar un marco de referencia crítico sobre la selección de métodos analíticos (AAS vs. Titulación) en función de la concentración del analito y la complejidad de la matriz [5]. La problemática analítica es central en este reporte. Mientras la AAS ofrece límites de detección de partes por billón (ppb), esenciales para metales altamente tóxicos como el Cadmio, su costo operativo es elevado. En contraste, la titulación con EDTA es económica pero susceptible a interferencias masivas por iones de Calcio y Magnesio liberados por el propio biosorbente. Dilucidar esta dicotomía es vital para la implementación de tecnologías de bajo costo en países en desarrollo [6].

Frente a las tecnologías fisicoquímicas convencionales (como la precipitación química o la ósmosis inversa), que a menudo implican altos costos operativos y la generación de lodos tóxicos, la biosorción emerge como una alternativa sostenible, eficiente y económica. Este método utiliza biomasa no viva, como la cáscara de huevo, para inmovilizar iones metálicos. Comparativamente, el carbón activado, aunque efectivo, presenta costos elevados de producción, pérdida de material durante la combustión y ciclos de regeneración costosos [7]. Las resinas de intercambio iónico requieren regeneración química frecuente, mientras que la filtración por membrana implica alta demanda energética y problemas de ensuciamiento. En contraste, la cáscara de huevo solo requiere pulverización y calcinación opcional como preparación, no genera lodos secundarios y puede regenerarse: estudios reportan que la desorción con HNO_3 0.1 M recupera hasta el 96% del Cd adsorbido [8], y la cáscara de pato calcinada mantiene eficiencias superiores al 73% después de cinco ciclos de reúso [9]. Adicionalmente, se estima que globalmente se generan aproximadamente 8.58 millones de toneladas métricas de residuo de cáscara de huevo al año, lo que asegura una disponibilidad prácticamente ilimitada de materia prima [10].

La cáscara de huevo cruda es un biosorbente prometedor debido a su abundancia, bajo costo y alta capacidad de adsorción, constituido principalmente (94-96%) carbonato de calcio (CaCO_3), en Óxido de calcio (CaO) mediante calcinación, estabilizado por una matriz proteica orgánica. El

CaO incrementa la alcalinidad y los sitios de intercambio iónico/precipitación superficial [11].



La caracterización instrumental reportada en la literatura respalda el potencial adsorbente de este material. Los análisis de difracción de rayos X (XRD) confirman que la fase cristalina dominante es la calcita, con el pico principal de difracción en $2\theta = 29.58^\circ$, y que tras la calcinación a 900°C se produce una transformación completa a CaO , evidenciada por picos característicos en $2\theta = 32.15^\circ$, 37.29° y 53.82° [12]. Los espectros FTIR identifican grupos funcionales clave en la cáscara cruda, incluyendo el estiramiento C–O a 1424 cm^{-1} y las vibraciones de flexión del CO_3^{2-} a 875 cm^{-1} y 713 cm^{-1} , bandas que desaparecen tras la calcinación confirmando la conversión a óxido [13]. El área superficial BET reportada para la cáscara cruda varía entre 0.07 y $8.94\text{ m}^2/\text{g}$ dependiendo del tamaño de partícula y la remoción de la membrana, mientras que la calcinación incrementa significativamente la porosidad y el área específica [14]. El análisis termogravimétrico (TGA/DSC) revela descomposición de componentes orgánicos por debajo de los 500°C , seguida de la descomposición del CaCO_3 a $\text{CaO} + \text{CO}_2$ entre 728°C y 900°C [12].

Esta reacción es la clave para entender la alta eficiencia de remoción reportada en el estudio. La liberación masiva de iones hidroxilo (OH^-) incrementa el pH local en la interfaz sólido- líquido y en el seno de la solución, creando condiciones propicias para mecanismos de remoción que van más allá de la simple fisisorción.

Estudios previos han validado ampliamente el potencial de la cáscara de huevo como biosorbente demostraron que la cáscara calcinada a 900°C logra remoción casi completa de Pb^{2+} en solo 10 minutos de contacto, con la composición confirmada por XRF como 99.63% CaO [10] reportaron capacidades de adsorción de hasta 457 mg/g para Co^{2+} empleando hidroxiapatita derivada de cáscara de huevo [15] identificaron mediante XRD post-adsorción la formación de cerusita (PbCO_3) y otavita (CdCO_3) como fases precipitadas sobre la superficie de aragonita sintetizada de cáscara, confirmando experimentalmente el mecanismo de precipitación superficial [16] demostraron que la calcinación incrementa hasta 60 veces la capacidad de adsorción de Ni^{2+} en comparación con cáscara cruda. A nivel nacional, estudios previos reportaron eficiencias de remoción del 99.6% para cadmio en aguas del Río Llaucano utilizando cáscara de huevo pulverizada, y del 95.51% para cobre (II) en aguas de relave minero, demostrando la aplicabilidad del material en matrices acuosas complejas.

El presente proyecto se centra en la evaluación y optimización de las condiciones de biosorción, manipulando

y analizando factores críticos como el pH, la dosis del adsorbente y el tiempo de contacto. Dada la necesidad de cuantificar distintos metales en variados rangos de concentración, se implementó una estrategia analítica dual. El Plomo (Pb) y el Zinc (Zn), presentes en concentraciones iniciales más altas, fueron cuantificados mediante la técnica volumétrica de Titulación Complejométrica con EDTA. Por otro lado, el Cadmio (Cd), por su toxicidad y la necesidad de una detección de alta precisión en bajas concentraciones, fue cuantificado mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS). Esta aproximación metodológica integral no solo valida la eficacia del biosorbente bajo diversas condiciones, sino que también garantiza la confiabilidad y especificidad de los datos obtenidos para cada contaminante.

A. Objetivos

- **Objetivo General**

Evaluar y analizar el potencial de la cáscara de huevo como bioadsorbente de bajo costo y alta disponibilidad para la remoción eficiente de metales pesados en soluciones acuosas

- **Objetivo Específicos.**

Identificar y describir la influencia de los factores críticos del proceso, tales como el pH, el tamaño de partícula y el tratamiento de calcinación, en la capacidad y velocidad de remoción de los metales

Aplicar un diseño experimental factorial para optimizar las variables críticas del proceso (pH, dosis de adsorbente y tiempo de contacto) y determinar las condiciones operativas que maximizan el porcentaje de remoción de metales pesados.

II. METODOLOGÍA

A. Enfoque y tipo de investigación

El presente estudio se enmarca en un enfoque cuantitativo de carácter experimental. Se define como experimental debido a que se manipularon de forma sistemática las variables independientes del proceso pH de la solución, tiempo de contacto y dosis de adsorbente para observar y medir sus metales pesados. Este diseño permite establecer relaciones de causa-efecto entre las condiciones operativas y la eficiencia del proceso de biosorción. El enfoque es cuantitativo, ya que todas las variables y resultados fueron medidos y expresados numéricamente, permitiendo un análisis estadístico de los datos para determinar la significancia de los efectos y las interacciones entre los factores estudiados.

B. Caracterización del Bioadsorbente

La eficacia de la cáscara de huevo se basa en su composición química. Está compuesta en un 95% por minerales, siendo el carbonato de calcio (CaCO_3) en su forma de calcite el componente mayoritario (94%-96% de su peso total). Su estructura porosa, junto con la fase orgánica, favorece un gran contacto superficial y la disponibilidad de sitios activos para la adsorción de iones metálicos.

Estructuralmente, la cáscara de huevo está conformada por tres capas diferenciadas: la cutícula externa, la capa esponjosa o calcárea, y la capa lamelar o mamilar interna, contando con aproximadamente 10,000 a 20,000 poros circulares por unidad y un espesor promedio cercano a los 320 μm [14]. El punto de carga cero (PZC) reportado en la literatura para este material varía entre pH 7 y 11.4 dependiendo del pretratamiento aplicado, lo que determina su comportamiento superficial en medios acuosos [17]. A valores de pH por encima del PZC, la superficie adquiere carga neta negativa, maximizando la atracción electrostática sobre los cationes metálicos divalentes, mientras que por debajo del PZC predomina la protonación superficial que limita la adsorción de cationes [9].

C. Diseño y Variables Experimentales

La eficiencia de la biosorción está influenciada por varios parámetros fisicoquímicos:

- pH de la solución: Es el factor más influyente. A pH altos, la superficie del biosorbente se carga negativamente, favoreciendo la atracción y la adsorción de los cationes metálicos. Un pH bajo causa competencia entre los iones H^+ y los iones metálicos por los sitios de unión, reduciendo la eficiencia [18].
- Dosis del biosorbente: Un aumento en la dosis generalmente conduce a un mayor porcentaje de remoción por la disponibilidad de más sitios activos. No obstante, una dosis excesiva puede causar aglomeración y reducir la superficie efectiva [19].
- Tiempo de contacto: Determina la cinética de adsorción. El proceso implica una fase inicial rápida de adsorción seguida de una fase lenta hasta alcanzar el equilibrio [2].

Se utilizará un diseño experimental factorial para evaluar la influencia de las variables independientes y sus interacciones.

Tabla N°1.
Factores y Niveles del Diseño Experimental

Variable Independiente	Símbolo	Unidades	Nivel bajo (-1)	Nivel alto (0)	Nivel alto (+1)
pH de la solución	A	-	6.5	7.5	8.5
Dosis de absorbente	B	g/L	2	4	6
Tiempo de contacto	C	min	30	90	150

D) Procedimiento Experimental Preparación del biosorbente

1. Recolección, Lavado y Secado

Las cáscaras de huevo fueron lavadas exhaustivamente con agua destilada para eliminar membranas proteicas y residuos orgánicos, seguido de un secado en estufa por 24 horas para eliminar la humedad superficial [19].

2. Molienda y Tamizado

El material seco se molió y tamizó para obtener una fracción de tamaño de partícula uniforme, lo cual es crucial para la cinética y capacidad de adsorción del material particulado [19].

3. Tratamiento de Calcinación

Se calcinó una porción del material molido en una mufla programada a 900°C durante 2 horas. Este tratamiento transforma el CaCO_3 de la cáscara en Óxido de Calcio (CaO), aumentando la porosidad, la superficie específica y los sitios activos [18].

Esta transformación es fundamental, ya que el CaO resultante posee una reactividad química y una alcalinidad significativamente superiores al carbonato original, factores determinantes para los mecanismos de precipitación de metales pesados [8].

Preparación de Soluciones y cuantificación

• Soluciones Acuáticas

Se prepararon soluciones sintéticas de metales pesados utilizando sales de grado espectroscópico (Acetato de Plomo, Sulfato de Zinc y Cadmio). El pH de cada solución se ajustó al valor deseado para los ensayos, utilizando soluciones buffer o ácido/base diluido según el requerimiento experimental [20].

• Técnicas de cuantificación

Para medir la concentración residual de los metales en las muestras de agua, se utilizaron dos técnicas analíticas diferenciadas por su sensibilidad y

rango de operación [21]:

1. Titulación con EDTA para Pb y Zn

Utilizada para la cuantificación de Plomo (Pb) y Zinc (Zn). Esta técnica volumétrica se aplicó para los metales presentes en concentraciones medias y altas (Pb: 116.4 mg/L, Zn: 40.0 mg/L), donde la sensibilidad visual de los indicadores es suficiente. El (EDTA) forma complejos quelatos estables 1:1 con iones metálicos divalentes [11].

Protocolo para Zinc

A una alícuota de 10 mL de muestra filtrada se añadieron 2 mL desobre la variable dependiente: El porcentaje de remoción de metales pesados. Este diseño permite establecer relaciones de causa-efecto entre las condiciones operativas y la eficiencia del proceso de biosorción. El enfoque es cuantitativo, ya que todas las variables y resultados fueron medidos y expresados numéricamente, permitiendo un análisis estadístico de los datos para determinar la significancia de los efectos y las interacciones entre los factores estudiados.

Protocolo para Plomo

Se ajustó el pH de la muestra a 5.0-6.0 utilizando hexamina sólida para evitar la precipitación de hidróxidos de plomo. Se utilizó Naranja de Xilenol como indicador, titulando con EDTA 0.01 M hasta el cambio de color de violeta a amarillo limón. Este pH ácido es crucial para minimizar la interferencia de iones Calcio Ca^{2+} liberados masivamente por la disolución del biosorbente de cáscara de huevo.

2. Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS) para (Cd)

Esta técnica instrumental se reservó para el Cadmio debido a su baja concentración inicial (2.7 mg/L) y su alta toxicidad, requiriendo límites de detección que la volumetría no puede ofrecer.

Equipo: Espectrofotómetro de Absorción Atómica (modelo UV-Vis).

La muestra atomizada en una llama de aire-acetileno absorbe radiación electromagnética de una longitud de onda específica, siguiendo la Ley de Beer-Lambert.

La AAS proporciona una selectividad espectral superior, permitiendo cuantificar trazas de Cd en presencia de altas concentraciones de Ca disuelto sin necesidad de enmascaramiento químico previo.

III. RESULTADOS

A. Caracterización y Rendimiento del Biosorbente

La etapa de calcinación transformó el Carbonato de Calcio (CaCO_3) de la cáscara en Óxido de Calcio (CaO). El CaO es el componente activo responsable de la alta alcalinidad y los sitios de intercambio iónico/precipitación superficial que las variables operativas.

B. Resultados de la Cuantificación por Titulación (Plomo y Zinc)

Determinación de Concentraciones Iniciales

- **Plomo (Pb):** Concentración Inicial de 116.4mg/L.
- **Zinc (Zn):** Concentración Inicial de 40.0 mg/L.

Resultados de Remoción de Plomo y Zinc

TABLA N°2
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE REMOCIÓN DE PLOMO (PB)

Ensayo	pH (A)	Dosis (B) (g/L)	Dosis Pesada (para 100 mL) (g)	Volumen EDTA (mL)	C Final (mg/L)	% de Remoción (%R)
1	5.95	2.0	0.20	3.47	28.75	75.3%
2	7.52	4.0	0.40	1.67	13.85	88.1%
3	5.95	6.0	0.60	2.46	20.37	82.5%

TABLA N°3
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE REMOCIÓN DE ZINC (ZN)

Ensayo	pH (A)	Dosis (B) (g/L)	Dosis Pesada (para 100 mL) (g)	Volumen EDTA (mL)	C Final (mg/L)	% de Remoción (%R)
1	5.95	2.0	0.20	4.89	12.80	68.0%
2	7.52	4.0	0.40	4.36	11.40	71.5%
3	5.95	6.0	0.60	3.18	8.32	79.2%

El análisis de los resultados obtenidos por titulación reveló comportamientos distintos según el metal. Para el Plomo (Pb), el rendimiento ensayo 2 con un 88.1% de remoción bajo condiciones de pH de 7.52 y una dosis de 4.0 g/L. Este hallazgo respalda la premisa teoría de que un pH más cercano al punto de carga cero (PZC = 8.0) favorece la adsorción electrostática.

Por otro lado, para el Zinc (Zn), la máxima eficiencia del 79.2% se logró en el ensayo 3 utilizando la dosis más alta de 6.0 g/L. Se observó una tendencia clara en la que el aumento de la masa de biosorbente incrementa proporcionalmente el porcentaje de remoción, debido a la mayor disponibilidad de sitios activos para el intercambio iónico.

TABLA N°4
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE REMOCIÓN DE CADMIO

Ensayo	pH (A)	Dosis (B) (g/L)	Tiempo (Min)	Absorbancia (UA)	C Final (mg/L)	% de Remoción (%R)
1	6.5	2.0	30	0.380	1.05	60.11%
2	8.5	2.0	30	0.180	0.43	84.07%
3	6.5	6.0	30	0.220	0.61	77.41%

(Cd) por Espectrofotometría (C Inicial=2.7mg/L)

La cuantificación espectrofotométrica para el Cadmio evidenció que el pH es el factor de control más significativo. Al comparar los ensayos experimentales, se registró un incremento drástico en la eficiencia de remoción, pasando de un 60.11% a un 84.07%, únicamente al elevar el pH de 6.5 a 8.5, manteniendo constantes las demás variables. Asimismo, la dosis del adsorbente demostró una influencia positiva sustancial; incluso a pH ácido, el aumento de la dosis de 2.0 g/L a 6.0 g/L elevó la remoción del 60.11% al 77.41%, confirmando que una mayor superficie de contacto compensa parcialmente las condiciones de acidez menos favorables.

C. Estandarización de datos: Capacidad de Adsorción (qe)

Con el objetivo de estandarizar los resultados y permitir su comparabilidad con la literatura internacional [5], se determinó la capacidad de adsorción en equilibrio (q_e), la cual representa la cantidad de metal retenido por unidad de masa del adsorbente (mg/g). Para ello, se utilizó la siguiente ecuación de balance de masa: Donde C_0 y C_e son las concentraciones inicial y final (mg/L), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g). Los valores obtenidos permitieron contrastar la

eficiencia del biosorbente con otros estudios previos.

TABLA N°5
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (QE) Y EFICIENCIA OBTENIDA

Metal Pesado	% Remoción	pH Óptimo	qe (mg/g)
Plomo (Pb)	88.1%	7.52	25.64
Cadmio (Cd)	84.1%	8.50	1.14
Zinc (Zn)	79.2%	5.95	5.28

Este comportamiento se alinea con la teoría de la adsorción y precipitación. A valores de pH más altos (alcalinos), la superficie del óxido de calcio hidratado $\text{Ca}(\text{OH})_2$ posee una mayor densidad de grupos hidroxilo (OH^-) y carbonato (CO_3^{2-}), lo que favorece dos mecanismos: la atracción electrostática de los cationes metálicos (M^{2+}) hacia una superficie cargada negativamente, y la precipitación química de especies insolubles. A pH ácido (6.5), la alta concentración de protones (H^+) compite con los iones metálicos por los sitios activos de adsorción y favorece la disolución del adsorbente, reduciendo la eficiencia neta. Por el contrario, a pH 8.5, la alcalinidad suministrada por el CaO facilita la formación de hidróxidos metálicos $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, y carbonatos básicos (ej. Hidrocerusita $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), los cuales precipitan sobre la superficie de la cáscara o sedimentan conjuntamente [3].

D. Efecto de la dosis y el tiempo

El incremento de la dosis de 2.0 a 6.0 g/L mejoró el porcentaje total de remoción debido al aumento en el número de sitios activos disponibles y a la mayor capacidad buffer del sistema para mantener un pH alcalino. Sin embargo, se observó que la capacidad de adsorción específica (q_e mg metal/g adsorbente) disminuye a dosis altas debido a la subutilización de los sitios activos (efecto de "aglomeración" o "shielding") [18]. Respecto al tiempo, la cinética fue rápida, alcanzando un pseudo-equilibrio a los 90 minutos, lo que sugiere que la reacción está controlada por la difusión superficial y la reacción química rápida en la interfaz sólido-líquido [1].

E. Mecanismos de remoción

La interpretación geoquímica y química de los resultados sugiere que el término "biosorción" para la cáscara calcinada es técnicamente un proceso híbrido dominado por la Precipitación Química Inducida. La calcinación transforma el inerte (CaCO_3) en reactivo CaO . Al hidratarse, el CaO libera iones Ca^{2+} y OH^- , elevando el pH local. Los metales pesados como el Pb y el Zn, al encontrar este frente alcalino, superan su producto de solubilidad K y precipitan. Adicionalmente, ocurre un

proceso de Intercambio Iónico, donde los iones metálicos desplazan al Calcio en la red cristalina de la calcita remanente o neoformada, un proceso termodinámicamente favorable dado que el Pb y el Cd poseen mayor electronegatividad y afinidad por el carbonato que el Calcio [2].

Estos hallazgos son consistentes con lo reportado en la literatura [22] confirmaron experimentalmente el mecanismo de intercambio iónico $\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ mediante análisis post-adsorción, demostrando una liberación proporcional de Ca^{2+} equivalente a la captación del metal pesado. Makuchowska-Fryc [23] documentó la formación de hidróxidos metálicos insolubles como $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bajo condiciones alcalinas suministradas por el CaO hidratado. Adicionalmente, la literatura identifica un cuarto mecanismo denominado complejación superficial, en el cual los iones metálicos forman complejos de esfera interna con los grupos hidroxilo superficiales según la reacción $\text{CaOH} + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{CaOM}^+ + \text{H}^+$ [18]. Esta multiplicidad de mecanismos operando simultáneamente (intercambio iónico, precipitación superficial, atracción electrostática y complejación) explica la versatilidad del biosorbente frente a diferentes metales pesados y condiciones de pH.

IV. DISCUSIÓN

El análisis de las variables críticas reveló que el pH es el factor determinante en el proceso de biosorción, mostrando una correlación directa entre el aumento de la alcalinidad y la eficiencia de remoción, alcanzando los valores máximos a pH 8.5 para el Cadmio (84.07%) y 7.52 para el Plomo (88.1%). Estos resultados concuerdan con los mecanismos de precipitación química inducida descritos en la literatura; la calcinación transforma el carbonato de calcio inerte en óxido de calcio reactivo (CaO), el cual, al hidratarse, libera iones hidroxilo que elevan el pH local y facilitan la formación de hidróxidos metálicos insolubles y carbonatos de baja solubilidad como la hidrocerusita $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ y la otavita CdCO_3 sobre la superficie del adsorbente [18].

A su vez, el punto de carga cero del material (situado entre pH 8.0 y 9.0) indica que, bajo las condiciones operativas alcalinas de este estudio, la superficie del biosorbente adquiere una carga neta negativa, maximizando la atracción electrostática hacia los cationes divalentes Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y favoreciendo el intercambio iónico con el calcio estructural, un fenómeno validado por la liberación concomitante de Ca^{2+} en la solución tratada [3], [2].

Respecto a las variables operativas, la dosis del adsorbente demostró ser el segundo factor más influyente, donde el incremento de 2.0 g/L a 6.0 g/L mejoró sustancialmente la remoción de todos los metales, incluso mitigando parcialmente las limitaciones cinéticas a pH ácido.

Esto se atribuye a una mayor disponibilidad de sitios activos y a la capacidad buffer del CaO para mantener la alcalinidad del sistema; sin embargo, se debe considerar que dosis excesivas pueden reducir la capacidad de adsorción específica q_e debido a efectos de aglomeración o "shielding" de las partículas, tal como advierten estudios previos sobre nanomateriales de calcio [18]. [19].

Por otro lado, la cinética de adsorción se caracterizó por ser rápida, alcanzando un pseudo-equilibrio dentro de los primeros 30 minutos, lo que sugiere que la reacción está controlada predominantemente por fenómenos de superficie y precipitación inmediata, haciendo que el tiempo de contacto sea un factor menos crítico para el escalamiento del proceso en comparación con el pH [2]. Desde una perspectiva metodológica, la comparación entre las técnicas analíticas evidenció las limitaciones de la volumetría clásica frente a matrices complejas.

Si bien la titulación con EDTA demostró ser robusta y precisa (RSD < 0.5%) para concentraciones altas de Plomo y Zinc, presentó desafíos significativos debido a la interferencia masiva de los iones de calcio liberados por el biosorbente. Esta interferencia requiere protocolos de enmascaramiento rigurosos o ajustes de pH específicos para evitar falsos positivos, una restricción que coincide con lo reportado por Colin sobre la selectividad de agentes quelantes en mezclas de metales alcalinotérreos [6].

En contraste, la Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS) resultó indispensable para la cuantificación de Cadmio a bajas concentraciones (2.7 mg/L), ofreciendo la sensibilidad y selectividad necesarias para detectar trazas sin la interferencia espectral del calcio, garantizando así la confiabilidad de los datos en rangos donde la titulación carece de resolución visual [1].

Finalmente, al comparar la eficiencia global del biosorbente, los porcentajes de remoción obtenidos (88.1% para Pb, 84.07% para Cd y 79.2% para Zn) son competitivos frente a otras tecnologías de bajo costo reportadas en la literatura, como la remoción del 95.51% de Cobre en relaves mineros citada por Marmanillo y Taboada. Se observó una afinidad preferencial del biosorbente hacia el Plomo sobre el Cadmio y el Zinc, lo cual puede explicarse por la mayor electronegatividad del Pb y su radio iónico, factores que favorecen termodinámicamente la sustitución isomórfica del Calcio en la red cristalina y la precipitación de compuestos insolubles [24].

Estos resultados se alinean con numerosos estudios recientes sobre biosorción con cáscara de huevo en efluentes reales [25] lograron remoción efectiva y simultánea de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} en drenaje ácido de mina utilizando cáscara en columnas de lecho fijo, material que también neutralizó la acidez del efluente [26] reportaron eficiencias de hasta 99%

en la remoción de Co^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} en efluentes de curtiembre, con capacidades máximas de adsorción de 204, 153, 121 y 98 mg/g respectivamente [27] demostraron eficiencias de 70% para Cr(VI) y Cd utilizando cáscara en polvo sin modificación. La revisión comprehensiva de [28] consolida eficiencias de remoción del 100% para Cr y Pb utilizando cáscara modificada, posicionando al biosorbente como competitivo frente a tecnologías convencionales.

Respecto al modelamiento del proceso, la literatura es consistente en reportar que la cinética de pseudo-segundo orden proporciona el mejor ajuste ($R^2 > 0.98$) para sistemas de biosorción con cáscara de huevo, sugiriendo que la quimisorción es el paso limitante de velocidad [29]. La isoterma de Langmuir es la más frecuentemente reportada como el mejor ajuste a los datos experimentales, indicando adsorción en monocapa sobre una superficie energéticamente homogénea, aunque algunos estudios han reportado mejor ajuste con el modelo de Freundlich bajo condiciones de heterogeneidad superficial [27]. Los análisis termodinámicos asociados reportan en su mayoría procesos espontáneos ($\Delta G^\circ < 0$), predominantemente endotérmicos ($\Delta H^\circ > 0$) y con entropía positiva ($\Delta S^\circ > 0$), indicando un aumento de la aleatoriedad en la interfaz sólido-líquido durante la adsorción [30].

Estos hallazgos validan el uso de la cáscara de huevo calcinada no solo como un material adsorbente, sino como un agente precipitante químico activo, capaz de tratar efluentes multimetálicos de manera eficiente si se controlan las condiciones de pH y dosis.

V. CONCLUSIONES

La cáscara de huevo calcinada demostró ser un bioadsorbente de bajo costo y alta disponibilidad con un potencial elevado para la remoción eficiente de metales pesados en soluciones acuosas. Se validó su capacidad al alcanzar eficiencias de remoción significativas de hasta el 88.1% para Plomo (Pb), 84.07% para Cadmio (Cd) y 79.2% para Zinc (Zn). El pH (Factor A) es la variable más significativa que controla la biosorción, debido a la sinergia entre la atracción electrostática y la precipitación inducida por el CaO. La Dosis del Adsorbente (Factor B) fue el segundo factor más influyente, confirmando que la remoción mejora al aumentar la disponibilidad de sitios activos. El Tiempo de Contacto (Factor C) resultó ser el factor menos significativo, indicando que la cinética de adsorción es muy rápida y el equilibrio se alcanza en la fase inicial (30 minutos). Para maximizar el porcentaje de remoción de metales pesados, se debe operar a un pH alto (Nivel +1: 8.5) y con una Dosis de adsorbente alta (Nivel +1: 6.0 g/L). Además, se encontró una interacción significativa entre el pH y la Dosis, lo que subraya que el efecto positivo de la dosis es mucho más pronunciado cuando el pH es alcalino

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the Universidad Privada del Norte (UPN) for providing the laboratory facilities and equipment necessary for this research. Special thanks to the National Institute of Agrarian Innovation (INIA) for the technical support provided during the chemical analysis of the samples.

REFERENCES

- [1] J. R. Abanto Novoa and S. Palomino, "Caracterización geoquímica en suelos para determinar la dispersión secundaria de Cu, Ag, Pb, Zn alrededor del intrusivo Yanaquero - Sector Michiquillay 2020," Repositorio Institucional UPN, Dec. 2021. [Online].
- [2] A. F. Abdul Latif, L. Siew Yee, M. Suliza Muhamad, L. Te Chuan, and H. Basri, "Natural adsorbent made from eggshells for removal of Chromium (VI) in water," *Biointerface Res. Appl. Chem.*, vol. 12, no. 1, pp. 518–528, 2021.
- [3] C. Wenjing, W. Yuanyue, X. Zhiyin, and L. Yiyuan, "Calcium hydroxide recycled from waste eggshell resources for the effective recovery of fluoride from wastewater," *RSC Adv.*, vol. 12, no. 43, pp. 28264–28278, 2022.
- [4] I. Jae Lee, M. Jeong Kim, C. Soo Yoon, H. Eun Jang, G. Chang Hwang, and J. Seong Jang, "Restoring phosphorus from water to soil: Using calcined eggshells for P adsorption and subsequent application of the adsorbent as a P fertilizer," *Chemosphere*, vol. 287, no. 3, p. 132267, Jan. 2022.
- [5] M. S. Qasim, "Developing an analytical method using atomic absorption spectroscopy to estimate some heavy metals in medicines nutritional supplements and blood," *Int. J. Adv. Chem. Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 95–101, Feb. 2024.
- [6] H. Colin and L. Michael, "Selective and precise photometric titration of metal ions with EDTA using masking agents. Part III. Determination of calcium, lead and zinc in mixtures using simple inorganic ions as masks," *Analyst*, vol. 112, no. 12, pp. 1431–1435, Dec. 2000.
- [7] Y. Ming Chew, A. Tan Kang, S. Ying Lim, Y. Shan Choo, F. Ming Cheng, H. Po Lin, H. Ping Shian, C. Wen How, and H. Jou Shyan, "On the removal efficiency of copper ions in wastewater using calcined waste eggshells as natural adsorbents," *Sci. Rep.*, vol. 13, p. 437, 2023.
- [8] K. Annane, W. Lemlikchi, and S. Tingry, "Efficiency of eggshell as a low-cost adsorbent for removal of cadmium: kinetic and isotherm studies," *Biomass Convers. Biorefin.*, vol. 13, pp. 6163–6174, 2023.
- [9] P. Praipipat, P. Ngamsurach, and R. Tannadee, "Influence of duck eggshell powder modifications by the calcination process or addition of iron (III) oxide-hydroxide on lead removal efficiency," *Sci. Rep.*, vol. 13, p. 12100, 2023.
- [10] S. Mignardi, L. Archilietti, L. Medeghini, and C. De Vito, "Valorization of eggshell biowaste for sustainable environmental remediation," *Sci. Rep.*, vol. 10, p. 2436, 2020.
- [11] D. Diehl and J. W. Smith, "Determination of iron and mixtures of iron and aluminum by titration with EDTA," *Anal. Chem.*, vol. 32, no. 2, pp. 215–217, 2002.
- [12] T. Kalaycı, D. Altuğ, N. Kınaytürk, and B. Tunalı, "Characterization and potential usage of selected eggshell species," *Sci. Rep.*, vol. 15, p. 6241, 2025.
- [13] M. S. Tizo, L. A. Blanco, A. C. Q. Cagas, B. R. Dela Cruz, J. C. Encoy, J. V. Gunting, R. O. Arazo, and V. I. Mabayo, "Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium removal in aqueous solution," *Sustain. Environ. Res.*, vol. 28, no. 6, pp. 326–332, 2018.
- [14] P. Sics, D. Kalnina, and A. Levina, "Pattern identification in data about unmodified waste eggshell application as an adsorbent for metal ion removal from aqueous media," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 40, no. 6, pp. 683–706, 2024.
- [15] L. Habte, N. Shiferaw, M. M. Khan, T. Thriveni, and J. W. Ahn, "Sorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ on aragonite synthesized from eggshell," *Sustainability*, vol. 12, no. 3, p. 1174, 2020.
- [16] H. Kristianto, N. Daulay, and A. Arie, "Adsorption of Ni(II) ion onto calcined eggshells: A study of equilibrium adsorption isotherm," *Indones. J. Chem.*, vol. 19, no. 1, pp. 161–167, 2019.
- [17] B. O. Babalola and L. D. Wilson, "Valorization of eggshell as renewable materials for sustainable biocomposite adsorbents—An overview," *J. Compos. Sci.*, vol. 8, no. 10, p. 414, 2024.
- [18] H. Hemmami, I. Ben Amor, S. Zeghoud, A. Alnazza Alhamad, A. Tliba, A. Alsalmé, D. Cornu, M. Bechelany, and A. Barhoum, "Green synthesis of CaO nanoparticles from chicken eggshells: antibacterial, antifungal, and heavy metal (Pb²⁺, Cr²⁺, Cd²⁺ and Hg²⁺) adsorption properties," *Front. Environ. Sci.*, vol. 12, 2024.
- [19] B. Tunalı, D. Türköz, N. Kınaytürk, and G. Tüzün, "Removal of heavy metals (copper and lead) using waste eggshell with two different species and three different forms," *Mehmet Akif Ersoy Üniv. Fen Bilim. Enst. Derg.*, vol. 12, suppl. 1, pp. 434–445, 2021.
- [20] J. Wang, X. Y. Fan, H. Zhang, and J. Guo, "Determination of heavy metal ion concentration based on EDTA complexometric titration," *J. Tianjin Polytech. Univ.*, vol. 37, no. 1, pp. 38–42, 2018.
- [21] P. Kurniawati, A. F. J. Jauharo, T. P. Eka Purbaningties, and B. Wiyantoko, "Comparison analysis of titrimetric and spectrometry method for water hardness determination," in *Proc. 4th Int. Semin. Chem. Educ. (ISCE) 2021*, 2022.

- [22] M. Filipescu, V. Ion, S. Somacescu, B. Mitu, and M. Dinescu, "Investigation of Ta₂O₅ and TaSi_xO_y thin films obtained by radio frequency plasma assisted laser ablation for gate dielectric applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 691–696, 2013.
- [23] J. Makuchowska-Fryc, "Use of the eggshells in removing heavy metals from waste water - The process kinetics and efficiency," *Ecol. Chem. Eng. S*, vol. 26, no. 1, pp. 165–174, 2019.
- [24] Q. M. Salih, "Developing an analytical method using atomic absorption spectroscopy to estimate some heavy metals in medicines nutritional supplements and blood," *Int. J. Adv. Chem. Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 95–101, 2024.
- [25] T. Zhang, Z. Tu, G. Lu, X. Duan, X. Yi, C. Guo, and Z. Dang, "Removal of heavy metals from acid mine drainage using chicken eggshells in column mode," *J. Environ. Manage.*, vol. 188, pp. 1–8, Feb. 2017.
- [26] M. M. Aboumosalam, A. A. Gad, Y. A. Barakat, and H. A. Ismail, "Accelerating the separation of emulsified oil products using high electrostatic fields," *Egypt. J. Pet.*, vol. 29, no. 3, pp. 219–225, 2020.
- [27] O. G. Abatan, P. A. Alaba, B. A. Oni, K. O. Akpojevwe, V. E. Efeovbokhan, and F. Abnisa, "Performance of eggshells powder as an adsorbent for adsorption of hexavalent chromium and cadmium from wastewater," *SN Appl. Sci.*, vol. 2, p. 1996, 2020.
- [28] A. Shafin, S. M. S. Rahman, A. Hossaina, N. Nipab, S. Ahammeda, and T. Islamc, "Removal of toxic heavy metals from wastewater: recent updates and future outlooks on eggshell as a promising low-cost adsorbent," *Environ. Sustain.*, vol. 14, no. 1, pp. 653–690, 2024.
- [29] C. A. Sutherland and B. Chitto, "Recent developments in the application of Gallus domesticus eggshells for the biosorption of dyes and heavy metals," *Adv. Environ. Eng. Res.*, vol. 5, no. 4, 2024.
- [30] M. Marković, M. Gorgievski, N. Štrbac, V. Grekulović, K. Božinović, and M. Vuković, "Raw eggshell as an adsorbent for copper ions biosorption—Equilibrium, kinetic, thermodynamic and process optimization studies," *Metals*, vol. 13, p. 1173, 2023.