



UNIVERSIDAD DE MURCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Eliminación de Metales Pesados de Efluentes Líquidos
por Adsorción en Materiales Naturales Residuales de
Bajo Coste (Acículas de Pino)**

**D. Javier Sánchez Pina
2014**



VICTOR F. MESEGUER ZAPATA Y MERCEDES LLORÉNS PASCUAL DEL RIQUELME,
Profesor Titular y Catedrática de Universidad respectivamente, adscritos al Departamento
de Ingeniería Química de la Universidad de Murcia,

Hacemos constar:

Que la presente memoria de Tesis Doctoral, titulada **“ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES LÍQUIDOS POR ADSORCIÓN EN MATERIALES NATURALES RESIDUALES DE BAJO COSTE (ACÍCULAS DE PINO).”**, ha sido realizada bajo nuestra dirección por el Licenciado en Química D^o. JAVIER SÁNCHEZ PINA, reuniendo a nuestro juicio, todos los requisitos necesarios para optar al Grado de Doctor.

En consecuencia, autorizamos su presentación para que, tras los trámites oportunos, sea defendida por su autor.

Murcia, 8 de Septiembre de 2014.

Victor F. Meseguer Zapata

Mercedes Lloréns Pascual del Riquelme



ANTONIA BAEZA CARACENA, Profesora Contratada Doctor y Secretaria del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Murcia.

CERTIFICA que, en Consejo de Departamento de 9 de septiembre de 2014, se ha acordado otorgar la conformidad a la Memoria de Tesis Doctoral “**ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES LÍQUIDOS POR ADSORCIÓN EN MATERIALES NATURALES RESIDUALES DE BAJO COSTE (ACÍCULAS DE PINO)**”, presentada por el Licenciado en Química D. JAVIER SÁNCHEZ PINA, previamente autorizada por los Directores de la misma, Drs. VICTOR F. MESEGUER ZAPATA Y MERCEDES LLORÉNS PASCUAL DEL RIQUELME.

Murcia, 9 de septiembre de 2014.



VºBº

Mercedes Lloréns Pascual del Riquelme
Directora del Departamento

Trabajo presentado para optar al Grado de
Doctor por la Universidad de Murcia
Murcia, 9 de septiembre de 2014

Javier Sánchez Pina
Ingeniería Química

No habríamos llegado aquí sin la conjunción de muchos hechos y personas.

Muchos profesores nos marcan cuando somos sus alumnos y en muchos de ellos nos miramos los que tenemos la suerte de dedicarnos a la docencia. De esos tengo unos cuantos, si bien uno es el “culpable” de que hoy me encuentre cerrando este capítulo. Su nombre es Juan Martínez Muñoz, mi profesor de química de COU, gran profesor y muchísimo mejor persona. Esas clases rigurosas (la ciencia lo exige) a la vez que sosegadas, para nada tensas sino, muy al contrario, divertidas, con sus numerosos chistes de cosecha propia... Es una de las dos personas con que me encantaría haber podido contar hoy e invitarlo a uno de esos quintos, colgando de su mano en mi imagen del recuerdo.

Mis Directores de Tesis, Víctor Meseguer y Mercedes Llorens, ejemplo ambos de paciencia y agrado a pesar de las continuas y recurrentes meteduras de pata, me sirven para hacer extensivo este agradecimiento a todo el Departamento de Ingeniería Química y en especial al Grupo-Familia de Tecnología del Agua. Y digo familia porque es lo que parece, no sólo por la sintonía y calidad en el trato entre ellos, sino por la acogida que nos regalan a todos los que por allí pasamos. Yo jamás tuve sensación de irme a trabajar, me iba de mi casa a mi casa. Pepe Sáez, el gran padre de todos, Juan Ortuño, Maribel Aguilar, ... y todos. Muchas gracias de corazón.

Y si hablo así del departamento, ¿qué digo ahora de Ana? La mejor persona que he conocido. Y no me refiero a que es una trabajadora sin descanso, con una capacidad infinita, sino a lo más difícil, a que es un regalo que, de lunes a viernes, recibíamos los que tuvimos la suerte de trabajar a su lado (aunque trabajar cerca de Ana tiene sus inconvenientes ya que, por comparación, es fácil salir mal parado).

Si nunca olvidaré los años de laboratorio va a ser por muchas cosas pero, sobre todo, por las personas, ahora amigos, que en la facultad me encontré. No me quiero dejar a nadie. Los “químico-físicos”, Horacio, el Bolas, Ricardo, Ginés, Antonio Vázquez, Carlos Cruz, Cerón..., los compañeros del laboratorio de Aguas, Ana (de nuevo), Gloria, Ginés, y de los demás grupos, Antonio Ruiz, María, María Dolores, Paco, Toñi, ...

Un puntal personal son los amigos, con los que te ríes cuando toca reírse y en los que te apoyas cuando no toca reírse, siempre ahí. Raúl, Fede, Juan Carlos, Sergio, Pedro, Juan, Juanjo (no sé por qué te nombro en los agradecimientos, si debería ser al revés...) y Manolo, Paco Paquito, María José, Manolo Belmonte, los gemelos ...

Pero si a todos vosotros tengo que agradecerlos, imaginad a mi familia. Mis padres, ejemplo de amor, respeto, trabajo, SERVICIO, nos han puesto el listón muy, muy alto a los que venimos detrás. Mi padre, que es la otra persona que me habría encantado tener aquí, nos enseñó que la vida es más vida por medio de la entrega diaria y silenciosa. Y mi madre, con su fuerza y empuje, y si saberlo, nos muestra el camino día a día.

Mis hermanos, aguantando tonterías y mirando para otro lado cuando el hermano mayor no ejerce de tal cosa. Pencho me enseña todos los días la autenticidad, Alberto el saber ser y estar y Carmencita nada más que es el espejo en que veo lo que quiero ser. Mis tíos, tías, primos y primas, un apoyo increíble, y mis abuelos, derrochando cariño, nos han hecho mejores personas. Y mi tita Conchita, de quien, como profesor, ya quisiera yo ser un pedacito de su sombra....

En mi casa hemos sido unos adelantados a los tiempos. Mis hermanos y yo hemos tenido un padre y dos madres. Pilar, quien ha tenido dos hijos, y luego otros cuatro (porque así sé que nos siente y así la sentimos), ocupa un puesto muy, muy alto, de los más importantes en mi vida, porque algo de ella llevamos en nosotros.

... es ser agradecidos.

Gracias a todos. Esto es vuestro.

*A mis padres y
mis hermanos*

ÍNDICE

I. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....1

I.1 JUSTIFICACIÓN.....	1
I.2. OBJETIVOS.....	4

II. ANTECEDENTES.....7

II.1 METALES PESADOS: CARACTERÍSTICAS Y COMPORTAMIENTO	7
II.2 FUENTES ANTRÓPICAS DE METALES EN EL MEDIO AMBIENTE	9
II.3. METALES PESADOS DE INTERÉS EN ESTE ESTUDIO.....	9
II.4. MARCO JURÍDICO RELATIVO A LOS METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES	11
II.4.1. Normativa en el ámbito comunitario.....	12
II.4.2. Normativa en el Estado Español	14
II.4.3. Normativa en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.....	16
II.4.4. Niveles de Cd ²⁺ , Zn ²⁺ y Cr ³⁺ permitidos	17
II.5. TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES	18
II.5.1. Precipitación química.....	19
II.5.2. Extracción con disolventes.....	20

II.5.3. Ósmosis inversa.....	21
II.5.4. Electrodiálisis	22
II.5.5. Métodos electroquímicos.....	22
II.5.6. Humedales artificiales	23
II.5.7. Adsorción.....	24
II.5.8. Intercambio iónico.....	25
II.6. BIOADSORCIÓN	26
II.6.1. Bioadsorbentes.....	26
II.6.2. Mecanismos	28
II.6.3. Factores que afectan al proceso de bioadsorción.....	28
II.7. PINO CARRASCO	31

III. MATERIALES.....	35
-----------------------------	-----------

III.1. REACTIVOS	35
III.2. MATERIAL GENERAL DE LABORATORIO.....	36
III.3. EQUIPOS	37

IV. MATERIAL ADSORBENTE.....	39
-------------------------------------	-----------

IV.1. ACONDICIONAMIENTO DEL MATERIAL ADSORBENTE.....	40
IV.1.1. Tratamiento con NaOH.....	40
IV.1.1. Tratamiento con HCl.....	40
IV.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE.....	42
IV.2.1. Análisis elemental	42
IV.2.2. Determinación de elementos metálicos.....	43
IV.2.3. Caracterización de grupos activos.....	44

V. ADSORCIÓN EN DISOLUCIONES MONOELEMENTO.....	51
---	-----------

V.1. ENSAYOS PREVIOS.....	51
V.1.1. Tiempo de contacto	51
V.1.1.1. Procedimiento.....	52
V.1.1.2. Resultados y discusión	52
V.1.2. Selección de la relación sólido adsorbente/volumen de disolución	53
V.1.2.1. Procedimiento.....	53
V.1.2.2. Resultados y discusión	54

V.1.3. Selección del tamaño de partícula.....	55
V.1.3.1. Procedimiento	55
V.1.3.2. Resultados y discusión.....	55
V.2. INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.....	56
V.2.1. Procedimiento	57
V.2.1.1. Ensayo con control de pH.....	57
V.2.1.2. Ensayo sin control de pH.....	57
V.2.2. Resultados en ensayos realizados con control de pH.....	58
V.2.3. Resultados en ensayos realizados sin control de pH.....	59
V.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN EN DISOLUCIONES MONOELEMENTO ..	69
V.3.1. Modelo cinético	69
V.3.1.1. Modelo cinético de primer orden reversible	70
V.3.1.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden	71
V.3.1.3. Modelo cinético de Elovich	71
V.3.1.4. Modelo cinético de difusión intraparticular	72
V.3.2. Análisis del error.....	73
V.3.2.1. Suma de los cuadrados de los errores (ERRSQ).....	73
V.3.2.2. Función de error fraccional híbrida (HYBRID).....	74
V.3.2.3. Desviación estándar porcentual o de Marquardt (MPSD)	74
V.3.2.4. Error relativo medio (ARE)	74
V.3.2.5. Suma de los errores absolutos (EABS).....	75
V.3.2.6. Normalización de las funciones error	75
V.3.3. Dinámica de la adsorción.....	76
V.3.3.1. Procedimiento	76
V.3.3.2. Resultados y discusión.....	76
V.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN DISOLUCIONES MONOELEMENTO.....	91
V.4.1. Modelos de isotermas de adsorción	91
V.4.1.1. Modelo de Langmuir.....	91
V.4.1.2. Modelo de Freundlich	93
V.4.1.3. Modelo de Sips	93
V.4.1.4. Modelo de Redlich-Peterson.....	94
V.4.2. Procedimiento	94
V.4.3. Resultados y discusión.....	95
V.5. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE IONES MAYORITARIOS	111
V.5.1. Procedimiento	111
V.5.2. Modelos de isotermas de adsorción	112

VI. ADSORCIÓN EN SISTEMAS BINARIOS.....117

VI.1. INTRODUCCIÓN	117
VI.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN EN SISTEMAS BINARIOS.....	118
VI.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN SISTEMAS BINARIOS.....	123
VI.3.1. Modelos de isothermas en sistemas binarios	123
VI.3.1.1. Modelo de Langmuir.....	123
VI.3.1.2. Modelo de Freundlich	124
VI.3.1.3. Modelo de Sips.....	125
VI.3.2. Determinación experimental de isothermas de adsorción en sistemas binarios	125
VI.3.3. Predicción de isothermas de adsorción en sistemas binarios	130
VI.3.4. Tests estadísticos de comparación	144
VI.3.4.1. Test de Normalidad de Kolmogorov-Smirnov.....	144
VI.3.4.2. Test t-apareado	145
VI.3.4.3. Test de Wilcoxon	146
VI.3.5. Ajuste de isothermas de adsorción en sistemas binarios.....	147

VII. ADSORCIÓN EN EL SISTEMA TERNARIO.....163

VII.1. INTRODUCCIÓN	163
VII.2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA ADSORCIÓN EN SISTEMA TERNARIO.....	164
VII.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN EL SISTEMA TERNARIO	166
VII.3.1. Determinación experimental de la isoterma de adsorción de la mezcla ternaria.	166
VII.3.2. Predicción de las isothermas de adsorción en el sistema ternario	170
VII.3.3. Ajuste de isothermas de adsorción en mezclas ternarias	174
VII.3.4. Representación en diagramas triangulares.....	178

VIII. ADSORCIÓN EN SISTEMAS EN CONTINUO.....181

VIII.1. INTRODUCCIÓN.....	181
VIII.2. ESTUDIO DINÁMICO DE LA ADSORCIÓN EN LECHO FIJO.....	183
VIII.2.1. Parámetros característicos de la adsorción en una columna de lecho fijo	183
VIII.2.2. Descripción del sistema y procedimiento experimentales.....	184
VIII.2.3. Resultados.....	187
VIII.2.3.1. Efecto de la altura	187

VII.2.3.2. Efecto del caudal de alimentación.....	190
VII.2.3.3. Efecto del pH de la disolución alimentada.....	192
VIII.3. AJUSTE A MODELOS MATEMÁTICOS.....	193
VIII.3.1. Modelo BDST (Bed Depth Service Time).....	194
VIII.3.2. Modelo de Clark.....	196
VIII.3.3. Resultados	197
VII.3.3.1. Resultados del ajuste al modelo BDST	197
VII.3.3.2. Resultados del ajuste al modelo de Clark.....	201
IX. TRATAMIENTO DE EFLUENTES REALES.....	205
IX.1. EFLUENTE DE ESPAÑOLA DEL ZINC, S.A.....	206
IX.1.1. Caracterización del efluente	207
IX.1.2. Ensayo 1. Pretratamiento con NaOH.....	208
IX.1.3. Ensayo 2. Pretratamiento con lechada de cal	211
IX.1.4. Ensayo 3. Pretratamiento con polvo de marmol.....	212
IX.2. EFLUENTE DE CROMADOS LUIS	214
IX.2.1. Caracterización del efluente	214
IX.2.2. Influencia de la dosis de sólido adsorbente	215
IX.2.3. Influencia del pH inicial del efluente	215
IX.2.4. Ensayos con y sin control del pH	217
X. GESTIÓN DE SÓLIDOS AGOTADOS.....	219
X.1. INTRODUCCIÓN	219
X.2. VALORACIÓN DE LAS DISTINTAS ALTERNATIVAS DE GESTIÓN..	220
XI. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....	229
XI.1. CONCLUSIONES	229
X.2. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....	234
XII BIBLIOGRAFÍA.....	237

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO A1: Ensayos previos

ANEXO A2: Influencia del pH

ANEXO A3: Cinética de adsorción en sistemas monoelemento

ANEXO A4: Isotermas de adsorción en sistemas monoelemento

ANEXO A5: Influencia de la presencia de iones mayoritarios

ANEXO A6: Cinética de adsorción en sistemas binarios

ANEXO A7: Isotermas de adsorción en sistemas binarios

ANEXO A8: Cinética de adsorción en el sistema ternario

ANEXO A9: Isotermas de adsorción en el sistema ternario

ANEXO A10: Estudio de la adsorción en sistemas continuos

I. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

I.1. JUSTIFICACIÓN

Se entiende por *contaminación* la introducción en un medio de cualquier sustancia o forma de energía con potencial para provocar daños, irreversibles o no, en el medio. Se dice, pues, que un medio está contaminado cuando presenta unas concentraciones o niveles de energía superiores a los que tendría en forma natural.

Por otro lado, los ecosistemas poseen la capacidad de asimilar unos determinados niveles de sustancias y formas de energía, a través de sus ciclos naturales. Cuando el ritmo al que se introducen modificaciones en el ecosistema supera el de regeneración por los ciclos naturales se produce la contaminación.

Los avances científicos y tecnológicos desde la revolución industrial han aumentado de forma considerable la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales, lo cual ha generado una serie de perturbaciones en los ciclos biológicos, geológicos y químicos, superando la capacidad de asimilación de los ecosistemas.

En concreto, los metales pesados, aparte de elevada toxicidad, presentan un alto poder de bioacumulación, haciéndolos más peligrosos, sobre todo para el ser humano.

La inexistencia de vías naturales para la eliminación de estos compuestos hace que se acumulen, redistribuyéndose en el medio natural e introduciéndose en la cadena trófica, donde pueden alcanzar niveles tóxicos para los seres vivos, con graves implicaciones en la salud de los seres humanos y los animales, en la agricultura y en los procesos biológicos, causando serios problemas medioambientales, sociales y económicos.

A pesar de la evidencia de los efectos en el deterioro de la salud, la exposición a los metales pesados continúa, pudiendo aumentar en ausencia de acciones y políticas concretas.

Por lo tanto, controlar los vertidos de metales pesados y la eliminación de éstos se ha convertido en un reto para este siglo.

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes con metales pesados, entre los que se incluyen precipitación química, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana, resultan costosos e ineficaces, especialmente cuando la concentración de metales es muy baja (Volesky, 1990; Zinkus et al., 1998). Sin embargo, el empleo de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de disoluciones diluidas presenta un gran potencial, ya que pueden conseguir una mayor eficacia a un menor coste (Dhir y Kumar, 2010). Además, los métodos químicos suelen tener asociados elevados costes debido a que los reactivos empleados no son recuperables para su reutilización y a la gran cantidad de lodos que se generan y que es preciso gestionar como residuos peligrosos (Atkinson et al., 1998; Lee et al., 1998).

La adsorción es una técnica versátil y ampliamente utilizada para la eliminación de iones metálicos. El adsorbente normalmente empleado para el tratamiento de aguas residuales industriales y municipales ha sido el carbón activado. A pesar de este hecho, el carbón activado es un material costoso.

En las últimas décadas se han buscado métodos alternativos para la eliminación de iones metálicos presentes en aguas residuales que sean económicos y efectivos. En este sentido la bioadsorción ha demostrado ser una alternativa potencial a los

tratamientos tradicionales. El término “bioadsorción” se utiliza para referirse a la captación de metales que lleva a cabo una biomasa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en el proceso. La bioadsorción de metales pesados es una de las tecnologías más prometedoras para la eliminación de metales tóxicos presentes en efluentes líquidos procedentes de actividades industriales y en corrientes de agua naturales (Pagnanelli et al., 2000; Febrianto et al., 2009).

Desde hace años se ha dedicado un gran esfuerzo en la investigación tendente a encontrar materiales naturales renovables de bajo coste que posean características adecuadas como bioadsorbentes, tratando siempre de encontrar las mejores condiciones de trabajo que redunden en mayores porcentajes de eliminación bajo el concepto beneficio-coste. Algunos materiales que han mostrado su capacidad para adsorber metales son: algas marinas, presentes en grandes cantidades en océanos y mares (Sheng et al., 2004; Demirbas, 2005), subproductos industriales de desecho, tales como residuos de caucho, subproductos de fermentaciones industriales tales como hongos y levaduras (Ehrlich y Brierley, 1990; Volesky, 1990); subproductos agrícolas y forestales, tratados y sin tratar, tales como cáscaras de coco, cáscaras de avellana (Cimino et al., 2000), cáscaras de arroz (Ajmal et al., 2003); residuos de palmera datilera (Nassar et al., 1995); helechos (Ho et al., 2002); diferentes clases de turba (Ho y McKay, 1999^{b y c}; Ho et al., 2002); y carbones activados obtenidos a partir de subproductos agrícolas entre otros (Ferro-García et al., 1988; Toles et al., 1999; Cheung et al., 2001^a; Ng et al., 2002^b; Ko et al., 2004).

Otro producto natural que ha mostrado su capacidad para eliminar metales tóxicos de efluentes líquidos son las hojas, corteza y serrín de pino silvestre y otras coníferas (Margarida Alves et al., 1993; Al-Asheh et al., 1997; Aoyama et al., 2000; Taty-Costodes et al., 2003), presentes en grandes cantidades en montes y bosques. También se han empleado residuos de corcho (Chubar et al., 2003).

En el estudio de la adsorción se han realizado tanto procesos en continuo como en discontinuo, aplicados a sistemas monoelemento, binarios y multicomponente (Al-Asheh et al., 2000; Pagnanelli et al., 2001; Volesky et al., 2003; Ma y Tobin, 2004).

Un material orgánico residual abundante en la Región de Murcia, que por sus características podría tener aplicación como adsorbente de metales pesados, son las acículas muertas de *Pinus halepensis* o pino carrasco. Este árbol arroja grandes cantidades de acículas al suelo, las cuales se secan y constituyen una importante fuente de peligro de incendio en los montes y bosques en que habita. Por ello, es un material de desecho que es necesario eliminar.

Puesto que existen referencias sobre la capacidad de adsorción de diferentes derivados de coníferas, se ha considerado de interés estudiar la adsorción de los iones Cr^{3+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} presentes en disolución acuosa sobre acículas de *Pinus halepensis*, ya que como se ha indicado, se trata de un material renovable, de bajo coste y abundante en la Región de Murcia.

Dentro de este contexto, resulta claro que la eliminación de metales es importante desde el punto de vista de protección ambiental, por lo que investigaciones como ésta pretenden contribuir al logro de una alternativa económica y eficaz, dando uso a algunos productos sólidos naturales de desecho, típicos de la Región de Murcia, de fácil disponibilidad y de bajo coste.

I.2. OBJETIVOS

En la presente Tesis Doctoral el objetivo fundamental ha sido caracterizar el proceso de bioadsorción de Cr^{3+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} utilizando como bioadsorbente acículas de pino carrasco (*Pinus halepensis*) y sentar las bases para su posterior aplicación a la depuración de efluentes industriales que contengan estos metales. Conviene resaltar que el material escogido como bioadsorbente (acículas muertas de pino carrasco) no sólo es un material residual y, por tanto, de coste nulo, sino que su presencia masiva en el suelo de los montes es una fuente de peligro de incendios forestales. Por todo ello, su aplicación como bioadsorbente resulta de especial interés no sólo económico sino también medioambiental.

En este sentido, los objetivos concretos marcados han sido los siguientes:

1. Recoger el material sólido y someterlo a diversos tratamientos que podrían mejorar su capacidad adsorbente.
2. Caracterizar los sólidos adsorbentes procedentes de los diferentes tratamientos realizados.
3. Estudiar la influencia del tamaño de partícula y el pH de la disolución, sobre la capacidad de adsorción de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} .
4. Estimar la influencia que puede tener la presencia de otros iones habituales en las disoluciones acuosas (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) sobre la capacidad de adsorción de los metales mencionados.
5. Determinar la cinética de adsorción y proponer un modelo cinético.
6. Determinar experimentalmente los datos de equilibrio para la adsorción de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} en disoluciones monoelemento.
7. Ajustar los datos de los sistemas monoelemento a diferentes modelos de isotermas de adsorción empleados habitualmente, optimizando los valores de los parámetros característicos correspondientes.
8. Determinar experimentalmente los datos de equilibrio para la adsorción de los sistemas binarios Cd^{2+} - Cr^{3+} , Zn^{2+} - Cr^{3+} y Cd^{2+} - Zn^{2+} .
9. Predecir los datos de equilibrio de los sistemas binarios indicados, a partir de diferentes modelos seleccionados, usando como parámetros característicos de estos modelos los correspondientes a los sistemas monoelemento determinados con anterioridad.
10. Ajustar los datos de los sistemas binarios a los modelos seleccionados, optimizando los valores de los parámetros característicos correspondientes.
11. Determinar experimentalmente los datos de equilibrio para la adsorción de la mezcla ternaria Cd^{2+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} .
12. Ajustar los datos del sistema ternario a algún modelo, optimizando los valores de los parámetros característicos correspondientes.

- 13.** Estudiar experimentalmente el comportamiento dinámico de un sistema de adsorción en continuo en columna de lecho fijo de acículas de *Pinus halepensis* para la adsorción de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} en disoluciones monoelemento.
- 14.** Determinar experimentalmente los datos que caracterizan dicho comportamiento dinámico.
- 15.** Ajustar las curvas de ruptura experimentales a diferentes modelos empleados habitualmente, optimizando los valores de los parámetros característicos correspondientes.
- 16.** Realizar ensayos de adsorción con efluentes reales procedentes de la industria regional.
- 17.** Presentar diferentes opciones en cuanto a la disposición final de los sólidos agotados.

II. ANTECEDENTES

II.1. METALES PESADOS: CARACTERÍSTICAS Y COMPORTAMIENTO

En la química del agua se conoce como metales pesados a aquellos con número atómico mayor a 20, excepto los alcalinos, alcalinotérreos, lantánidos y actínidos. Junto a éstos hay otros elementos químicos que, aunque son metales ligeros o bien no metales, se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados; éste es el caso del As, B, Ba y Se.

Teniendo en cuenta la función que desempeñan en los organismos vivos, los metales pesados se pueden clasificar en dos grupos. Por un lado se encuentran los metales que son *micronutrientes esenciales*, también llamados *oligoelementos* (Zn, Cu, Cr, Co, Fe, Mn), que se encuentran en muy pequeña cantidad en la materia viva, desempeñando una función bioquímica específica, pero que resultan tóxicos en concentraciones elevadas. Una disponibilidad baja o muy baja de los oligoelementos produce una disminución en la función que desempeñan por déficit, lo que puede llegar a provocar la muerte; si se superan los valores óptimos se pierde rápidamente la funcionalidad por el efecto tóxico del exceso, lo que provoca igualmente la muerte del organismo si la ingesta supera la dosis letal. Por otro lado se encuentran aquellos que no tienen funciones metabólicas conocidas y son tóxicos incluso en dosis mínimas (Pb, Hg, Cd, Au, As).

Los metales pesados se caracterizan por no ser biodegradables, ser altamente tóxicos y bioacumulativos y por tener efectos carcinogénicos. Esto ha provocado que su eliminación sea una acuciante cuestión ambiental a resolver, lo que queda de manifiesto en la legislación ambiental vigente, la cual día a día tiende a ser mucho más restrictiva.

La toxicidad de estos elementos es función directa de una serie de factores. Entre éstos, distinguimos los siguientes:

- *Forma química del metal*: está demostrado que la disponibilidad y/o toxicidad de los metales para los organismos depende de la forma química en que está presente. Para metales divalentes como cobre, cadmio y cinc, la toxicidad de los iones metálicos libres es generalmente superior a la de sus complejos. En el caso de elementos como mercurio y estaño, que forman preferentemente complejos orgánicos, estos últimos generalmente muestran efectos tóxicos superiores a los de los compuestos inorgánicos. La toxicidad de otros elementos también depende, entre otras causas, de su estado de oxidación; así por ejemplo, el Cr^{6+} es generalmente más tóxico que el Cr^{3+} .

- *Factores externos*: existen una serie de factores externos que pueden influir en la toxicidad y que están relacionados con la biodisponibilidad de una sustancia: pH, temperatura, oxígeno disuelto, solubilidad, etc.

- *Dosis y tiempo de exposición*: en función de estos factores se puede distinguir entre efectos tóxicos agudos o efectos tóxicos crónicos. Los efectos tóxicos agudos son los que ocurren como resultado de la exposición a una cantidad relativamente elevada de tóxico en una dosis única. Estos efectos son frecuentemente bastante dramáticos, produciéndose inmediatamente tras el contacto del tóxico con el organismo y pudiendo causar su muerte. Los efectos tóxicos crónicos resultan de la exposición frecuente o infrecuente a niveles bajos del tóxico durante un largo periodo de tiempo, a menudo años. Los efectos crónicos son mucho menos obvios que los agudos, aunque a largo plazo pueden ser letales o subletales.

- *Especie biológica expuesta*: distintas especies difieren en su susceptibilidad a distintas sustancias. Estas diferencias pueden deberse a múltiples factores entre los que se

encuentran las velocidades y modelos de metabolismo, diferencias genéticas, diferencias en la dieta, edad, etc.

II.2. FUENTES ANTRÓPICAS DE METALES EN EL MEDIO AMBIENTE

Parte de los metales pesados presentes en el ambiente lo están por causas naturales como la erosión, la actividad volcánica y los incendios forestales. Sin embargo, son las actividades humanas las principales causantes de la contaminación medioambiental producida por estos metales pesados, destacando las actividades agrícolas e industriales, tales como operaciones mineras y de fundición, tratamientos electrolíticos, vertidos de aguas residuales, fabricación de plásticos, pigmentos, baterías, uso de fertilizantes y pesticidas, etc.

En la Tabla II.1 se muestran las principales fuentes antrópicas de metales pesados en el medio ambiente (Díaz Rengifo, 2001).

Tabla II.1. Fuentes antrópicas de metales tóxicos.

Fuente	Contribución, %
Cenizas de combustión	74
Desechos urbanos	9
Turba	6
Residuos metalúrgicos	6
Residuos de materia orgánica	3
Fertilizantes	2

II.3. METALES PESADOS DE INTERÉS EN ESTE ESTUDIO

A continuación se describen algunos de los aspectos más relevantes acerca del origen, la toxicocinética y los efectos de los tres metales que se estudian en este trabajo, Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} .

La principal fuente de exposición humana a metales pesados es la ingesta de alimentos contaminados con ellos, así como la vía respiratoria. La causa más habitual de la presencia de metales pesados en los alimentos vegetales es el riego con aguas contaminadas o el empleo de fertilizantes que contienen en su composición alguno de estos elementos. En cuanto a la presencia de metales pesados en alimentos de origen animal, ésta se debe a su incorporación a la cadena trófica a través de los vegetales que constituyen su alimento. Así, es habitual que los metales pesados se acumulen en tejidos grasos y órganos como hígado y riñones. También es significativa la presencia de metales en crustáceos y moluscos, que ingieren plancton que puede contenerlos.

En este sentido es importante remarcar la importancia que tiene el fenómeno de la biomagnificación, cuya causa es la no biodegradabilidad de estos elementos y su acumulación en determinados tejidos de los organismos con los que entran en contacto, y cuya consecuencia es el aumento de concentración que experimentan al pasar de un eslabón de la cadena trófica al siguiente. El hecho de que el ser humano se sitúa en los últimos eslabones de esta cadena alimentaria, dota de especial importancia la calidad de los alimentos de que se nutre.

Por otro lado, de las posibles vías de incorporación de tóxicos a los ciclos bioquímicos humanos (contacto, ingestión, respiración, parenteral), las más habituales para los metales pesados son la ingestión acompañando a los alimentos y la respiración.

Aunque cada metal produce unos efectos perniciosos determinados sobre la salud humana, en general, los órganos más afectados son riñones, hígado, estómago, intestino, pulmones, piel y sistemas nervioso y circulatorio. En la Tabla II.2 se resumen las principales formas de exposición a cadmio, cinc y cromo así como sus efectos tóxicos sobre la salud humana.

Tabla II.2. Fuentes de exposición y efectos sobre la salud del cadmio, cromo y cinc. (Fuente: Manual de Toxicología, Casarett & Doull, 2001).

	Fuentes de exposición	Toxicidad
CADMIO	Galvanizado, electroplateado, pinturas, baterías, plásticos, fertilizantes, alimentos contaminados, humo del tabaco.	<ul style="list-style-type: none"> - <u>Pulmonar</u>: bronquitis, daño alveolar, enfisema. - <u>Renal</u>: daño a túbulo proximales, inflamación y fibrosis intersticiales. Acumulación en riñones. Cálculos renales. - <u>Sistema esquelético</u>: deformidades óseas (enfermedad de Itai-Itai). - Hipertensión arterial. - <u>Carcinogénesis</u>: pulmón y próstata.
CROMO	Metalurgia, galvanizado, pinturas, conservantes de la madera, alimentos contaminados, productos tratados en molinos de acero cromado.	<ul style="list-style-type: none"> - Ulceración y perforación crónicas en tabique nasal y otras superficies cutáneas. - Asma y shock cardiovascular. - El Cr (III) es mucho menos tóxico que el Cr (VI). En sistemas biológicos, se puede dar la reducción, pero no la oxidación. - Cáncer en vías respiratorias (grupo 1, IARC).
CINC	Plaguicidas, dieta, utensilios de cocina, terapéutica, minería, metalurgia, galvanizado, pinturas, gomas, baterías, pantallas de TV.	<ul style="list-style-type: none"> - Neumonitis y edema pulmonar, por inhalación. - Náuseas, vómitos, fiebre, ulceraciones y diarreas, por ingestión. - Debilidad, hiporreflexia, depresión del SNC, parálisis de los miembros. - Teratógeno.

II.4. MARCO JURÍDICO RELATIVO A LOS METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES

Como se ha comentado anteriormente, existe gran cantidad de actividades industriales que generan aguas residuales contaminadas por metales pesados.

La evacuación de estas aguas residuales se puede realizar mediante tres vías: vertido a cauce público, vertido a la red de saneamiento y vertido al mar. Sin embargo, el vertido de efluentes contaminados por cualquiera de estas vías puede ocasionar serios inconvenientes en el medio receptor.

Ante el preocupante incremento de la contaminación hídrica por metales pesados se han adoptado una serie de medidas legislativas encaminadas a reducir tal contaminación.

II.4.1. Normativa en el ámbito comunitario.

En el ámbito comunitario, la primera de estas medidas fue la *Directiva 76/464/CEE* del Consejo de Europa, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación del agua por sustancias tóxicas y peligrosas. En la citada Directiva se enumeran las sustancias que por su bioacumulación, persistencia y toxicidad se consideran altamente peligrosas. Esta Directiva define dos listas, Lista I de sustancias sobre las que se deben tomar medidas para eliminar su presencia en las aguas, y Lista II de sustancias cuya contaminación en las aguas se debe reducir. Dentro de esta Lista II se incluyen todas las sustancias que, perteneciendo a las categorías de sustancias contempladas en la Lista I, no tengan determinados los límites de emisión y objetivos de calidad. De los metales objeto de este estudio, el cadmio forma parte de la Lista I y el cromo y el cinc de la Lista II.

En el desarrollo de la Directiva 76/464/CEE, se han publicado una serie de Directivas que especifican los objetivos de calidad y las normas de emisión para sustancias incluidas en la Lista I. En este sentido, tres de las Directivas publicadas tratan sobre metales pesados:

- *Directiva 82/176/CEE* fija estos valores para los vertidos de mercurio del sector de la electrólisis de los cloruros alcalinos.
- *Directiva 84/156/CEE* para los vertidos de mercurio de los sectores distintos de la electrólisis de los cloruros alcalinos.
- *Directiva 83/513/CEE* para los vertidos de cadmio.

La Directiva 76/464/CEE fue completada en diciembre de 1979 con la Directiva relativa a la protección de las aguas subterráneas frente a la contaminación causada por dichas sustancias tóxicas y peligrosas (*Directiva 80/68/CEE*). En esta Directiva también se incluyen dos listas, cuya clasificación no es idéntica a la de la Directiva 76/464/CEE,

donde se fijan los criterios para impedir la introducción de vertidos con sustancias de la Lista I en los acuíferos y limitar la introducción de sustancias de la Lista II.

La **Directiva 2000/60/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, sustituye, armoniza y desarrolla los controles comunitarios contemplados en la Directiva 76/464/CEE. El objetivo último de esta Directiva es lograr la eliminación de todas las sustancias peligrosas prioritarias y contribuir a conseguir concentraciones en el medio marino cercanas a los valores básicos para las sustancias de origen natural. Como consecuencia de lo establecido por la Directiva 2000/60/CE deben adoptarse medidas específicas a nivel comunitario contra la contaminación de las aguas causada por determinados contaminantes o grupos de contaminantes que representen un riesgo significativo para el medio acuático. Para la adopción de estas medidas se estableció como anexo X de la Directiva 2000/60/CE una lista de sustancias peligrosas prioritarias.

La publicación de la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas se aprobó mediante la **Decisión N° 2455/2001/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de noviembre de 2001, modificando así la publicada en la Directiva 2000/60/CE.

Finalmente, la publicación de la **Directiva 2006/11/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad, ha derogado la Directiva 76/464/CEE. La nueva Directiva establece objetivos de calidad y límites de emisión para las sustancias de la Lista I basándose en las mejores técnicas disponibles. Fija que para las sustancias de la Lista II, los Estados miembros serán los encargados de adoptar y aplicar los programas destinados a preservar y mejorar la calidad del agua. Cualquier vertido de una sustancia de las Listas I o II requiere una autorización previa expedida por la autoridad competente del Estado miembro afectado. Además, de acuerdo a la Directiva, los Estados miembros realizarán un inventario de los vertidos realizados en las aguas de su competencia y podrán adoptar medidas que

completan las previstas por la misma. También se prevé el procedimiento que permite revisar y completar las listas o transferir algunas sustancias de la Lista II a la Lista I.

Otras directivas en el ámbito Comunitario son:

- Directiva sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas (*Directiva 91/271/CEE*).
- Directiva relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros (*Directiva 75/440/CEE*).
- Directiva relativa a la calidad de aguas destinadas a consumo humano (*Directiva 98/83/CE*)

II.4.2. Normativa en el Estado Español.

En el ámbito estatal la legislación vigente en materia de aguas está representada fundamentalmente por la *Ley 29/1985*, de 2 de agosto, de Aguas y el *Real Decreto 849/1986*, de 11 de abril o Reglamento del Dominio Público Hidráulico junto con normativas derivadas.

Dada la multitud de textos legales que regulaban esta materia, se elaboró un texto refundido que simplificase y unificase todos ellos, el *Real Decreto Legislativo 1/2001* de 20 de julio.

Una vez aprobado el texto refundido de la ley de Aguas se procedió al desarrollo reglamentario del procedimiento para tramitar la autorización de vertido y del procedimiento para calcular el canon de control de vertidos. En este sentido el *Real Decreto 606/2003*, de 23 de mayo por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, contiene las nuevas normas de procedimiento por las que han de regirse estas materias. En la *Orden MAM/1873/2004* se dictan, además, determinadas disposiciones relacionadas con la autorización de vertido y con el modo de calcular el nuevo canon de control de vertidos, con el objetivo último de complementar y aclarar el procedimiento

establecido en el Real Decreto 606/2003. En dicha Orden se aprueban los modelos oficiales de solicitud y declaración de vertido.

La **Orden de 12 de noviembre de 1987**, sobre normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales, establece límites para los vertidos que se produzcan a las aguas continentales, ya sean superficiales o subterráneas. Esta orden fue desarrollada por las **Órdenes de 13 de marzo de 1989 y de 28 de junio de 1991** y modificada por la **Orden de 25 de mayo de 1992**.

En el **Real Decreto 995/2000**, de 2 de junio, se fijan objetivos generales de calidad para las sustancias incluidas en la Lista II de la Directiva 76/464/CEE, de 4 de mayo. Estos objetivos generales serán tomados en consideración en la revisión, renovación u otorgamiento de autorizaciones, en las que se incorporarán plazos y medidas para reducir la contaminación causada por dichas sustancias. Los citados objetivos generales de calidad no son de aplicación a aquellas sustancias para las que los planes hidrológicos de cuenca hayan fijado objetivos de calidad por usos más exigentes que los que en este Real Decreto se establecen. Teniendo presente que este Real Decreto únicamente incluye en su ámbito determinadas sustancias del anexo II de la Directiva 76/464/CEE, se faculta al Ministro de Medio Ambiente para ampliar la relación de sustancias preferentes, así como para modificar los objetivos de calidad, los métodos de control y los métodos de referencia que figuran en sus anexos en función de los resultados que vayan obteniéndose y de los nuevos análisis que se realicen.

Por otra parte, el **Real Decreto 1315/1992**, de 30 de octubre, por el que se modifica parcialmente el Reglamento del Dominio Público Hidráulico aprobado por Real Decreto 849/1986 de 11 abril, incorpora a la legislación interna la Directiva del Consejo 80/68/CEE de 17 diciembre 1979, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas.

En el ámbito de los vertidos desde tierra a mar, el marco normativo viene definido por la **Ley 22/1988**, de 28 de junio, de Costas. La normativa aplicable está desarrollada en el **Decreto 1471/1989**, de 1 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento General para el desarrollo y ejecución de la citada Ley, para tramitar la

correspondiente Autorización de Vertido al Mar desde Tierra, y su ampliación a través de la **Orden de 13 de julio de 1993** de Instrucción para las condiciones de vertido al mar desde tierra.

Además cabe destacar, el **Real Decreto 258/1989**, de 10 de marzo, en el que se establece la normativa general sobre vertidos de sustancias peligrosas desde tierra al mar. En este Real Decreto se dispone que habrán de dictarse normas de emisión, objetivos de calidad, métodos de medida de referencia y procedimientos de control, en relación con el vertido al mar desde tierra de aquellas sustancias que por sus especiales características se incluyen en las Listas I y II del anexo II del citado Real Decreto. El citado Real Decreto fue desarrollado por la **Orden de 31 de octubre de 1989** en la cual se establecen normas de emisión, objetivos de calidad, métodos de referencia y procedimientos de control de determinadas sustancias peligrosas contenidas en los vertidos desde tierra al mar, modificada por la **Orden de 9 de mayo de 1991** y desarrollada por la **Orden de 28 de octubre de 1992**.

Otras normativas en el ámbito estatal son:

- **Ley 10/1993**, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamiento.
- **Real Decreto-Ley 11/1995**, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- **Real Decreto 2116/1998**, de 2 de octubre, por el que se modifica el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- **Real Decreto 140/2003**, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de calidad del agua de consumo humano.

II.4.3. Normativa en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia

En la Región de Murcia, la **Ley 4/2009**, de 14 de Mayo, de Protección Ambiental Integrada, deroga la **Ley 1/95** de Protección del Medio Ambiente y es una

importante referencia de la política de defensa del medio ambiente, y en particular, de la calidad de las aguas. Esta Ley regula, entre otros aspectos, las condiciones de los vertidos de aguas residuales al alcantarillado y define los correspondientes instrumentos de disciplina ambiental.

El *Decreto 16/1999*, de 22 de abril, sobre vertidos de Aguas Residuales Industriales al alcantarillado, complementado por las correspondientes ordenanzas municipales, que desarrollan esta materia, es uno de los instrumentos básicos para garantizar el tratamiento de las aguas residuales en las instalaciones públicas.

El *Real Decreto 1664/1998*, de 24 de julio, aprobó el Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura.

Por otra parte, la *Ley 3/2000*, de 12 de julio, de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de la Región de Murcia e Implantación del Canon de Saneamiento instauro el marco jurídico que permita el efectivo saneamiento y depuración de las aguas residuales urbanas generadas en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

II.4.4. Niveles de Cd, Zn y Cr permitidos

A continuación se indican las concentraciones máximas permitidas de Cd, Zn y Cr total en vertidos industriales, según la normativa vigente en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia. En la Tabla II.3 se recogen las concentraciones máximas admisibles en los vertidos realizados al mar (Decreto 258/1989), al alcantarillado (Decreto 16/1999) y a cauce público (Real Decreto 1664/1998).

En vertidos a cauce público, según el Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura, los niveles de calidad exigibles a los vertidos son los mismos que los de los cauces que los han de recibir, y éstos a su vez se clasifican en tres grupos:

- Grupo de calidad primero: Todos los cauces de las subcuencas de los ríos Segura y Mundo, hasta su punto de confluencia.

- Grupo de calidad segundo: Río Segura, en el tramo comprendido entre su confluencia con el río Mundo y su confluencia con el río Guadalentín, y todos los cauces afluentes a este tramo, así como la cabecera del río Guadalentín, hasta Lorca.
- Grupo de calidad tercero: Todos los demás cauces, no comprendidos en alguno de los dos grupos anteriores.

Las concentraciones máximas admisibles en los vertidos realizados se fijan en función del grupo de calidad al que pertenece el cauce que los ha de recibir (Tabla II.3).

Tabla II.3. Concentraciones máximas admisibles en vertidos de los metales objeto de estudio.

Metal	Vertidos a mar	Vertidos al alcantarillado	Vertidos a cauce público		
	Decreto 258/1989	Decreto 16/1999	Real Decreto 1664/1998		
			Grupo I	Grupo II	Grupo III
Cd	0,2 mg/l	0,5 mg/l	-	-	-
Zn	3,5 mg/l	5 mg/l	5 mg/l	15 mg/l	15 mg/l
Cr	1,5 mg/l	5 mg/l	2 mg/l	3 mg/l	4 mg/l

II.5. TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES

Dados los efectos que tienen los metales pesados sobre todo tipo de organismos y su poder de persistencia, acumulación y movilidad a lo largo de la cadena alimentaria, es preciso llevar a cabo su eliminación de los efluentes previo a la descarga de éstos. Gracias a presiones económicas y sociales, las industrias centran sus esfuerzos en minimizar la carga contaminante de sus vertidos y en proceder a su reciclado o reutilización en la medida de lo posible.

El tratamiento de los efluentes de una industria es un proceso complejo que a veces llega a serlo más incluso que cualquiera de los procesos productivos que en ella

tienen lugar. Ello se debe a que las aguas residuales suelen tener una composición muy variable en cuanto a compuestos orgánicos o inorgánicos, acidez o basicidad, presencia de volátiles, etc. Los aspectos que se suelen tener en cuenta a la hora de elegir el tratamiento o tratamientos a dar a un efluente son los siguientes: efectividad en la eliminación, bajo coste económico, flexibilidad en cuanto a cargas a tratar, tanto volumétricas como de composición y mínimas necesidades de supervisión y mantenimiento.

La depuración de aguas residuales se realiza combinando diversos procesos de tipo físico, químico o biológico. A continuación se realiza una breve descripción de algunos de los métodos de eliminación de metales pesados en las aguas residuales.

II.5.1. Precipitación química

Por precipitación química se entiende la formación, por la acción de los reactivos apropiados, de compuestos insolubles de los elementos indeseables contenidos en el agua.

Los tratamientos que se emplean más comúnmente en el tratamiento de agua tienen por finalidad la precipitación de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , y la precipitación de hidróxidos metálicos.

En cuanto a la precipitación de hidróxidos metálicos, se utiliza esencialmente para la eliminación de metales pesados (cadmio, cobre, níquel, cinc, hierro, etc.) que se encuentran principalmente en los vertidos de talleres de tratamiento de superficies. Estos metales tienen la propiedad común, siempre que no se encuentren formando complejos, de precipitar en forma de hidróxidos o incluso de hidocarbonatos, en una zona de pH característica de cada uno de ellos. De forma general, si el pH del medio se fija entre 8,5 y 9,5, la concentración de estos metales en la disolución permanece dentro de límites tolerables. Como reactivos de precipitación se emplean habitualmente $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , sales de bario, etc.

Este método presenta una serie de desventajas. La primera de ellas es que se produce un incremento neto en el contenido de sólidos disueltos en el agua. Otra desventaja es el gran volumen de fango que se genera y que, debido a su contenido en compuestos tóxicos, dificulta su posterior tratamiento y evacuación. Todo esto acarrea que el tratamiento del agua se convierta en un proceso caro.

II.5.2. Extracción con disolventes

La extracción con disolventes consiste en el paso de los compuestos contaminantes contenidos en el residuo líquido a una fase líquida inmiscible en la que son más solubles o donde reaccionan selectivamente con un agente extractante. Los procesos de extracción están gobernados, por lo tanto, por el equilibrio de reparto del compuesto a separar entre la fase en la que se encuentra inicialmente y el compuesto utilizado.

La efectividad de este método depende en gran medida del reactivo extractante empleado. Cada tipo de disolvente es apto para un elemento metálico determinado y para un medio específico. Por lo tanto, la selección del disolvente se realizará en base al tipo de elemento metálico que hay que eliminar o recuperar y del medio en que se encuentra dicho metal, el cuál depende del tipo de proceso e industria del que se derive el efluente líquido a tratar. Otros factores a considerar en la selección del disolvente son su baja solubilidad en la fase acuosa, estabilidad, cinética rápida (normalmente inferior a 5 minutos), viscosidad, equivalente químico y precio, lo más bajo posible.

El proceso de extracción propiamente dicho se suele completar con un tratamiento de recuperación del disolvente orgánico (normalmente de elevado coste), el cuál comprende un lavado del extracto orgánico (disolvente + metal + impurezas) y una posterior reextracción del elemento metálico. De esta manera, se puede reutilizar el compuesto orgánico en tratamientos posteriores.

Esta técnica de extracción con disolventes es relativamente moderna, y comenzó a utilizarse para la extracción, concentración y purificación del uranio. En la actualidad

se está extendiendo su uso al campo de la metalurgia no férrea, para la eliminación de metales pesados tales como cinc, cobre, cadmio de efluentes líquidos, etc.

La tecnología de extracción orgánica requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores, lo que incrementa de manera considerable los costes. Además, esta técnica no resulta económicamente rentable cuando la concentración de metales en el efluente es inferior a 5 mg/l.

II.5.3. Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es un proceso que consiste en el paso de agua desde una disolución salina, a través de una membrana semipermeable, mediante la aplicación de una presión superior a la presión osmótica de la disolución. Se producen dos corrientes, una de agua pura y otra de rechazo de mayor concentración en sales que la original.

Para la ósmosis inversa se utilizan membranas semipermeables, que dejan pasar el agua en tanto que retienen del 90 al 99% de todos los minerales disueltos, del 95 al 99% de la mayoría de los elementos orgánicos, y el 100% de las materias coloidales más finas (bacterias, virus, sílice coloidal, ...).

Así pues, en ósmosis inversa, las membranas retienen las partículas insolubles y también moléculas o iones disueltos. La acumulación de estos últimos en la proximidad de la membrana da lugar a fenómenos de polarización, y su concentración produce un aumento de la presión osmótica de la disolución a tratar, seguido a veces por fenómenos de precipitación.

Para que el funcionamiento de las unidades de ósmosis inversa sea adecuado, es necesario que el agua que alimenta a las mismas sea de gran calidad. El influente no debe contener materia coloidal, microorganismos, hierro o manganeso. Por ello, es necesario realizar un pretratamiento y un ajuste previo del pH (a un valor comprendido entre 4 y 7,5) del influente, así como una limpieza química periódica de la membrana.

Esta técnica presenta además algunos otros inconvenientes, tales como la escasa experiencia en su aplicación para eliminar metales pesados y su elevado coste.

Entre las aplicaciones más habituales de la ósmosis inversa se encuentra: abastecimiento de agua potable o de aguas industriales, producción de agua de elevada calidad y tratamiento de aguas residuales industriales.

II.5.4. Electrodialisis

Cuando un líquido rico en iones se somete a un campo eléctrico por medio de dos electrodos, entre los que se aplica una diferencia de potencial, los cationes se desplazan hacia el electrodo negativo y los aniones se dirigen hacia el electrodo positivo. Si entre los electrodos se colocan membranas de diálisis selectivas (unas negativas, permeables a cationes; otras positivas, permeables a aniones), se limita la migración de los iones, obteniendo en unos compartimentos disoluciones diluidas y en otros disoluciones concentradas.

El rendimiento en la eliminación de sólidos disueltos por este método depende de diversos factores, tales como: temperatura del agua residual, corriente eléctrica que se hace circular, tipo y cantidad de iones presentes, selectividad de la membrana, potencial que presente el agua para producir obturaciones e incrustaciones, caudal de agua residual y número y configuración de las etapas empleadas.

Los principales inconvenientes de este método podrían resumirse en la imposibilidad de conseguir aguas altamente desmineralizadas y el costo del agua tratada, el cual aumenta rápidamente con la salinidad del agua entrante.

II.5.5. Métodos electroquímicos

Se basan en la utilización de la corriente eléctrica continua para modificar el estado de oxidación de especies peligrosas y transformarlas en otras menos peligrosas o más fácilmente eliminables del medio, por ejemplo por deposición sobre los electrodos.

La configuración más sencilla de una celda electrolítica consiste en la utilización de dos electrodos, ánodo y cátodo, sumergidos en una disolución conductora y conectados externamente a través de un circuito eléctrico que incluye una fuente de corriente y un elemento de control. En las interfases electrodo/electrolito tienen lugar los procesos de oxidación-reducción.

A nivel industrial, se aplica fundamentalmente en la recuperación de metales preciosos como oro y plata, debido a su valor intrínseco.

La aplicación más extendida de los procesos electroquímicos al tratamiento de residuos peligrosos consiste en la reducción de constituyentes metálicos presentes en medios acuosos para depositar finalmente el metal en el cátodo. Una de las mayores limitaciones de los procesos electroquímicos es la necesidad de trabajar con bajas concentraciones metálicas.

La aplicación de estos procesos electroquímicos al tratamiento de compuestos metálicos permite, por una parte, reducir la concentración de los metales presentes al objeto de minimizar el impacto ambiental de la descarga o vertido de los residuos, y por otra parte recuperar los mismos posibilitando su reciclado.

II.5.6. Humedales artificiales

Este método explota la capacidad de diversas plantas y organismos acuáticos para retirar metales pesados y otros contaminantes presentes en aguas residuales.

Los humedales constan de una capa de agua que cubre el suelo, gran cantidad de vegetación a diferentes niveles (sumergida, flotante y emergente) y aguas subterráneas más o menos próximas a la superficie. A través de diferentes procesos, los microorganismos del suelo y de los rizomas de las plantas degradan la materia orgánica, las plantas asimilan y retienen los nutrientes y los metales del agua quedan retenidos en los materiales del suelo y en el tejido vegetal.

Entre las plantas acuáticas empleadas para la eliminación de metales pesados tenemos a la *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua), *Azolla pinnata*, *Phragmites australis*, *Scirpus lacustris*, etc.

II.5.7. Adsorción

La adsorción es la operación de transferencia de materia en la cual una sustancia presente en una fase fluida tiende a concentrarse sobre la superficie de un sólido con el que se pone en contacto. De esta forma, pueden separarse los componentes de disoluciones gaseosas o líquidas.

La operación de adsorción implica diversas etapas:

1. Puesta en contacto del sólido adsorbente y la fase fluida.
2. Difusión del soluto desde el seno de la fase fluida hasta la interfase fluido-sólido.
3. Difusión del soluto a través de la interfase fluido-sólido, hasta los sitios activos.
4. Fijación del soluto en los centros activos del sólido.
5. Separación de las dos fases: sólido cargado-fase fluida.

Atendiendo a las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbente y adsorbato, se acepta la existencia de dos tipos fundamentales de adsorción. Cuando estas fuerzas son del tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión, se usa el término de *adsorción física o fisisorción*. Cuando se establecen enlaces covalentes entre adsorbente y adsorbato se aplica el término de *adsorción química o quimisorción*.

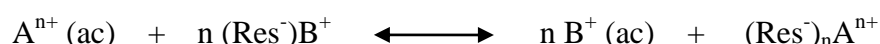
El proceso de adsorción se describe gráficamente a través de las *isotermas de adsorción*, que representan la variación de la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente con la concentración de soluto presente en la disolución en el equilibrio.

Las principales aplicaciones de la adsorción a la eliminación de contaminantes presentes en corrientes líquidas y gaseosas son la eliminación de volátiles en gases mediante adsorción sobre carbón activado, empleado en atmósferas de industrias de síntesis orgánica y estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas, la eliminación de orgánicos disueltos en aguas para consumo humano mediante adsorción sobre carbón activado, etc. El material adsorbente se puede regenerar desorbiendo el contaminante, con lo que éste queda concentrado en un menor volumen de gas o líquido.

II.5.8. Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso en el cual una disolución salina entra en contacto con una resina consistente en un material polimérico que posee numerosos grupos funcionales iónicos. Los iones en disolución sustituyen a los iones del mismo signo de estos grupos de la resina, quedando retenidos en ella. El intercambio iónico es estequiométrico y reversible en la eliminación de especies iónicas disueltas.

La reacción de intercambio iónico suele describirse como una reacción reversible de la siguiente manera, donde (Res⁻) hace referencia a cada punto de unión en la resina:



Los primeros intercambiadores de iones utilizados fueron tierras naturales. Después se obtuvieron compuestos sintéticos, minerales (sílices, alginatos) y orgánicos, siendo estos últimos los que en la actualidad se emplean casi exclusivamente, bajo el nombre de resinas.

Según el signo de la carga de los iones que se desea eliminar del medio acuoso, se emplean resinas catiónicas, las cuales contienen grupos funcionales tales como sulfónico (R-SO₃H), fenólico (R-OH), carboxílico (R-COOH), fosfónico (R-PO₃H₂) o resinas aniónicas, que contienen entre otros los grupos funcionales amina primaria (R-NH₂), secundaria (R-R'NH), terciaria (R-R'₂N) y grupo amonio cuaternario (R-R'₃N⁺OH⁻), donde R representa la red orgánica de la resina y R' radicales orgánicos.

El intercambio iónico es un procedimiento muy utilizado para el tratamiento de aguas y aguas residuales, principalmente para eliminar la dureza producida por los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . Este proceso también es utilizado para el tratamiento de diversas aguas industriales con el fin de reducir el contenido en metales pesados de las mismas.

II.6. BIOADSORCIÓN

Los métodos convencionales para la eliminación de metales pesados descritos en el apartado anterior resultan muchas veces costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja.

Se entiende por “bioadsorción” el fenómeno de captación pasiva de especies disueltas basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasa, viva o muerta, posee para enlazarlas y acumularlas, mediante diversos mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, etc). (Voleski, 2004). El mecanismo de adsorción puede ser metabólico si se emplea biomasa viva.

II.6.1. Bioadsorbentes

Los primeros intentos en el campo de la bioadsorción se atribuyen a Adams y Holmes (1935). Estos investigadores describieron la eliminación de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por resinas de tanino. Ya han transcurrido más de 70 años desde estos primeros intentos en bioadsorción, pero sólo desde hace tres décadas, y por razones fundamentalmente de tipo económico, las investigaciones desarrolladas se han centrado principalmente en el empleo de esta técnica para la eliminación de especies metálicas presentes en efluentes acuosos.

Existen numerosos materiales naturales que pueden actuar como bioadsorbentes: microorganismos, algas y distintas sustancias de naturaleza celulósica. Estos materiales han demostrado su capacidad para eliminar metales pesados presentes en aguas residuales.

En la Tabla II.4 se presenta una relación de bioadsorbentes empleados para la eliminación de metales pesados.

Por otra parte, el uso de bioadsorbentes para la eliminación de metales pesados contaminantes, además de una reducción en los costes de las plantas de tratamiento convencionales, incluyen ventajas adicionales como la utilización de agentes bioadsorbentes renovables, por lo que su eliminación no genera un elevado impacto en el medio ambiente.

La bioadsorción se produce como resultado de varios mecanismos que cuantitativa y cualitativamente difieren de acuerdo con las especies empleadas, la procedencia de la biomasa y su tratamiento previo.

Tabla II.4. Materiales adsorbentes de bajo coste empleados en adsorción de metales pesados.

Adsorbente	Especie metálica	Referencia
<i>Thuja orientalis</i>	Cu ²⁺	Nuhoglu y Oguz, 2003
Algas marinas*	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺	Sheng et al., 2004
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Cd ²⁺ , Co, Ni, Pb	Holan et al., 1993; Kuyucak y Volesky, 1989 ^d ; Holan y Volesky, 1994
<i>Sargassum natans</i>	Au, Cd, Ni, Pb	Kuyucak y Volesky, 1989 ^{a, b y c} ; Holan et al., 1993; Holan y Volesky, 1994
<i>Spirogyra species</i>	Cr ⁶⁺	Gupta et. al., 2001
Hojas de helecho	Pb ²⁺ , Cd ²⁺	Ho et al., 2002 ^b ; Ho y Wang, 2004; Ho et al., 2004
<i>Durvillaea potatum</i>	Cd ²⁺ , Zn ²⁺	Matheickal et al., 1999
Hojas de helecho	Pb ²⁺ , Cd ²⁺	Ho et al., 2002 ^b ; Ho y Wang, 2004; Ho et al., 2004
Residuos de zanahoria	Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Nasernejad et al., 2005

*(*Sargassum sp.*, *Padina sp.*, *Ulva sp.* y *Gracillaria sp.*)

Tabla II.4. (Continuación) Materiales adsorbentes de bajo coste empleados en adsorción de metales pesados.

Adsorbente	Especie metálica	Referencia
<i>Cymodocea nodosa</i>	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Sánchez et al., 1999
Cáscara de avellana	Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ⁶⁺ , Cr ³⁺	Cimino, et al., 2000
Corteza de pino	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺	Al-Asheh y Duvnjak, 1997
Serrín de <i>Pinus sylvestris</i>	Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Taty-Costodes et al., 2003
Hojas de acacia	Cr ⁶⁺	Aoyama et al., 2000
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Cr ⁶⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , CN ⁻ (complejos)	Aksu, 1999, Sag et al., 2001
Cáscara de arroz	Pb ²⁺ , Hg ²⁺	Feng et al., 2004
Biomasa de corcho	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ³⁺	Machado et al., 2002, Chubar et al., 2004 ^{a y b}
Residuo de cítricos	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺	Ajmal et al., 2000

II.6.2. Mecanismos

La eliminación de iones metálicos sigue mecanismos complejos, principalmente intercambio iónico, quelación y adsorción por fuerzas físicas. Varios son los grupos químicos que son capaces de atraer y enlazar metales en la biomasa:

- Grupos acetamida de la quitina.
- Polisacáridos estructurales de los hongos.
- Grupos amina y fosfato de ácidos nucleicos.
- Grupos amina, amida y carboxilo en las proteínas.
- Grupos hidroxilo en los polisacáridos.
- Grupos carboxilo y sulfónico en los polisacáridos del alga marina.
- Grupos polifenólicos y polihidroxifenólicos en los taninos de hojas y corteza de conífera respectivamente.

De acuerdo con algunos estudios, la bioadsorción de iones metálicos se produce en tres fases. En una primera fase, los iones metálicos difunden, desde el seno de la disolución, que rodea al bioadsorbente, hasta la superficie del mismo (difusión externa).

Posteriormente, difunden a través de los poros del material sólido hacia los lugares de enlace (difusión intraparticular) y, finalmente, los iones metálicos interaccionan con los grupos químicos de los lugares de enlace, donde son retenidos.

El grado de eliminación de metales pesados por bioadsorción depende de las interacciones competitivas de los metales en la solución con el material adsorbente (Chong y Volesky, 1995).

II.6.3. Factores que afectan al proceso de bioadsorción

- *Temperatura*

De acuerdo con el Principio de Le Chatelier, el efecto de la temperatura sobre la bioadsorción depende de la variación de entalpía del proceso. Generalmente, cuando la adsorción es de tipo físico, $\Delta H_{\text{adsorción}} < 0$, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, $\Delta H_{\text{adsorción}} > 0$, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido por altas temperaturas.

La biomasa suele tener más de una clase de sitio activo para la unión del metal. El efecto de la temperatura para cada clase de sitio puede ser diferente y contribuir de forma distinta a la unión del metal. Para la mayoría de los metales, la entalpía de reacción es constante e independiente del grado de ocupación de los sitios activos del adsorbente. Para la mayor parte de los metales pesados, el valor de $\Delta H_{\text{adsorción}}$ está comprendido entre 7 y 11 kJ/mol, y entre 2,1 y 6 kJ/mol para los metales ligeros.

A efectos prácticos, en el intervalo de temperatura en que se llevan a cabo los procesos de adsorción, la influencia de la temperatura es pequeña comparada con la del resto de los factores (Schiever y Volesky, 1996).

- *pH*

El valor de pH de la fase acuosa es el factor más importante en la adsorción

tanto de cationes como de aniones, siendo los efectos contrarios en ambos casos. Así, mientras la bioadsorción de cationes está favorecida a valores elevados de pH, para los aniones ocurre lo contrario.

Según Schiever (1996), el pH influye de tres formas sobre la bioadsorción:

- 1.- El estado químico del sitio activo puede cambiar en función del pH. Cuando el grupo funcional del sitio activo es ligeramente ácido o básico, el signo de la carga neta en el sitio activo depende del pH.
- 2.- Valores extremos de pH como los usados durante la desorción del metal para la regeneración del sólido pueden dañar la estructura de éste de forma irreversible.
- 3.- La especiación del metal en solución depende del pH, ya que los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a valores bajos de pH, especialmente iones de metales de alta carga y pequeño tamaño.

- Fuerza iónica

El incremento de la fuerza iónica hace disminuir la cantidad de ión metálico que se elimina mediante bioadsorción. Un cambio en la fuerza iónica de la disolución tiene influencia sobre la adsorción por lo menos de dos formas:

- a) afectando la actividad de los iones en disolución,
- b) compitiendo con los iones metálicos por los sitios activos del bioadsorbente.

Los iones se pueden unir a la superficie cargada formando complejos con vinculación permanente o complejos con atracción electrostática. Estos últimos están fuertemente influenciados por la fuerza iónica.

- Presencia de otros iones

La presencia de otros iones en disolución hace que éstos puedan competir con el metal de interés por los sitios de unión, pudiendo disminuir la retención del mismo.

Generalmente, en la bioadsorción de cationes, los iones de metales ligeros se unen menos fuertemente que los iones de metales pesados (Schiever, 1996). Sin embargo, el estudio del intercambio de aniones establece que la selectividad del sólido podría aumentar con la concurrencia de mayores valencias, menor volumen equivalente y mayor polarizabilidad, interaccionando más intensamente con los grupos iónicos de la matriz y participando menos en la formación de complejos con el metal de interés.

- *Sitios de unión*

Los grupos funcionales presentes en los sólidos bioadsorbentes que se han identificado como responsables de la unión de metales son el hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, fosfodiéster.

Para la unión covalente de un metal a un sitio activo, incluso si éste está ya ocupado, hay que tener en cuenta su fuerza de enlace y su concentración, comparada con las del ión que ya ocupa el sitio de unión. Para uniones de tipo electrostático, un sitio sólo está disponible si está ionizado.

En bioadsorción, la mayoría de los sitios activos tienen carácter ácido. Muchos grupos (hidroxilo, carboxilo, sulfhidrilo, sulfonato, fosfonato) son neutros cuando se protonan y se cargan negativamente cuando se desprotonan. Cuando el pH de la disolución sobrepasa su pK_a los grupos se hacen mucho más disponibles para la unión del catión. Los grupos amina, imina e imidazol, por el contrario, son neutros cuando se desprotonan y se cargan positivamente cuando se protonan. Por lo tanto, atraerán aniones del medio si el pH desciende hasta valores que hagan que los grupos se protonen.

II.7. PINO CARRASCO

El material adsorbente que se va a emplear en el presente trabajo son acículas de Pino carrasco, cuyo nombre científico es *Pinus halepensis*. El Pino carrasco es una

conífera de hoja perenne de hasta 20 m de altura que pertenece a la familia de las Pináceas.

Es un árbol de tronco comparativamente corto y ramificado a escasa distancia del suelo. Está recubierto por una corteza que inicialmente es gris plateada, lisa y ligeramente brillante, la cual con el tiempo se hace progresivamente estriada y se desprende en pequeñas placas laminares pardo-rojizas. Las hojas son de color verde claro y flexibles, con forma acicular agrupadas en fascículos de dos, con longitudes que oscilan entre 6 y 12 cm y 1 mm de grosor. Las piñas tienen hasta 12 cm de longitud por unos 4 cm de anchura, de color castaño-rojizas y forma claramente cónica con los pedúnculos curvados. Florece de marzo a mayo y las piñas maduran al final del segundo verano.

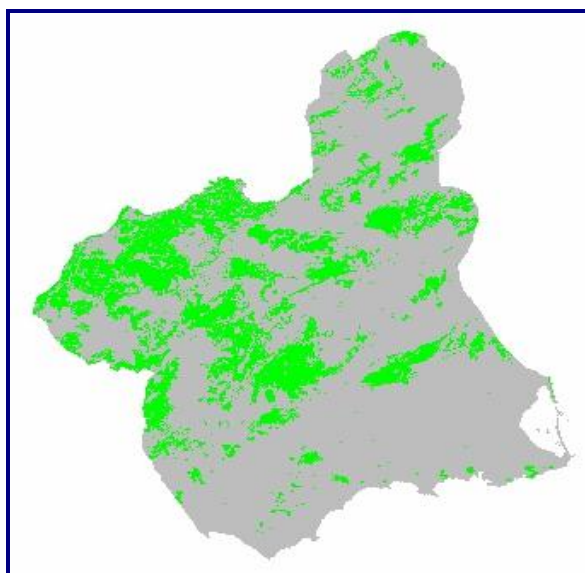
El Pino carrasco crece preferentemente en suelos secos y calizos y está considerado como una de las coníferas más resistente a la sequía. En España, por lo general, sólo se encuentra en grandes extensiones en las regiones inmediatas a la costa. En las zonas montañosas del interior es menos frecuente y tiene preferencia por las laderas de solana. Normalmente se sitúa entre el nivel del mar y 1.000 m de altitud, aunque en algunas sierras del sur se encuentra a altitudes de hasta 1.600 m. Se extiende principalmente por las regiones mediterráneas, desde Gerona hasta Málaga, penetrando por las cuencas del Ebro y del Tajo, siendo también frecuente en Baleares.

El Pino carrasco tiene un gran interés ecológico debido a que resulta especialmente eficaz en la conservación y restauración de terrenos expuestos a la erosión continua. Tiene la facultad de crear suelo debido a su gran poder colonizador y es muy resistente a climas continentales. Las irregulares copas de esta conífera permiten que el sol pase al sotobosque, por lo que crean un ambiente ideal para todo tipo de animales y aves habituadas al clima mediterráneo. Estas características han determinado su utilización en la mayoría de las repoblaciones realizadas en la Región de Murcia, dadas las especiales condiciones climáticas de su territorio y el avanzado estado de degradación de sus suelos. Esto se ve reflejado en la Tabla II.5 en la cual se muestra la superficie forestal ocupada por diferentes tipos de especies vegetales (C.A.R.M., 1999).

La Figura II.1 muestra la distribución de Pino carrasco en la Región de Murcia.

Tabla II.5. Superficie forestal ocupada por diferentes tipos de especies vegetales.

ESPECIE	SUPERFICIE (ha)
<i>Pinus halepensis</i> .	144.844
<i>Pinus halepensis</i> (repoblado).	22.210
<i>Pinus negra</i> .	6.252
<i>Pinus pinaster</i> .	6.991
Mezcla: <i>P. halepensis</i> , <i>P. negra</i> y <i>J. thurifera</i> .	4.675
<i>Quercus ilex</i> mezclado con otras especies.	5.643
Espartizal con <i>Pinus halepensis</i> .	25.256

**Figura II.1.** Distribución de Pino carrasco en la Región de Murcia.

El Pino carrasco se utiliza para la obtención de resina. La corteza, por su gran contenido en taninos se emplea para curtir pieles. La madera de esta especie concreta está considerada de poco valor y se emplea generalmente para la fabricación de cajas de embalaje, traviesas de ferrocarril y como combustible. Una aplicación práctica adicional es aprovechar la capacidad para adsorber y acumular metales pesados que presentan distintos componentes del pino (hojas, corteza y piñas), y así poder ser utilizado como material adsorbente. Concretamente, la corteza de las Pináceas contiene gran cantidad

de compuestos polihidroxifenólicos como taninos y ligninos, los cuales tienen una elevada afinidad por el uranio (Sakauchi y Nakajima, 1987).

En lo que sigue se presenta la metodología seguida para alcanzar los objetivos planteados, así como los resultados obtenidos y la discusión de los mismos.

III. MATERIALES

III.1. REACTIVOS

Los reactivos empleados a lo largo de la investigación han sido los siguientes:

- Cadmio metálico de calidad análisis de la firma Merck.
- Nitrato de cromo (III) 9-hidratado (97% de riqueza) purísimo, de la firma Panreac.
- Zn metálico en polvo de calidad químicamente puro, de la firma Probus.
- Ácido clorhídrico (37% de riqueza) de calidad análisis, de la firma Panreac.
- Ácido sulfúrico concentrado (96% de riqueza) de calidad químicamente puro, de la firma Panreac.
- Ácido nítrico concentrado (65% de riqueza) de calidad análisis, de la firma Panreac.
- Hidróxido sódico (lentejas) de calidad purísimo, de la firma Panreac.
- Amoníaco (25% de riqueza) de calidad químicamente puro, de la firma Panreac.
- Cloruro sódico de calidad análisis, de la firma Probus.
- Cloruro potásico de calidad análisis, de la firma Panreac.

- Carbonato cálcico de calidad análisis, de la firma Panreac.
- Cloruro de magnesio hexahidratado de calidad químicamente puro, de la firma Probus.
- Disoluciones patrón certificadas de Zn, Na, K, Ca, Mg, Cu, Cr, Pb, Fe, Ni, Cd, de la firma Panreac.

III.2. MATERIAL GENERAL DE LABORATORIO

- Molino Culatti.
- Juego de tamices con diversos tamaños de luz de malla.
- Agitador electrónico de protección antideflagante y varillas para el agitador en vidrio.
- Estufa Heraeus.
- Mantas y placas calefactoras.
- Termómetro.
- Placas de agitación magnética y núcleos de agitación recubiertos de teflón.
- Frascos de vidrio con capacidad para 100 ml, provistos de tapón.
- Vasos, pipetas, matraces aforados, probetas, buretas, cuentagotas, tubos de polietileno, gradillas y varillas.
- Medidores de pH.
- Jeringuillas para toma de muestra.
- Filtros de fibra de vidrio de la marca Millipore (AP4002405) y soporte para los mismos.
- Balanza electrónica de precisión Mettler (4 cifras decimales).
- Balanza electrónica Sartorius (2 cifras decimales).
- Papel de filtro sin cenizas de la marca Albet 140.
- Mufla.

- Bomba peristáltica (Watson Marlow).
- Columna de metacrilato de 2,1 cm de d.i.
- Tanque de 115 litros.
- Bolitas de vidrio.
- Colector de fracciones.

III.3. EQUIPOS

- Analizador elemental Carlo Erba modelo EA-1108.
- Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer modelo 16 F PC.
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo Aanalyst 300.
- Bomba calorimétrica de Malher. IKA-Analysentechnik.

IV. MATERIAL ADSORBENTE

En el desarrollo del presente trabajo, el material sólido empleado como bioadsorbente ha sido acículas secas de *Pinus halepensis* procedentes de la Región de Murcia. (Figura IV.1).

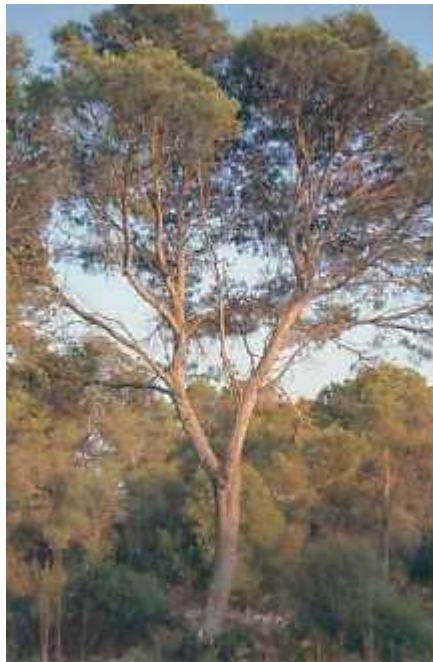


Figura IV.1. *Pinus halepensis* (Pino carrasco) en la Región de Murcia.

IV.1. ACONDICIONAMIENTO DEL MATERIAL ADSORBENTE

Las hojas de Pino Carrasco recogidas se sometieron previamente a un proceso de acondicionamiento mediante lavado con agua de la red para eliminar las impurezas que acompañan al material y que pudieran interferir en el desarrollo normal de los ensayos. Una vez limpias las hojas, se secaron en una estufa a 50-60°C hasta peso constante. Este primer sólido obtenido será denominado **P-H₂O**.

Puesto que en la bibliografía consultada se encontraron referencias sobre tratamientos que, aplicados a los sólidos adsorbentes, conllevan una posible mejora en su capacidad de adsorción (Darvishi et al., 2009; Mureed et al., 2012), se estimó oportuno someter las acículas de pino a alguno de dichos tratamientos. A continuación se indican los tratamientos seleccionados.

IV.1.1. Tratamiento con NaOH

Siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía (d'Avila et al., 1989; Vasconcelos, 1989), se puso en contacto mediante agitación mecánica 100 g de hojas de pino troceadas manualmente con un litro de NaOH 0,1 N durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se decantó la disolución y se adicionó un litro de NaOH 0,05 N. Al cabo de 24 horas se filtró el sólido y se lavó con agua destilada sucesivas veces hasta un pH del filtrado comprendido entre 5-6. Finalmente se secó en una estufa a 50-60 °C, obteniéndose el sólido que en lo sucesivo se denominará **P-NaOH**.

IV.1.2. Tratamiento con HCl

A tenor de los resultados obtenidos en un ensayo previo realizado para estimar la influencia de posibles tratamientos ácidos sobre la capacidad de adsorción del sólido, se seleccionó como más adecuado el que a continuación se indica. Se puso en contacto mediante agitación mecánica 40 g de hojas de pino troceadas manualmente con cuatro litros de HCl 0,2 N durante 48 horas. Transcurrido este tiempo se filtró el sólido y se lavó sucesivamente con agua destilada hasta un pH del filtrado

comprendido entre 4-5. Finalmente se secó en una estufa a 50-60 °C y el sólido obtenido se denominará **P-HCl**.

Los tres sólidos fueron troceados, molidos y tamizados, seleccionándose los tamaños de partícula inferior a 0,15 mm y entre 0,5 y 1,0 mm para los ensayos en discontinuo y continuo, respectivamente. Los sólidos adsorbentes se conservaron en estufa a 50-60 °C hasta el momento de su utilización, para evitar la presencia de humedad.

Cabe indicar que la aplicación de estos tratamientos produce la solubilización de una gran parte del sólido original, produciéndose una pérdida de peso de aproximadamente el 25%.

En la Figura IV.2 se muestra de forma esquemática el proceso seguido para la obtención de los tres sólidos adsorbentes utilizados en esta investigación y en la Figura IV.3 se presentan muestras de los mismos.

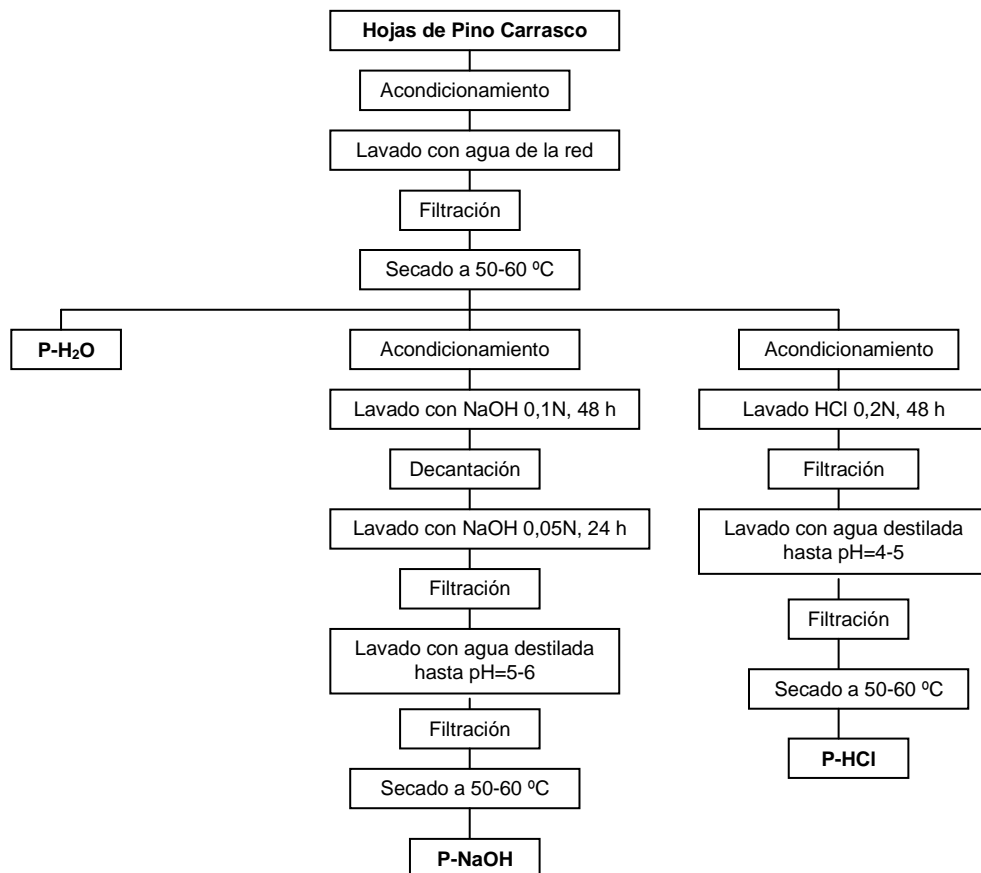


Figura IV.2. Esquema del proceso seguido para la preparación de los adsorbentes



Figura IV.3. Muestras de los sólidos utilizados en el presente trabajo

IV.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE

Antes de realizar el estudio de adsorción propiamente dicho, se procedió a caracterizar los sólidos adsorbentes empleados. En este sentido se llevó a cabo el análisis elemental, se evaluó la presencia de elementos metálicos, y se estudió la presencia de grupos activos por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

IV.2.1. Análisis elemental

Se realizó el análisis elemental (porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre) de los tres sólidos adsorbentes empleados en este trabajo, en un analizador elemental Carlo Erba EA-1108.

El contenido en cenizas de los tres sólidos se determinó mediante calcinación en una mufla a 900°C.

En la Tabla IV.1 se presentan los valores determinados. Se puede apreciar que el contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno en los tres sólidos es muy similar. Común para los tres sólidos es el contenido en azufre, que es nulo. Respecto al contenido en cenizas se puede apreciar que el P-H₂O posee un porcentaje elevado de cenizas, mientras que P-NaOH y P-HCl presentan valores inferiores. Este hecho puede

atribuirse, tal y como se reflejará posteriormente, a que el contenido en algunos elementos metálicos en P-H₂O es superior al encontrado en los dos sólidos tratados.

Tabla IV.1. Contenido en C, H, N, S y cenizas

	Elemento (%)				Cenizas (%)
	C	H	N	S	
P-H₂O	48,75	6,23	0,518	0,00	4,08
P-NaOH	48,24	6,17	0,385	0,00	2,84
P-HCl	51,03	6,05	0,432	0,00	1,54

IV.2.2. Determinación de elementos metálicos

Con el fin de determinar la cantidad de elementos metálicos presentes en los sólidos adsorbentes empleados, se llevó a cabo la digestión de 1 g de cada sólido con 20 ml de agua regia en un matraz de 100 ml durante 24 horas. Seguidamente se mantuvo en ebullición a reflujo durante cuatro horas, se enfrió y filtró en un matraz aforado de 100 ml, lavando el filtro con HCl (1:1) caliente.

La concentración de los diferentes elementos metálicos se determinó por espectrofotometría de absorción atómica. La absorbancia de los distintos metales se midió a las longitudes de onda recogidas en la Tabla IV.2, empleando una llama de acetileno/aire.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla IV.3.

Tabla IV.2. Longitudes de onda empleadas en absorción atómica.

ELEMENTO											
λ	Ca	Na	K	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Mg
(nm)	422,7	589,0	766,5	357,9	248,3	232,0	324,8	213,9	228,0	283,3	202,6

Tabla IV.3. Elementos metálicos en los sólidos adsorbentes P-H₂O, P-NaOH y P-HCl.

	Elementos metálicos (mg/g sólido)										
	Ca	Na	Mg	K	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
P-H₂O	14,34	7,34	6,15	1,65	0,006	0,304	0,008	0,003	0,026	N.D.	0,020
P-NaOH	12,18	5,52	3,60	0,00	0,004	0,102	0,006	0,003	0,026	N.D.	0,008
P-HCl	1,25	0,08	0,11	0,10	0,003	0,124	0,002	0,003	0,008	N.D.	0,000

Se aprecia que el Ca es el elemento que se encuentra en mayor proporción en los tres sólidos, siendo significativa su concentración en los sólidos P-NaOH y P-H₂O. También es destacable la presencia de Na y Mg. No se detecta la presencia de cadmio y los restantes elementos (Cu, Cr, Pb, Ni y Zn) se encuentran en cantidades traza.

IV.2.3. Caracterización de grupos activos

Las paredes celulares de muchos bioadsorbentes contienen polisacáridos, proteínas y lípidos, y, por tanto, numerosos grupos funcionales capaces de enlazar metales pesados. Entre estos grupos funcionales se pueden mencionar los grupos amino, carboxílico, hidroxílico, fosfato y tiol que difieren en su afinidad y especificidad respecto a los diferentes iones metálicos. Además, se debe tener en cuenta que el contenido en grupos funcionales puede ser diferente dependiendo de la especie, de la textura (joven o vieja), de la estación, de la zona geográfica, etc.

La espectroscopía de infrarrojo (IR) es una técnica analítica que se puede aplicar para determinar la identidad y estados de protonación de grupos funcionales orgánicos. Cada grupo funcional tiene un único modo de vibración molecular correspondiente a frecuencias específicas de luz infrarroja. La composición y estructura de grupos funcionales puede ser determinada analizando la posición, el ancho y la intensidad de absorción.

Mediante la comparación de los espectros FTIR (Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier) correspondientes a los materiales adsorbentes antes y después

del contacto con los iones metálicos se puede determinar cuáles son los grupos funcionales que intervienen en el proceso de adsorción, teniendo en cuenta la variación en las bandas de absorción (Brown et al., 2001; Carvalho et al., 2001).

De acuerdo con lo indicado, y con el objeto de establecer los grupos funcionales responsables de la adsorción en los bioadsorbentes empleados, se obtuvieron espectros FTIR de los mismos en su estado original y una vez realizada la adsorción.

Para llevar a cabo la determinación de los espectros FTIR, las muestras se secaron a 50-60 °C en una estufa, se molieron finamente y se encapsularon en discos de bromuro potásico. Dichos discos se analizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin-Elmer modelo 16 F PC. El rango de frecuencias empleado fue el comprendido entre 200 y 4000 cm^{-1} .

En la Figura IV.4 se muestran los espectros FTIR de los tres sólidos adsorbentes empleados (P-H₂O, P-NaOH y P-HCl). A la vista de estos espectros, en la Tabla IV.4 se recogen las bandas de absorción características, así como los grupos funcionales que, a esos valores de longitud de onda, absorben energía.

Si se comparan los espectros correspondientes a los tres sólidos adsorbentes antes de que tenga lugar la adsorción, se observa que los espectros de los sólidos P-NaOH y P-HCl son prácticamente iguales. Estos espectros presentan pequeñas diferencias respecto del correspondiente al sólido P-H₂O en las intensidades de los picos situados a 1060 cm^{-1} y 1715 cm^{-1} . Éste último corresponde al grupo C=O en compuestos carbonilo y ésteres. Esta diferencia puede deberse a los tratamientos a los que ha sido sometido el material adsorbente, que han activado determinados grupos superficiales. Wafwoyo et al. (1999), al estudiar la adsorción sobre cáscara de cacahuete de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) y Zn(II), indica que los tratamientos ácidos recibidos por este bioadsorbente aumentan la cantidad de grupos carboxílicos presentes sobre la superficie del mismo, ampliando así la capacidad de adsorción de iones metálicos.

En la Figura IV.5 se representan los espectros FTIR obtenidos para el sólido P-H₂O antes y tras ser empleado para adsorber cadmio, cinc y cromo. No se aprecian diferencias significativas producidas como resultado de la adsorción de los cationes.

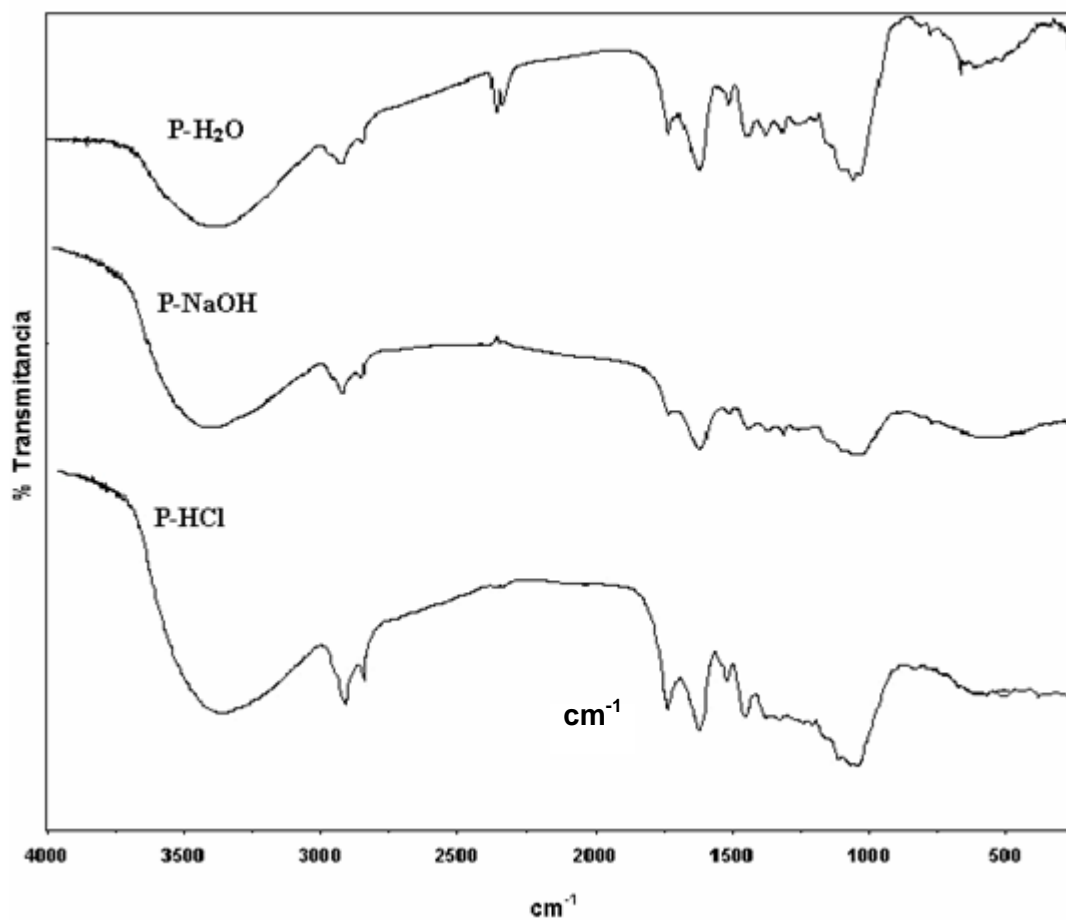


Figura IV.4. Espectros FTIR correspondientes a los sólidos adsorbentes P-H₂O, P-NaOH y P-HCl.

Tabla IV.4. Bandas de absorción de IR para los grupos funcionales encontrados en los sólidos P-H₂O, P-NaOH y P-HCl.

Bandas de frecuencia (cm ⁻¹)	Estructura
1050-1255	C-O (en ésteres, ácidos carboxílicos, alcoholes y éteres).
1380-1400	COO ⁻ de estiramiento simétrico, O-H (en fenoles) y C-H (en alquenos).
1450-1600	C=C en anillos aromáticos (generalmente muestra varias señales).
1600-1620	COO ⁻ de estiramiento antisimétrico, C=C (en aromáticos) y NH ₂ (en amidas).
1630-1690	C=O en amidas .
1690-1750	C=O (en compuestos carbonilo y ésteres).
2500-3000	O-H en COOH.
3200-3600	O-H (en ROH y ArOH) y NH ₂ (en aminas y amidas).

No aparecen o desaparecen picos respecto del material original. En todo caso, se pueden detectar ligeras alteraciones en la intensidad de algunos picos. Este hecho se puede atribuir a la implicación de los grupos correspondientes a esas bandas de frecuencia, indicados en la Tabla IV.4, en la adsorción, tal y como indican diversos investigadores. Así por ejemplo Grasdalen et al. (1981) y Gardea-Torresdey et al., (1990), reflejan en sus estudios que los grupos carboxílicos de la biomasa de determinadas algas son los responsables de unirse con distintos iones metálicos.

En las Figuras IV.6 y IV.7 se puede observar los espectros FTIR para los sólidos P-NaOH y P-HCl antes y después de la adsorción. Los resultados son similares a los indicados para el P-H₂O, apreciándose ligeras variaciones en la intensidad de diferentes picos, y fundamentalmente en el correspondiente a la frecuencia 1715 cm⁻¹.

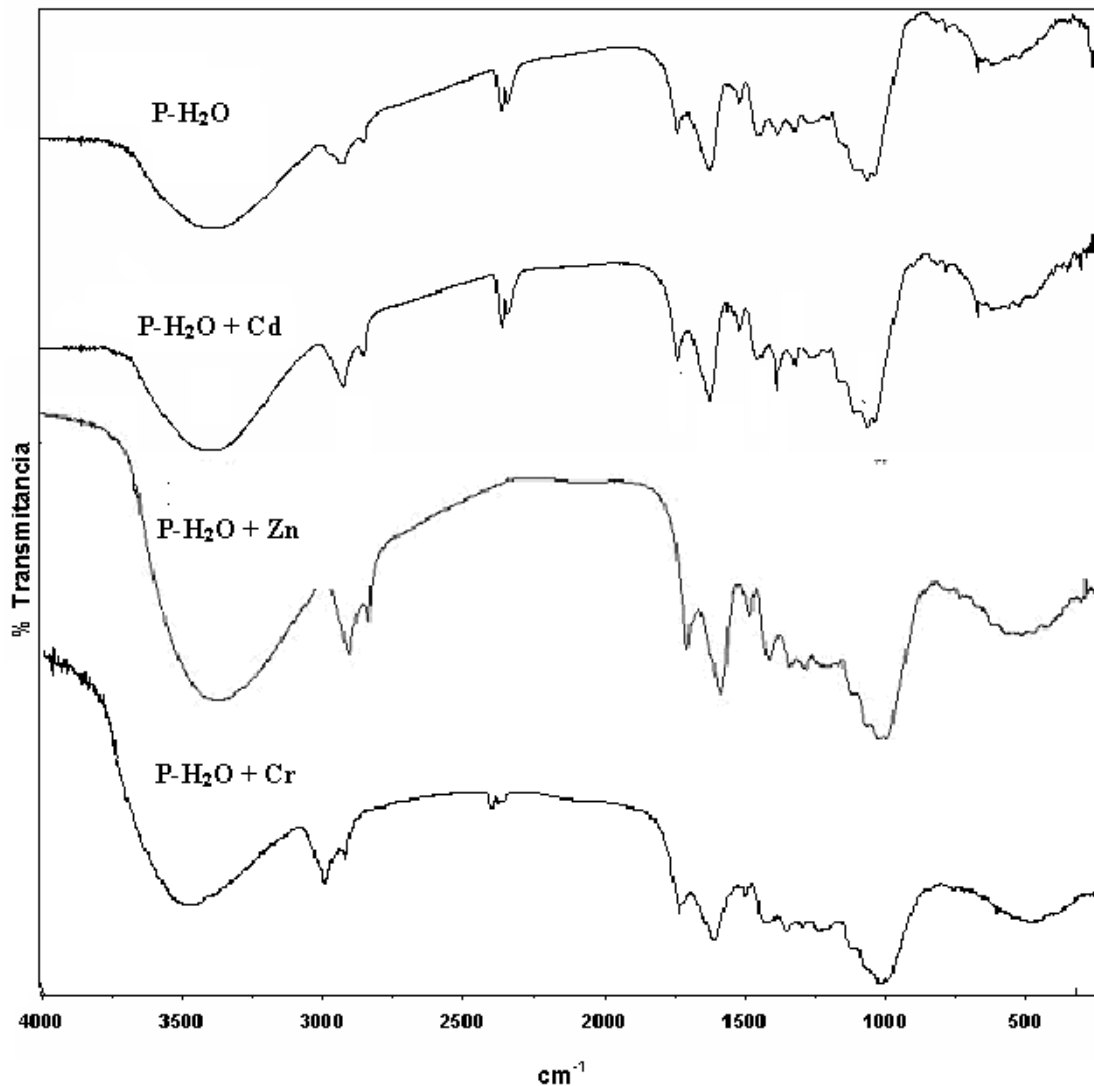


Figura IV.5. Espectros FTIR correspondientes al sólido adsorbente P-H₂O antes y después de la adsorción de Cd²⁺, Zn²⁺ y Cr³⁺.

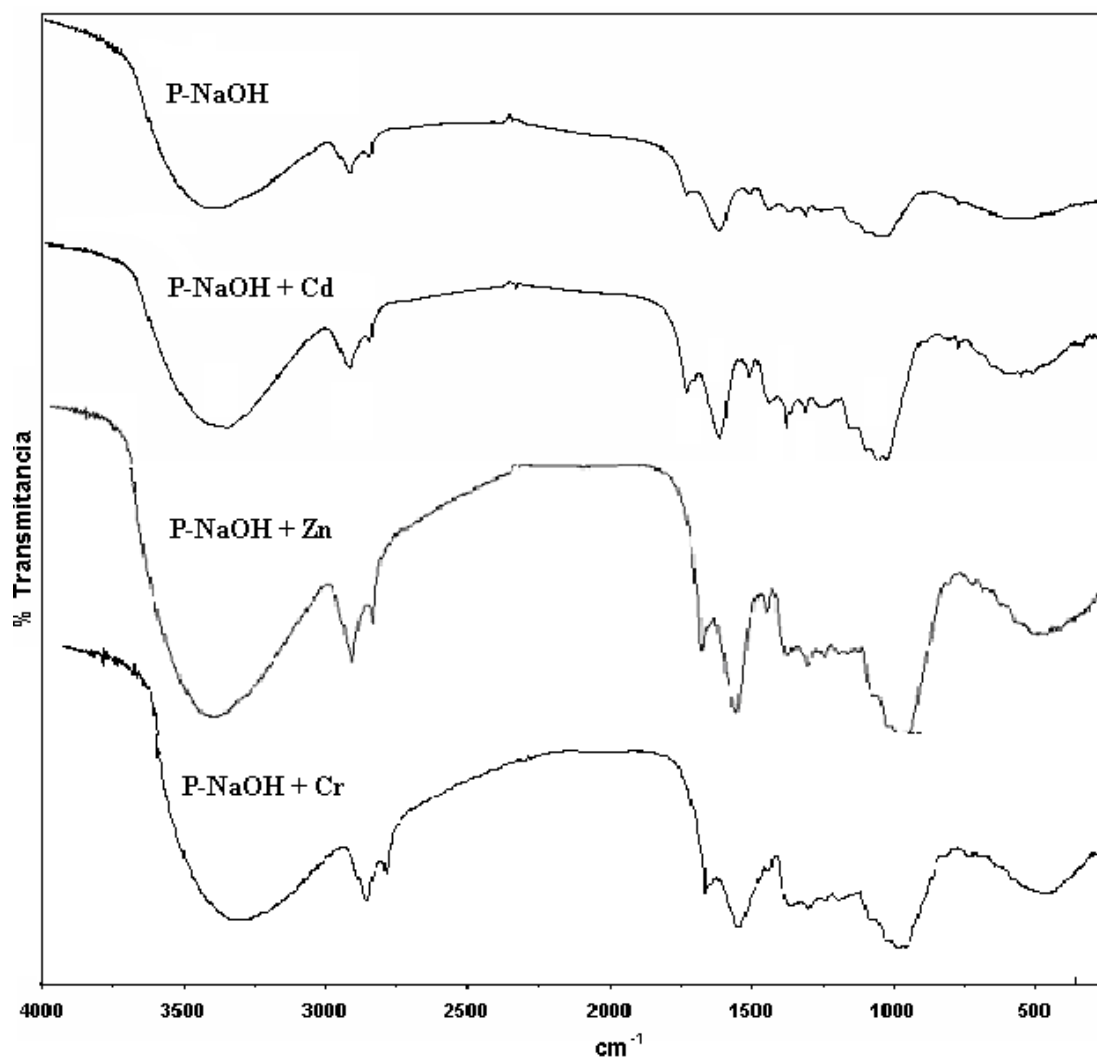


Figura IV.6. Espectros FTIR correspondientes al sólido adsorbente P-NaOH antes y después de la adsorción de Cd²⁺, Zn²⁺ y Cr³⁺.

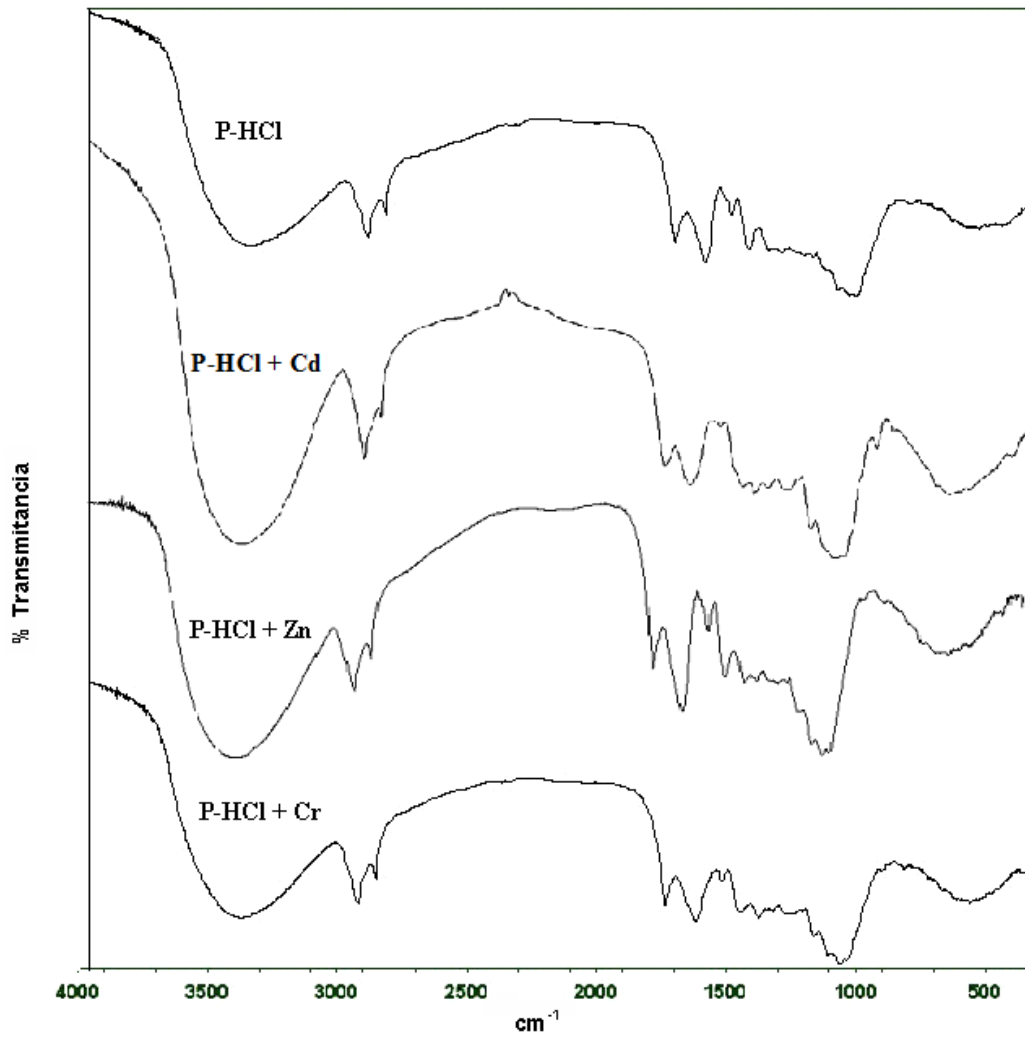


Figura IV.7. Espectros FTIR correspondientes al sólido adsorbente P-HCl antes y después de la adsorción de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} .

V. ADSORCIÓN EN DISOLUCIONES MONOELEMENTO

V.1. ENSAYOS PREVIOS

Una vez preparados los materiales sólidos a emplear como adsorbentes y realizada su caracterización, a continuación se procedió a estudiar la adsorción en disoluciones monoelemento, en las que sólo se encontraba uno de los iones metálicos. Antes de llevar a cabo los ensayos de adsorción propios de la investigación, se realizaron ensayos al objeto de seleccionar los valores más adecuados de determinadas variables que posteriormente se emplearán habitualmente en el desarrollo de este estudio. Estos parámetros son los siguientes: tiempo de contacto, relación masa de sólido adsorbente/volumen de disolución y tamaño de partícula del adsorbente empleado. Asimismo, se comprobó que el material utilizado para realizar los ensayos no modificaba la concentración de las disoluciones de los iones metálicos estudiados.

V.1.1. Tiempo de contacto

La finalidad de este ensayo fue estimar el tiempo de contacto requerido para que las fases implicadas alcanzasen el equilibrio.

V.1.1.1. Procedimiento

Se pusieron en contacto, mediante agitación magnética en frascos de vidrio, muestras de cada uno de los sólidos y disolución con una concentración de 20 mg/l del ión metálico en consideración (Cd^{2+} y Zn^{2+}) y de 100 mg/l en el caso de Cr^{3+} . Los ensayos se realizaron a pH 4, el cual se mantuvo constante por adición de disolución de HNO_3 ó NH_3 (0,01N, 0,1N y 2N), con una relación masa de sólido/volumen de disolución igual a 2 g/l en el caso del ión Cd^{2+} y 4 g/l en el caso de Zn^{2+} y Cr^{3+} . Se tomaron muestras de disolución de forma periódica, las cuales se filtraron a través de filtros de fibra de vidrio Millipore (AP4002405). La concentración de ión metálico en la disolución se determinó por espectrofotometría de absorción atómica con llama de acetileno – aire. Las longitudes de onda empleadas fueron 228,0, 213,9 y 357,9 nm para cadmio, cinc y cromo, respectivamente.

V.1.1.2. Resultados y discusión

En la Tabla V.1 se resumen los resultados obtenidos en los ensayos realizados para estimar el tiempo de contacto necesario para cada elemento considerado. El porcentaje de ión metálico eliminado se calculó mediante la expresión:

$$(\%) = \frac{C_i V_i - C_f V_f}{C_i V_i} \cdot 100 \quad (\text{ec. V.1})$$

donde C_i y C_f son las concentraciones inicial y final respectivamente de ión metálico en la disolución (mg/l) y V_i y V_f son los volúmenes inicial y final respectivamente de disolución (l).

En el caso del Cd^{2+} y Zn^{2+} se aprecia que la adsorción ha alcanzado el equilibrio transcurridas tres horas desde el comienzo del ensayo, no produciéndose variaciones significativas después de 1 hora de contacto. En el caso del Cr^{3+} , el tiempo requerido fue mayor. De esta forma, se consideró fijar el tiempo de contacto de los ensayos posteriores en tres horas para Cd^{2+} y Zn^{2+} , y 48 horas para Cr^{3+} , ya que este tiempo se estimó suficiente para alcanzar el equilibrio. Estos valores se contrastarán al realizar el estudio de la cinética de adsorción.

Tabla V.1. Porcentaje de ión metálico adsorbido para cada uno de los sólidos adsorbentes empleados, en función del tiempo de contacto.

Metal	Tiempo de contacto (h)	% de ión metálico adsorbido		
		P-H ₂ O	P-NaOH	P-HCl
Cd ²⁺	1	48,2	61,1	78,1
	2	48,3	61,6	79,9
	3	48,4	61,7	79,9
Zn ²⁺	1	43,1	77,6	74,9
	2	43,2	77,4	75,9
	3	43,2	77,9	74,5
Cr ³⁺	2	30,4	52,6	20,9
	4	39,0	65,4	28,1
	10	52,8	77,9	37,2
	24	56,4	79,2	47,6
	48	56,0	82,5	50,2

V.1.2. Selección de la relación sólido adsorbente/volumen de disolución

Al objeto de establecer la relación masa de sólido adsorbente/volumen de disolución adecuada para la realización de los ensayos de adsorción, se llevó a cabo una serie de experimentos con el sólido P-H₂O.

V.1.2.1. Procedimiento

Se puso en contacto, en frascos de vidrio provistos de agitación magnética, sólido adsorbente P-H₂O de tamaño de partícula inferior a 0,15 mm y disolución de cada uno de los elementos cadmio, cinc y cromo, de concentración 20 mg/l para los dos primeros elementos y 100 mg/l para el último. La relación masa de sólido adsorbente/volumen de disolución se varió entre 0,25 y 5,0 g/l. Estos experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, ajustando continuamente el pH a un valor de 5, mediante la adición de disoluciones acuosas de NH₃ o HNO₃ (0,1 N y 0,01 N). Transcurridas tres horas de contacto en el caso de Cd²⁺ y Zn²⁺ y 48 horas en el caso de Cr³⁺, se separaron las fases por filtración y se determinó la concentración de metal en la

disolución tal y como se indica en el apartado V.1.1.1. Se calculó el porcentaje de ión metálico eliminado de acuerdo con la ecuación V.1 y la cantidad de ión adsorbido por unidad de masa de sólido adsorbente, q (mg/g), de acuerdo con la expresión:

$$q = \frac{C_i V_i - C_f V_f}{m} \quad (\text{ec. V.2})$$

donde C_i y C_f son las concentraciones inicial y final respectivamente de ión metálico en la disolución (mg/l), V_i y V_f son los volúmenes inicial y final respectivamente de disolución (l) y m es la cantidad de sólido adsorbente (g).

V.1.2.2. Resultados y discusión

En la Figura V.1 se representa el porcentaje de ión metálico eliminado en función de la dosis de sólido adsorbente (P-H₂O) utilizada y los valores se recogen en la Tabla A.1.1 del Anexo. Inicialmente, el porcentaje de ión metálico adsorbido aumenta rápidamente al aumentar la dosis empleada de sólido adsorbente, para después aumentar más lentamente. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se consideró conveniente escoger la dosis de 2 g/l para realizar los ensayos con disolución de Cd²⁺ y 4 g/l para los de Zn²⁺ y Cr³⁺. Esta dosis también ha sido la empleada con los sólidos P-NaOH y P-HCl.

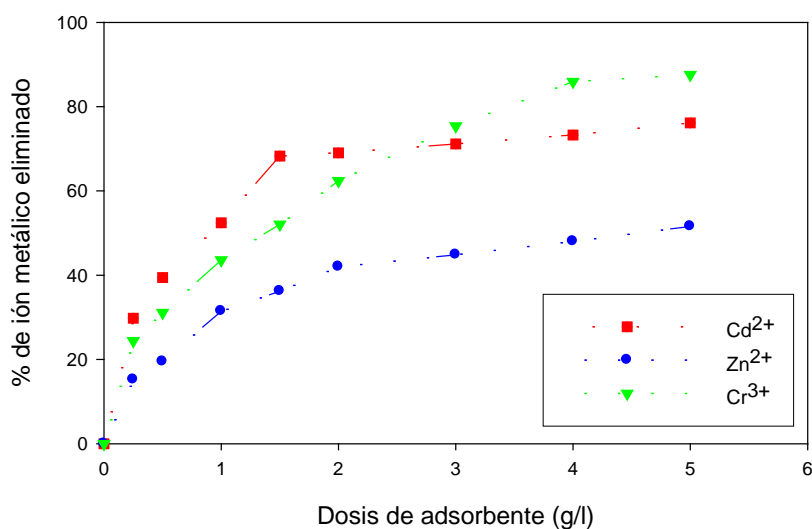


Figura V.1. Efecto de la dosis de adsorbente sobre la cantidad de ión metálico eliminado.

V.1.3. Selección del tamaño de partícula

En la bioadsorción, los iones metálicos presentes en la disolución son retenidos en la superficie del sólido, al mismo tiempo que son liberados otros iones presentes en el sólido adsorbente. Por este motivo, el tamaño de partícula puede ser un factor determinante, ya que, generalmente, para la misma cantidad de adsorbente, al disminuir el tamaño de partícula aumenta el área superficial y, con ella, la capacidad de adsorción.

V.1.3.1. Procedimiento

El sólido P-H₂O se molió en un molino Culatti y se tamizó para obtener fracciones de los siguientes tamaños de partícula: <0,15 mm, 0,15-0,3 mm, 0,3-0,5 mm, 0,5-0,8 mm y 0,8-1,0 mm. Se pusieron en contacto durante el tiempo seleccionado (3 horas para Cd²⁺ y Zn²⁺ y 48 horas para Cr³⁺) una masa dada de sólido adsorbente (0,1 g para Cd²⁺ y 0,2 g para Zn²⁺ y Cr³⁺) con 50 ml de disolución de concentración 100 mg/l (Zn²⁺ y Cr³⁺) y 20 mg/l (Cd²⁺). El pH del ensayo se mantuvo en 5, y una vez finalizado se determinó la concentración de metal residual en la disolución, tal y como se ha descrito anteriormente.

V.1.3.2. Resultados y discusión

En la Figura V.2 se representa la cantidad de metal adsorbido en función del tamaño de partícula. Los valores experimentales se recogen en la Tabla A.1.2 del Anexo. En todos los casos se aprecia que la cantidad adsorbida es mayor en los ensayos llevados a cabo con la fracción de tamaño de partícula inferior a 0,15 mm, siendo la disminución mínima en las demás fracciones de sólido empleadas. Por otra parte, en el proceso de molienda, la fracción de tamaño inferior a 0,15 mm es la mayoritaria. Por ello, para la realización de los ensayos posteriores se seleccionó esta fracción.

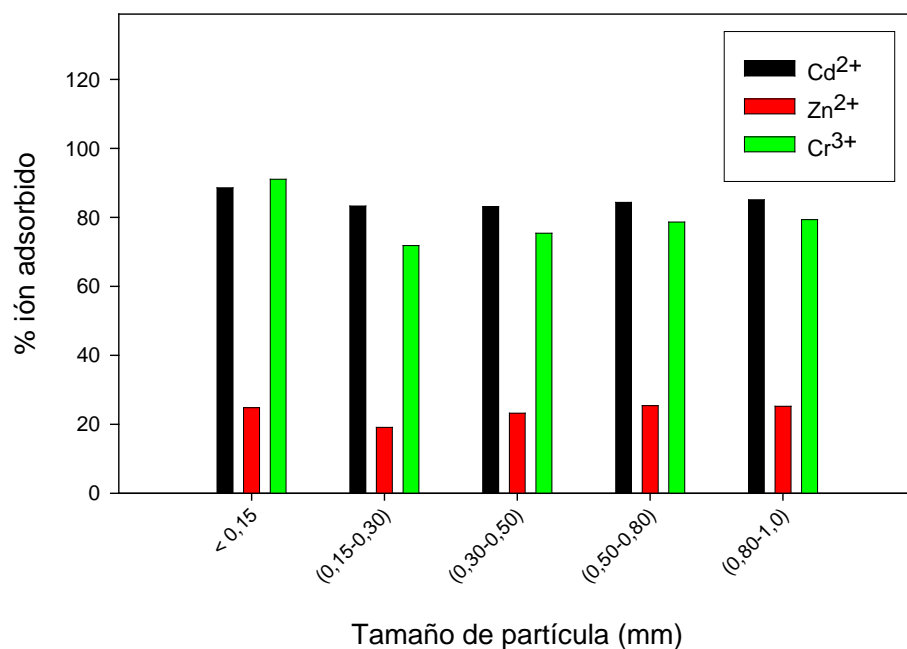


Figura V.2. Efecto del tamaño de partícula sobre la cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de adsorbente.

V.2. INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

Numerosos investigadores (Muhammad Zaheer Aslam et al., 2010; Babarinde, 2011) han demostrado que la capacidad de los biomateriales para adsorber iones metálicos pesados depende fuertemente del pH. Muchos cationes se adsorben mejor a pH alto, lo que se debe fundamentalmente al hecho de que los iones hidrógeno son competidores fuertes de los adsorbatos. En el caso de la bioadsorción, este estudio puede resultar complejo debido a que la biomasa puede contener varios grupos ácidos activos (Schiewer y Volesky, 1996).

El pH del medio es el factor que más influencia tiene sobre la adsorción. Además, se relaciona con el mecanismo a través del cual se produce la fijación de las moléculas de adsorbato sobre la superficie del sólido y refleja la naturaleza de las interacciones fisicoquímicas entre las especies en disolución y los sitios activos sobre la superficie del adsorbente.

Por ello se debe comprobar qué efecto tiene el pH en la adsorción de cada uno de los iones metálicos, Cd²⁺, Zn²⁺ y Cr³⁺, objeto de esta investigación.

Para ello se realizaron dos tipos de ensayo: uno a pH constante, para determinar como influye este parámetro sobre la capacidad de adsorción; otro en el que se ajustó el pH inicial de la disolución a un determinado valor, y el mismo se dejó evolucionar libremente durante la adsorción, a fin de profundizar en los posibles mecanismos implicados en la misma.

V.2.1. Procedimiento

V.2.1.1. Ensayo con control de pH

Se pusieron en contacto 0,1 g (Cd^{2+}) o 0,2 g (Zn^{2+} , Cr^{3+}) de sólido y 50 ml de disolución monoelemento de concentración 20 mg/l (Cd^{2+} , Zn^{2+}) y 100 mg/l (Cr^{3+}) en frascos de vidrio de 100 ml. La suspensión se mantuvo en agitación durante 3 horas (Cd^{2+} , Zn^{2+}) o 48 horas (Cr^{3+}) a temperatura ambiente y en todo momento el pH se controló adicionando disolución de NH_3 (0,1 y 0,01 N) o HNO_3 (0,1 y 0,01 N). El rango de pH ensayado para el Cd^{2+} y el Zn^{2+} fue entre 2 y 6. En el caso del Cr^{3+} , el pH se varió entre 2 y 5. Estos rangos se seleccionaron al objeto de evitar la precipitación del ión metálico estudiado, de forma que este fenómeno no interfiriera con la adsorción.

Se realizaron ensayos con los tres sólidos adsorbentes en consideración, P- H_2O , P- NaOH y P- HCl . Transcurrido el tiempo de contacto establecido en el apartado V.1.1, las muestras se filtraron y se determinó la concentración de ión metálico en la disolución filtrada.

V.2.1.2. Ensayo sin control de pH

En este caso, se ajustó inicialmente el pH de la disolución (50 ml) a valores previamente seleccionados, y a continuación se adicionó el sólido adsorbente (0,1 g en los ensayos con Cd^{2+} y 0,2 g en los ensayos con Zn^{2+} y Cr^{3+}), dejando evolucionar libremente el pH. También se realizaron ensayos en blanco, sustituyendo la disolución de metal por agua destilada. La concentración inicial de las disoluciones empleadas fue

de 20 mg/l para Cd^{2+} y Zn^{2+} y de 100 mg/l para Cr^{3+} y el tiempo de contacto fue el establecido en el apartado V.1.1.

V.2.2. Resultados en ensayos realizados con control de pH

La variación de la capacidad de adsorción con el pH, para cada metal y sólido estudiados, se muestra en la Figura V.3. Los valores numéricos correspondientes se encuentran en la Tabla A.2.1 del Anexo.

Se puede apreciar que la capacidad de adsorción de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} , por parte de los tres bioadsorbentes ensayados, está fuertemente influenciada por el pH. A pH 2, el porcentaje de ión metálico adsorbido es pequeño en todos los casos (5-15% de Cd^{2+} , 15-25% de Zn^{2+} y 14-20% de Cr^{3+}).

Al aumentar el pH se produce un aumento del porcentaje de adsorción, alcanzándose los mayores porcentajes de adsorción a los valores de pH más altos ensayados (85-95% de Cd^{2+} , 70-95% de Zn^{2+} y 80-97% de Cr^{3+}).

En el caso del Cd^{2+} y Cr^{3+} , en general se aprecia que la capacidad de adsorción es mayor para el sólido pretratado con hidróxido sódico, siendo las capacidades de los otros dos sólidos menores y similares entre sí.

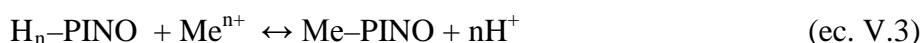
Cuando el ión metálico estudiado es el Zn^{2+} , se aprecia que la capacidad de adsorción es mayor para los sólidos que han sido sometidos a un tratamiento previo (P-NaOH y P-HCl).

Algunos autores han documentado que estos pretratamientos de los sólidos pueden provocar la activación de grupos carboxilo y amino superficiales que favorecen el proceso de adsorción (Darvishi et al., 2009; Mureed et al., 2012).

El pH afecta principalmente a las propiedades químicas de la superficie de las partículas adsorbentes, sobre todo a la carga eléctrica neta sobre dicha superficie. Al ir aumentando el pH, mayor cantidad de grupos carboxilo se encuentran desprotonados y

menor proporción de grupos amino se hallan protonados, lo que explica el aumento observado de la eficiencia en la eliminación de cationes metálicos del seno de la disolución.

La bioadsorción de iones metálicos sigue principalmente un mecanismo de intercambio iónico, en el que la distribución de iones entre el sólido y la disolución se produce de acuerdo con el equilibrio



De acuerdo con el principio de Le Chatelier, el cual establece los efectos producidos por cambios en las variables sobre el equilibrio, un aumento del pH producirá el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, favoreciéndose por tanto la bioadsorción. Estos resultados muestran la misma tendencia que los obtenidos por Chigondo et al. (2013) en su estudio acerca de la bioadsorción de Zn^{2+} empleando como bioadsorbente residuos de masa forestal.

V.2.3. Resultados en ensayos realizados sin control de pH

En las Figuras V.4 a V.6 se representa el pH final alcanzado en función del pH inicial, tras el contacto sólido-disolución, tanto para los ensayos realizados con disolución de ión metálico (muestra) como para aquellos en los que se empleó agua destilada (blanco). Los datos experimentales se recogen en la Tabla A.2.2 del Anexo.

En el caso del sólido P-H₂O se observa que para los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} el pH final de equilibrio es superior al pH inicial, mientras que en los ensayos realizados con disolución de Cr^{3+} , el pH alcanzado en el equilibrio es inferior o igual al inicial.

A continuación se describen dos fenómenos que afectan a la evolución del pH de formas opuestas.

Por un lado, el aumento del pH se puede asociar a la posible disolución de constituyentes de las acículas de *Pinus halepensis* (Na, K, Ca, Mg, etc.), que se

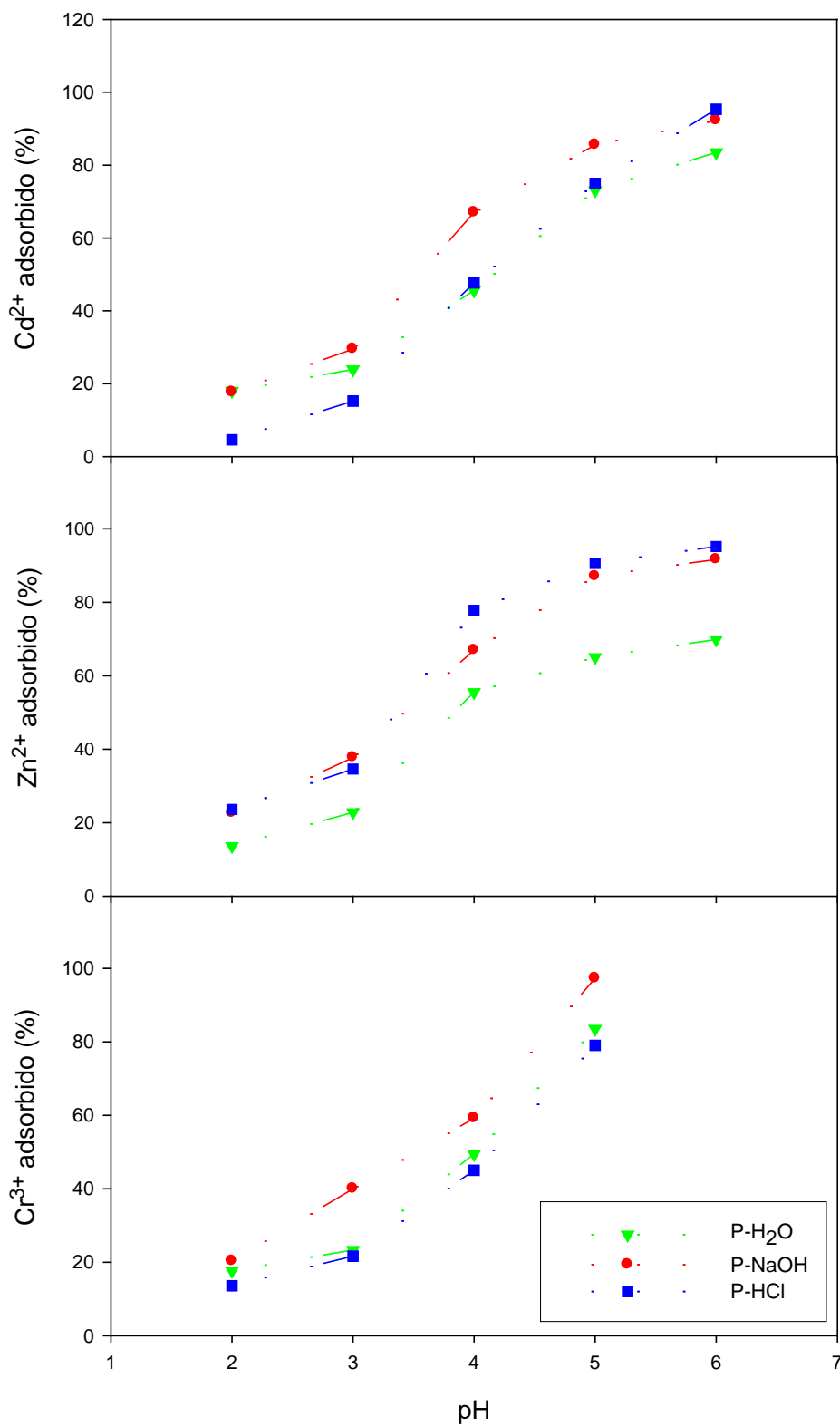


Figura V.3. Porcentaje de ión metálico adsorbido en función del pH. Experimentos realizados con ajuste de pH.

intercambian por protones en la disolución, de acuerdo con la siguiente expresión (particularizada con Na, pero válida para cualquier otro elemento metálico):



V.4)

Asimismo, según Sharma y Foster (1994), los materiales carbonaceos, como las acículas de pino carrasco, pueden liberar en la disolución iones hidroxilo según la reacción



Por otro lado, la disminución del pH observada en algunos casos se puede explicar por la liberación de protones hacia la disolución como consecuencia del enlace de los iones de los metales estudiados con los grupos activos del adsorbente, lo que conduce a valores de pH inferiores.

De esta forma, las extensiones relativas en que se den ambos fenómenos deben ser la clave de la evolución del pH en un sentido u otro. Los ensayos en los que no hay variación de pH pueden ser debidos a un equilibrio entre los protones liberados en la adsorción del metal y la posible liberación de los iones hidroxilo desde el sólido a la disolución.

En los ensayos realizados con sólido pretratado con NaOH, suele producirse un aumento del pH según tiene lugar la adsorción, excepto en los ensayos con disolución de Cr^{3+} , en que el pH disminuye. Cabe suponer que el pretratamiento aplicado haya disuelto los componentes ácidos del sólido, con lo que el fenómeno que gobierna la evolución del pH es la disolución de los iones de carácter básico (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , carbonatos, etc.), excepto en el caso del Cr^{3+} , en que es más importante el intercambio de protones por iones metálicos.

En los ensayos realizados con sólido pretratado con HCl, se produce una disminución del pH respecto del pH inicial ajustado. El tratamiento ácido a que ha sido sometido el material de partida ha producido la disolución de los componentes con

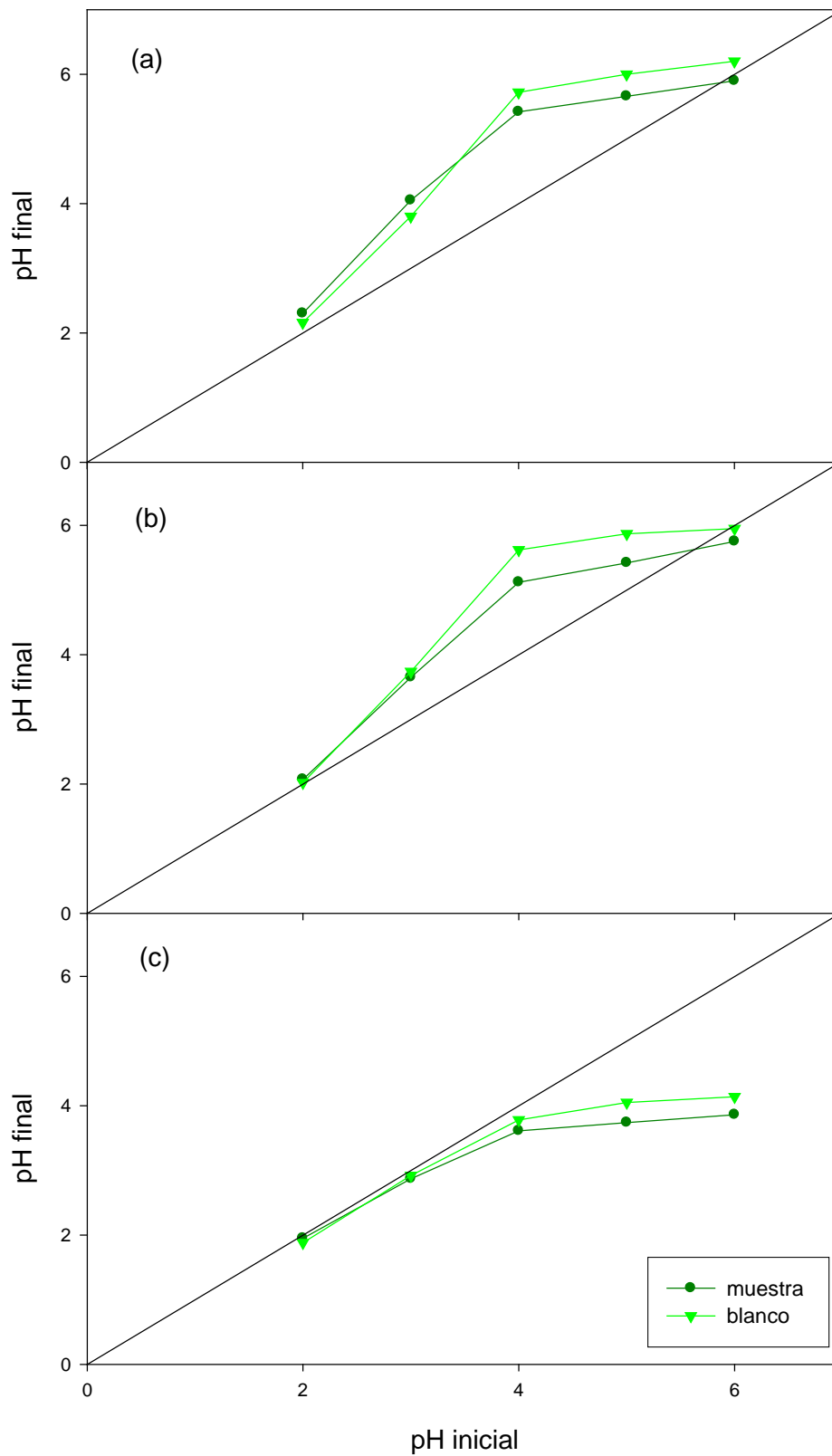


Figura V.4. Relación entre pH inicial y pH final de la disolución, en ensayos realizados sin control de pH para (a) P-H₂O, (b) P-NaOH y (c) P-HCl. $M_{\text{sólido}} = 0,1 \text{ g}$; $V_{\text{disolución}} = 50 \text{ ml}$; $[\text{Cd}^{2+}]_i = 20 \text{ mg/l}$; $t_{\text{contacto}} = 3 \text{ h}$.

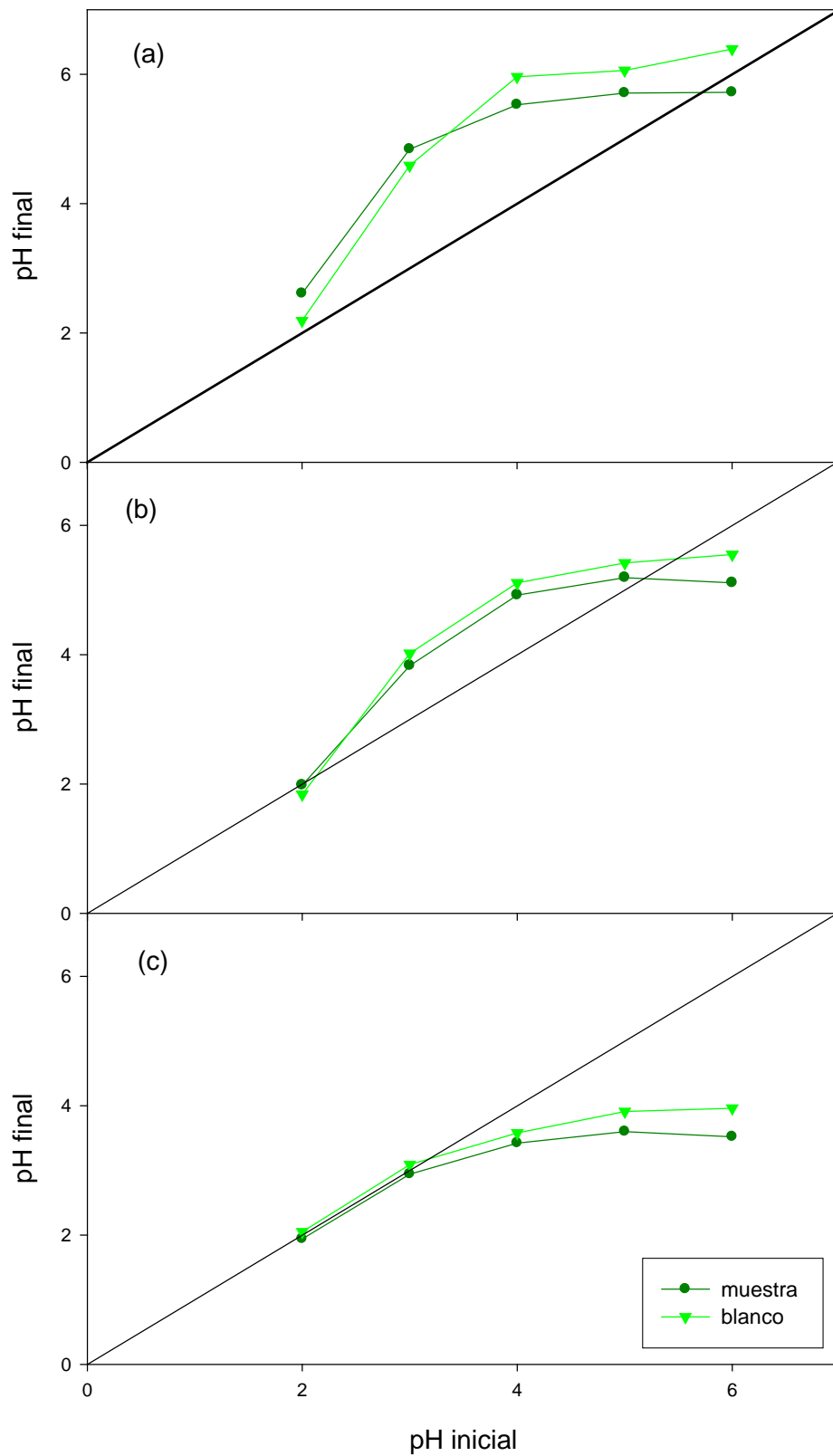


Figura V.5. Relación entre pH inicial y pH final de la disolución, en ensayos realizados sin control de pH para (a) P-H₂O, (b) P-NaOH y (c) P-HCl. $M_{\text{sólido}} = 0,2 \text{ g}$; $V_{\text{disolución}} = 50 \text{ ml}$; $[\text{Zn}^{2+}]_i = 20 \text{ mg/l}$; $t_{\text{contacto}} = 3 \text{ h}$.

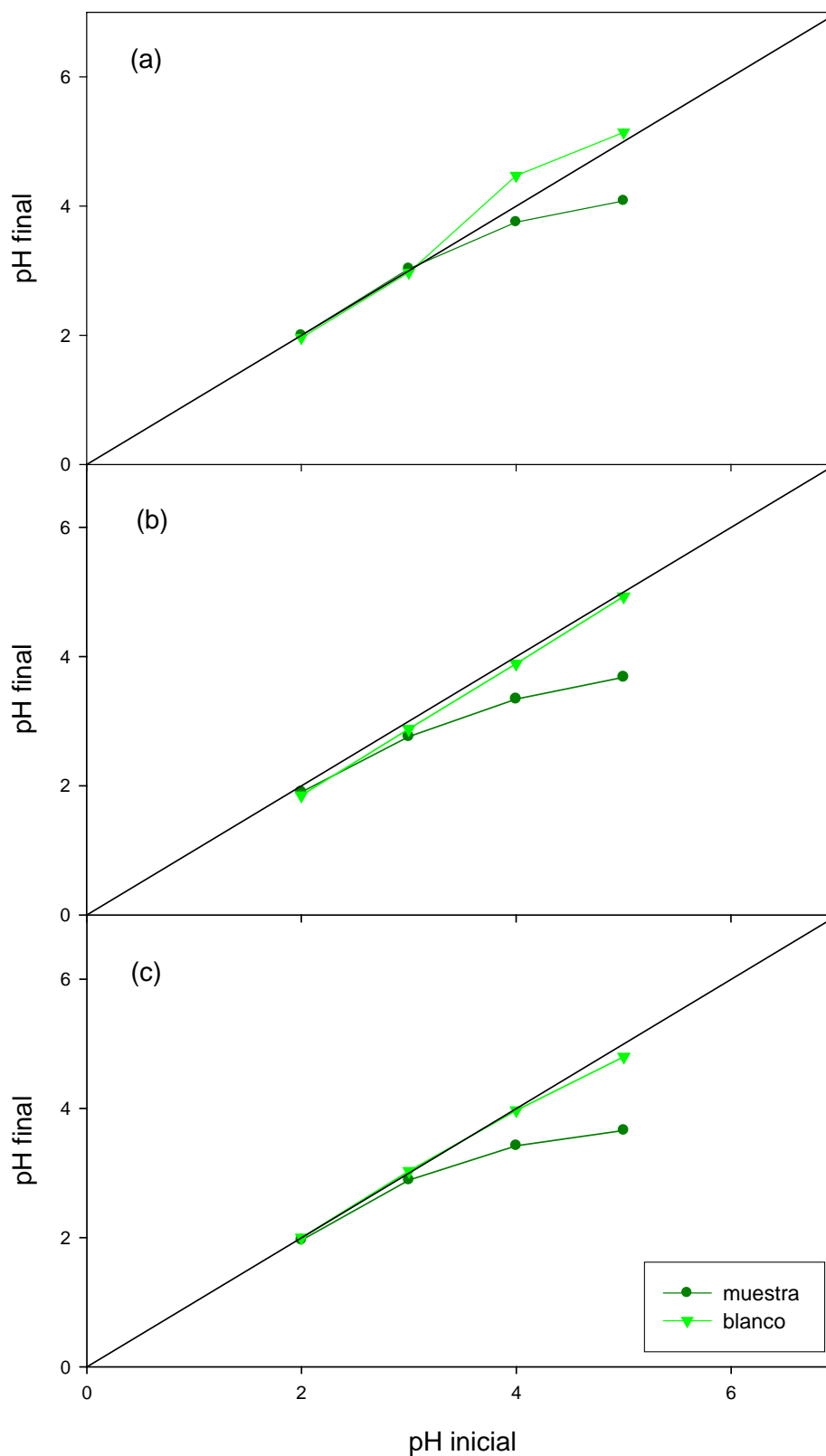


Figura V.6. Relación entre pH inicial y pH final de la disolución, en ensayos realizados sin control de pH para (a) P-H₂O, (b) P-NaOH y (c) P-HCl. $M_{\text{sólido}} = 0,2 \text{ g}$; $V_{\text{disolución}} = 50 \text{ ml}$; $[\text{Cr}^{3+}]_i = 100 \text{ mg/l}$; $t_{\text{contacto}} = 48 \text{ h}$.

carácter básico presentes en el sólido, aumentando el número de grupos activos en los que está presente el ión H^+ . Al producirse la adsorción, los iones H^+ son intercambiados por los iones cadmio, cinc o cromo presentes en la disolución, según el equilibrio representado por la ecuación V.3, siendo éste el fenómeno que rige la evolución del pH en los ensayos realizados empleando como adsorbente el sólido P-HCl.

En todos los casos se observa que el pH final de los ensayos en blanco es mayor que el pH alcanzado cuando se emplea disolución conteniendo cualquiera de los iones metálicos estudiados, debido a que en estos casos sigue teniendo lugar la disolución de los iones de carácter básico (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , carbonatos, etc.) contenidos en el sólido, pero no la fijación de los iones metálicos y consiguiente liberación de protones hacia la disolución.

En las Figuras V.7 a V.9 se representa el porcentaje de ión metálico eliminado en función del pH inicial ajustado, tanto en los ensayos realizados con control de pH como en aquellos en los que no se controló este parámetro. Los valores numéricos se recogen en las Tablas A.2.1 y A.2.3 del Anexo. Cuando se emplea como adsorbente el sólido no pretratado, P- H_2O , o el pretratado con hidróxido sódico, P-NaOH, y el metal ensayado es Cd^{2+} o Zn^{2+} , el porcentaje de ión metálico eliminado es siempre mayor cuando no se controla el pH, ya que como se ha comentado con anterioridad el pH final en estos ensayos es superior al pH inicial, y la capacidad de adsorción aumenta al aumentar el pH.

Por el contrario, cuando se utiliza P-HCl con cualquiera de los tres metales ensayados, o se ensaya Cr^{3+} , el porcentaje de ión metálico eliminado es mayor en los ensayos con control de pH, ya que éste es superior al pH final que se tiene en los ensayos realizados sin ajuste de pH.

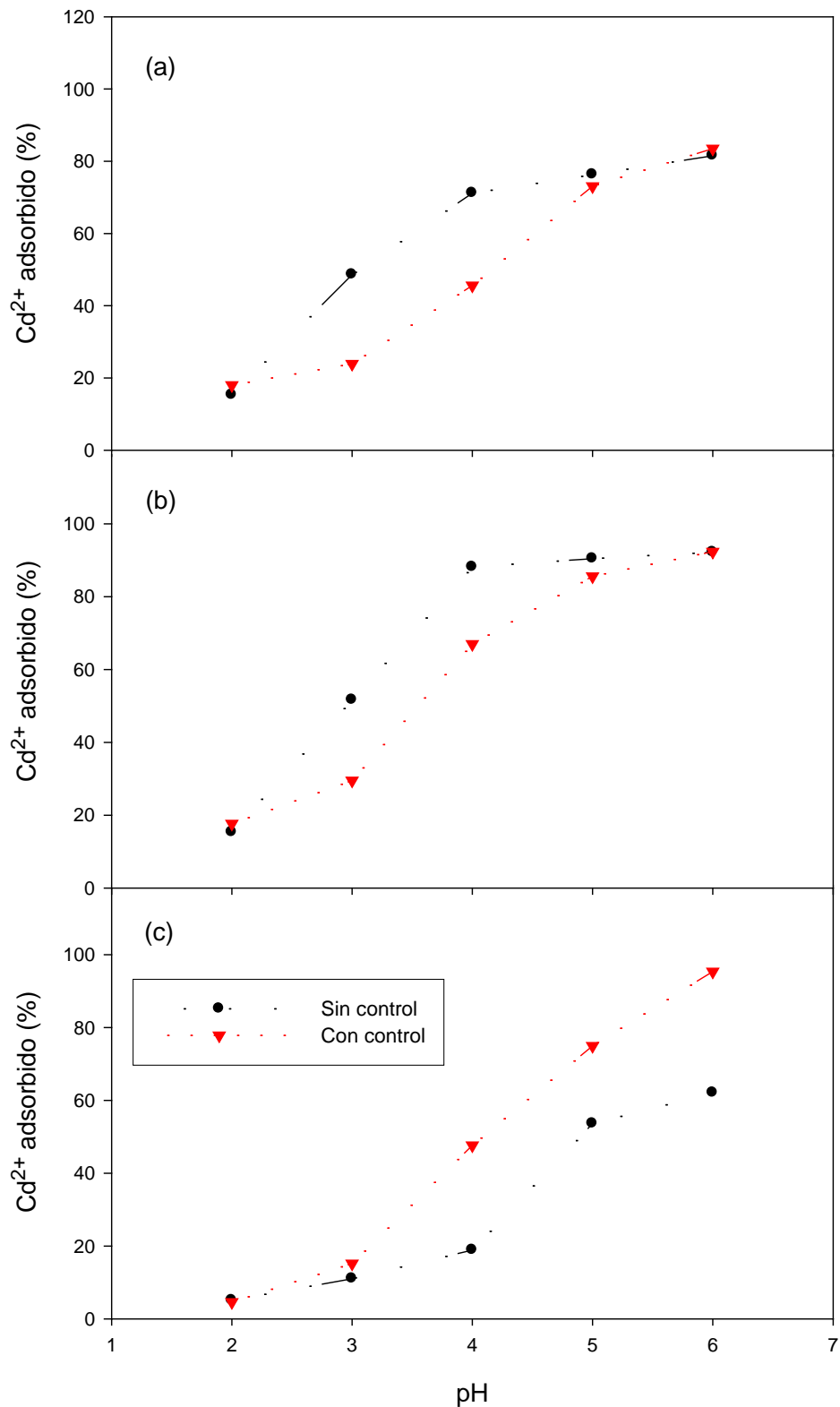


Figura V.7. Porcentaje de Cd^{2+} adsorbido frente al pH en los sólidos (a) P- H_2O , (b) P-NaOH y (c) P-HCl. Experimentos realizados con control y sin control de pH. $M_{\text{sólido}} = 0,1 \text{ g}$; $V_{\text{disolución}} = 50 \text{ ml}$; $[\text{Cd}^{2+}]_i = 20 \text{ mg/l}$; $t_{\text{contacto}} = 3 \text{ h}$.

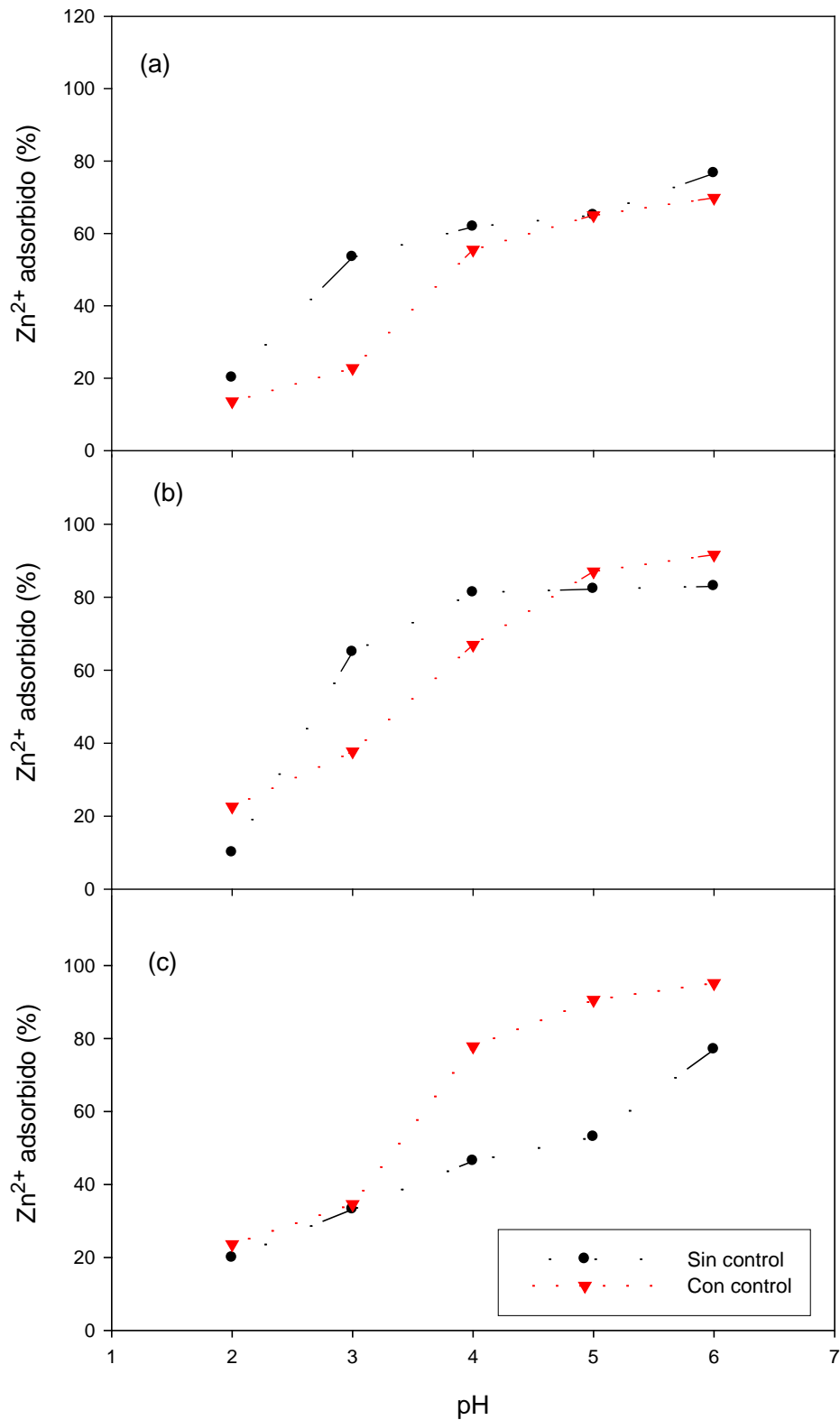


Figura V.8. Porcentaje de Zn^{2+} adsorbido frente al pH en los sólidos (a) P-H₂O, (b) P-NaOH y (c) P-HCl. Experimentos realizados con control y sin control de pH. $M_{sólido}=0,2$ g; $V_{disolución}=50$ ml; $[Zn^{2+}]_i=20$ mg/l; $t_{contacto}=3$ h.

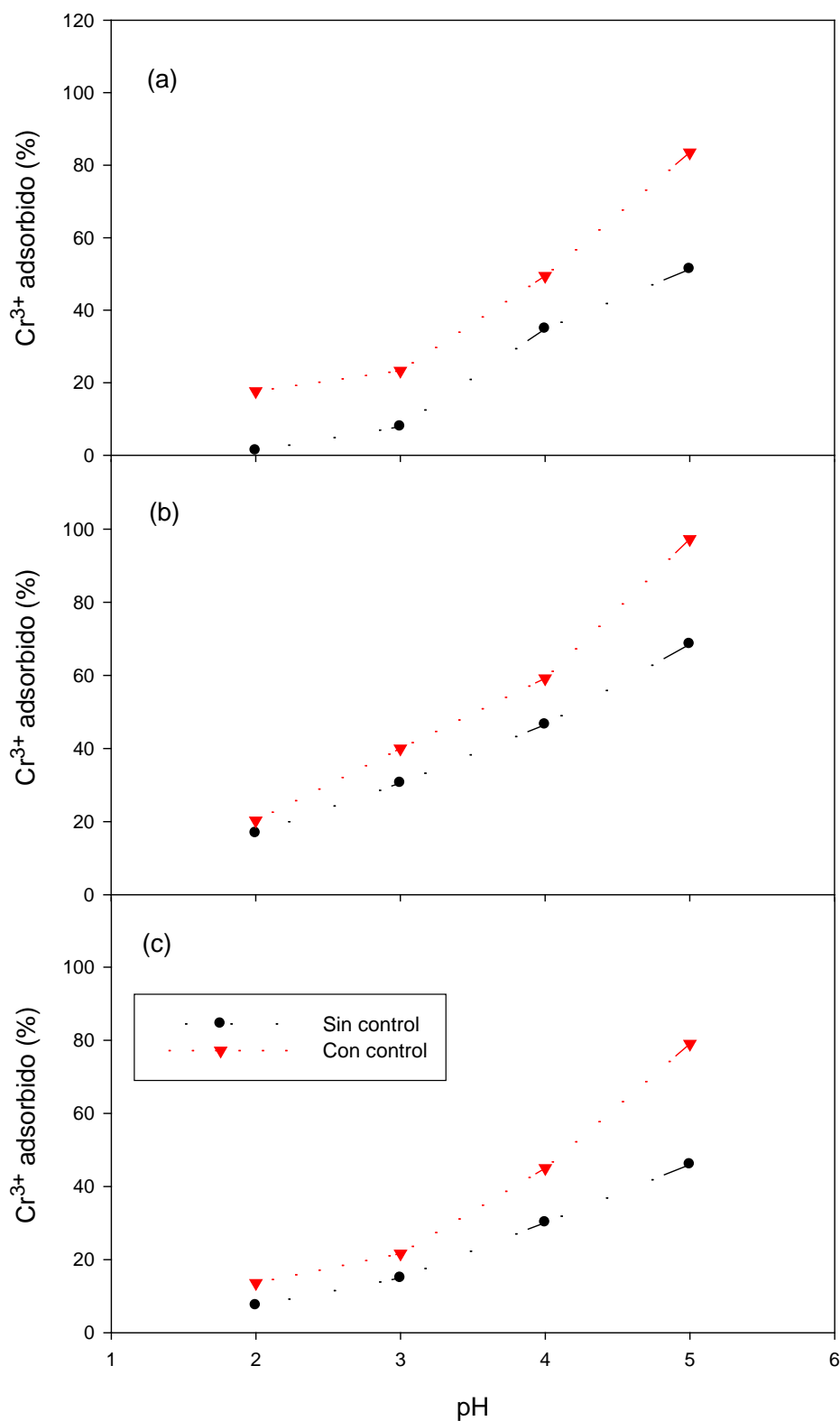


Figura V.9. Porcentaje de Cr^{3+} adsorbido frente al pH en los sólidos (a) P-H₂O, (b) P-NaOH y (c) P-HCl. Experimentos realizados con control y sin control de pH. $M_{\text{sólido}} = 0,2 \text{ g}$; $V_{\text{disolución}} = 50 \text{ ml}$; $[\text{Cr}^{3+}]_i = 100 \text{ mg/l}$; $t_{\text{contacto}} = 48 \text{ h}$.

V.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN EN DISOLUCIONES MONOELEMENTO

La cinética de adsorción describe la velocidad a la que el adsorbato es eliminado del seno de la disolución debido a su retención sobre la superficie del sólido adsorbente. La cinética indica el tiempo medio que tarda una molécula de adsorbato en vencer las resistencias que se oponen a su unión a los grupos funcionales situados sobre la superficie del adsorbente (transferencia de masa desde el seno de la disolución hasta la partícula de sólido, difusión a través de la película interfacial sólido-disolución, reacción química). Para poder diseñar adecuadamente un sistema de tratamiento mediante adsorción es preciso conocer la cinética con que transcurre dicho proceso. El estudio de la cinética de adsorción en el tratamiento de aguas residuales es también importante ya que proporciona un conocimiento en profundidad de los mecanismos por los que discurren las reacciones de adsorción. A su vez, sólo se puede conocer la cinética de un proceso si se conoce la *ley de velocidad* que lo describe. (Aslam et al., 2010; Babarinde, 2011).

En el estudio realizado, la cinética de adsorción se contempla desde dos aspectos: en primer lugar se ha estudiado experimentalmente la velocidad del proceso para a continuación ajustar los datos experimentales a diferentes modelos cinéticos, obteniendo los parámetros característicos de cada uno de ellos.

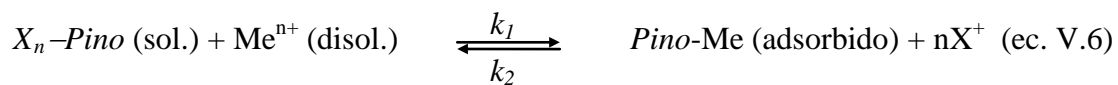
V.3.1. Modelo cinético

A fin de investigar los mecanismos que gobiernan los procesos de bioadsorción de los iones Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} sobre acículas de *Pinus halepensis*, en este trabajo se han empleado los modelos cinéticos de primer orden reversible, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intraparticular, con el fin de establecer cual de ellos predice con mayor exactitud los datos experimentales. El ajuste de estos datos a los modelos cinéticos se ha realizado mediante la técnica de regresión no-lineal, minimizando cinco funciones error. Dichos modelos cinéticos y funciones de error se describen a continuación.

V.3.1.1. Modelo cinético de primer orden reversible

Algunos investigadores indican que la adsorción de metales pesados en disolución se puede considerar como una reacción de primer orden reversible o de pseudo primer orden (Pandey et al., 2010; Prabakaran y Arivoli, 2012).

De esta forma, para una reacción de primer orden reversible, el proceso de adsorción continúa hasta que se establece el equilibrio entre los iones metálicos adsorbidos y los que permanecen en disolución según:



La ecuación de velocidad se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = (k_1 + k_2)(q_e - q) \quad (\text{ec. V.7})$$

donde:

q = cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de sólido adsorbente en el tiempo t (mmol/g).

q_e = cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de sólido adsorbente en el equilibrio (mmol/g).

k_1, k_2 = constantes de velocidad de primer orden (min^{-1}).

Integrando la expresión anterior, tomando como condiciones de contorno que para $t=0$, $q=0$ y para $t=t$, $q=q$, se obtiene la siguiente expresión matemática:

$$q = q_e \cdot (1 - e^{-k't}) \quad (\text{ec. V.8})$$

que relaciona el valor de q con el tiempo, y en donde $k' = k_1 + k_2$

V.3.1.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden

Algunos autores (Odoemelam, 2011) emplean un modelo de pseudo segundo orden para ajustar los datos cinéticos.

Este modelo supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos:



Según este modelo, la ecuación de velocidad responde a la ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k'_2 (q_e - q)^2 \quad (\text{ec. V.10})$$

donde:

k'_2 = constante cinética de pseudo segundo orden (g/(min·mmol)).

Integrando la ec. V.10 entre los límites indicados para la ec. V.7, se obtiene:

$$q = \frac{t}{\frac{1}{k'_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (\text{ec. V.11})$$

y el valor de $k'_2 \cdot q_e^2 = h$, representa la velocidad inicial de adsorción (mmol/(g·min)).

V.3.1.3. Modelo cinético de Elovich

La ecuación de Elovich se aplica a cinéticas de quimiadsorción, en sistemas en los que la superficie de adsorción es heterogénea. Este modelo ha sido empleado por diversos investigadores (Ozacar y Sengil, 2005; Sengil et al., 2009) para ajustar los datos cinéticos en bioadsorción. La ecuación de Elovich viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q} \quad (\text{ec. V.12})$$

donde:

α = velocidad inicial de adsorción (mmol/(g·min))

β = relación entre la superficie cubierta y la energía de activación para la quimiadsorción (mmol/g)

Integrando la expresión anterior, tomando como límites de la expresión matemática las condiciones límite de contorno descritas con anterioridad, se obtiene la siguiente ecuación:

$$q = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t \quad (\text{ec. V.13})$$

V.3.1.4. Modelo cinético de difusión intraparticular

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros de la partícula de adsorbente está basado en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido.

Weber y Morris (1963) han concluido que en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial será directamente proporcional a la concentración del soluto. La difusión intraparticular se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la constante de velocidad de difusión intraparticular.

Con base en lo anterior, la ecuación que define el modelo de difusión intraparticular es:

$$q = k \cdot \sqrt{t} \quad (\text{ec.V.14})$$

donde k es la constante de velocidad de difusión intraparticular (mmol/(g·min^{1/2})).

Esta ecuación ha sido utilizada por diferentes investigadores (Sutherland y Venkobachar, 2010; Kumar y Gaur, 2011) para determinar si la difusión intraparticular es la etapa controlante de la dinámica de bioadsorción de iones metálicos.

V.3.2. Análisis de error

Con frecuencia, el ajuste de datos experimentales a diferentes modelos se realiza por linealización de las ecuaciones correspondientes. En este caso los parámetros representados no suelen corresponder con las variables que se desean ajustar, alterando la estructura del error y modificando la varianza del mismo (Allen et al., 2003; Ho, 2004). Para evitar este hecho, se puede recurrir a técnicas de optimización no lineal al objeto de ajustar los datos experimentales, y obtener así los parámetros de los modelos.

Asimismo, el proceso de optimización se puede llevar a cabo minimizando diferentes funciones de error (Porter et al., 1999; Ho et al., 2002^{a,b}; Ng et al., 2002; Juang y Shao, 2002; Allen et al., 2003; Ng et al., 2003; Wong et al., 2004). A continuación se presentan las diferentes funciones de error que se han empleado en el desarrollo de este trabajo.

V.3.2.1. Suma de los cuadrados de los errores (ERRSQ)

Esta función de error, ampliamente utilizada, se representa por la siguiente ecuación:

$$\sum_{i=1}^n (q_{\text{calc}} - q_{\text{exp}})_i^2 \quad (\text{ec. V.15})$$

Este criterio se emplea fundamentalmente cuando la magnitud del error es superior a la unidad, ya que el cuadrado del error aumenta. Este hecho se produce principalmente cuando los valores de la variable a ajustar son elevados.

V.3.2.2. Función de error fraccional híbrida (HYBRID)

Esta función de error fue desarrollada por Porter et al. (1999), con el objeto de mejorar el ajuste de la función de error ERRSQ a bajos valores de la variable (Allen et al., 2003). Viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})^2}{q_{\text{exp}}} \right]_i \quad (\text{ec. V.16})$$

En esta función cada valor del cuadrado del error se divide por el valor experimental correspondiente. Además, se incluye como divisor el número de grados de libertad del sistema (número de datos, n , menos número de parámetros, p , de la ecuación a ajustar).

V.3.2.3. Desviación estándar porcentual o de Marquardt (MPSD)

Esta función de error corresponde a la ecuación (Marquardt, 1963; Ng et al., 2002):

$$100 \cdot \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2} \quad (\text{ec. V.17})$$

Es similar en muchos aspectos a la distribución de error geométrica, modificada teniendo en cuenta el número de grados de libertad del sistema.

V.3.2.4. Error relativo medio (ARE)

Esta función de error (Kapoor y Yang, 1989; Ng et al., 2002) intenta minimizar la distribución de error fraccional en todo el rango de concentración estudiado. Su expresión matemática es:

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})}{q_{\text{exp}}} \right|_i \quad (\text{ec. V.18})$$

V.3.2.5. Suma de los errores absolutos (EABS)

Esta función es similar a la de la suma de los errores al cuadrado, permitiendo un buen ajuste en el caso de valores elevados de las variables (Allen et al., 2003; Ng et al., 2003). Su expresión es:

$$\sum_{i=1}^n |q_{\text{calc}} - q_{\text{exp}}|_i \quad (\text{ec. V.19})$$

V.3.2.6. Normalización de las funciones error

Dado que las distintas funciones de error proporcionan valores diferentes del conjunto de parámetros característicos de cada modelo, los valores óptimos o el mejor conjunto de valores resulta difícil de identificar. Al objeto de elegir el grupo de parámetros más conveniente se puede recurrir a un procedimiento de normalización y combinación de los resultados obtenidos en la aplicación de los diferentes criterios de error, llamado “suma de los errores normalizados” (SNE). El método de cálculo para estimar la “suma de los errores normalizados” es el siguiente:

- a) Se selecciona una ecuación y una función de error, y se determinan los parámetros de la ecuación que minimicen dicha función de error.
- b) Con los parámetros obtenidos, se determina el valor de las restantes funciones de error.
- c) Se repiten los apartados a) y b) para las diferentes funciones de error seleccionadas. De esta forma se obtienen diversos grupos de parámetros ajustados al emplear cada una de las funciones de error, y para cada caso se tienen los valores de las diferentes funciones de error empleadas.
- d) Los valores correspondientes a cada función de error se dividen por el valor máximo obtenido para dicha función de error, con lo que se obtiene el denominado error normalizado.

e) Se suman los errores normalizados calculados para cada grupo de parámetros ajustados.

El valor así calculado proporciona la suma del error normalizado, y los parámetros ajustados que dan el valor mínimo de esta función se pueden considerar los óptimos. Los cálculos se han llevado a cabo usando el complemento “Solver add-in” del programa informático Microsoft Excel.

V.3.3. Dinámica de la adsorción

V.3.3.1. Procedimiento

A fin de determinar la dinámica de adsorción de cadmio, cinc y cromo en los sólidos adsorbentes empleados, se pusieron 1000 ml de disolución a ensayar en un recipiente de vidrio provisto de tapón. El pH de la disolución se ajustó a un valor preseleccionado por adición de disolución de NH_3 (0,1 y 0,01N) o HNO_3 (0,1 y 0,01N), y se puso en marcha el agitador magnético. Las concentraciones iniciales ensayadas fueron de 20 mg/l de Cd^{2+} y Zn^{2+} y 100 mg/l de Cr^{3+} . A continuación se adicionó sólido adsorbente (2 g para Cd^{2+} y 4 g para Zn^{2+} y Cr^{3+}) y se tomaron muestras de la dispersión a diferentes intervalos de tiempo con una jeringa de plástico, las cuales se filtraron y analizaron. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, y en todos ellos el pH se mantuvo constante por adición de disolución de NH_3 o de HNO_3 .

V.3.3.2. Resultados y discusión

En las Figuras V.10 a V.18, se representa la cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de sólido adsorbente en función del tiempo, así como los mejores ajustes a los diferentes modelos cinéticos indicados con anterioridad. Los datos cinéticos experimentales se encuentran en las Tablas A.3.1 – A.3.9 del Anexo. Los parámetros característicos correspondientes a los mejores ajustes a los modelos cinéticos indicados se resumen en las Tablas V.2 - V.4. Los valores de las diferentes funciones de error se recogen en las Tablas A.3.10 – A.3.18 del Anexo.

- Resultados experimentales

En los resultados obtenidos se pone de manifiesto que el tiempo que se estableció como suficiente para que se alcanzase el equilibrio es adecuado.

En todos los casos se aprecia que la cantidad adsorbida por unidad de masa de sólido aumenta rápidamente durante los primeros minutos de ensayo, siguiendo una tendencia exponencial. Posteriormente la velocidad disminuye paulatinamente hasta que se alcanza el equilibrio (velocidad neta de adsorción = 0), con lo que el valor de q permanece constante. Este hecho se debe a que inicialmente el número de grupos activos es mayor, y disminuye paulatinamente con el tiempo, conforme progresa la adsorción.

De la comparación de las pendientes de los primeros tramos de las representaciones se observa que las velocidades iniciales del proceso de bioadsorción son bastante similares para Cd^{2+} y Zn^{2+} entre sí, y muy superiores a la de la adsorción de Cr^{3+} .

Asimismo, la pendiente observada en los ensayos realizados empleando como adsorbente el sólido P-NaOH son, en general, mayores que cuando se emplea el sólido P-H₂O, correspondiendo las menores velocidades iniciales de adsorción a los ensayos realizados con P-HCl.

- Modelo cinético

Dada su expresión matemática, la función de error ARE es la que parece más apropiada para comparar la validez de los diferentes modelos cinéticos, pues la magnitud de los valores de q varían considerablemente según el metal. Por ello, en la Tabla V.5 se presentan los valores de la función de error ARE para todos los casos ensayados.

En el caso de la adsorción de cadmio y cinc, teniendo en cuenta las Figuras V.10 a V.15 y los datos recogidos en la Tabla V.5 se aprecia que el modelo cinético de

pseudo segundo orden es el que mejor ajusta los datos experimentales en la mayoría de los casos. En algunos ensayos es el modelo de primer orden reversible el que mejor representa la dinámica de adsorción. En cualquier caso se puede indicar que ambos modelos son aceptables. El modelo de difusión intraparticular no ajusta en absoluto los datos experimentales.

Los resultados encontrados para la dinámica de adsorción de cromo indican que los modelos que mejor describen su comportamiento cinético son los de Elovich y de pseudo-segundo orden. El modelo de primer orden reversible ofrece un menor grado de ajuste, mientras que el modelo de difusión intraparticular lleva a resultados totalmente erróneos.

Teniendo en cuenta que los ensayos se hicieron bajo condiciones de perfecta agitación, el espesor de la capa límite alrededor de la superficie es mínimo y la resistencia a la difusión no debe ser la etapa controlante.

En lo referente a la velocidad de adsorción, de acuerdo con los valores obtenidos para las constantes de velocidad (Tablas V.2 a V.4), se comprueba que las velocidades de adsorción de los iones metálicos Cd^{2+} y Zn^{2+} son bastante similares entre sí y muy superiores a la encontrada para el Cr^{3+} .

También se aprecian diferencias en las velocidades relativas del proceso según el sólido adsorbente que se emplea. Así, en general, la adsorción sobre el sólido P-NaOH es más rápida que sobre el P- H_2O , correspondiendo los menores valores de constantes de velocidad a los ensayos realizados con P-HCl.

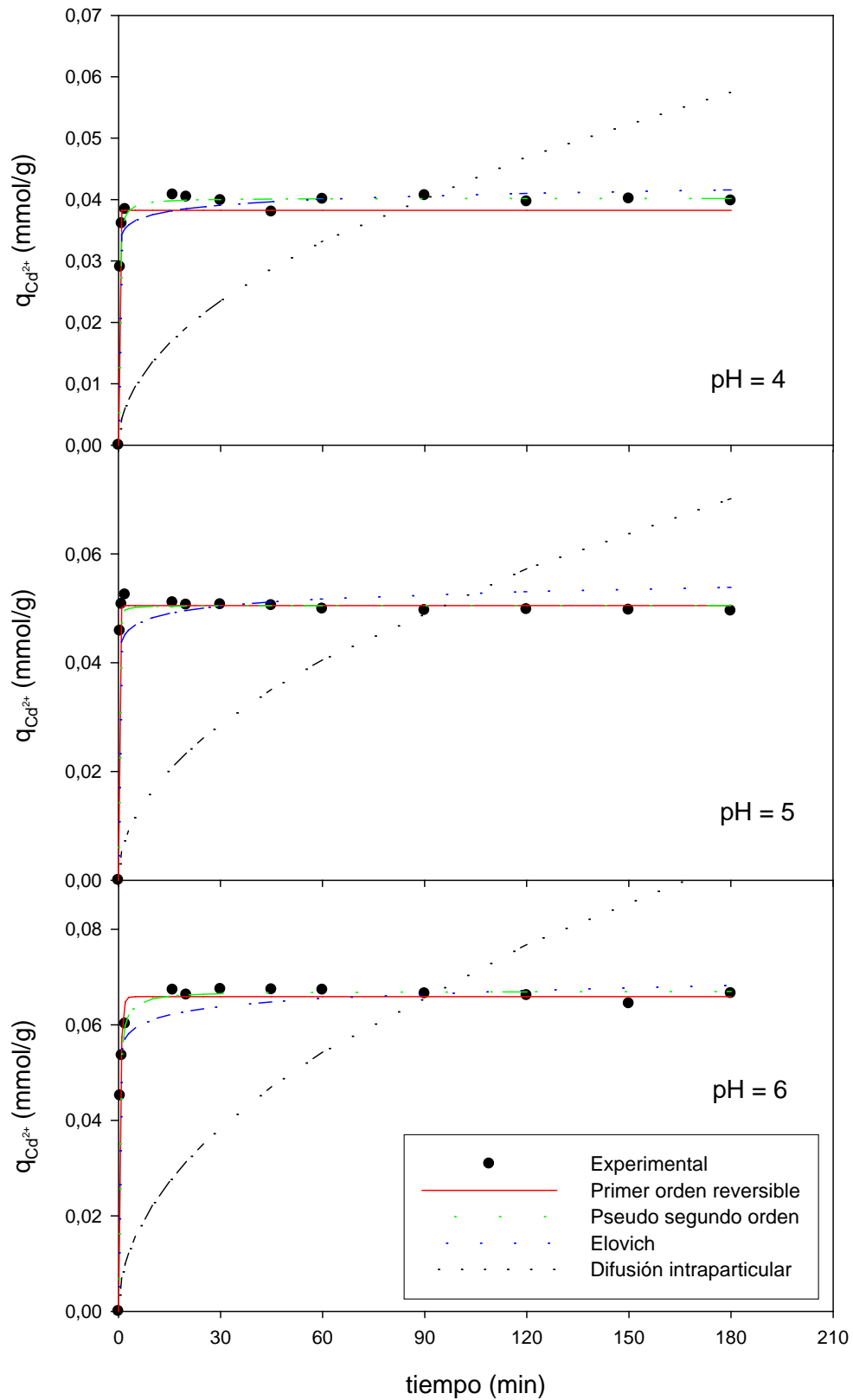


Figura V.10. Dinámica de adsorción de Cd^{2+} con P- H_2O . Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos cinéticos.

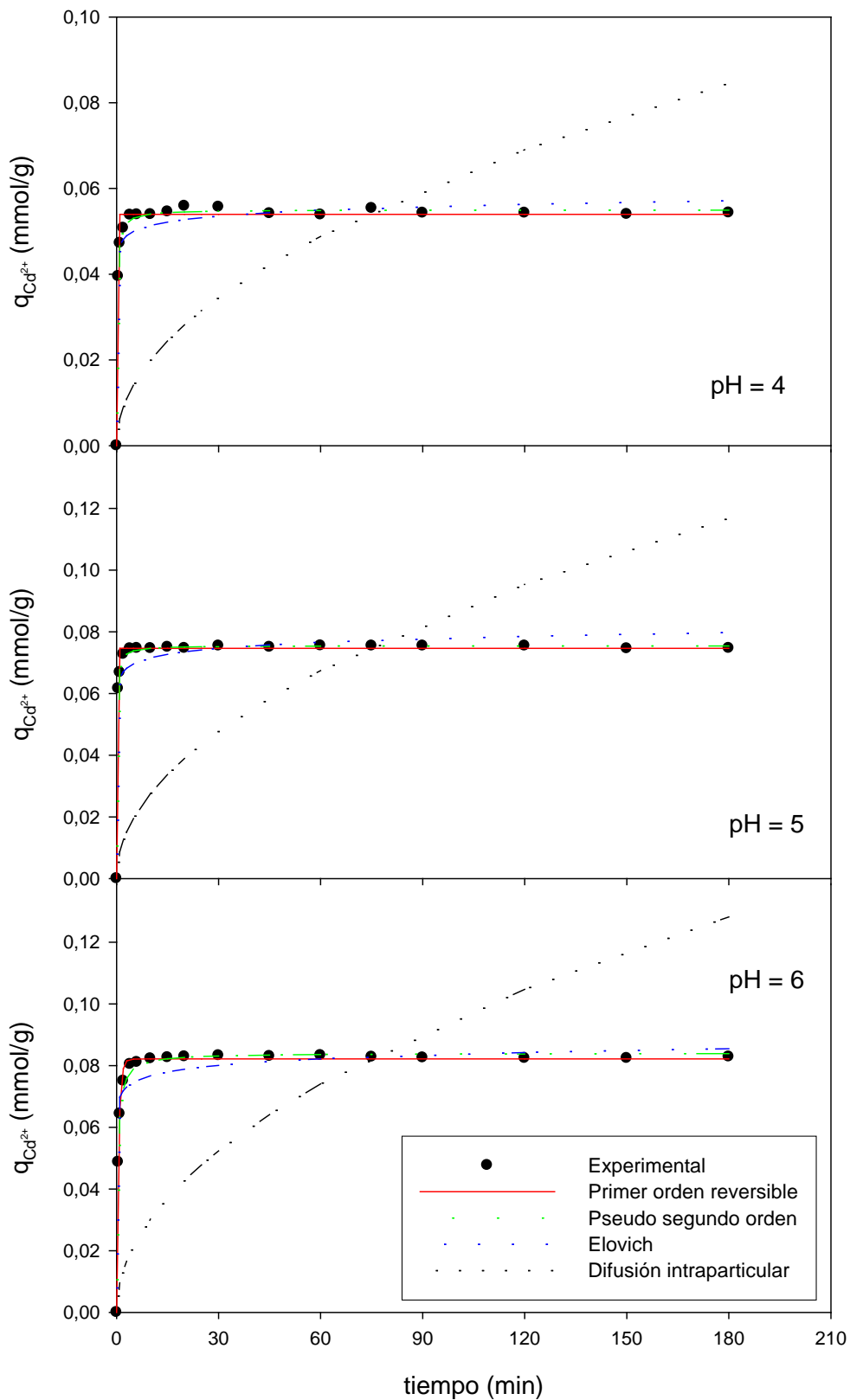


Figura V.11. Dinámica de adsorción de Cd^{2+} con P-NaOH. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos cinéticos.

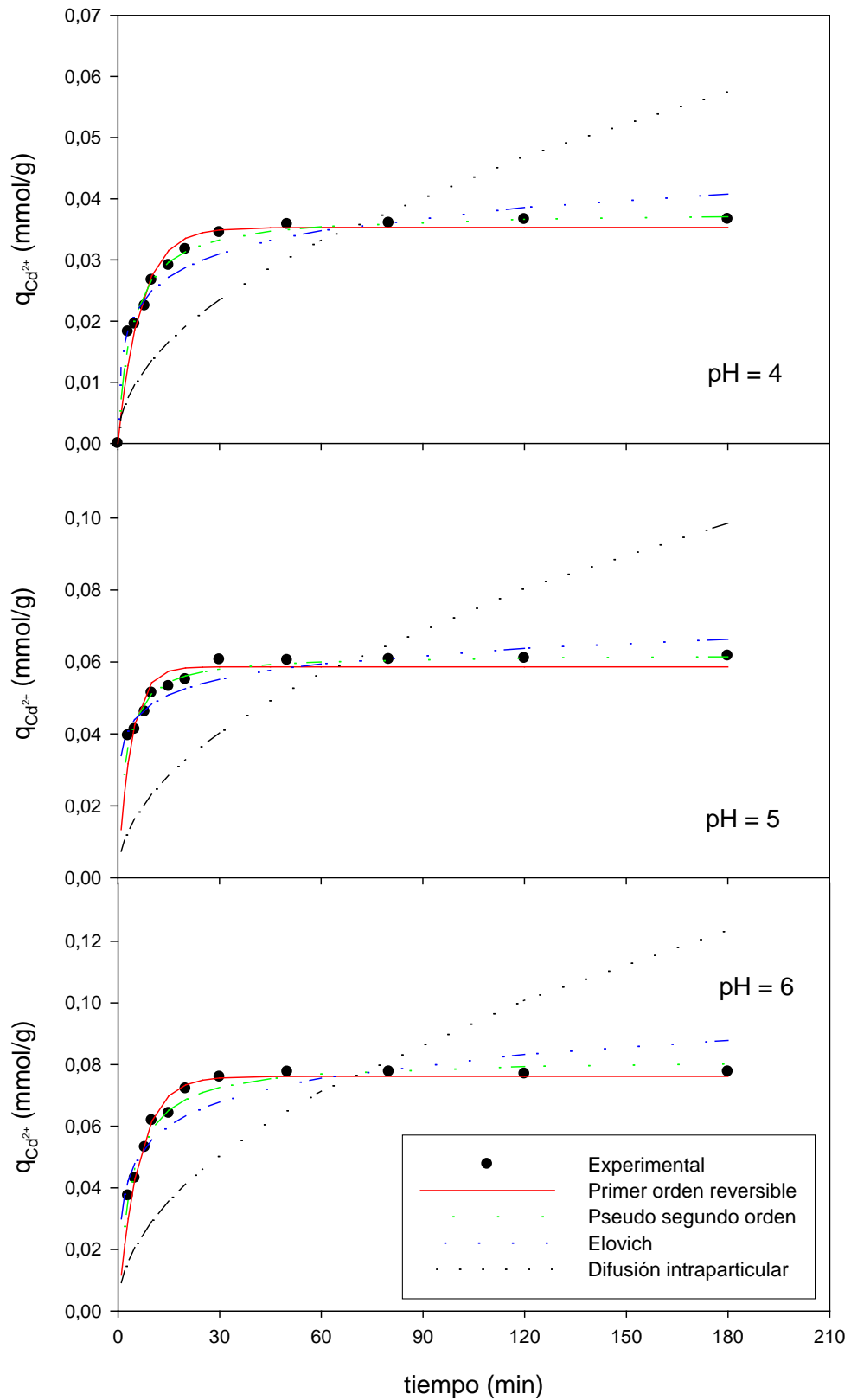


Figura V.12. Dinámica de adsorción de Cd^{2+} con P-HCl. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos cinéticos.

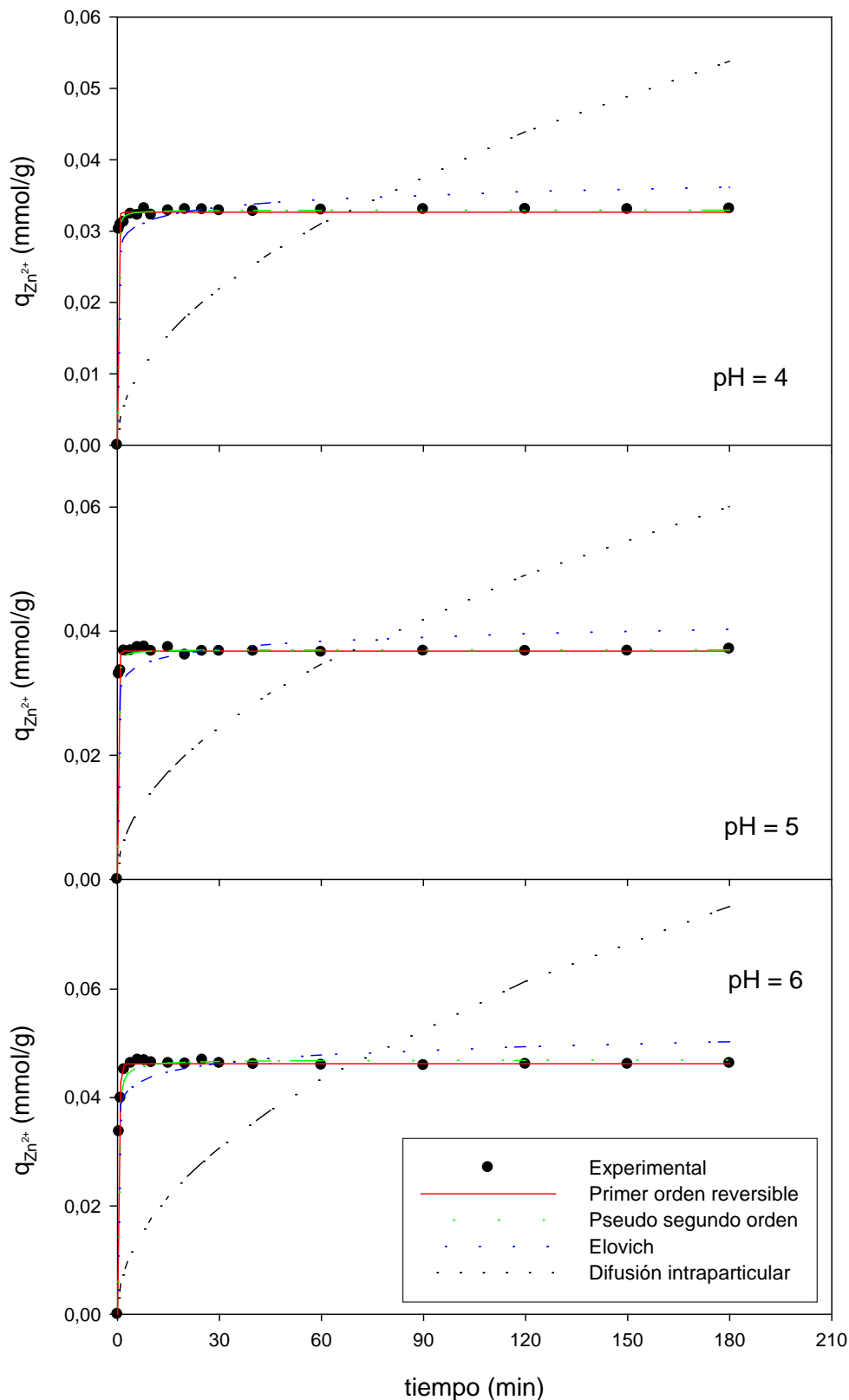


Figura V.13. Dinámica de adsorción de Zn^{2+} con P-H₂O. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos cinéticos.

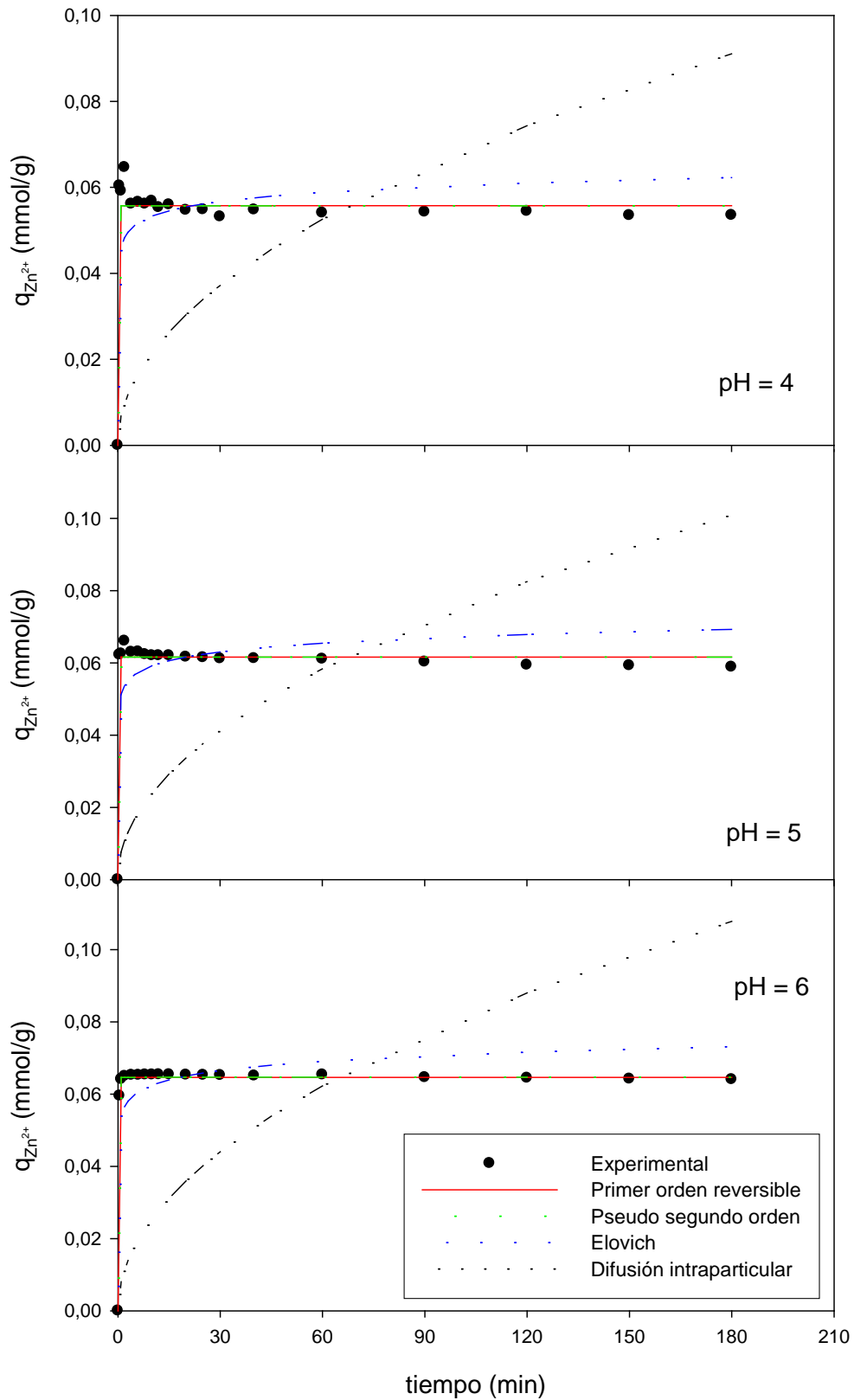


Figura V.14. Dinámica de adsorción de Zn^{2+} con P-NaOH. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos cinéticos.

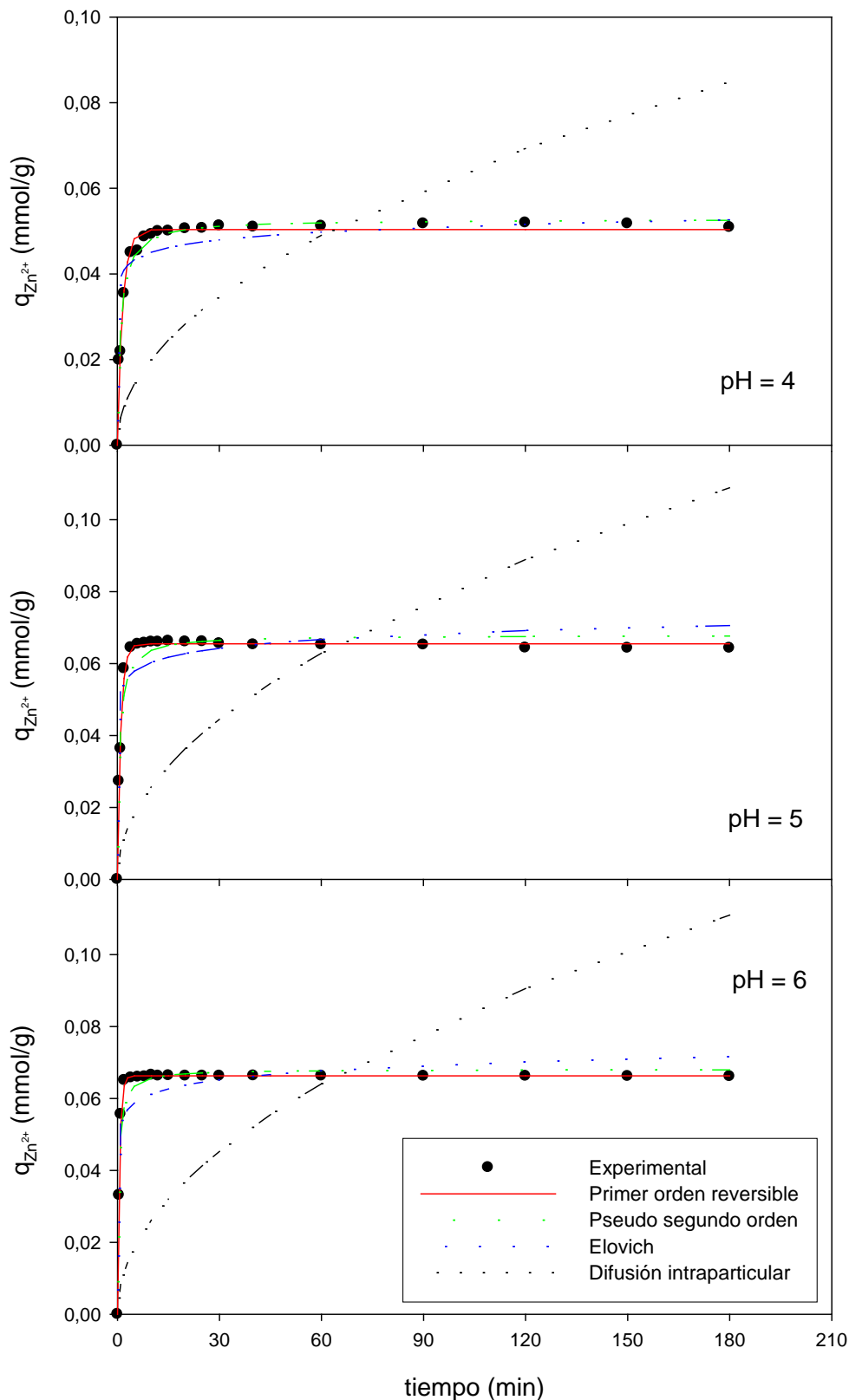


Figura V.15. Dinámica de adsorción de Zn^{2+} con P-HCl. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos cinéticos.

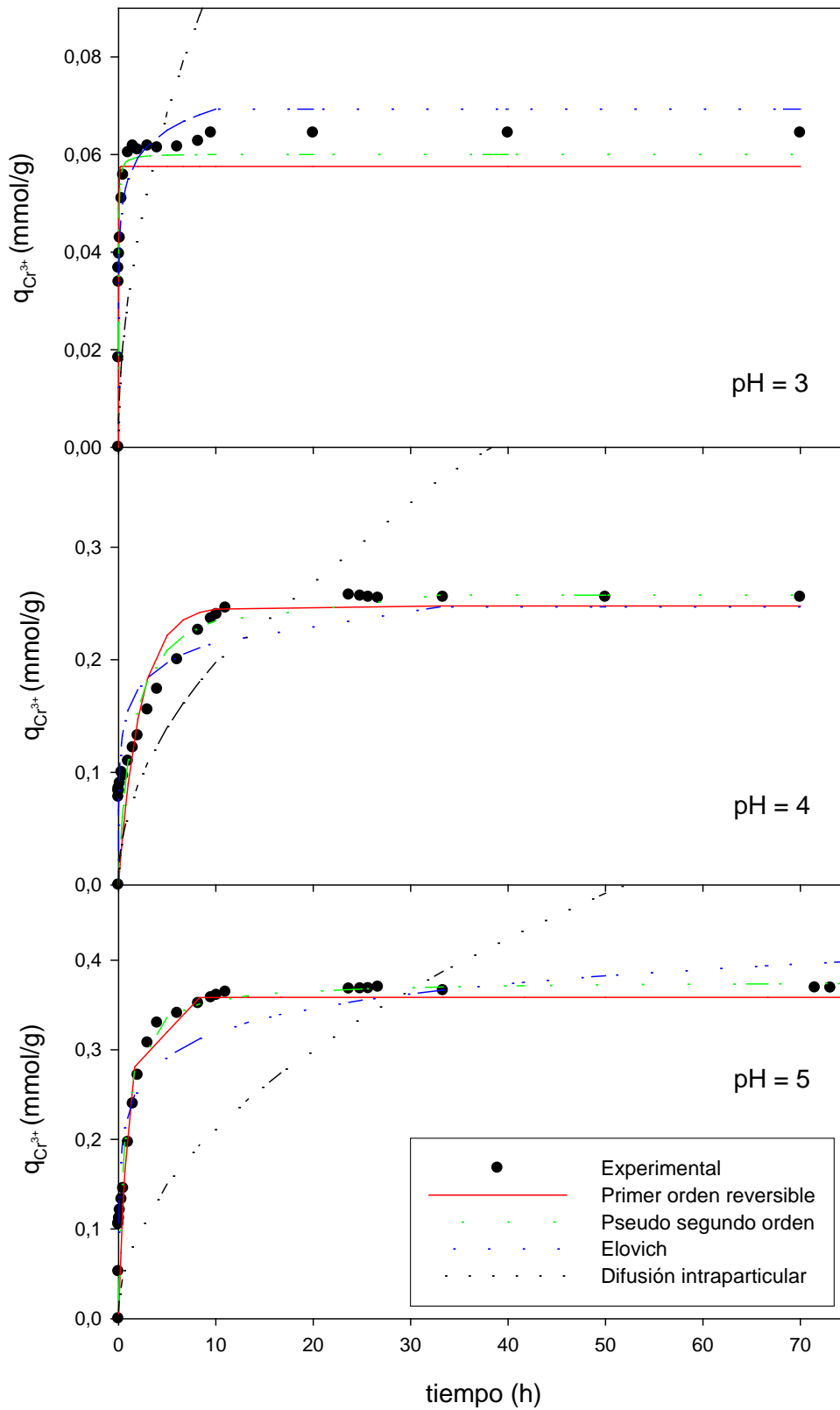


Figura V.16. Dinámica de adsorción de Cr^{3+} con P- H_2O . Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos cinéticos.

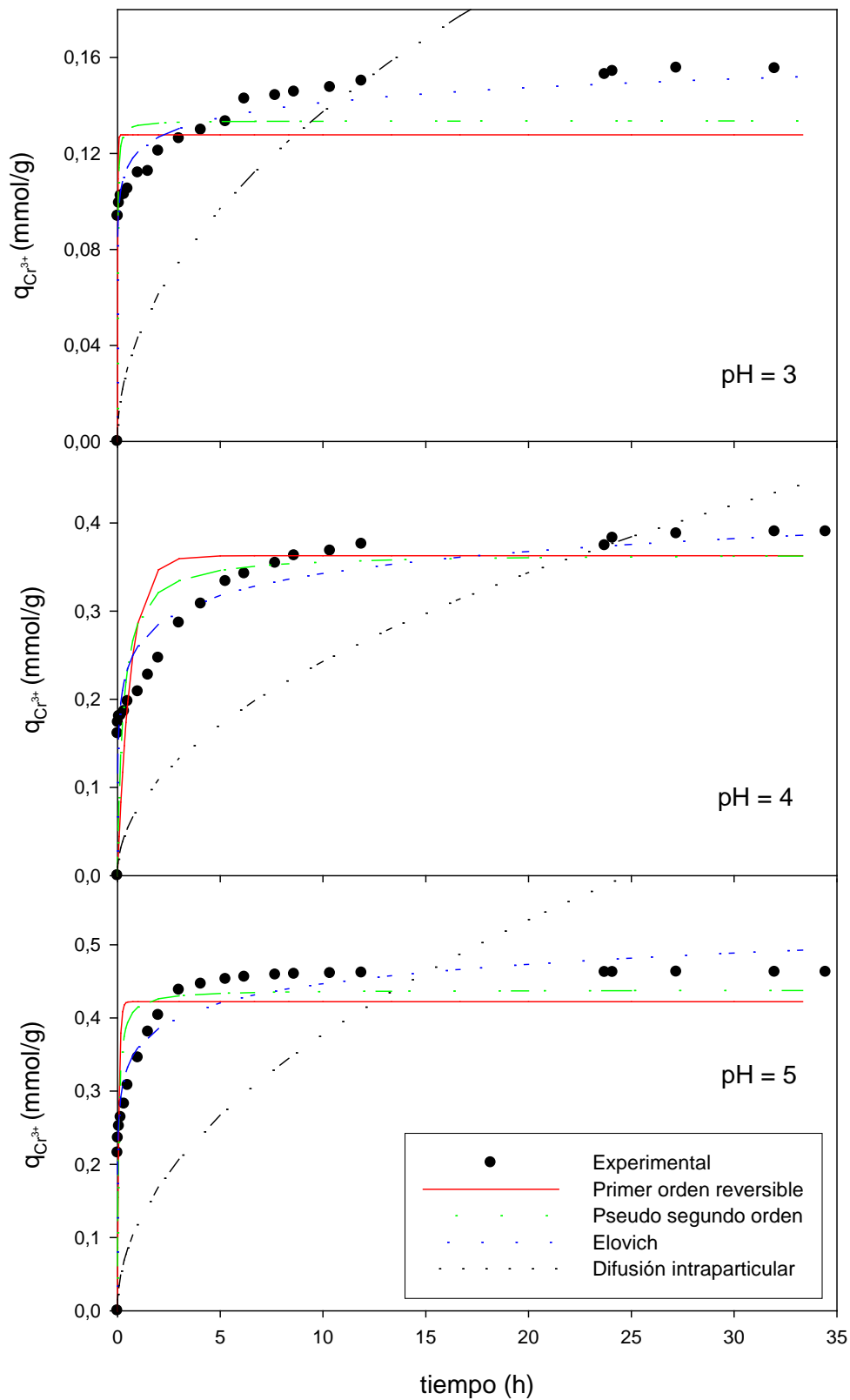


Figura V.17. Dinámica de adsorción de Cr^{3+} con P-NaOH. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos cinéticos.

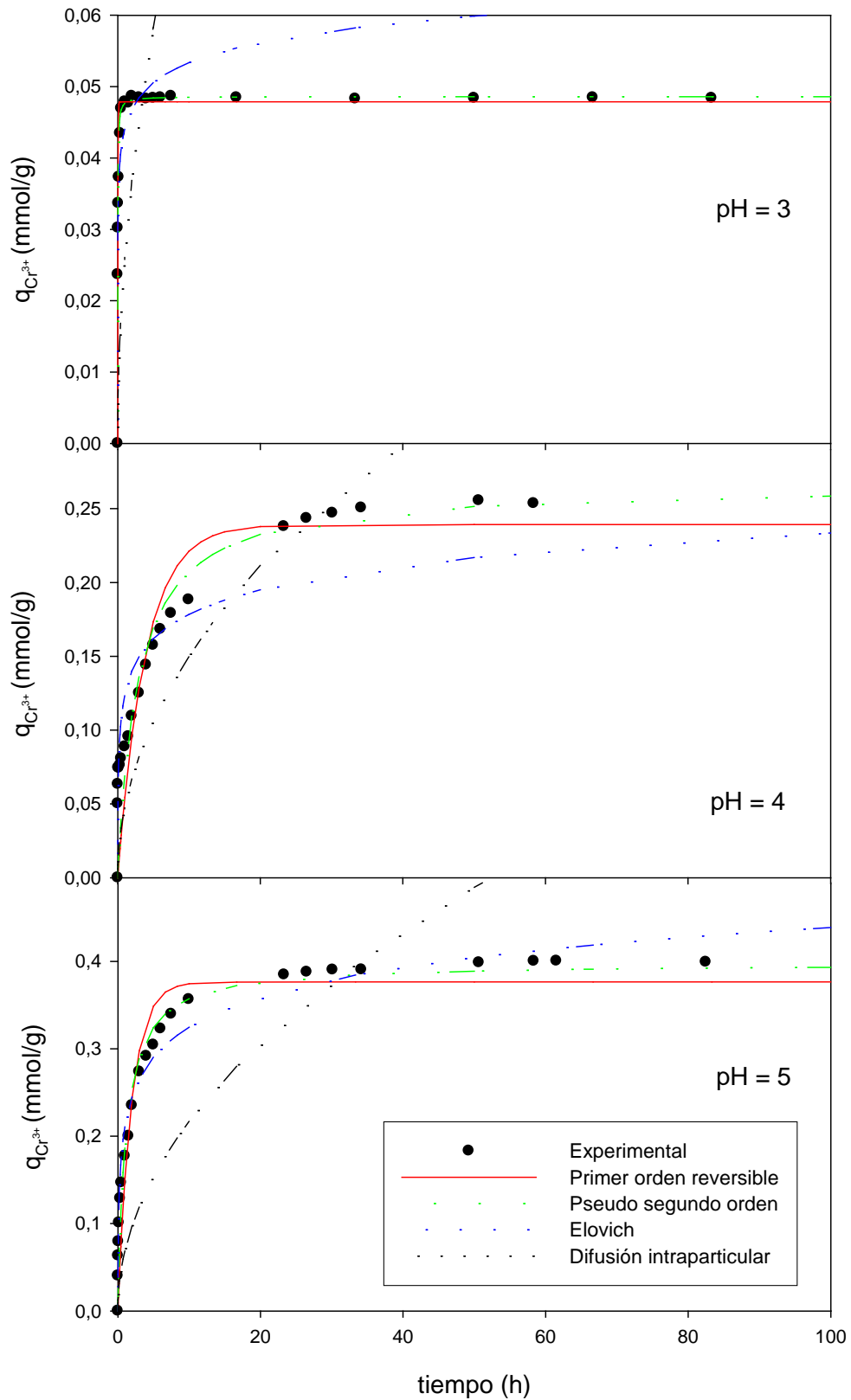


Figura V.18. Dinámica de adsorción de Cr^{3+} con P-HCl. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos cinéticos.

Tabla V.2. Parámetros ajustados de los modelos cinéticos empleados para la adsorción de Cd^{2+} .

P-H ₂ O							
pH	1 ^{er} orden reversible		Pseudo 2 ^o orden		Elovich		Difusión intraparticular
	q _e	k'	q _e	k ₂ '	α	β	k
4	0,038	29,872	0,040	149,90	71263139	718,0	0,0043
5	0,051	4,761	0,051	586,21	14732372	519,3	0,0052
6	0,066	2,049	0,067	61,52	14732372	406,2	0,0070
P-NaOH							
pH	1 ^{er} orden reversible		Pseudo 2 ^o orden		Elovich		Difusión intraparticular
	q _e	k'	q _e	k ₂ '	α	β	k
4	0,054	29,872	0,055	100,65	30049774	501,3	0,0063
5	0,075	29,871	0,076	117,60	30049774	354,9	0,0087
6	0,082	1,629	0,084	36,55	30049774	330,0	0,0096
P-HCl							
pH	1 ^{er} orden reversible		Pseudo 2 ^o orden		Elovich		Difusión intraparticular
	q _e	k'	q _e	k ₂ '	α	β	k
4	0,035	0,149	0,038	6,27	0,053	182,9	0,0043
5	0,059	0,259	0,062	7,48	1,446	160,5	0,0073
6	0,076	0,166	0,082	3,17	0,163	89,7	0,0092

Tabla V.3 Parámetros ajustados de los modelos cinéticos empleados para la adsorción de Zn^{2+} .

P-H ₂ O							
pH	1 ^{er} orden reversible		Pseudo 2 ^o orden		Elovich		Difusión intraparticular
	q _e	k'	q _e	k ₂ '	α	β	k
4	0,033	5,048	0,033	526,88	86196	636,5	0,0040
5	0,037	4,602	0,037	432,00	86196	568,2	0,0045
6	0,046	2,611	0,047	120,92	86196	450,9	0,0056
P-NaOH							
pH	1 ^{er} orden reversible		Pseudo 2 ^o orden		Elovich		Difusión intraparticular
	q _e	k'	q _e	k ₂ '	α	β	k
4	0,056	34,5012	0,056	61163	8347	321,1	0,0068
5	0,062	21,977	0,062	40473	8347	287,1	0,0075
6	0,065	21,454	0,065	30000	8347	271,2	0,0080

Tabla V.3 (Continuación) Parámetros ajustados de los modelos cinéticos empleados para la adsorción de Zn^{2+} .

P-HCl							
pH	1 ^{er} orden reversible		Pseudo 2 ^o orden		Elovich		Difusión intraparticular
	q_e	k'	q_e	k_2'	α	β	k
4	0,050	0,631	0,053	19,33	8346	383,3	0,0063
5	0,066	0,959	0,068	22,27	8347	281,4	0,0081
6	0,066	1,584	0,068	39,20	8347	277,0	0,0083

Tabla V.4 Parámetros ajustados de los modelos cinéticos empleados para la adsorción de Cr^{3+} .

P-H ₂ O							
pH	1 ^{er} orden reversible		Pseudo 2 ^o orden		Elovich		Difusión intraparticular
	q_e	k'	q_e	k_2'	α	β	k
3	0,058	0,572	0,060	12,36	0,723	161,0	0,0040
4	0,248	0,008	0,268	0,04	0,163	38,1	0,0081
5	0,359	0,015	0,377	0,07	0,225	25,5	0,0087
P-NaOH							
pH	1 ^{er} orden reversible		Pseudo 2 ^o orden		Elovich		Difusión intraparticular
	q_e	k'	q_e	k_2'	α	β	k
3	0,128	0,970	0,134	8,72	107,06	111,7	0,0056
4	0,363	0,026	0,366	0,16	0,82	27,7	0,0099
5	0,422	0,228	0,438	0,67	8,01	26,2	0,0154
P-HCl							
pH	1 ^{er} orden reversible		Pseudo 2 ^o orden		Elovich		Difusión intraparticular
	q_e	k'	q_e	k_2'	α	β	k
3	0,048	0,498	0,049	16,87	3,447	246,3	0,0034
4	0,239	0,004	0,266	0,02	0,069	41,7	0,0061
5	0,377	0,009	0,398	0,04	0,058	20,1	0,0089

Tabla V.5 Valores de la función de error ARE para los ajustes a los diferentes modelos cinéticos ensayados.

Cd²⁺					
Sólido	pH	1^{er} orden reversible	Pseudo 2^o orden	Elovich	Difusión intraparticular
P-H₂O	4	5,32	2,05	4,69	45,73
	5	1,24	1,82	6,16	46,57
	6	2,49	1,05	5,11	46,14
P-NaOH	4	4,38	1,31	4,58	48,75
	5	2,64	0,59	3,79	48,70
	6	1,39	1,49	6,23	48,28
P-HCl	4	6,28	3,58	6,30	37,59
	5	5,64	2,62	4,54	42,52
	6	3,80	3,44	8,29	39,68
Zn²⁺					
Sólido	pH	1^{er} orden reversible	Pseudo 2^o orden	Elovich	Difusión intraparticular
P-H₂O	4	1,25	0,77	5,27	52,26
	5	1,00	1,13	5,95	52,49
	6	0,97	1,55	5,79	52,49
P-NaOH	4	3,19	3,20	10,42	53,77
	5	1,88	1,89	9,46	54,19
	6	1,05	1,05	7,49	53,26
P-HCl	4	3,74	3,01	13,80	49,56
	5	1,77	4,61	12,79	52,02
	6	0,99	3,57	8,58	52,20
Cr³⁺					
Sólido	pH	1^{er} orden reversible	Pseudo 2^o orden	Elovich	Difusión intraparticular
P-H₂O	3	12,40	8,11	7,98	51,53
	4	31,17	27,18	19,32	40,25
	5	21,06	16,87	12,58	51,23
P-NaOH	3	14,30	12,26	4,54	47,44
	4	23,10	18,17	8,40	46,75
	5	15,34	11,15	5,43	50,56
P-HCl	3	7,23	3,67	5,21	46,69
	4	31,68	26,60	18,80	39,52
	5	23,26	16,98	11,08	46,71

V.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN DISOLUCIONES MONOELEMENTO

El conocimiento de los datos de equilibrio es fundamental para el diseño de los equipos en los cuales se realiza la adsorción. Estos valores se deben determinar experimentalmente, y dependen entre otros factores de la temperatura y del pH.

Se han obtenido experimentalmente las isotermas de adsorción de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} en los sólidos P- H_2O , P- NaOH y P- HCl a diferentes valores de pH. Los datos se han ajustado a diferentes modelos de isotermas habituales, tales como Langmuir, Freundlich, Reddlich-Peterson y Sips (Chakravarty et al., 2008; Aslam et al., 2010; Babarinde, 2011; Zulfikar, 2013), empleando como criterio de ajuste óptimo el mínimo valor de la suma de los errores normalizados (SNE) (apartado V.3.2).

V.4.1. Modelos de isotermas de adsorción

V.4.1.1. Modelo de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir es el más ampliamente empleado para describir el equilibrio de adsorción. Este modelo se postula bajo los siguientes supuestos:

- El soluto se adsorbe formando una sola capa sobre la superficie del sólido adsorbente.
- Los sitios activos se hallan distribuidos uniformemente sobre la superficie del sólido y todos ellos presentan la misma afinidad por un soluto dado. Esto se traduce en que la energía de adsorción es característica para cada sólido y adsorbato, pero independiente del grado de ocupación de los sitios activos.
- No hay interacciones entre las especies adsorbidas.

La expresión para este modelo viene dada por (Pankey et al., 2010; Prabakaran y Arivali, 2012)

$$q_e = \frac{bq_{\text{máx}}C_e}{1 + bC_e} \quad (\text{ec V.20})$$

donde

- q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mmol/g) en equilibrio con una disolución de concentración C_e (mmol/l),
- $q_{\text{máx}}$ (mmol/g) es la cantidad máxima de soluto que se puede adsorber por unidad de masa de adsorbente para formar un capa simple completa de moléculas de soluto en equilibrio con una concentración suficientemente alta de adsorbato en disolución y
- b es una constante para este modelo, la cual está relacionada con la afinidad de los centros activos por el soluto.

La aplicación de este modelo servirá para comprobar si los grupos funcionales presentes en las partículas de acículas de *Pinus halepensis* se encuentran uniformemente distribuidas sobre su superficie.

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir se pueden expresar en términos de una constante adimensional, R_L , que se puede identificar con un factor de separación y que está definido por la expresión (Le Van et al., 2001; Machado et al., 2002):

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (\text{ec V.21})$$

donde C_0 es la concentración inicial de adsorbato en la disolución. Los valores de R_L indican la forma de la isoterma como sigue (Kadirvelu et al., 2003; Chakravarty et al., 2008):

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorable
$R_L = 1$	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

V.4.1.2. Modelo de Freundlich

El modelo empírico de Freundlich considera que la superficie sobre la que se produce la adsorción es heterogénea, y su ecuación característica es:

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (\text{ec V.22})$$

donde K y n son dos constantes características del modelo para cada sistema. K es un indicador de la capacidad de adsorción y n es indicador de la intensidad con que se produce la adsorción. Por un lado, valores de n mayores que la unidad indican que la adsorción es favorable y, por otro, cuanto más cercanos son estos valores a cero, más heterogeneidad presenta el sistema (John et al., 2011; Prabakaran y Arivali, 2012; Zulfikar, 2013).

De acuerdo con la expresión matemática que representa el modelo, la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente aumenta indefinidamente al hacerlo la concentración de adsorbato en disolución, no teniendo en cuenta el hecho observado experimentalmente de que en la práctica el sólido tiene una capacidad límite de adsorción. Por eso, el modelo de isoterma de Freundlich es útil para bajas concentraciones de soluto.

Asimismo, este modelo tampoco supone una única capa de moléculas adsorbidas sobre el sólido, como el de Langmuir.

La isoterma de Freundlich se aplica ampliamente en sistemas heterogéneos, especialmente en la adsorción de compuestos orgánicos y especies altamente interactivas sobre carbón activado y tamices moleculares.

V.4.1.3. Modelo de Sips

El modelo de Sips combina los modelos correspondientes a las isothermas tipo Langmuir y Freundlich (Din y Mirza, 2013; Copello et al., 2013; Zulfikar, 2013). La ecuación de este modelo es:

$$q_e = \frac{bq_{\text{máx}}C_e^{1/n}}{1 + bC_e^{1/n}} \quad (\text{ec V.23})$$

Este modelo contiene tres parámetros, b , $q_{\text{máx}}$ y n , los cuales se pueden evaluar ajustando los datos experimentales a este modelo.

V.4.1.4. Modelo de Reddlich-Peterson

La isoterma de Reddlich-Peterson posee características comunes a las isotermas de Langmuir y Freundlich y sigue la expresión:

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (\text{ec V.24})$$

donde K_R , a_R y β son las constantes de Reddlich-Peterson.

El exponente β varía entre 0 y 1. Esta expresión se reduce a una isoterma de tipo lineal a bajas concentraciones y a la isoterma de Langmuir en el caso particular de que $\beta=1$. Esta ecuación se ha aplicado a varios sistemas de adsorción (Ng et al., 2003; Chakravarty et al., 2008; Copello et al., 2013).

V.4.2. Procedimiento

Para establecer los datos de equilibrio, se pusieron en contacto 0,1 g de sólido en los ensayos con Cd^{2+} y 0,2 g en los ensayos con Zn^{2+} y Cr^{3+} , con 50 ml de disolución monoelemento de estos iones metálicos de diferentes concentraciones, en el rango comprendido entre 0 y 300 mg/l. El tiempo de contacto fue de 3 horas para las disoluciones con cadmio y cinc, y 48 horas para las de cromo. El pH se mantuvo constante por adición de NH_3 y HNO_3 (0,1 y 0,01N). Para Cd^{2+} y Zn^{2+} se obtuvieron las isotermas a pH 4, 5 y 6, y en el caso del Cr^{3+} a valores de pH 3, 4 y 5. Transcurrido el tiempo de contacto se filtraron las muestras y se analizó el ión metálico en la disolución.

V.4.3. Resultados y discusión

Los datos de equilibrio obtenidos experimentalmente se ajustaron a los modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips y Reddlich- Peterson mediante regresión no lineal, minimizando las funciones de error descritas en la sección V.3.2. El objetivo es investigar el modelo que más fielmente representa los resultados experimentales y que puede emplearse en el diseño de estos procesos.

Las Figuras V.19 a V.27 muestran los datos de equilibrio experimentales (puntos) y las curvas correspondientes al mejor ajuste (líneas) para cada modelo.

Los valores numéricos de los datos experimentales y los valores de las diferentes funciones de error se recogen en las Tablas A.4.1 – A.4.3 y A.4.4 – A.4.12 del Anexo, respectivamente.

Todas las isotermas son cóncavas hacia el eje de abscisas, por lo que se puede indicar que la adsorción de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} por los sólidos P- H_2O , P- NaOH y P- HCl es favorable (Belter et al., 1988). Las isotermas ascienden con gran pendiente para valores bajos de C_e y q_e , lo que indica la existencia de numerosos centros activos disponibles para unirse a los iones metálicos, ya que el sólido se encuentra lejos de su saturación. Al aumentar C_e , la pendiente de la curva va disminuyendo hasta formar prácticamente una meseta, lo que refleja la saturación del adsorbente.

Respecto a la influencia del pH, se aprecia para todos los adsorbentes que al aumentar el valor del pH para un valor dado de concentración de ión metálico en la disolución (Cd^{2+} , Zn^{2+} o Cr^{3+}), la cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de adsorbente aumenta. De esta forma, las isotermas obtenidas a mayor valor de pH están por encima de las obtenidas a valores de pH inferiores.

En general, para un mismo valor de pH e ión metálico, se comprueba que el sólido P- NaOH , obtenido por tratamiento del material original con hidróxido sódico, presenta una mayor capacidad de adsorción que el tratado con ácido clorhídrico, P- HCl . El sólido sin pretratar, P- H_2O , presenta una capacidad de adsorción intermedia en el caso del cadmio, similar al tratado con hidróxido sódico en el caso del cinc y similar al

tratado con ácido clorhídrico en el caso del cromo. Cabe indicar que los tratamientos provocan la lixiviación del sólido original, disolviendo diversos constituyentes del mismo, y produciendo una disminución considerable en la masa del sólido (un 30%). Por este motivo, el aumento en la capacidad de adsorción observado en algunos casos no justifica la realización del tratamiento.

Resultados similares han sido referidos por autores como Chigondo et al. (2013) en su estudio acerca de la bioadsorción de Zn^{2+} empleando como bioadsorbente residuos de masa forestal.

A tenor de los valores de la función de error ARE, los modelos que mejor ajustan las isothermas experimentales son los de Sips y Reddlich-Peterson.

En el caso del modelo de Sips, éste proporciona el valor de la capacidad máxima de adsorción del adsorbente, igual que el de Langmuir. En general, el valor de q_{max} proporcionado por el modelo de Sips es mayor que el obtenido del ajuste de las isothermas al modelo de Langmuir. En algunos ensayos, el modelo de Sips conduce a valores de q_{max} muy elevados, que no son posibles. Este hecho se produce cuando las isothermas experimentales no acaban en unos valores de q estabilizados, sino que siguen aumentando con el valor de la concentración en equilibrio. En estos casos, es conveniente emplear el valor de q_{max} obtenido mediante el ajuste al modelo de Langmuir.

El modelo de Reddlich-Peterson también proporciona buenos ajustes de los datos experimentales. Al igual que ocurre con el modelo de Sips, en los casos en los que el ritmo de crecimiento de q no disminuye al aumentar la concentración en equilibrio, las constantes ajustadas del modelo de Reddlich-Peterson toman valores inusuales.

Para la adsorción de Cd^{2+} , se encuentra que los modelos de Langmuir, Freundlich y Reddlich-Peterson también ajustan adecuadamente las isothermas experimentales. Si se tiene en cuenta los parámetros proporcionados por el modelo de Langmuir, se observa que la capacidad de adsorción máxima aumenta al aumentar el pH, para los tres sólidos adsorbentes empleados. En general, para un mismo valor de pH la capacidad de adsorción máxima sigue el orden $P-NaOH > P-H_2O > P-HCl$. Este

parámetro toma valores comprendidos entre 0,10 mmol/g (11,3 mg/g) (P-HCl) y 0,38 mmol/g (42,9 mg/g) (P-NaOH).

Del ajuste al modelo de Freundlich se tienen valores de n comprendidos entre 1 y 10 en todos los casos, lo que indica que el Cd^{2+} se adsorbe favorablemente por los tres sólidos adsorbentes objeto de estudio.

En el caso de la adsorción de Zn^{2+} , tras el modelo de Sips, normalmente, es el modelo de Reddlich-Peterson el que mejor ajuste proporciona. La capacidad de adsorción máxima, para un mismo sólido, aumenta al aumentar el valor del pH. Para un mismo pH, el mayor valor de q_{max} corresponde al sólido P- H_2O , siendo el menor para el P-HCl, y oscila entre 0,15 mmol/g (9,6 mg/g) (P-HCl) y 0,45 mmol/g (29,3 mg/g) (P- H_2O). Los valores obtenidos pueden compararse con otros recogidos en la bibliografía. Cimino et al. (2000) obtuvieron una capacidad de adsorción pequeña, (1,78 mg/g) en cáscara de avellana.

Al igual que para el Cd^{2+} , el parámetro n de Freundlich varía entre 1 y 10, indicando que el proceso de adsorción es favorable.

En cuanto a la adsorción de Cr^{3+} , el modelo de Sips es el que mejor ajusta los datos experimentales. Como sucede con los otros dos metales, la capacidad de adsorción máxima, para un mismo sólido, aumenta al aumentar el valor del pH. Para un mismo pH, los valores obtenidos de q_{max} son muy similares para los sólidos P- H_2O y P-NaOH, siendo ambos muy superiores que para el sólido P-HCl. Oscila entre 0,12 mmol/g (6,3 mg/g, P-HCl) y 1,01 mmol/g (52,3 mg/g, P- H_2O). En la bibliografía se recogen valores de capacidad máxima de adsorción para otros bioadsorbentes. Por ejemplo, Silva et al. (2003) han obtenido un valor de q_{max} de 1,30 mmol/g, a pH = 3,5 al emplear *Sargassum* como bioadsorbente; Kim (2003) encontró un valor de 0,49 mmol/g cuando el bioadsorbente empleado es caparazón de cangrejo. Estos valores son comparables a los que se han obtenido para los sólidos adsorbentes empleados en este trabajo.

El parámetro n de Freundlich se encuentra entre 1 y 10 en todos los casos.

Para los tres iones metálicos estudiados, los valores obtenidos del parámetro de equilibrio R_L , definido para el modelo de Langmuir, oscilan entre 0,0024 y 0,9748. Según lo indicado en el apartado V.4.1.1, el hecho de que éstos estén comprendidos entre 0 y 1 indica que la adsorción es favorable.

Si se compara la capacidad de adsorción, en mg/g, de los iones Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} , se aprecia que es mayor para el Cr^{3+} , y presenta valores aproximadamente similares para el Cd^{2+} y el Zn^{2+} .

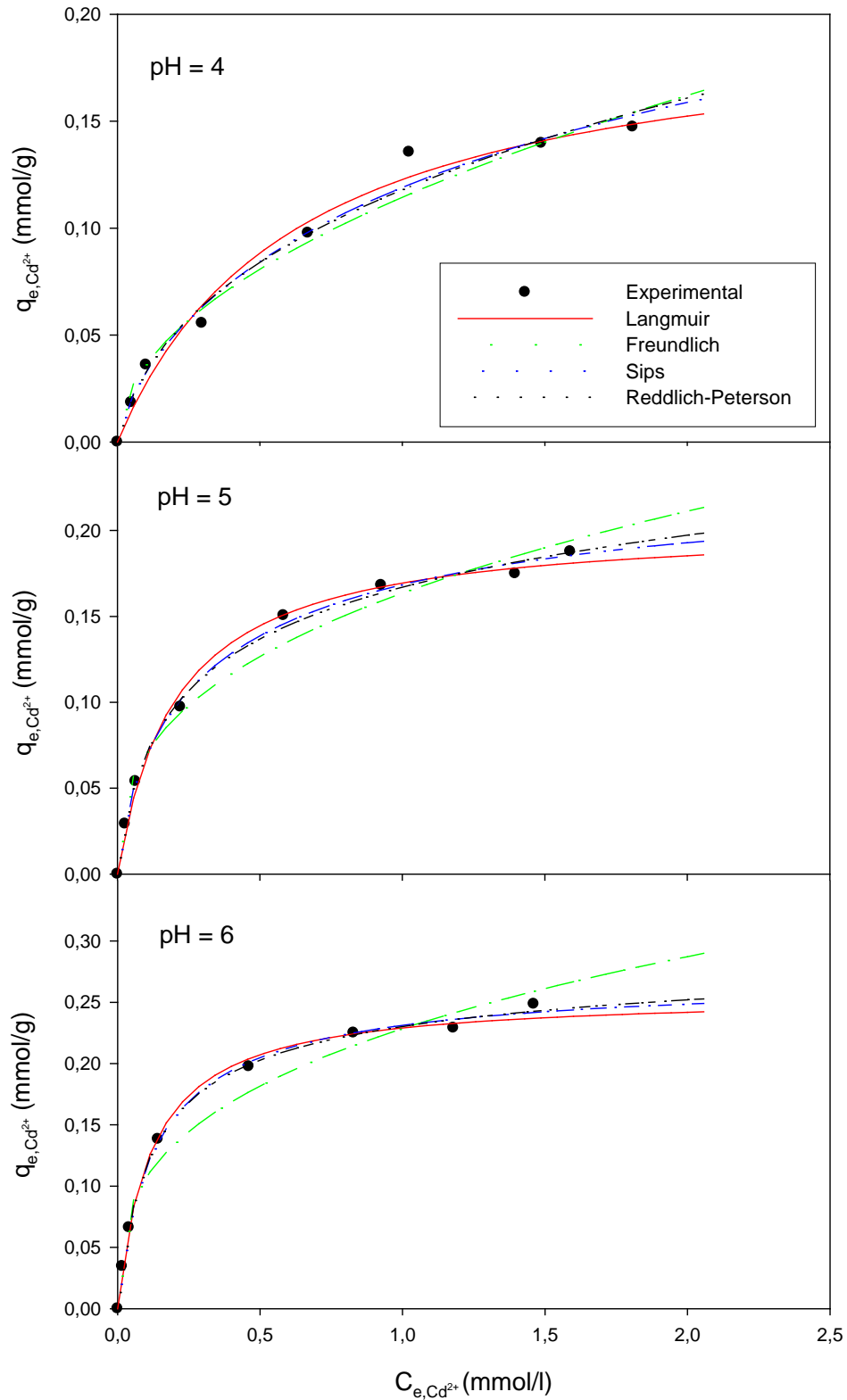


Figura V.19. Isothermas de adsorción de Cd²⁺ con P-H₂O. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos de isothermas. $M_{sólido} = 0,1$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; $t_{contacto} = 3$ horas.

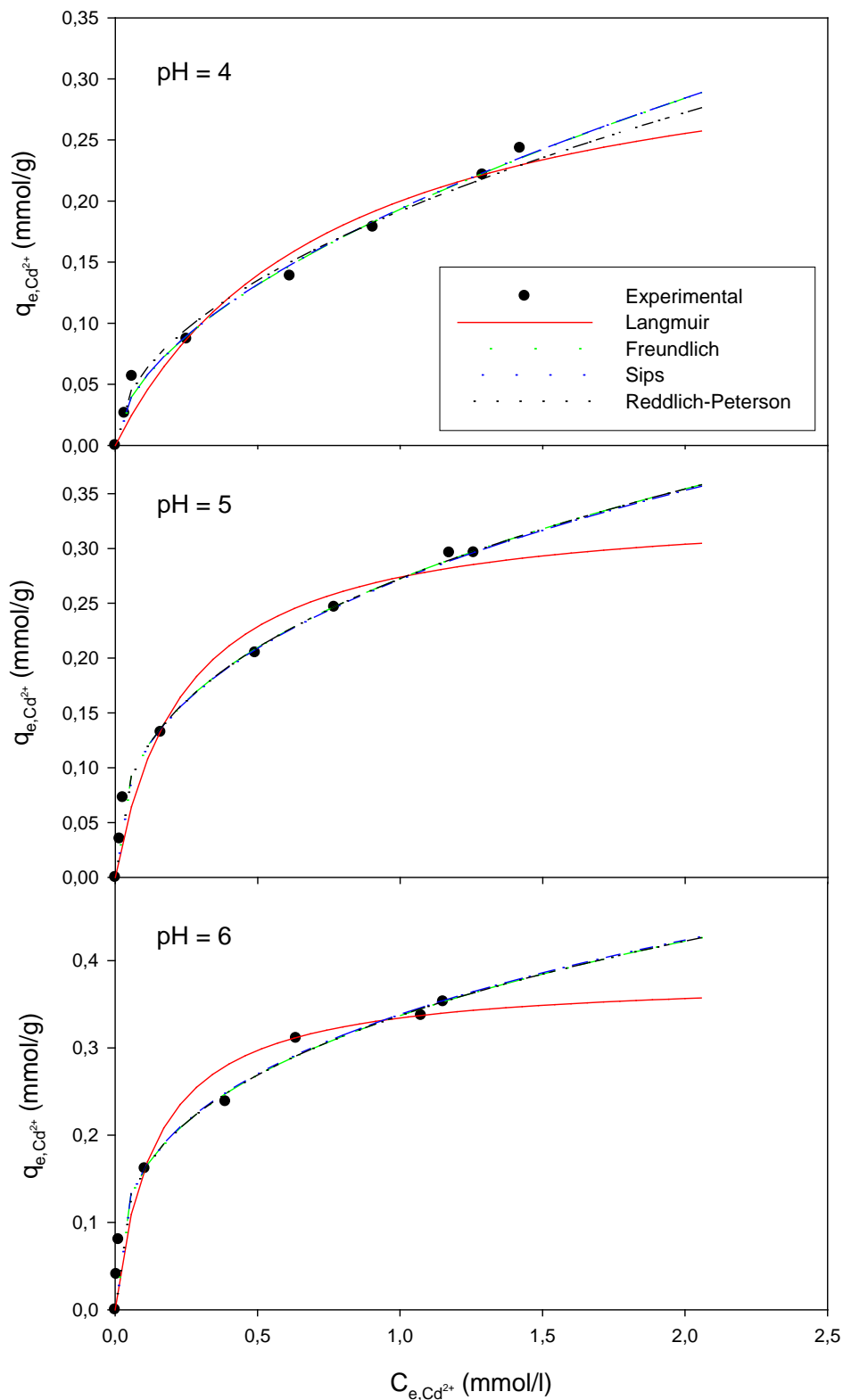


Figura V.20. Isothermas de adsorción de Cd²⁺ con P-NaOH. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos de isothermas. $M_{sólido} = 0,1$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; $t_{contacto} = 3$ horas.

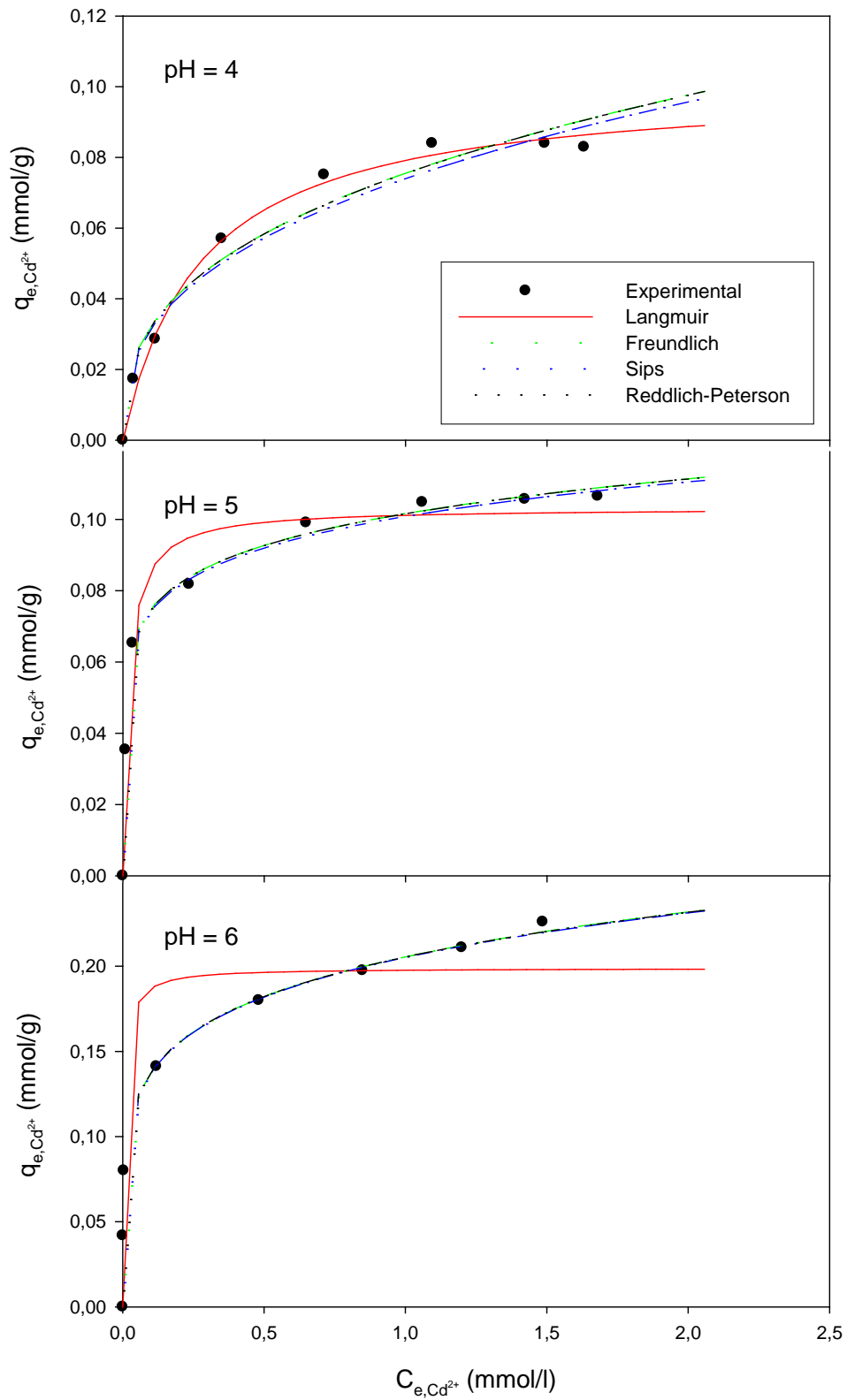


Figura V.21. Isothermas de adsorción de Cd^{2+} con P-HCl. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos de isothermas. $M_{sólido} = 0,1$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; $t_{contacto} = 3$ horas.

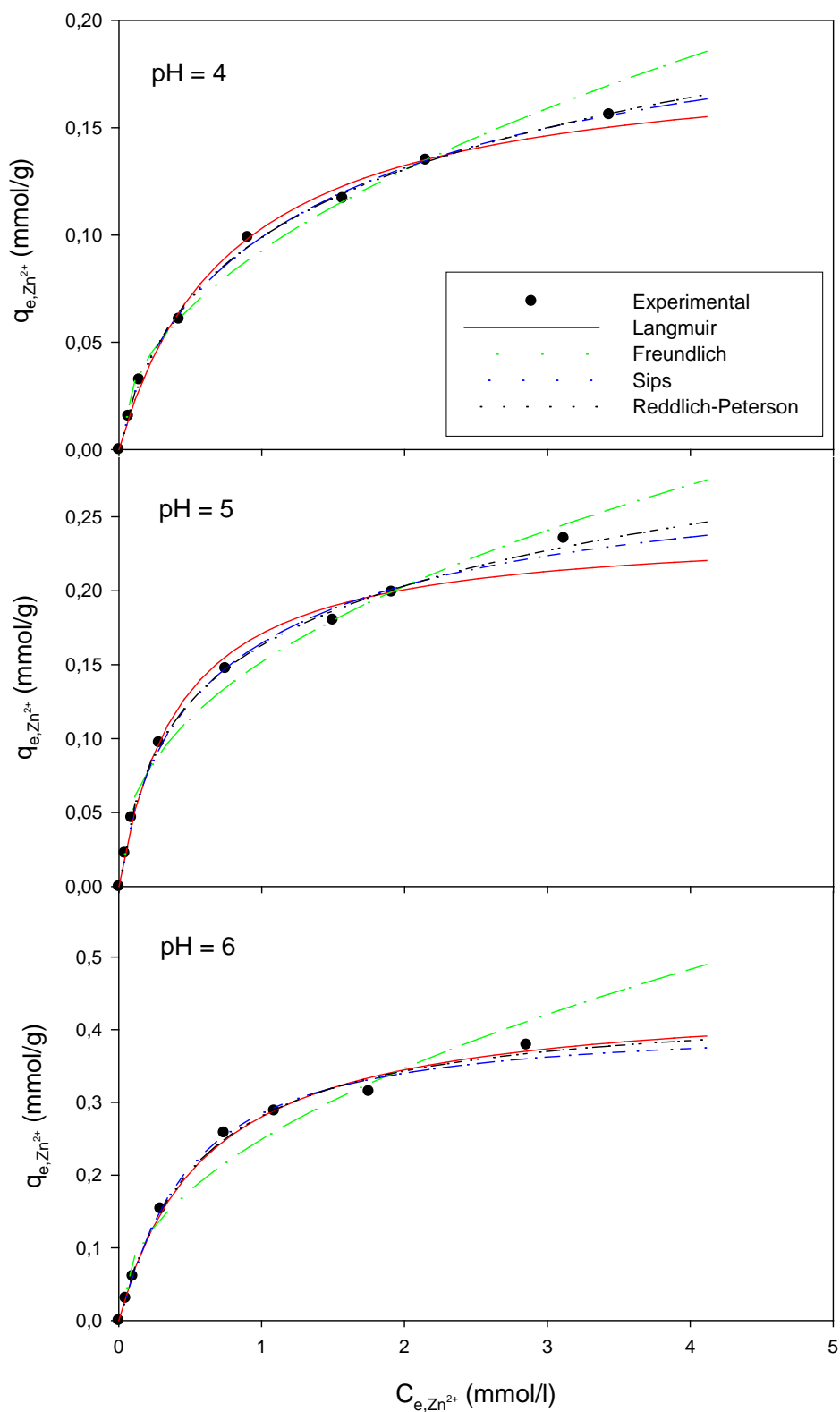


Figura V.22. Isothermas de adsorción de Zn^{2+} con P- H_2O . Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos de isothermas. $M_{sólido} = 0,2$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; $t_{contacto} = 3$ horas.

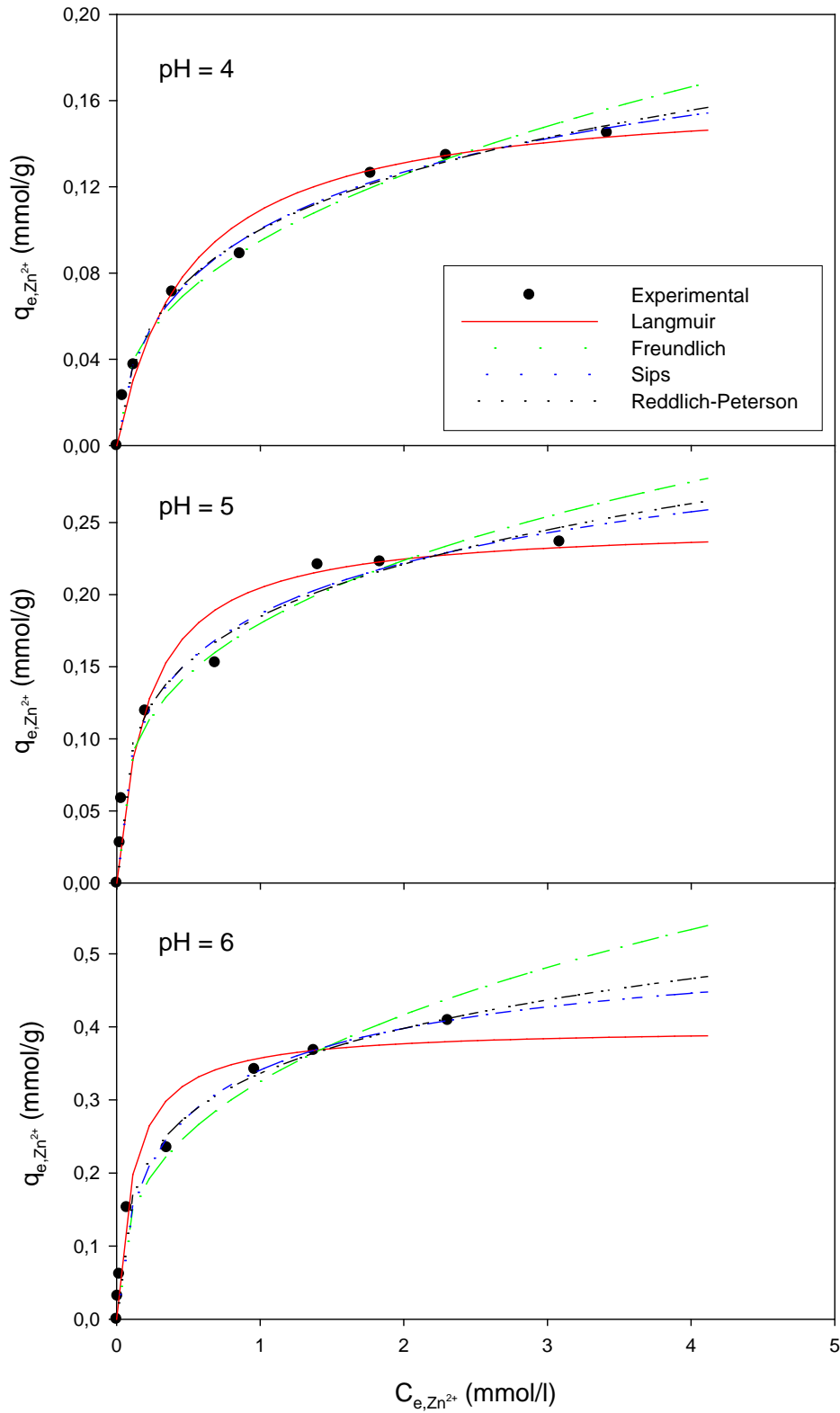


Figura V.23. Isothermas de adsorción de Zn^{2+} con P-NaOH. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos de isothermas. $M_{sólido} = 0,2$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; $t_{contacto} = 3$ horas.

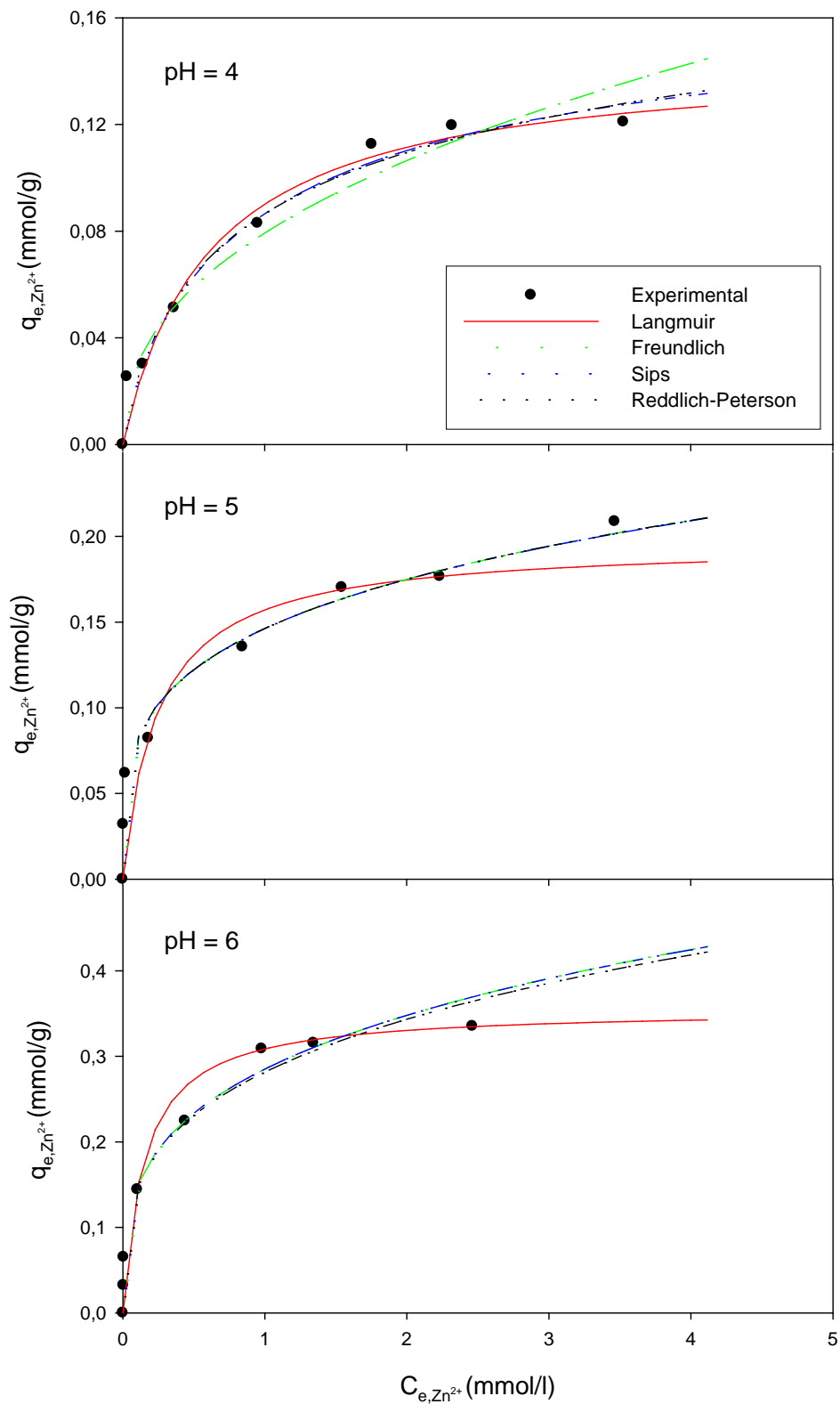


Figura V.24. Isothermas de adsorción de Zn^{2+} con P-HCl. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos de isothermas. $M_{sólido} = 0,2$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; $t_{contacto} = 3$ horas.

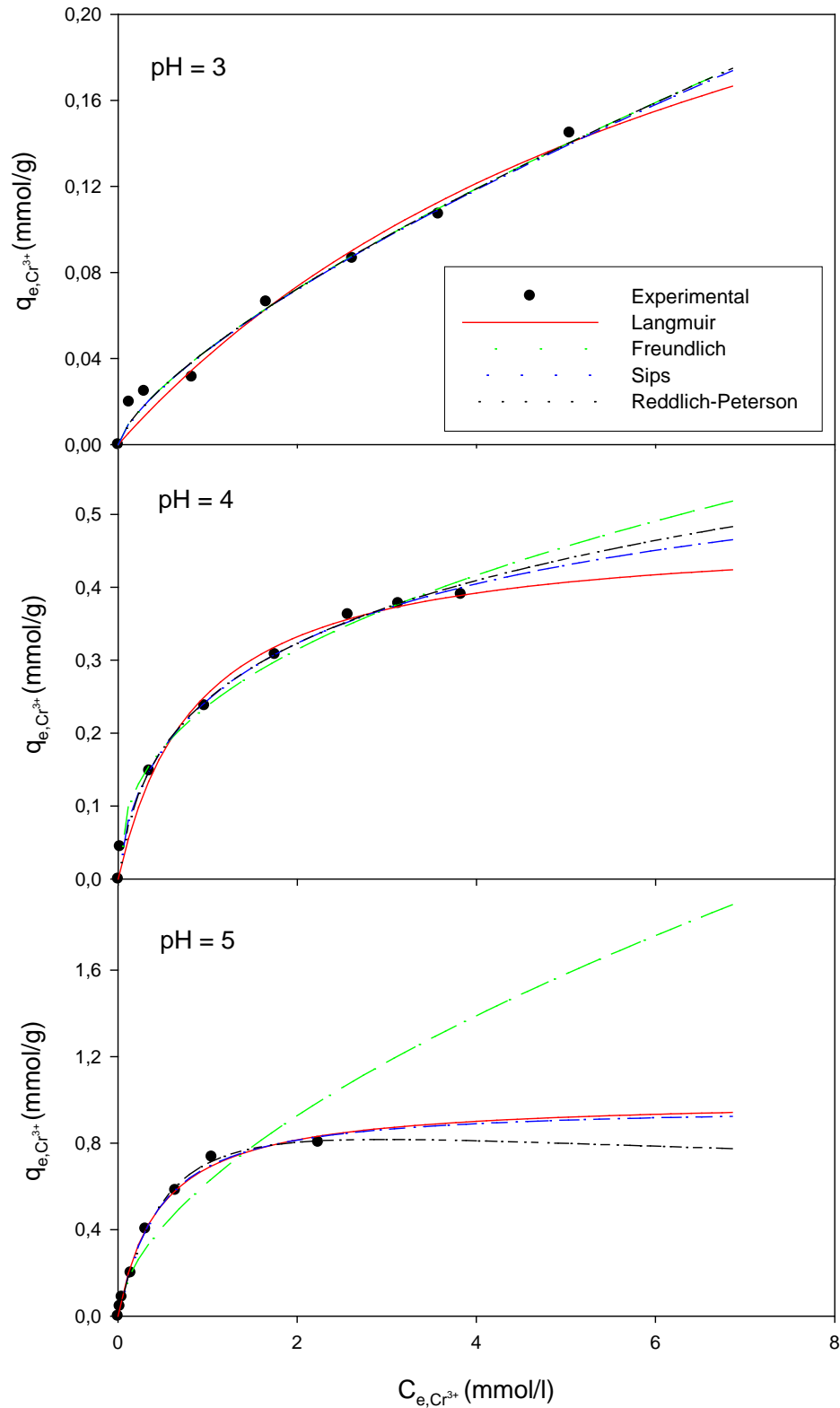


Figura V.25. Isotermas de adsorción de Cr^{3+} con P- H_2O . Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos de isotermas. $M_{sólido} = 0,2$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; $t_{contacto} = 48$ horas.

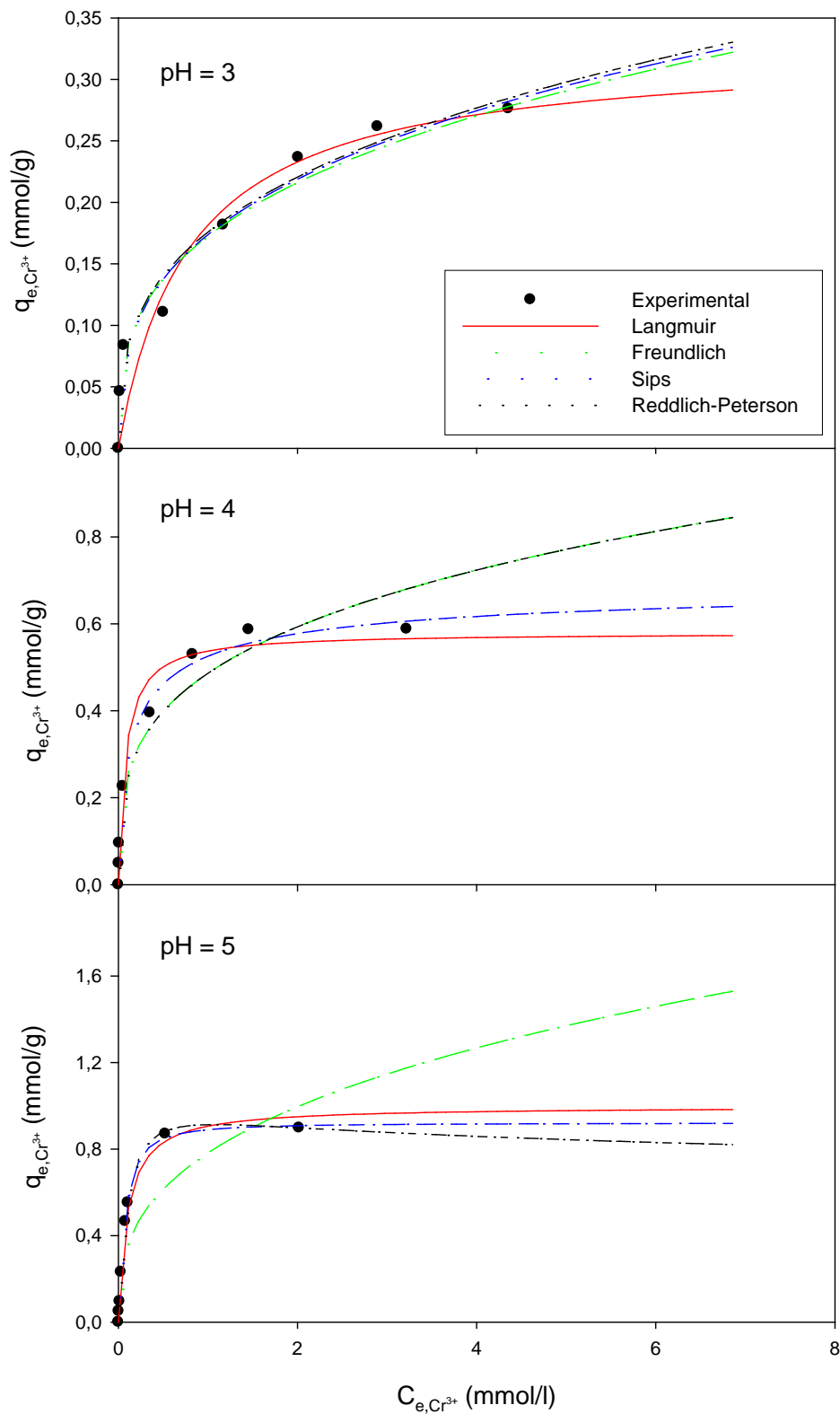


Figura V.26. Isothermas de adsorción de Cr^{3+} con P-NaOH. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos de isothermas. $M_{sólido} = 0,2$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; $t_{contacto} = 48$ horas.

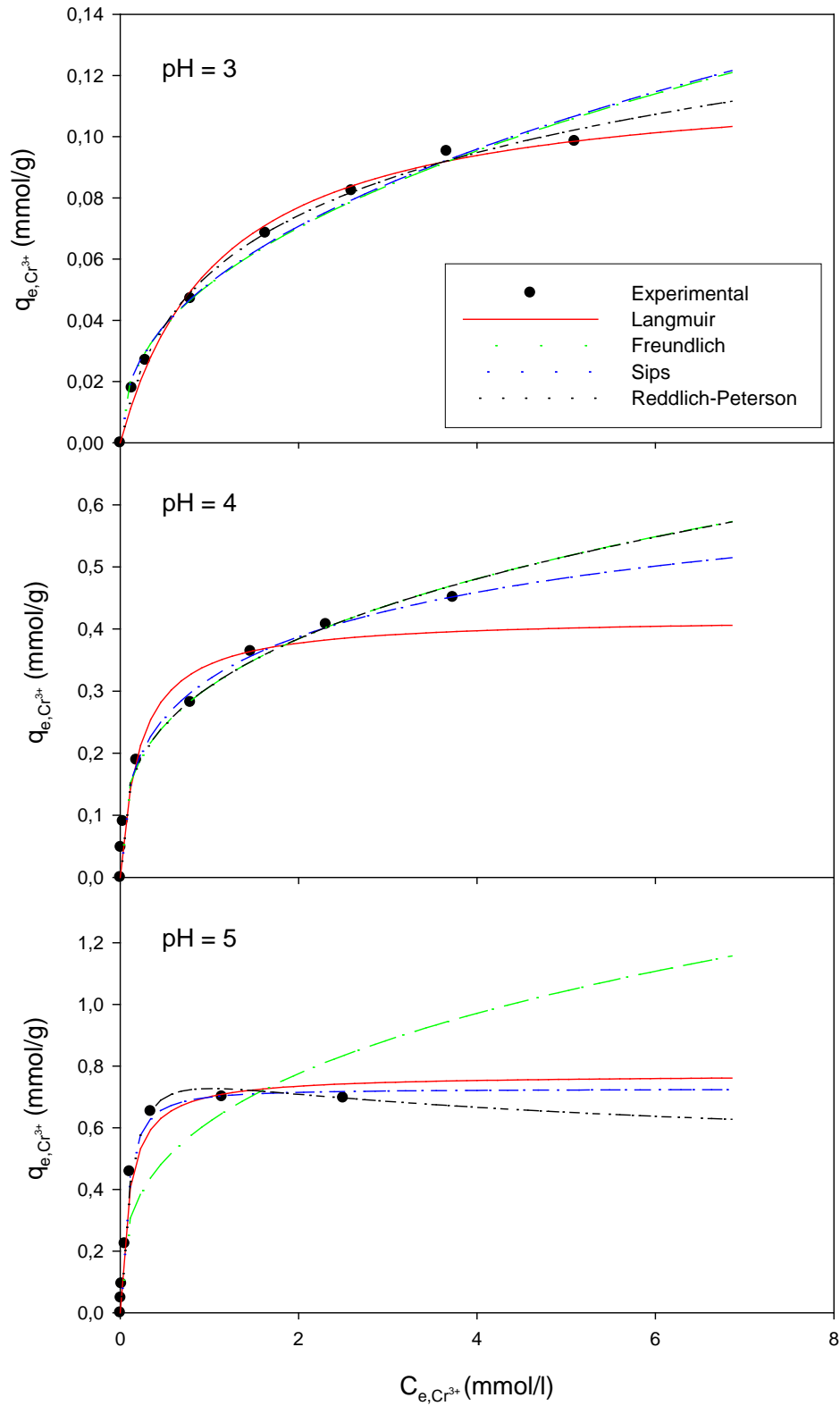


Figura V.27. Isothermas de adsorción de Cr^{3+} con P-HCl. Datos experimentales y mejor ajuste a diferentes modelos de isothermas. $M_{sólido} = 0,2$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; $t_{contacto} = 48$ horas.

Tabla V.6. Parámetros característicos de los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips y Reddlich-Peterson para la adsorción de Cd^{2+} .

P-H₂O										
pH	Langmuir		Freundlich		Sips			Reddlich-Peterson		
	q_{max}	b	K	n	b	q_{max}	n	K_R	a_R	β
4	0,201	1,568	0,114	1,990	0,555	0,334	1,404	0,680	4,769	0,644
5	0,205	4,824	0,164	2,707	2,226	0,244	1,318	1,526	8,143	0,830
6	0,256	8,466	0,228	3,025	5,609	0,272	1,125	2,446	9,628	0,935
P-NaOH										
pH	Langmuir		Freundlich		Sips			Reddlich-Peterson		
	q_{max}	b	K	n	b	q_{max}	n	K_R	a_R	β
4	0,353	1,305	0,193	1,798	0,005	36,738	1,792	2964	15444	0,494
5	0,341	4,068	0,273	2,642	0,005	56,875	2,633	4148	15217	0,621
6	0,382	7,045	0,337	3,069	0,009	36,733	3,050	8171	24236	0,674
P-HCl										
pH	Langmuir		Freundlich		Sips			Reddlich-Peterson		
	q_{max}	b	K	n	b	q_{max}	n	K_R	a_R	β
4	0,101	3,636	0,076	2,693	0,001	56,968	2,690	1227	16262	0,628
5	0,103	48,67	0,102	7,536	0,001	91,736	7,529	2668	26269	0,867
6	0,199	156,1	0,206	5,742	0,016	12,946	5,677	3300	16063	0,826

Tabla V.7. Parámetros característicos de los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips y Reddlich-Peterson, para la adsorción de Zn^{2+} .

P-H₂O										
pH	Langmuir		Freundlich		Sips			Reddlich-Peterson		
	q_{max}	b	K	n	b	q_{max}	n	K_R	a_R	β
4	0,185	1,255	0,092	2,040	0,695	0,241	1,280	0,327	2,309	0,798
5	0,242	2,379	0,151	2,384	1,166	0,305	1,297	0,846	4,191	0,807
6	0,448	1,662	0,249	2,094	2,286	0,409	0,903	0,764	1,716	1,007
P-NaOH										
pH	Langmuir		Freundlich		Sips			Reddlich-Peterson		
	q_{max}	b	K	n	b	q_{max}	n	K_R	a_R	β
4	0,164	1,982	0,094	2,467	0,670	0,250	1,617	0,718	6,176	0,750
5	0,248	4,629	0,180	3,185	0,693	0,456	2,220	5,957	31,228	0,760
6	0,398	8,630	0,325	2,802	1,488	0,569	1,568	5,773	16,163	0,793
P-HCl										
pH	Langmuir		Freundlich		Sips			Reddlich-Peterson		
	q_{max}	b	K	n	b	q_{max}	n	K_R	a_R	β
4	0,146	1,611	0,079	2,353	0,975	0,175	1,251	0,309	2,584	0,850
5	0,196	3,998	0,146	3,862	0,006	23,720	3,841	10267	70222	0,741
6	0,355	6,666	0,285	3,468	0,004	58,475	3,460	19401	68899	0,714

Tabla V.8. Parámetros característicos de los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips y Reddlich-Peterson, para la adsorción de Cr^{3+} .

P-H₂O										
pH	Langmuir		Freundlich		Sips			Reddlich-Peterson		
	q_{max}	b	K	n	b	q_{max}	n	K_R	a_R	β
3	0,347	0,134	0,044	1,396	0,003	14,211	1,390	70,213	1592	0,284
4	0,478	1,135	0,237	2,471	0,519	0,717	1,521	1,056	3,287	0,752
5	1,006	2,128	0,618	1,713	2,446	0,971	0,923	1,728	1,446	1,190
P-NaOH										
pH	Langmuir		Freundlich		Sips			Reddlich-Peterson		
	q_{max}	b	K	n	b	q_{max}	n	K_R	a_R	β
3	0,324	1,265	0,172	3,083	0,064	2,879	2,797	13213	75149	0,672
4	0,579	12,75	0,486	3,487	2,932	0,704	1,587	34724	71424	0,713
5	0,997	9,908	0,782	2,870	27,77	0,921	0,777	9,057	8,925	1,103
P-HCl										
pH	Langmuir		Freundlich		Sips			Reddlich-Peterson		
	q_{max}	b	K	n	b	q_{max}	n	K_R	a_R	β
3	0,120	0,887	0,051	2,270	0,003	14,138	2,260	0,163	1,966	0,793
4	0,419	4,495	0,306	3,083	0,535	0,915	2,201	483,56	1574	0,676
5	0,772	9,684	0,619	3,082	26,17	0,725	0,767	6,011	7,269	1,135

Tabla V.9. Valores de la función de error ARE para los ajustes a los diferentes modelos de isotermas ensayados.

Cd²⁺					
Sólido	pH	Langmuir	Freundlich	Sips	Reddlich-Peterson
P-H₂O	4	7,20	5,05	4,69	5,04
	5	3,47	5,37	1,97	2,16
	6	1,60	7,54	1,41	1,20
P-NaOH	4	11,60	6,31	8,01	6,02
	5	11,05	1,47	1,48	1,47
	6	11,93	1,82	1,81	1,81
P-HCl	4	2,37	8,00	8,01	7,92
	5	3,59	1,47	1,47	1,57
	6	8,78	0,63	0,74	0,85
Zn²⁺					
Sólido	pH	Langmuir	Freundlich	Sips	Reddlich-Peterson
P-H₂O	4	3,89	4,43	1,71	1,88
	5	4,16	5,52	2,01	1,29
	6	2,77	11,20	2,71	2,74
P-NaOH	4	5,18	3,95	1,98	2,46
	5	10,31	5,06	3,64	3,84
	6	6,29	8,77	3,60	3,35
P-HCl	4	4,45	6,06	3,07	3,64
	5	14,61	5,71	5,66	5,81
	6	14,08	3,25	3,25	3,41
Cr³⁺					
Sólido	pH	Langmuir	Freundlich	Sips	Reddlich-Peterson
P-H₂O	3	9,97	8,07	8,11	8,46
	4	2,47	2,55	1,04	1,16
	5	4,07	11,77	4,02	3,76
P-NaOH	3	12,28	7,67	7,69	8,02
	4	8,95	10,99	2,90	11,94
	5	7,81	27,73	2,05	4,61
P-HCl	3	3,14	3,92	3,88	1,70
	4	11,09	3,34	1,42	3,36
	5	6,27	22,33	5,17	4,23

V.5. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE IONES MAYORITARIOS

Una de las variables que influyen sobre la bioadsorción de iones de metales pesados es la presencia de otros iones metálicos en la disolución, ya que éstos, como especies iónicas, pueden competir por los lugares activos en el sólido bioadsorbente.

En la bibliografía consultada existen numerosas referencias sobre la influencia de los iones Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} sobre la reducción del rendimiento de la bioadsorción de metales pesados, al competir con ellos por los sitios activos del sólido y al reducir la actividad de los metales pesados (Villaescusa et al., 2004; Martínez et al., 2006).

Las aguas residuales contienen de forma habitual iones Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , de forma que se ha considerado interesante estudiar la influencia que la presencia de dichos iones puede ejercer sobre la adsorción de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} en los sólidos adsorbentes considerados (P-H₂O, P-NaOH y P-HCl).

V.5.1. Procedimiento

Para este tipo de ensayo se prepararon disoluciones monoelemento de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} que poseían diferentes concentraciones del catión metálico cuya interferencia se pretendía evaluar (entre 0 y 800 mg/l). Se colocaron 50 ml de cada una de las disoluciones preparadas, en frascos de vidrio de 100 ml de capacidad, y se adicionó una cantidad conocida de sólido adsorbente. Se mantuvo la suspensión agitada magnéticamente durante el tiempo habitual para cada metal a temperatura ambiente ajustando en todo momento el pH a un valor de 5 con NH_3 (0,1 y 0,01 N) o HNO_3 (0,1 y 0,01 N). Concluido el ensayo, se filtró y analizó la muestra.

Las condiciones de ensayo para cada caso se resumen en la Tabla V.10.

Tabla V.10. Condiciones de ensayo. Influencia de iones mayoritarios.

Metal	C_i (mg/l)	m_{sólido} (g)	t_{contacto} (h)
Cd²⁺	50	0,1	3
Zn²⁺	50	0,2	3
Cr³⁺	100	0,2	48

V.5.2. Resultados y discusión

En las Figuras V.28, V.29 y V.30 se representa la cantidad de cadmio, cinc y cromo adsorbida por unidad de masa de sólido adsorbente frente a la concentración inicial de cada uno de los iones mayoritarios. Los valores numéricos de los ensayos se recogen en la Tabla A.5.1 del Anexo.

Se observa que la capacidad de adsorción de los iones divalentes Cd²⁺ y Zn²⁺ se ve afectada en mayor medida por la presencia de estos iones competidores. Sin embargo, la capacidad de adsorción para el Cr³⁺ sólo se ve reducida muy ligeramente en algunos casos. Ello se explica porque los iones Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺ son mono y divalentes, por lo que compiten en inferioridad de posibilidades con el Cr³⁺. Sin embargo, como se observa, su competencia sí es importante en la adsorción de los metales divalentes Cd²⁺ y Zn²⁺.

Para el cadmio y cinc, donde sí se observa el efecto de la competencia por los sitios activos, se pueden apreciar diferencias importantes entre los comportamientos de los iones mayoritarios. En estos casos, para un mismo metal, la reducción de la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente es mayor para Ca²⁺ y Mg²⁺ que para K⁺ y Na⁺. Ello vuelve a explicarse por sus diferentes cargas eléctricas, presentando los iones divalentes una mayor afinidad por los sitios activos que los monovalentes.

En la Tabla V.11 se muestra la reducción en las cantidades adsorbidas de cada metal por unidad de masa de adsorbente como consecuencia de la presencia en disolución de 800 mg/l de cada uno de los iones mayoritarios, respecto a la cantidad adsorbida sin competencia.

Tabla V.11 Porcentaje de reducción de la cantidad de ión metálico adsorbido para una concentración inicial de 800 mg/l de diferentes iones mayoritarios en la disolución.

Sólido	Metal	IÓN mayoritario			
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
P-H ₂ O	Cd ²⁺	44,3	52,6	97,8	98,9
	Zn ²⁺	22,5	14,8	66,2	83,6
	Cr ³⁺	7,3	0,0	1,8	0,0
P-NaOH	Cd ²⁺	43,5	51,4	87,8	95,8
	Zn ²⁺	0,0	0,0	51	68,8
	Cr ³⁺	0,0	0,0	0,0	0,0
P-HCl	Cd ²⁺	47,1	30,5	81,7	90,2
	Zn ²⁺	41,4	40,2	74,9	83,9
	Cr ³⁺	10,3	0,0	11,7	0,0

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que la presencia de iones Ca²⁺ y Mg²⁺ influye adversamente sobre la cantidad de ión metálico adsorbido, de forma mucho más significativa que la presencia de los iones Na⁺ y K⁺. Este resultado concuerda con lo indicado por otros investigadores: poseen un mayor poder competidor los iones de mayor valencia por los lugares activos presentes en los tres sólidos adsorbentes (Al-Asheh y Duvnjak, 1997; Kappor y Viraraghavan, 1997; Villaescusa et al., 2004).

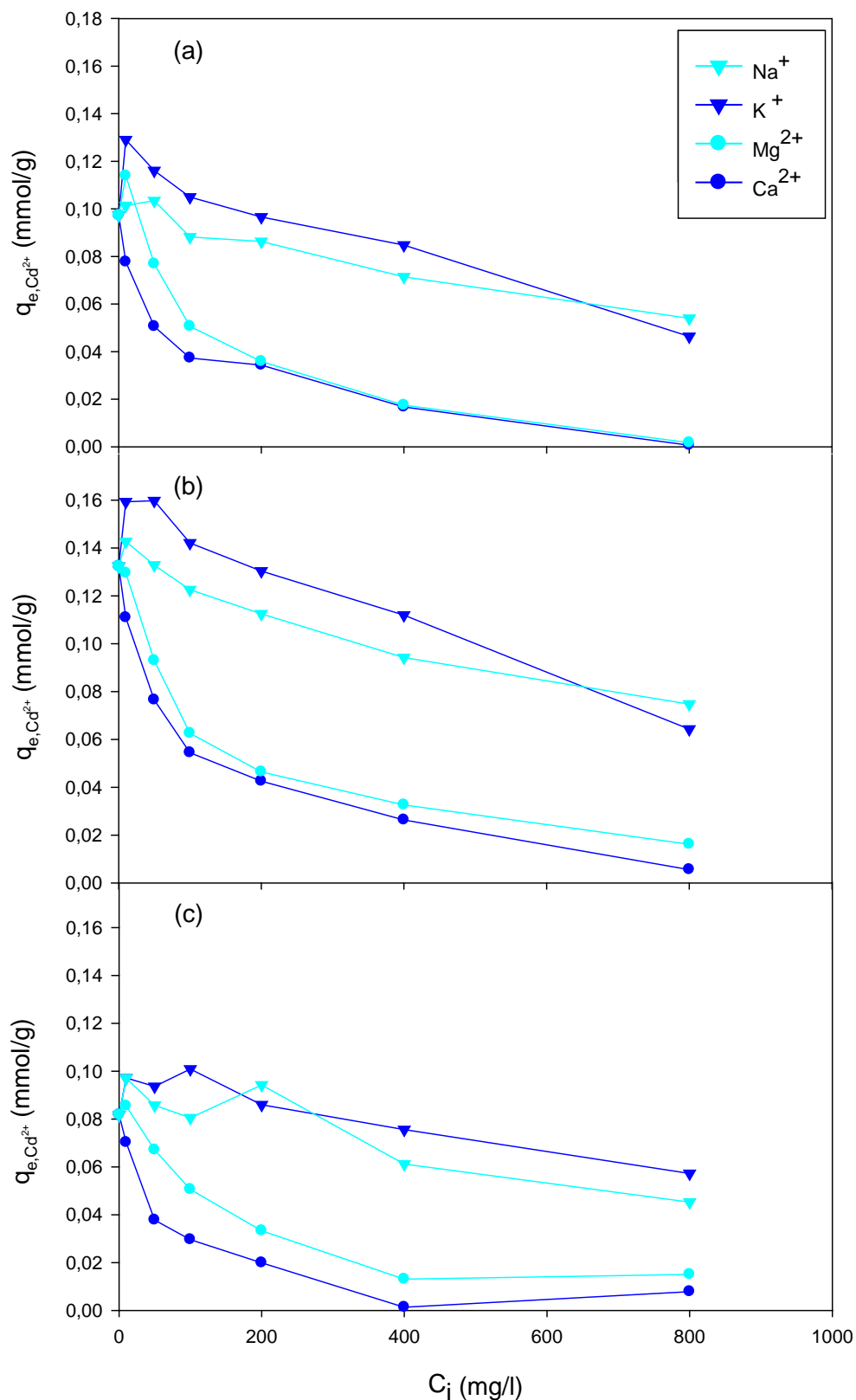


Figura V.28. Cadmio adsorbido por unidad de masa de sólido adsorbente frente a la concentración de Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺, para: (a) P-H₂O (b) P-NaOH y (c) P-HCl. $M_{sólido} = 0,1$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; pH=5,0, $t_{contacto} = 3$ horas.

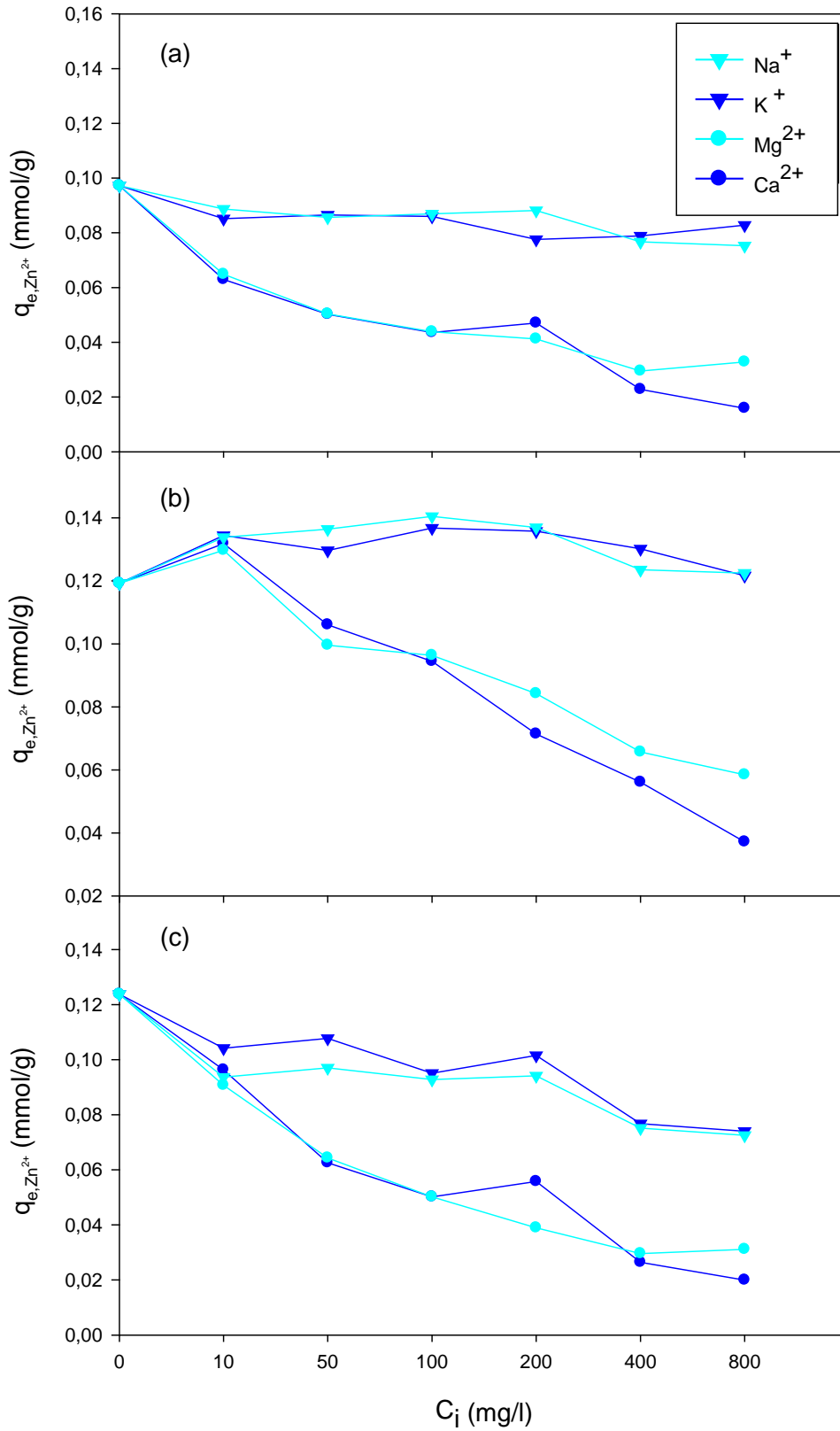


Figura V.29. Zinc adsorbido por unidad de masa de sólido adsorbente frente a la concentración de Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺, para: (a) P-H₂O (b) P-NaOH y (c) P-HCl. $M_{sólido} = 0,2$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; pH=5,0, $t_{contacto} = 3$ horas.

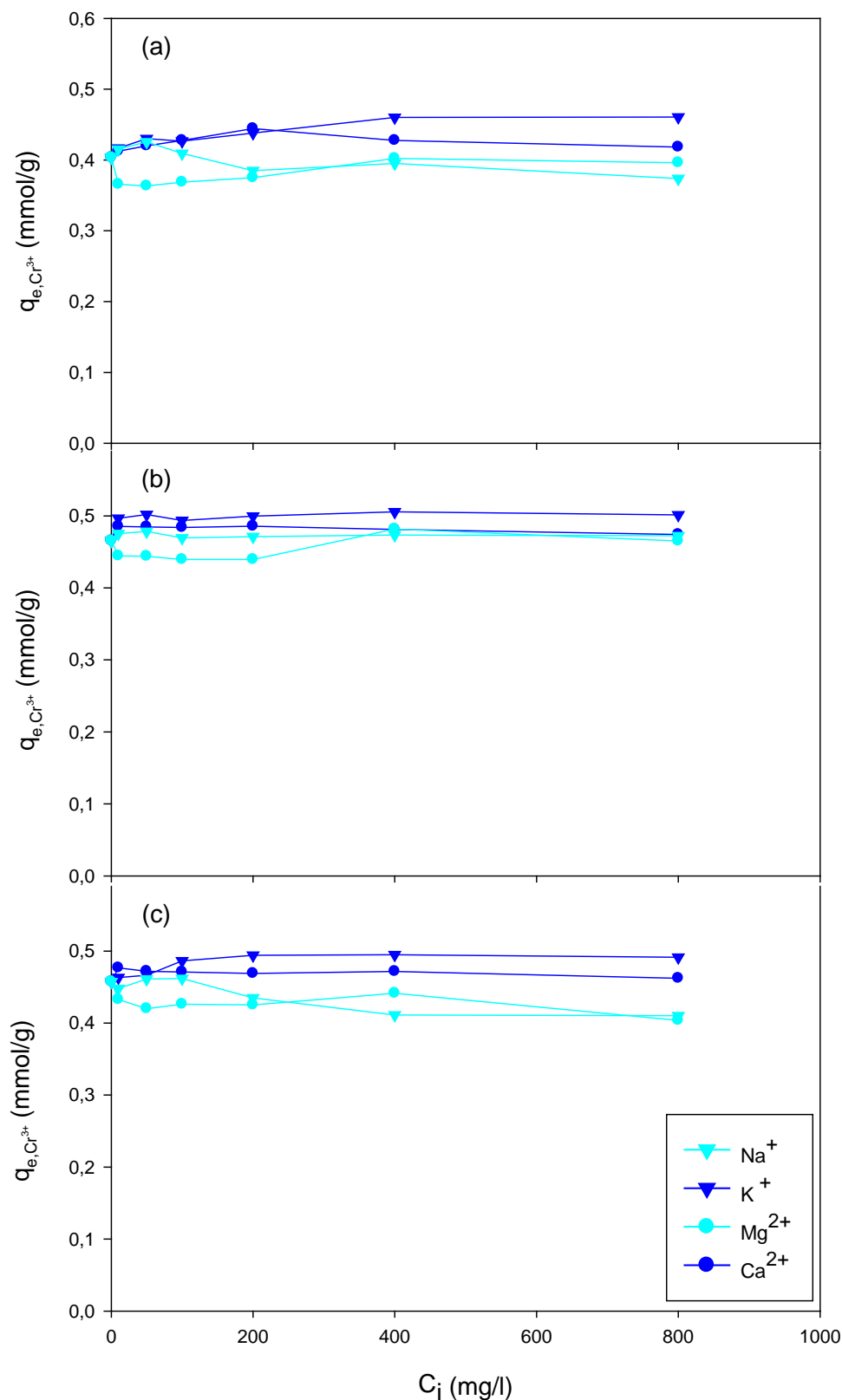


Figura V.30. Cromo adsorbido por unidad de masa de sólido adsorbente frente a la concentración de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , para: (a) P- H_2O (b) P-NaOH y (c) P-HCl. $M_{sólido} = 0,2$ g; $V_{disolución} = 50$ ml; pH=5,0, $t_{contacto} = 48$ horas.

VI. ADSORCIÓN EN SISTEMAS BINARIOS

VI.1. INTRODUCCIÓN

Con anterioridad se ha estudiado el efecto que sobre la adsorción de un ión metálico tiene la presencia en el medio acuoso de otros iones que suelen acompañarlo en aguas residuales, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . Sin embargo, el objeto de esa parte del trabajo fue establecer cómo la capacidad de adsorción de un ión metálico de carácter contaminante se podía ver afectada por la presencia de iones que suelen estar presentes en cualquier tipo de agua.

A menudo, en las aguas residuales industriales se encuentra presente más de un metal pesado. Por ello, es interesante explorar el comportamiento de la mezcla e investigar el efecto de la concentración de cada uno de los metales sobre la cantidad adsorbida de los demás. Para ello, es preciso estudiar las cinéticas e isotermas de equilibrio de los sistemas multicomponente, aspecto que está mereciendo actualmente gran atención. Así por ejemplo, Ramsenthil et al. (2010) han estudiado la adsorción conjunta de los cationes cinc y cobre sobre micro algas inmovilizadas en gel de sílice.

Aunque existen diversos modelos que describen la adsorción en sistemas multicomponente (Al-Qahtani, 2012; Govindaraj, 2012), en este trabajo se han empleado los modelos extendidos de Langmuir, Freundlich y Sips. Dichos modelos se

han empleado para ajustar los datos de equilibrio obtenidos experimentalmente así como para predecir dichas isothermas de equilibrio a partir de los parámetros correspondientes a las isothermas en sistemas monocomponente.

Como sólido adsorbente se ha empleado acículas de *Pinus halepensis* (pino carrasco), lavadas con agua corriente y agua destilada, secadas, troceadas, molidas y tamizadas, seleccionando un tamaño de partícula inferior a 0,15 mm. La elección de este sólido en los ensayos que siguen en lo que resta de trabajo frente a los otros dos sólidos empleados en el estudio de sistemas monoelemento, obtenidos por tratamiento con HCl y NaOH, se justifica porque de dicho estudio se desprende que en el caso del sólido tratado con ácido clorhídrico, éste veía disminuida su capacidad adsorbente y el ligero aumento de ésta en el caso del sólido tratado con hidróxido sódico no es suficiente para justificar dicho tratamiento. Los ensayos se han realizado a pH 4 para evitar la posible precipitación de los iones metálicos en disolución.

Antes de realizar la estimación de las isothermas de adsorción, se debe establecer el tiempo de contacto entre las fases sólido-líquido necesario para que se alcance el equilibrio, tal y como se hizo en los sistemas monoelemento. A continuación se aborda este aspecto.

VI.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN EN SISTEMAS BINARIOS

Para realizar el estudio cinético de la adsorción en los sistemas binarios Cr-Cd, Cr-Zn y Zn-Cd se puso en contacto un litro de disolución conteniendo los dos iones metálicos a estudiar y 4 gramos de sólido adsorbente. Las concentraciones de ión metálico en las disoluciones empleadas en estos estudios cinéticos fueron las siguientes:

- 50 mg/l Cr^{3+} + 50 mg/l Cd^{2+} ; 200 mg/l Cr^{3+} + 200 mg/l Cd^{2+} ;
- 50 mg/l Cr^{3+} + 50 mg/l Zn^{2+} ; 200 mg/l Cr^{3+} + 200 mg/l Zn^{2+} ;
- 50 mg/l Zn^{2+} + 50 mg/l Cd^{2+} ; 200 mg/l Zn^{2+} + 200 mg/l Cd^{2+} .

En todos los casos, el pH de la disolución se mantuvo constante en un valor de 4,0 mediante la adición de disolución de ácido nítrico ó amoníaco (0,01 N, 0,1 N y 1 N).

Se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo, las cuales se filtraron y analizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica. En las Figuras VI.1 – VI.6 se presenta la evolución con el tiempo de la cantidad de cada ión metálico adsorbido por gramo de sólido adsorbente. Los valores numéricos se presentan en las Tablas A.6.1 – A.6.3 del Anexo.

En el caso del sistema Cr-Cd (Figuras VI.1 y VI.2), se aprecia que el Cd^{2+} se adsorbe rápidamente, y su concentración de equilibrio se alcanza antes de una hora. Sin embargo, la velocidad de adsorción del Cr^{3+} es menor, y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio se ve afectado sustancialmente por la concentración de este ión en la disolución.

En cuanto al sistema Cr-Zn (Figuras VI.3 y VI.4), se observa que el cinc se adsorbe rápidamente al comenzar el proceso, y posteriormente se produce una ligera desorción de dicho ión hasta alcanzar el equilibrio en un tiempo relativamente corto. Al igual que en el sistema Cr-Cd, la velocidad de adsorción del Cr^{3+} es baja, y menor al aumentar su concentración. La desorción del Zn^{2+} adsorbido se puede justificar debido a que su velocidad de adsorción inicial es mayor que la del Cr^{3+} , pero posteriormente el Zn^{2+} adsorbido es desplazado de los sitios activos por el Cr^{3+} , ya que el sólido presenta una afinidad mayor hacia el Cr^{3+} .

En el sistema Zn-Cd (Figuras VI.5 y VI.6), ambos iones se comportan de forma similar: la velocidad de adsorción inicial es alta en ambos casos, para ir disminuyendo posteriormente hasta alcanzar el equilibrio en un breve período de tiempo.

Estos resultados están en concordancia con los valores obtenidos por Pinzón-Bedoya (2005) al estudiar la bioadsorción sobre hojas muertas de *Posidonia oceanica* de los mismos sistemas binarios.

De esta forma, a la hora de obtener las isotermas de adsorción, el tiempo de contacto establecido para cada sistema binario ha sido: 10 días para el sistema Cr-Cd, 6 días para el sistema Cr-Zn y 3 horas para el sistema Zn-Cd.

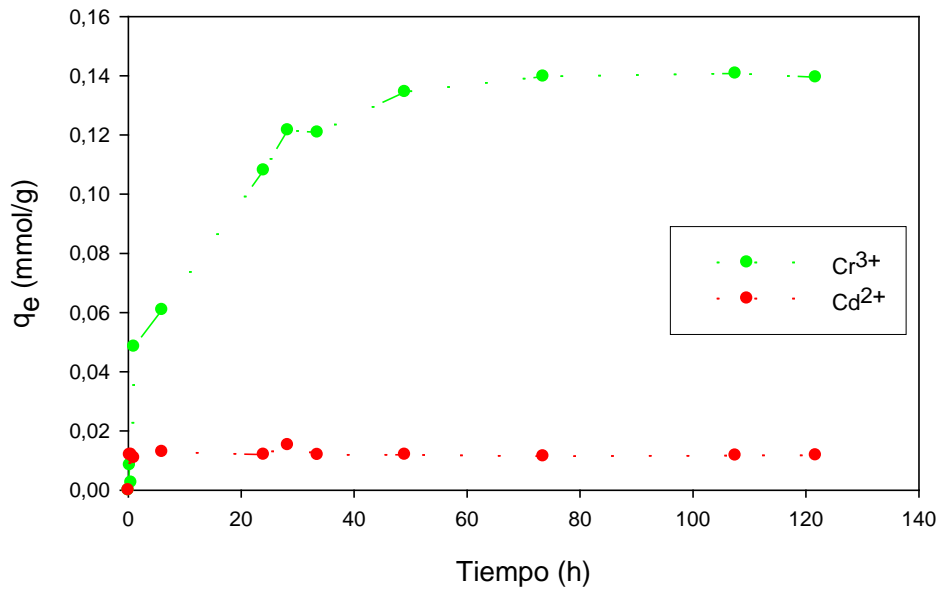


Figura VI.1. Variación de la cantidad de Cr³⁺ y Cd²⁺ adsorbida con el tiempo para una concentración inicial de 50 mg/l en ambos metales.

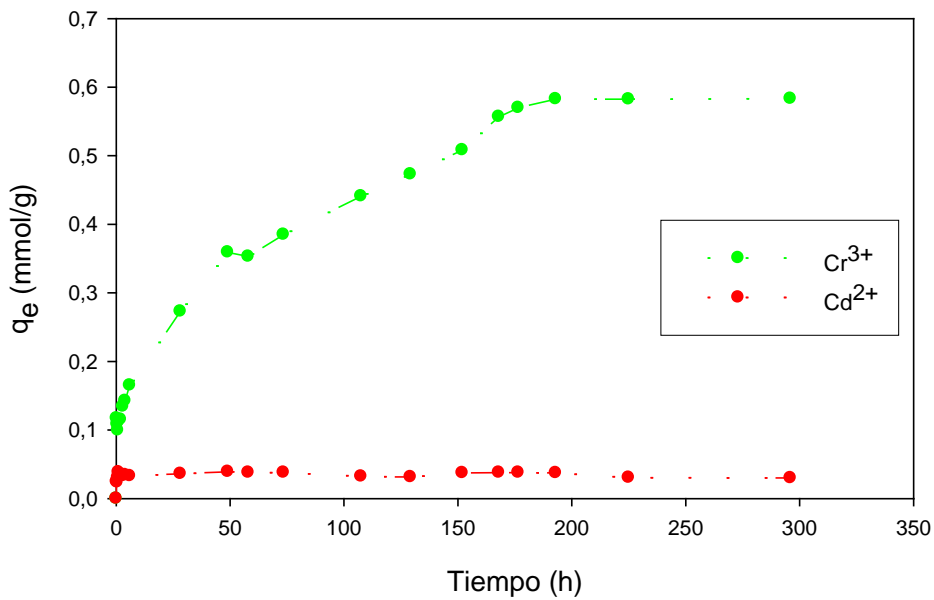


Figura VI.2. Variación de la cantidad de Cr³⁺ y Cd²⁺ adsorbida con el tiempo para una concentración inicial de 200 mg/l en ambos metales.

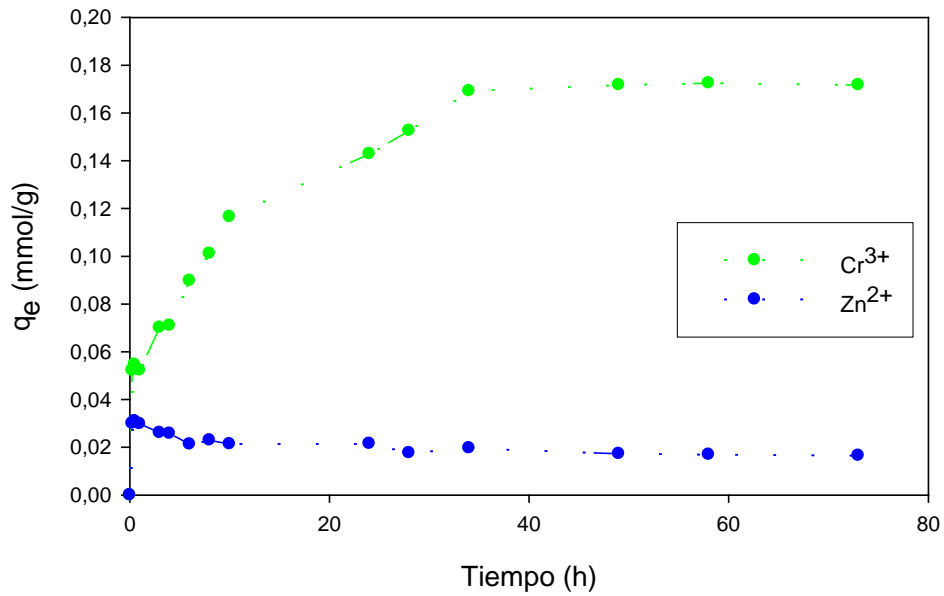


Figura VI.3. Variación de la cantidad de Cr³⁺ y Zn²⁺ adsorbida con el tiempo para una concentración inicial de 50 mg/l en ambos metales.

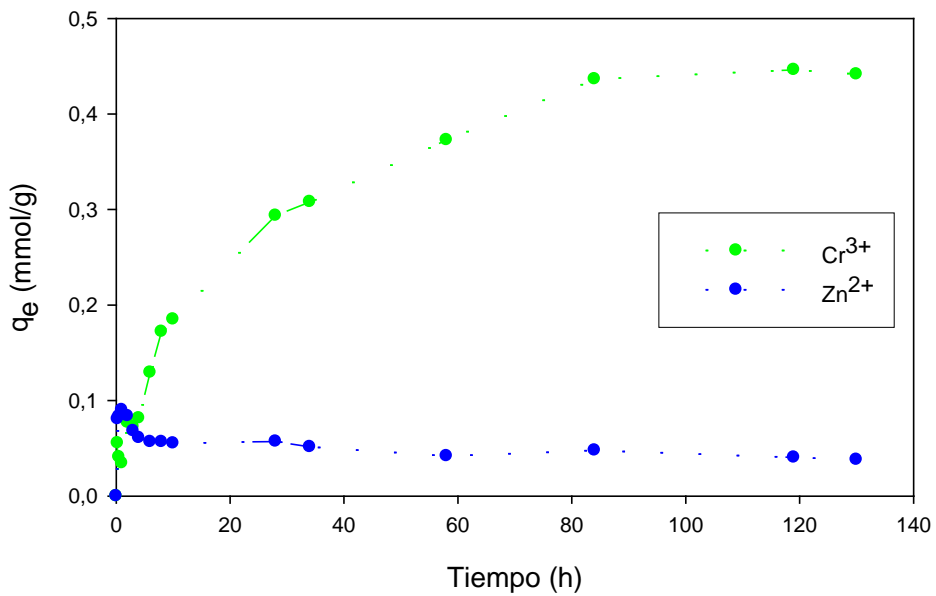


Figura VI.4. Variación de la cantidad de Cr³⁺ y Zn²⁺ adsorbida con el tiempo para una concentración inicial de 200 mg/l en ambos metales.

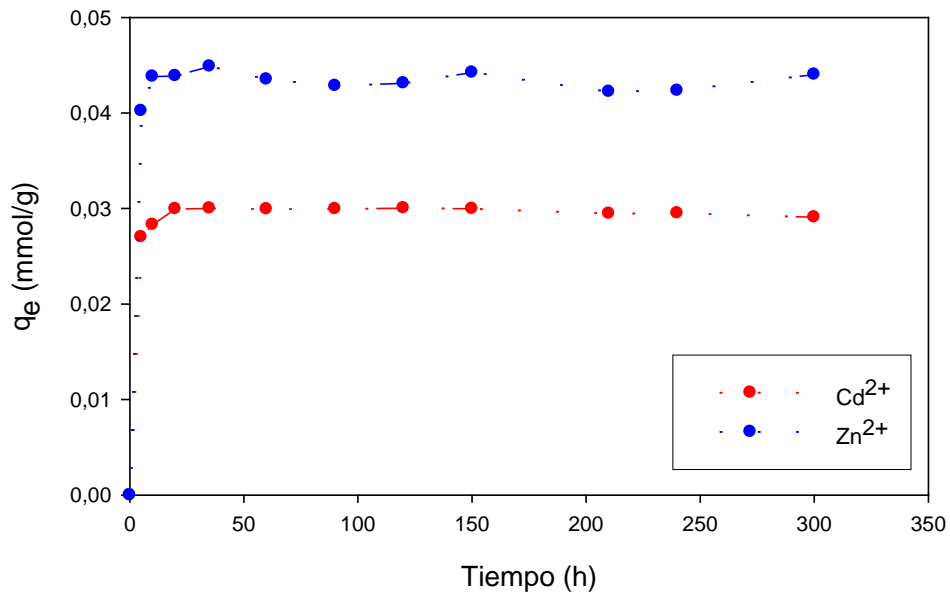


Figura VI.5. Variación de la cantidad de Cd^{2+} y Zn^{2+} adsorbida con el tiempo para una concentración inicial de 50 mg/l en ambos metales.

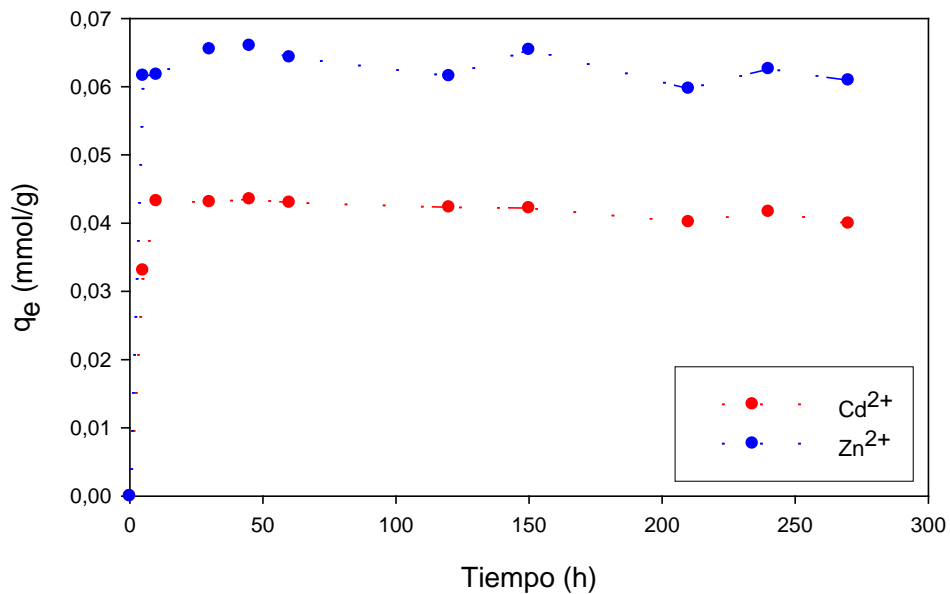


Figura VI.6. Variación de la cantidad de Cd^{2+} y Zn^{2+} adsorbida con el tiempo para una concentración inicial de 200 mg/l en ambos metales

VI.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN SISTEMAS BINARIOS

Una vez fijado el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio en cada sistema binario, se han determinado experimentalmente las isotermas de adsorción de los sistemas binarios constituidos por los iones metálicos Cr^{3+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} . Posteriormente se ha comprobado si los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, “extendidos” para sistemas bicomponente, permiten predecir las isotermas de los sistemas binarios teniendo en cuenta los parámetros obtenidos para los sistemas monoelemento.

Seguidamente, los datos experimentales se han ajustado a dichos modelos empleando diferentes funciones de error para obtener los parámetros óptimos en cada caso.

A continuación se presentan los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, “extendidos” para sistemas bicomponente, para, seguidamente, incluir los resultados obtenidos.

VI.3.1. Modelos de isotermas en sistemas binarios

VI.3.1.1. Modelo de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir introducido en la sección V.4.1.1 supone una distribución homogénea sobre la superficie del sólido de los sitios activos a los que se pueden enlazar los iones metálicos, así como que todos los sitios activos poseen la misma afinidad por un determinado sustrato y que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. Este modelo puede ser extendido, asumiendo las mismas condiciones anteriores, para la adsorción en sistemas multicomponente (Al-Qahtani, 2012; Govindaraj, 2012), según la ecuación:

$$q_i = \frac{q_i^0 b_i C_i}{1 + \sum_{k=1}^N b_k C_k} \quad (\text{ec. VI.1})$$

donde:

- C_i : concentración de equilibrio del componente i en la fase acuosa, mM.
- q_i : cantidad de componente i adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mmol/g, en el sistema multicomponente.
- q_i^0 y b_i : constantes de Langmuir del componente i , siendo $q_i^0 = q_{i,\max}$.
- C_k ($k = 1, 2, \dots, N$; N : número de componentes): concentración de equilibrio del componente k en la fase acuosa, mM.
- b_k ($k = 1, 2, \dots, N$; N : número de componentes): constantes de Langmuir del componente k .

VI.3.1.2. Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich asume que la distribución de los grupos activos es heterogénea, por lo que varía la afinidad para la adsorción (Papageorgiou et al. 2009; Al-Qahtani, 2012; Govindaraj, 2012). El modelo extendido para describir la adsorción en sistemas multicomponente responde a la expresión, para el metal 1:

$$q_1 = \frac{n(K_1/n_1)^{1/n_1} C_1}{\left[(K_1/n_1)^{1/n_1} C_1 + (K_2/n_2)^{1/n_2} C_2 \right]^{1-n}} + \Delta_{F2} \quad (\text{ec. VI.2})$$

donde:

n_1, n_2, K_1 y k_2 : constantes del modelo de Freundlich para los componentes 1 y 2.

$$\Delta_{F2} = (n_1 - n_2) \frac{(K_1/n_1)^{1/n_1} C_1 (K_2/n_2)^{1/n_2} C_2}{\left[(K_1/n_1)^{1/n_1} C_1 + (K_2/n_2)^{1/n_2} C_2 \right]^{2-n}} \times \ln \left[\left(\frac{K_1}{n_1} \right)^{1/n_1} C_1 \left(\frac{K_2}{n_2} \right)^{1/n_2} C_2 \right] \quad (\text{ec. VI.3})$$

$$n = \frac{n_1 (K_1/n_1)^{1/n_1} C_1 + n_2 (K_2/n_2)^{1/n_2} C_2}{(K_1/n_1)^{1/n_1} C_1 + (K_2/n_2)^{1/n_2} C_2} \quad (\text{ec. VI.4})$$

Se usan las mismas expresiones para el componente 2, cambiando en las ecuaciones el subíndice 1 por 2.

VI.3.1.3. Modelo de Sips

El modelo empírico de Sips es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich. Su extensión al estudio de sistemas multicomponente se puede expresar por medio de diferentes ecuaciones, una de las cuales es la siguiente (Al-Ashed et al., 2000; Ho et al., 2002; Volesky, 2003; Papageorgiou et al. 2009):

$$q_i = \frac{q_i^0 b_i C_i \left(\sum_{k=1}^N b_k C_k \right)^{(1/n_i)-1}}{1 + \left(\sum_{k=1}^N b_k C_k \right)^{1/n_i}} \quad (\text{ec. VI.5})$$

donde:

- q_i : cantidad de componente i adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mmol/g, en el sistema multicomponente.
- C_k ($k = 1, 2, \dots, N$; N : número de componentes): concentración de equilibrio del componente k en la fase acuosa, mM.
- q_i^0 , b_i y b_k son constantes en este modelo. En este caso, q_i^0 corresponde a $q_{i,\max}$.

VI.3.2. Determinación experimental de isothermas de adsorción en sistemas binarios

Se prepararon disoluciones que contenían diferentes concentraciones de los iones metálicos presentes en la mezcla binaria objeto de estudio. Las concentraciones aproximadas de las disoluciones preparadas se muestran en la Tabla VI.1.

Tabla VI.1. Concentración aproximada de las disoluciones preparadas para los sistemas bicomponente Me_1 - Me_2 .

10 mg/l Me_1	20 mg/l Me_1	50 mg/l Me_1	100 mg/l Me_1	200 mg/l Me_1
10 mg/l Me_2	10 mg/l Me_2	10 mg/l Me_2	10 mg/l Me_2	10 mg/l Me_2
20 mg/l Me_2	20 mg/l Me_2	20 mg/l Me_2	20 mg/l Me_2	20 mg/l Me_2
50 mg/l Me_2	50 mg/l Me_2	50 mg/l Me_2	50 mg/l Me_2	50 mg/l Me_2
100 mg/l Me_2	100 mg/l Me_2	100 mg/l Me_2	100 mg/l Me_2	100 mg/l Me_2
200 mg/l Me_2	200 mg/l Me_2	200 mg/l Me_2	200 mg/l Me_2	200 mg/l Me_2

En frascos de 100 ml se pusieron en contacto mediante agitación magnética 40 ml de cada disolución y 0,16 gramos de sólido adsorbente. El pH de operación se mantuvo constante en 4,0 mediante la adición de disolución de ácido nítrico ó amoníaco (0,01 N, 0,1 N y 1 N). Transcurrido el tiempo de contacto seleccionado (3 horas, 6 y 10 días para los sistemas Zn-Cd, Cr-Zn y Cr-Cd, respectivamente) la disolución se filtró y analizó mediante espectrofotometría de absorción atómica.

La cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de sólido adsorbente se calculó aplicando la ecuación V.2.

En las Figuras VI.7 – VI.12 se presentan los valores experimentales de $q_{e,i}$ frente a $C_{e,i}$ para los tres sistemas binarios estudiados, observándose en ellas la influencia que la presencia de cada ión metálico ejerce sobre la adsorción del otro ión en la mezcla binaria. Los valores numéricos se recogen en las tablas A.7.1 – A.7.3 del Anexo.

En todas las isothermas se observa que el valor de q_e aumenta considerablemente cuando la concentración de ión metálico en la disolución no es muy elevada. Posteriormente, a valores de C_e grandes, el valor de q_e tiende a estabilizarse. Esto se relaciona con un elevado número de sitios activos libres sobre la superficie del sólido cuando las concentraciones son bajas, para luego ir haciéndose menor al aumentar la concentración de ión metálico, a causa de la saturación del sólido.

En todos los casos se observa la competencia que cada ión ejerce sobre el otro por los sitios activos, pues la presencia de concentraciones crecientes de un ión provoca una disminución de la cantidad adsorbida del otro.

En los sistemas Cr-Cd y Cr-Zn se observa que la presencia de iones Cr^{3+} modifica fuertemente la isoterma de adsorción del otro ión, mientras que la presencia de los iones Cd^{2+} o Zn^{2+} en mezcla binaria con Cr^{3+} apenas afecta a la isoterma de éste último. Este hecho indica que las acículas de Pino Carrasco tienen una mayor afinidad hacia el Cr^{3+} que hacia Cd^{2+} y Zn^{2+} .

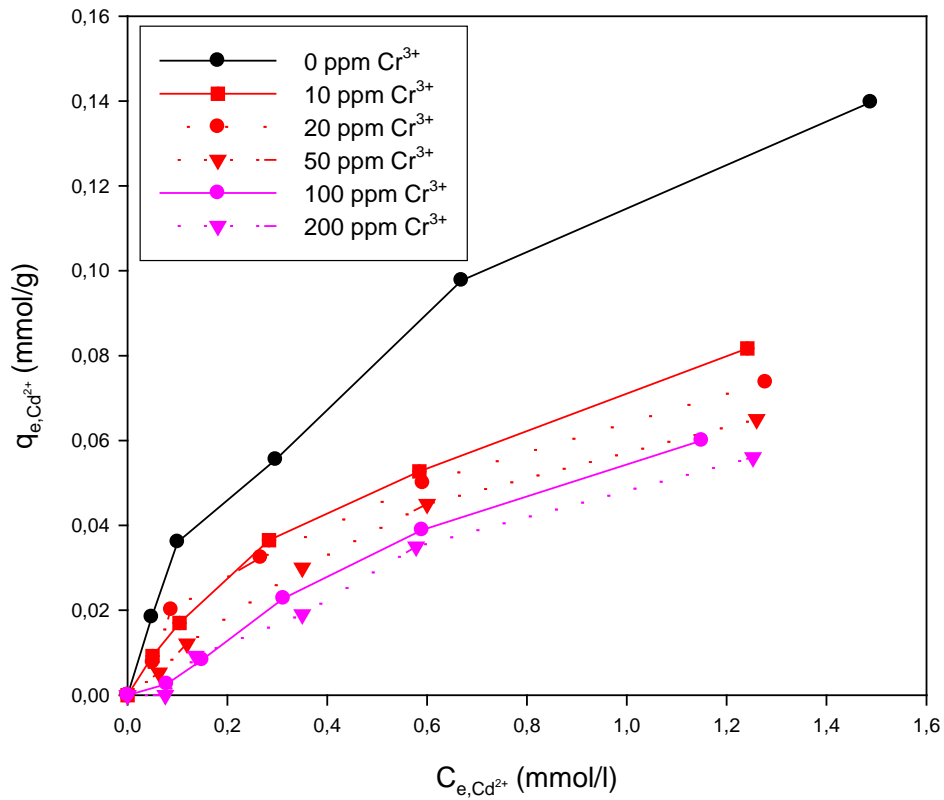


Figura VI.7. Influencia de la presencia de Cr^{3+} sobre la adsorción de Cd^{2+} en el sistema Cr-Cd. $m_{\text{sólido}} = 0,16 \text{ g}$; $V_{\text{disolución}} = 40 \text{ ml}$; $\text{pH} = 4,0$; $t_{\text{contacto}} = 10 \text{ días}$.

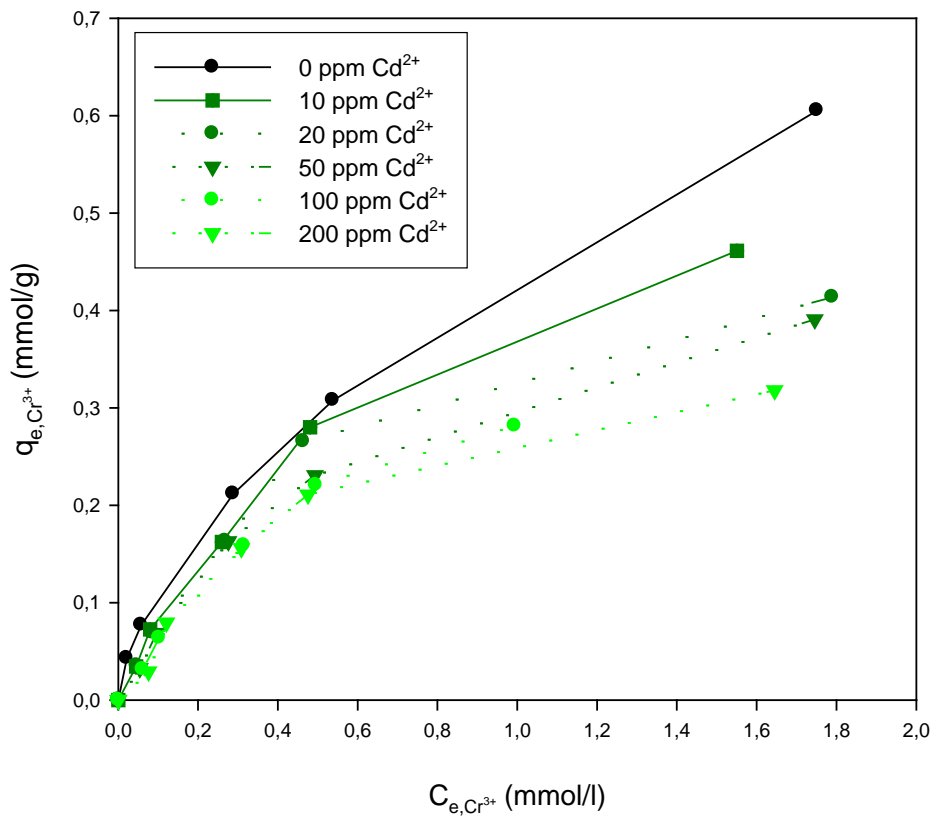


Figura VI.8. Influencia de la presencia de Cd^{2+} sobre la adsorción de Cr^{3+} en el sistema Cr-Cd. $m_{\text{sólido}} = 0,16 \text{ g}$; $V_{\text{disolución}} = 40 \text{ ml}$; $\text{pH} = 4,0$; $t_{\text{contacto}} = 10 \text{ días}$.

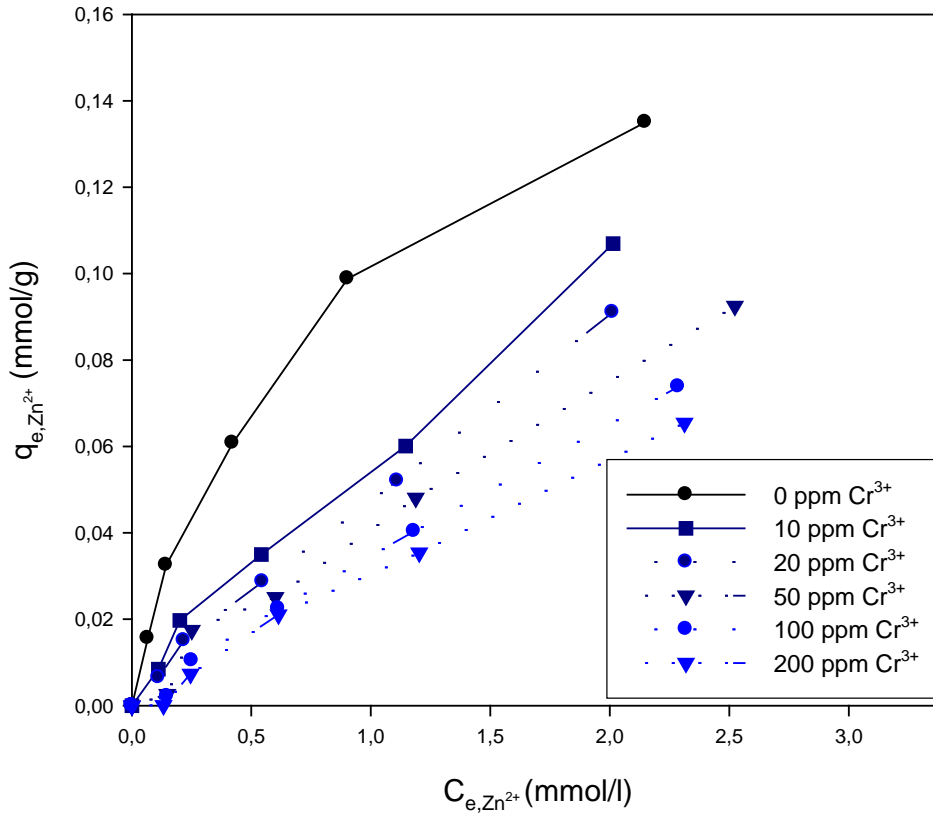


Figura VI.9. Influencia de la presencia de Cr^{3+} sobre la adsorción de Zn^{2+} en el sistema Cr-Zn. $m_{\text{sólido}} = 0,16 \text{ g}$; $V_{\text{disolución}} = 40 \text{ ml}$; $\text{pH} = 4,0$; $t_{\text{contacto}} = 6 \text{ días}$.

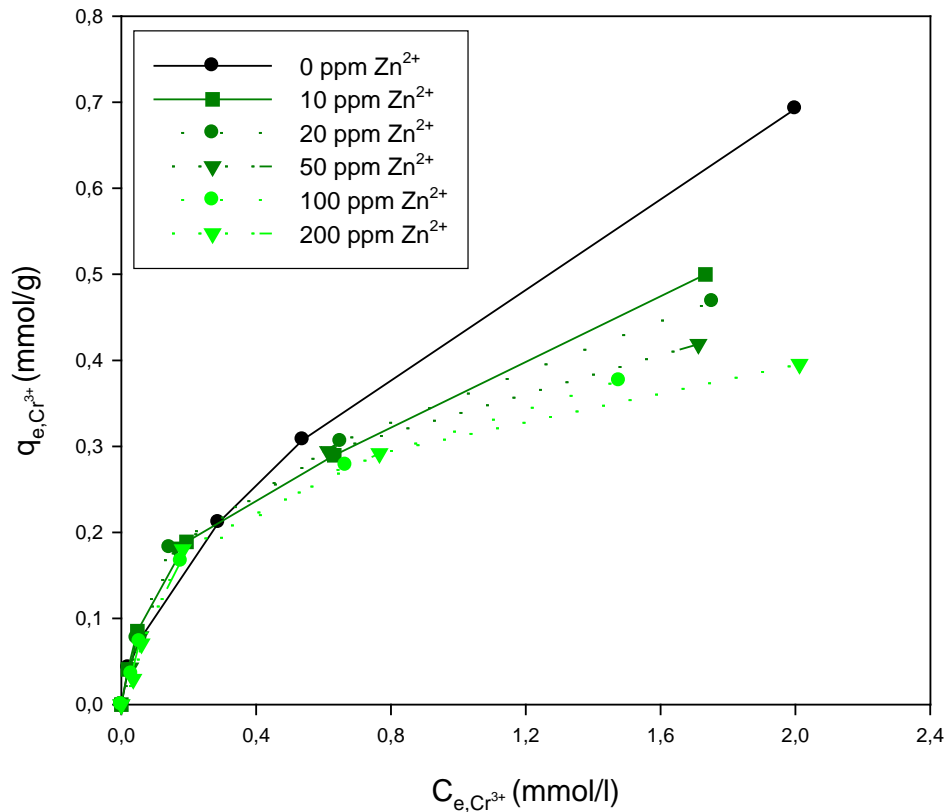


Figura VI.10. Influencia de la presencia de Zn^{2+} sobre la adsorción de Cr^{3+} en el sistema Cr-Zn. $m_{sólido}=0,16$ g; $V_{disolución}=40$ ml; $pH=4,0$; $t_{contacto}=6$ días.

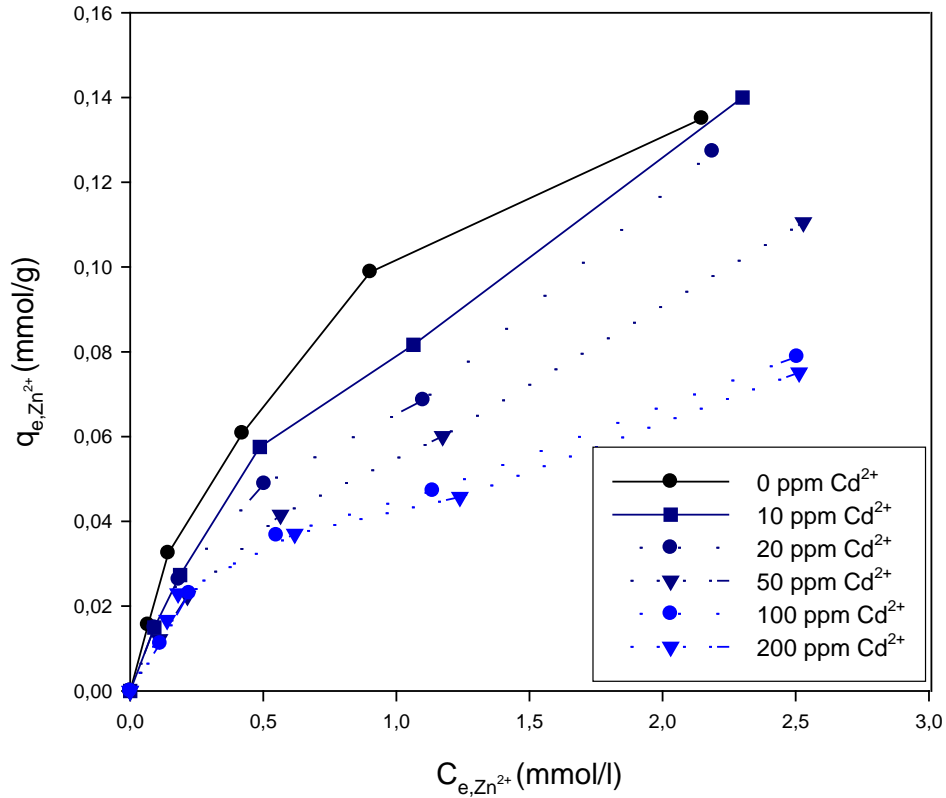


Figura VI.11. Influencia de la presencia de Cd^{2+} sobre la adsorción de Zn^{2+} en el sistema Cd-Zn. $m_{sólido}=0,16$ g; $V_{disolución}=40$ ml; $pH=4,0$; $t_{contacto}=3$ h.

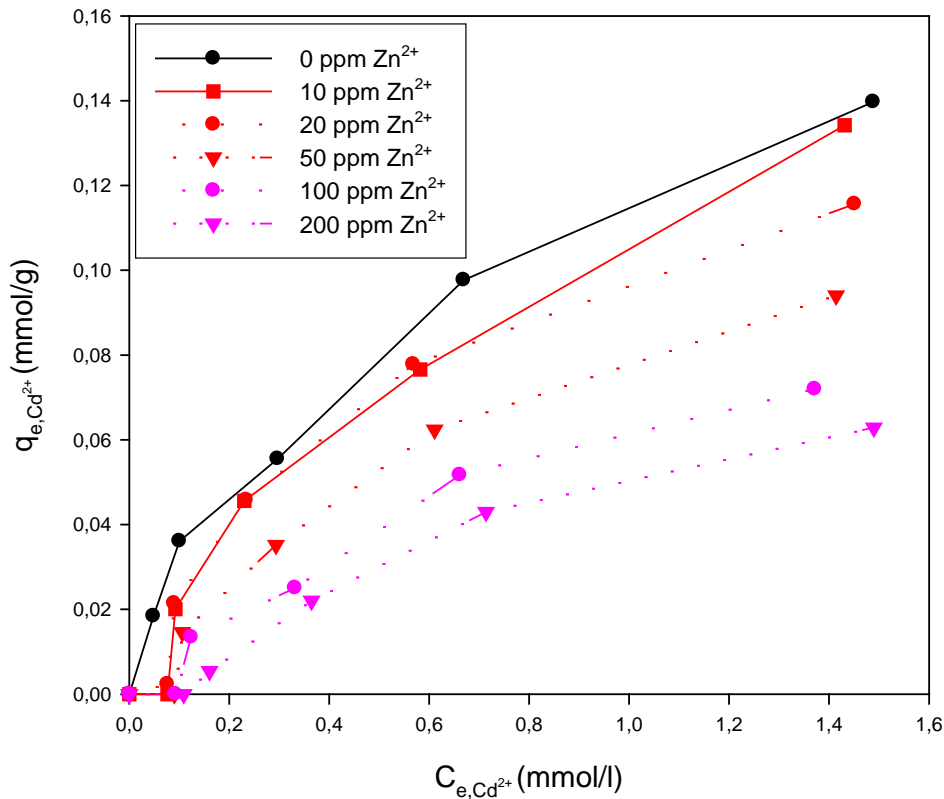


Figura VI.12. Influencia de la presencia de Zn^{2+} sobre la adsorción de Cd^{2+} en el sistema Cd-Zn. $m_{sólido}= 0,16$ g; $V_{disolución}= 40$ ml; $pH=4,0$; $t_{contacto}= 3$ h.

En las mezclas binarias Zn-Cd se observa que la presencia de cada ión metálico produce una disminución de la capacidad de adsorción del otro ión metálico. Este hecho se hace más patente al incrementarse la concentración de los iones.

- **Factor de Separación.** Para todos los puntos de todas las isothermas se ha calculado el factor de separación, definido como:

$$K_{2,1} = \frac{q_{e,2}/C_{e,2}}{q_{e,1}/C_{e,1}} \quad (\text{ec. VI.6})$$

donde los subíndices 1 y 2 corresponden a los iones metálicos adsorbidos.

Los valores obtenidos para K se muestran en las Tablas A.7.4a – A.7.4c del Anexo. Dichos valores de K se encuentran comprendidos entre 1 y 10 para el sistema Cr-Cd, entre 7 y 30 para el sistema Cr-Zn, y entre 0 y 2 para el sistema Zn-Cd. Esto pone de manifiesto que la afinidad entre el sólido adsorbente y el ión metálico Cr^{3+} es mayor que para los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} . Por otra parte, el sólido presenta una afinidad similar por los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} , ya que los valores de K se sitúan en las proximidades de la unidad.

VI.3.3. Predicción de isothermas de adsorción en sistemas binarios

Diversos investigadores han empleado diferentes modelos para predecir las isothermas de adsorción de sistemas binarios (Cu^{2+} - Cd^{2+} , Cu^{2+} - Ni^{2+} , Cd^{2+} - Ni^{2+} , etc.) empleando como material adsorbente corteza de pino, carbón activado, diferentes tipos de algas, etc. (Al-Qahtani, 2012; Govindaraj, 2012).

Así, una vez obtenidos los datos experimentales de las isothermas de adsorción en los sistemas bicomponente estudiados, se procedió a evaluar la posibilidad de predecir los mismos aplicando los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, extendidos,

teniendo en cuenta los parámetros obtenidos para estos modelos en los sistemas monoelemento.

En las Figuras VI.13 – VI.21 se representan los valores de q_e calculados teóricamente al aplicar estos tres modelos de isothermas de adsorción, frente a los determinados experimentalmente, para cada uno de los iones metálicos presentes en el sistema binario, así como los valores de $q_{e,\text{total}}$ correspondiente a los dos iones metálicos presentes en el sistema binario. Los datos numéricos se encuentran en las Tablas A.7.5 – A.7.7 del Anexo.

En las Tablas VI.2 – VI.4 se recogen los parámetros característicos de los modelos de isothermas monocomponente empleados para realizar estas predicciones, junto con los valores obtenidos para las funciones de error descritas en la sección V.3.2 al ser aplicadas para valorar las desviaciones entre los valores de q_e predichos por cada modelo y los experimentales.

Lo primero que destaca al observar las Figuras VI.13 – VI.21 es que los valores de q_e predichos a concentraciones bajas se aproximan más a los experimentales que aquellos que corresponden a concentraciones mayores. En general, se aprecia que los tres modelos no predicen adecuadamente los valores experimentales de equilibrio en los tres sistemas binarios estudiados.

Asimismo, al observar las figuras, y teniendo en cuenta los valores de las funciones de error calculados y recogidos en las Tablas VI.2 – VI.4, se puede indicar que los modelos de Langmuir y Sips permiten predecir valores de datos de equilibrio más próximos a los experimentales en los tres sistemas binarios estudiados, en comparación con los valores obtenidos a partir del modelo de Freundlich. Los modelos de Langmuir y Sips llevan a valores muy similares.

En los sistemas Cr-Cd y Cr-Zn los valores de q_e predichos para el cromo son menores que los experimentales, mientras que para el otro metal ocurre lo contrario.

Se aprecia que los valores predichos para el sistema Zn-Cd son más exactos que los predichos para los otros dos sistemas binarios.

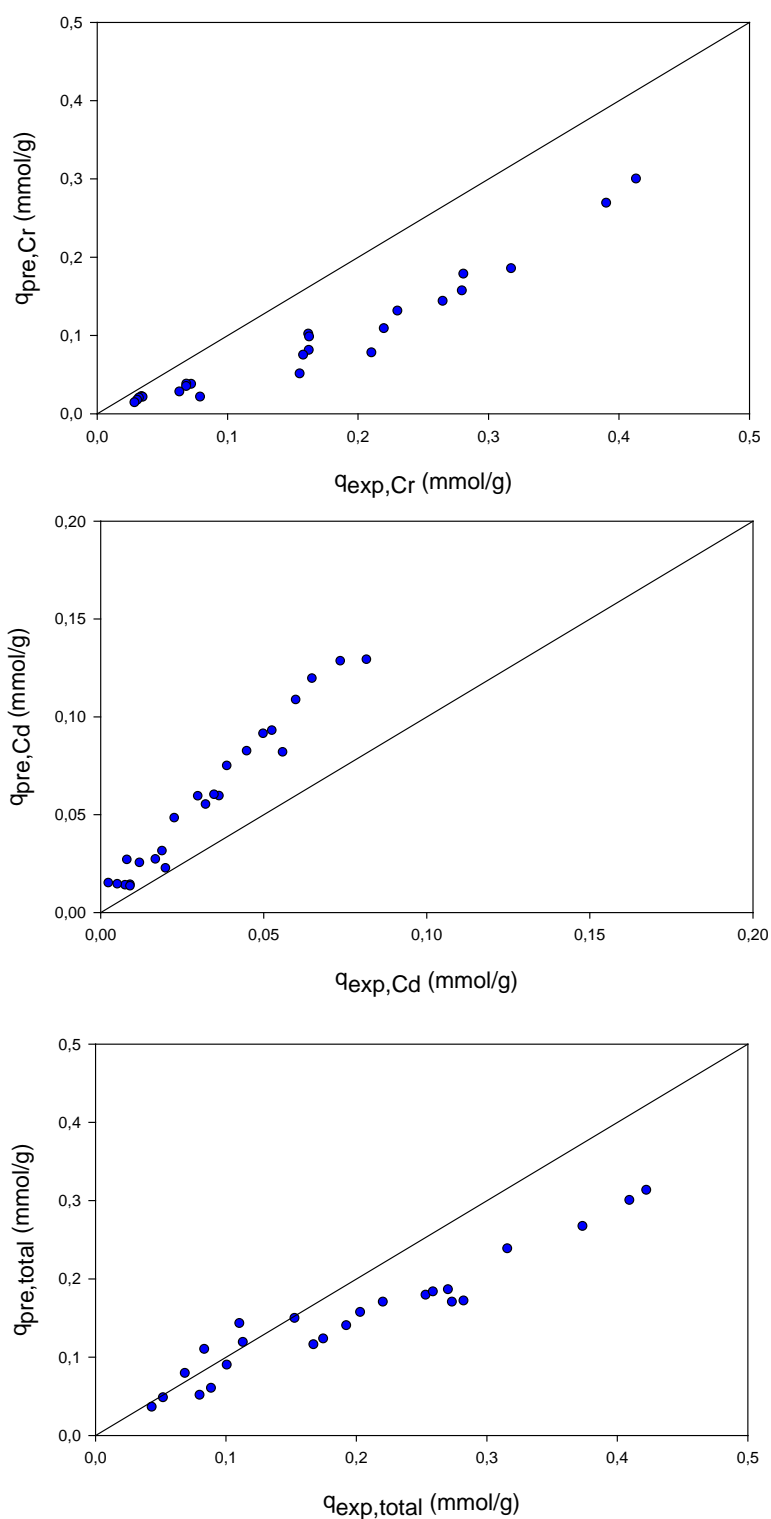


Figura VI.13. Predicción de valores de q_e para el sistema Cr-Cd a partir del modelo extendido de Langmuir para cromo, cadmio y la suma de los dos metales.

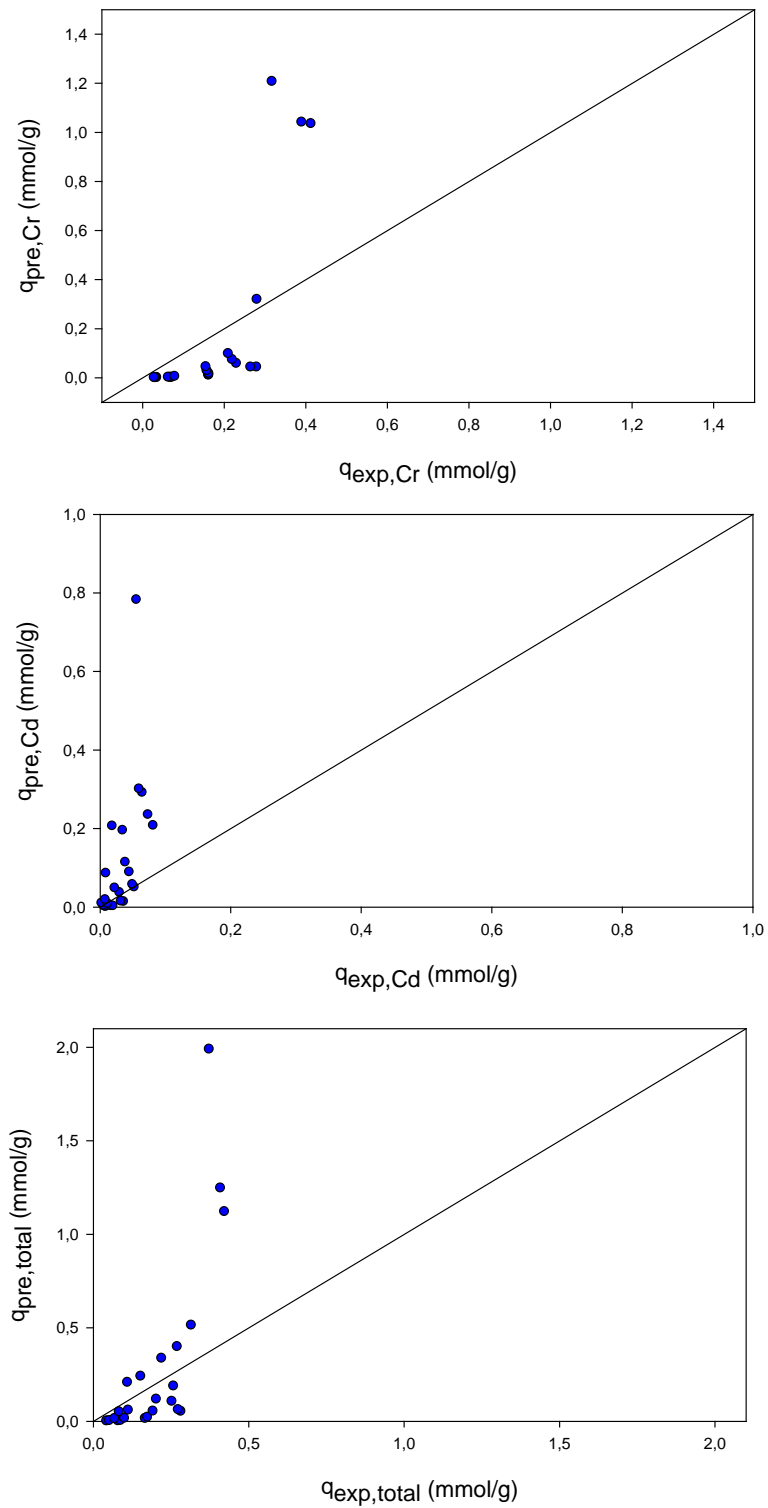


Figura VI.14. Predicción de valores de q_e para el sistema Cr-Cd a partir del modelo extendido de Freundlich para cromo, cadmio y la suma de los dos metales.

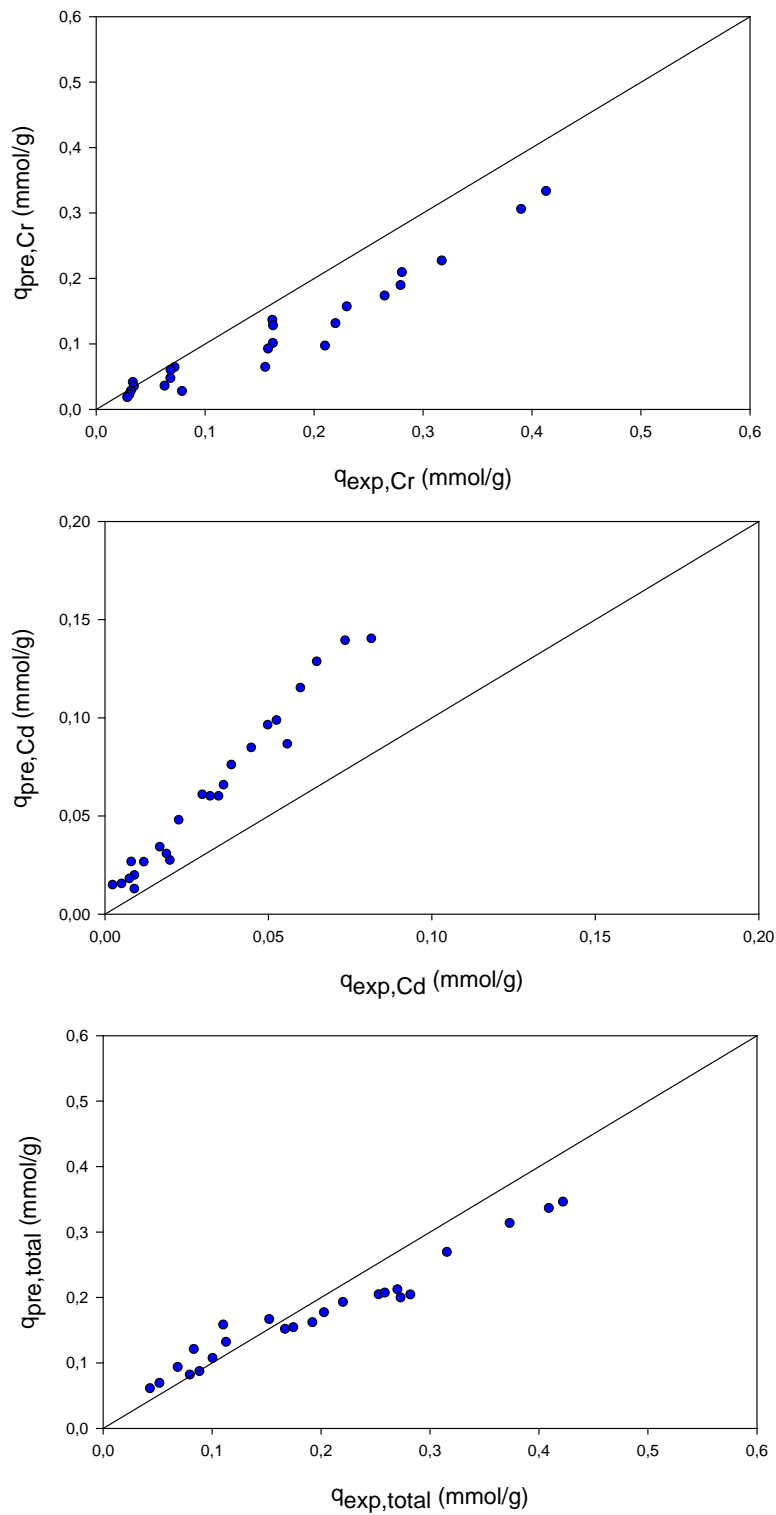


Figura VI.15. Predicción de valores de q_e para el sistema Cr-Cd a partir del modelo extendido de Sips para cromo cadmio y la suma de los dos metales.

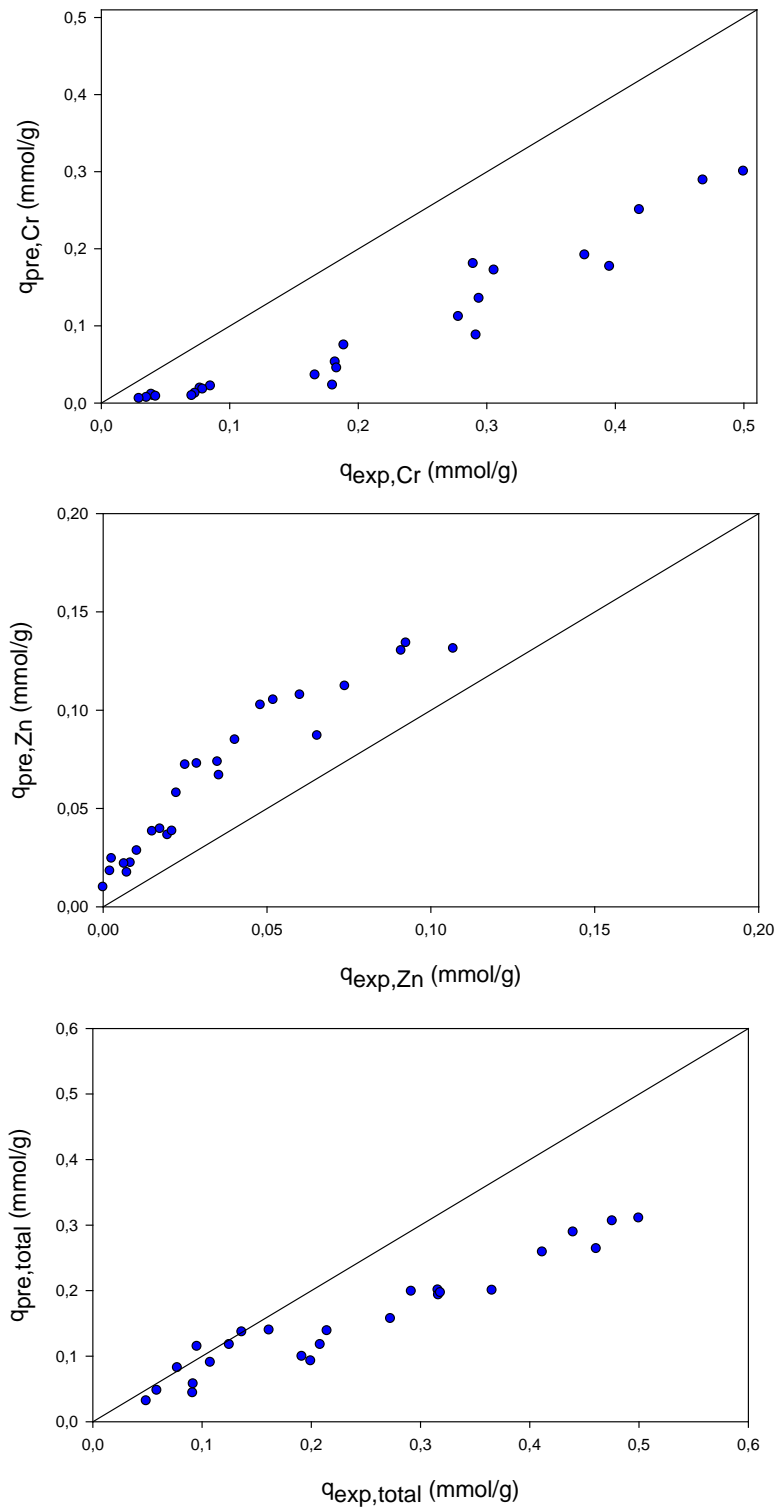


Figura VI.16. Predicción de valores de q_e para el sistema Cr-Zn a partir del modelo extendido de Langmuir para cromo, cinc y la suma de los dos metales.

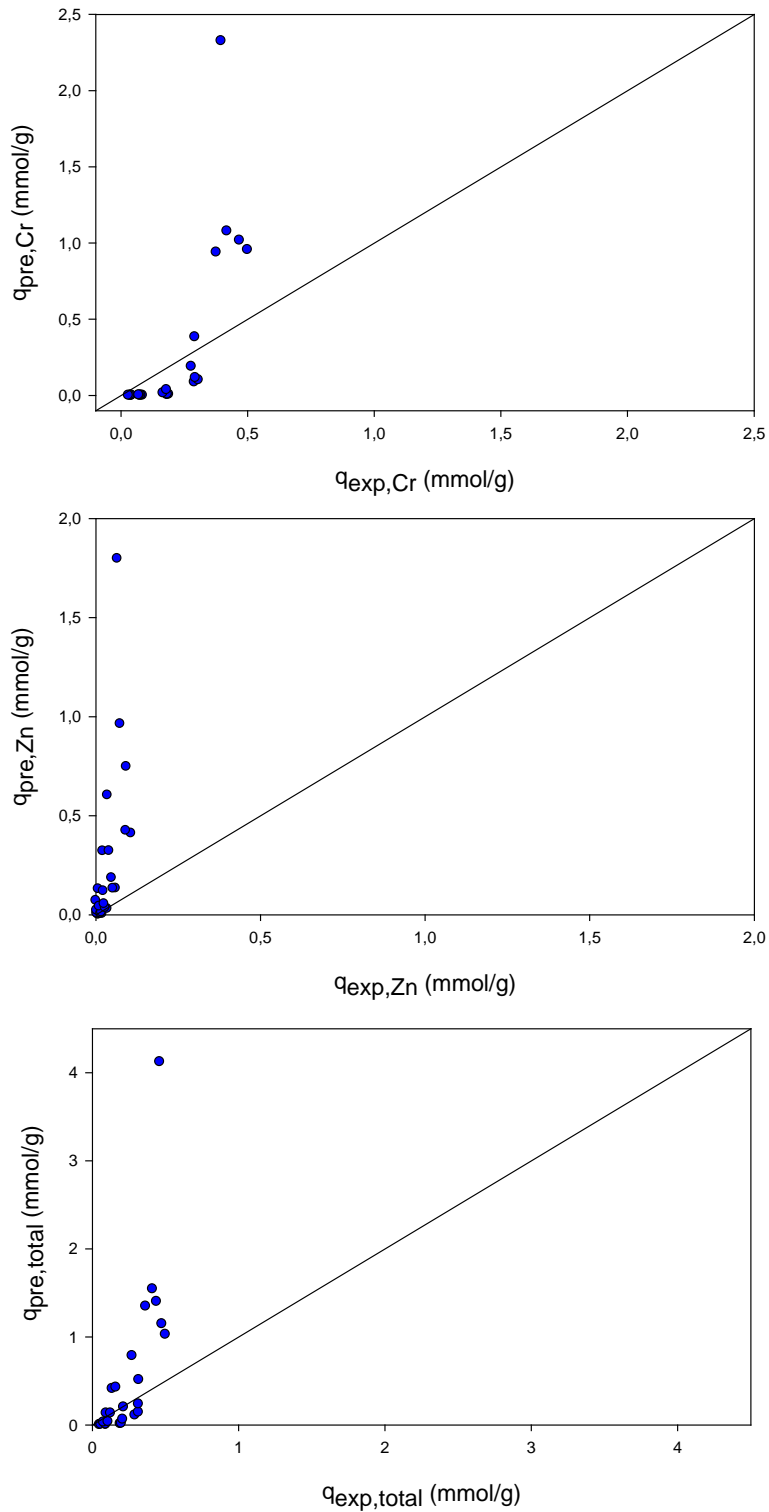


Figura VI.17. Predicción de valores de q_e para el sistema Cr-Zn a partir del modelo extendido de Freundlich para cromo, cinc y la suma de los dos metales.

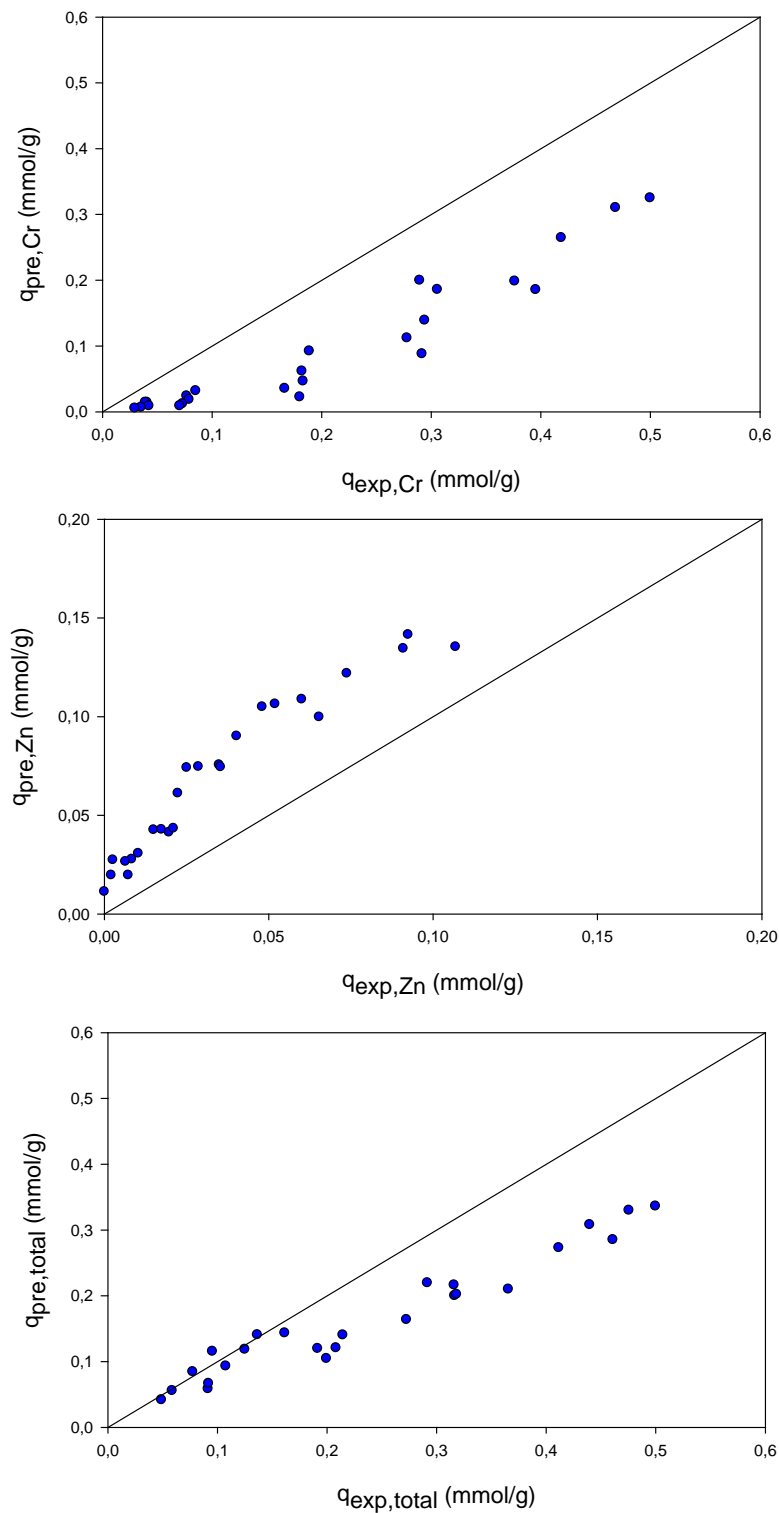


Figura VI.18. Predicción de valores de q_e para el sistema Cr-Zn a partir del modelo extendido de Sips para cromo, zinc y la suma de los dos metales.

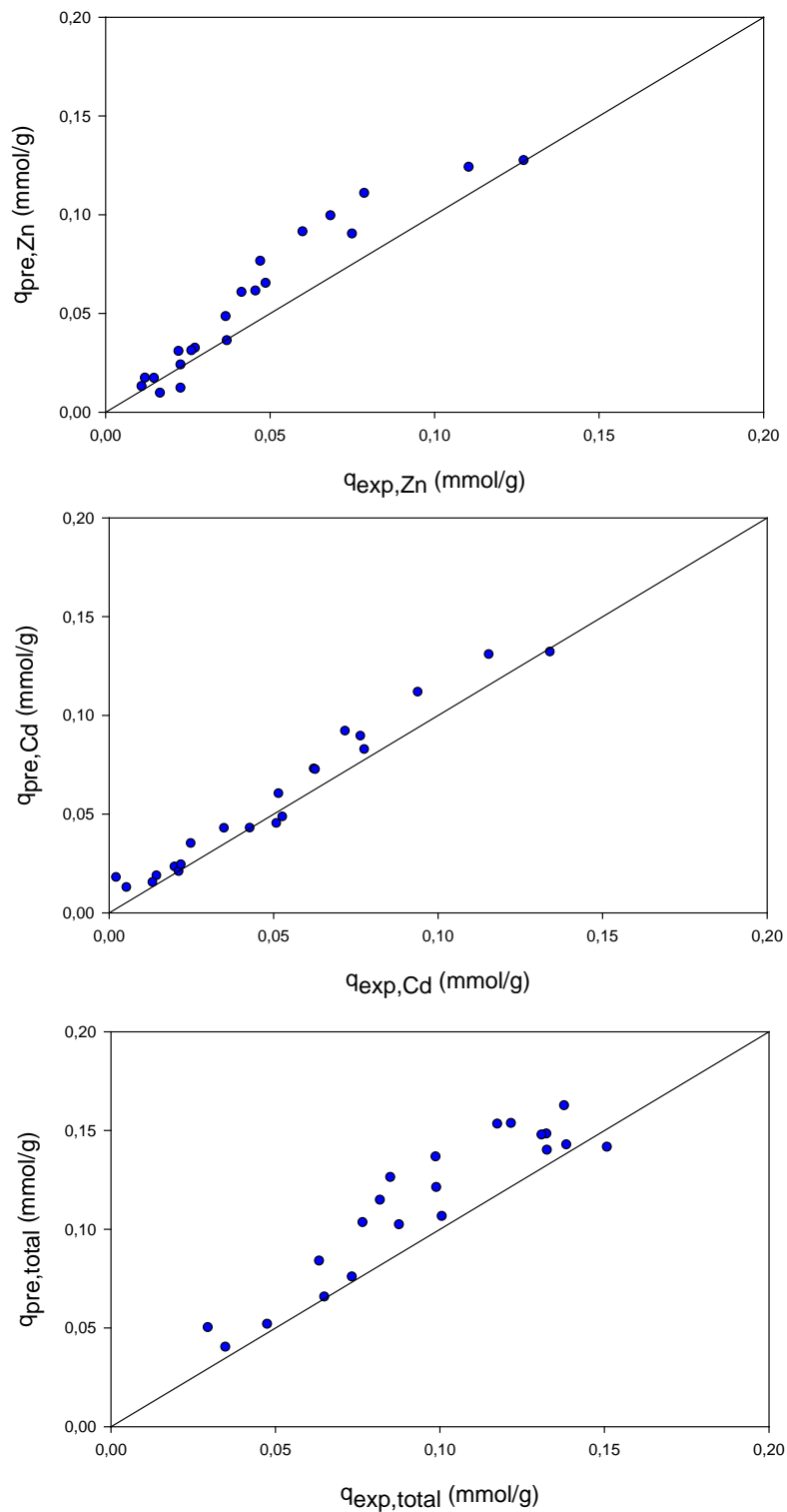


Figura VI.19. Predicción de valores de q_e para el sistema Zn-Cd a partir del modelo extendido de Langmuir para cadmio, cinc y la suma de los dos metales.

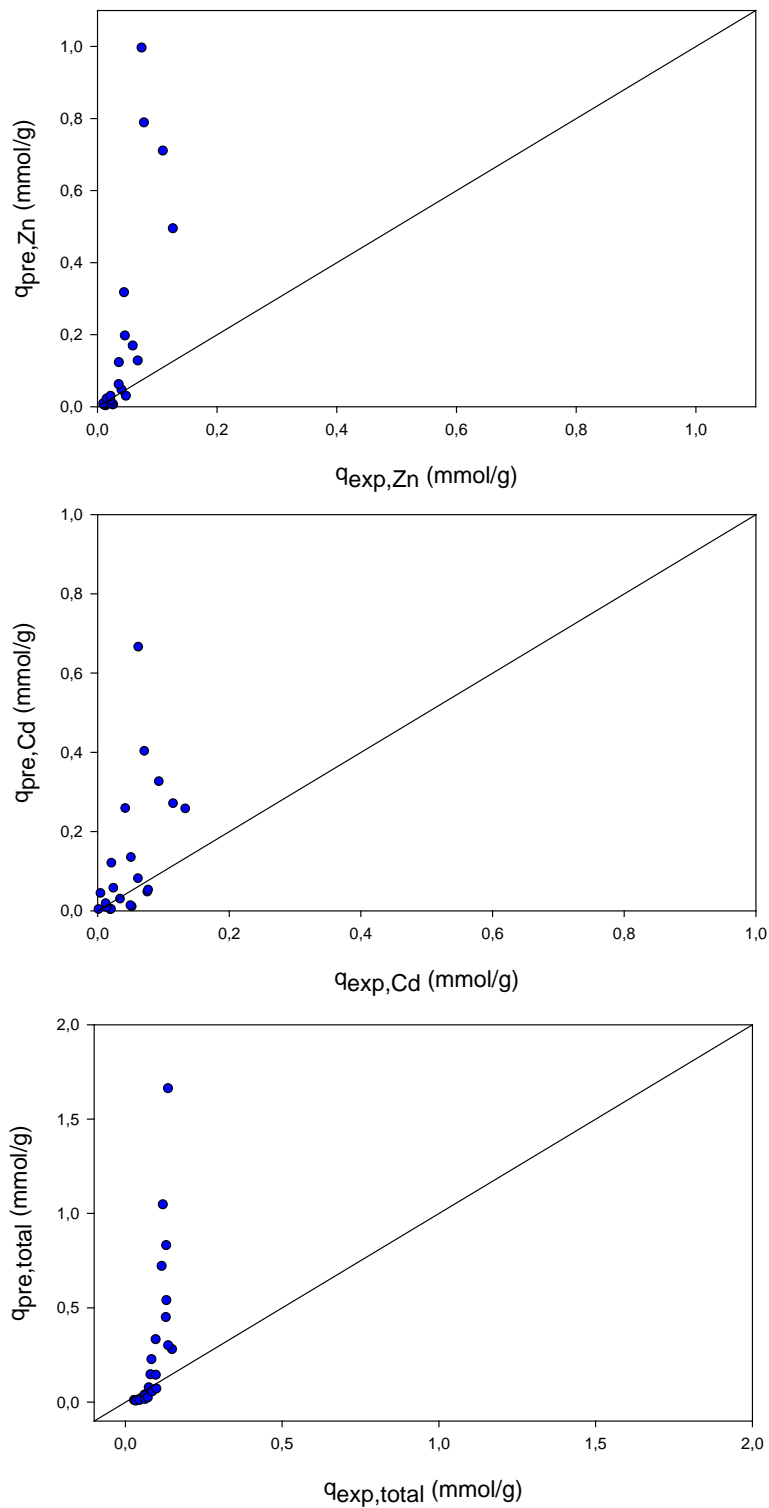


Figura VI.20. Predicción de valores de q_e para el sistema Zn-Cd a partir del modelo extendido de Freundlich para cadmio, cinc y la suma de los dos metales.

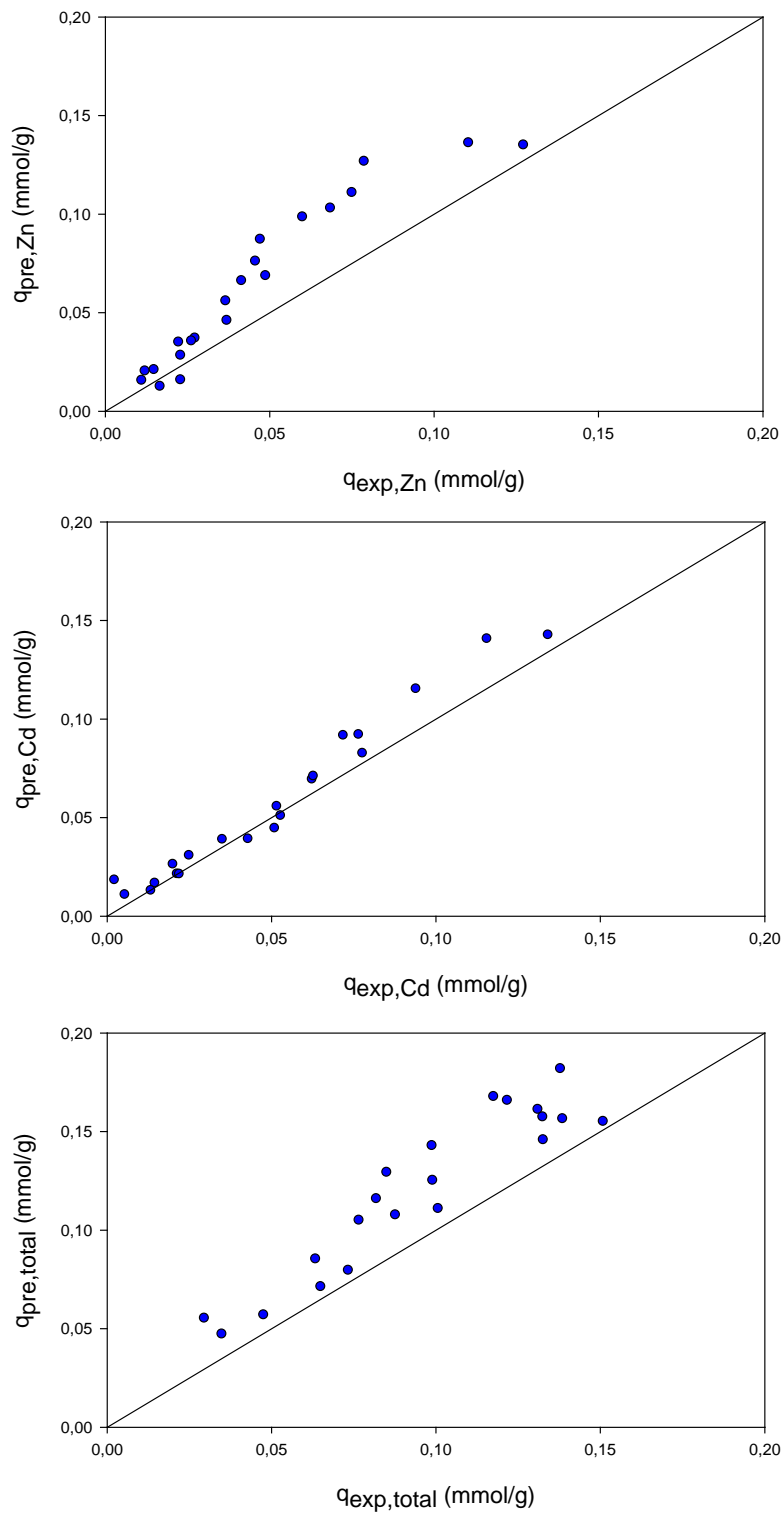


Figura VI.21. Predicción de valores de q_e para el sistema Zn-Cd a partir del modelo extendido de Sips para cadmio, cinc y la suma de los dos metales.

Tabla VI.2. Valores de las funciones de error para los valores de q_e predichos por los modelos extendidos de Langmuir, Freundlich y Sips aplicados al sistema Cr-Cd.

Modelo	Parámetros Característicos		Funciones de Error				
			ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
Langmuir	$q_{\max, Cr^{3+}}$ (mmol/g)	0,478	0,169	4,04	122,95	46,98	1,73
	$b_{Cr^{3+}}$ (l/mmol)	1,135					
	$q_{\max, Cd^{2+}}$ (mmol/g)	0,201	0,021	2,74	50,92	98,77	0,60
	$b_{Cd^{2+}}$ (l/mmol)	1,568					
	q_{total}		0,190	6,78	133,08	145,75	2,33
Freundlich	$K_{Cr^{3+}}$ (l/mmol)	0,238	1,895	31,42	43618,85	99,97	4,29
	$n_{Cr^{3+}}$	2,471					
	$K_{Cd^{2+}}$ (l/mmol)	0,114	0,754	76,20	429,86	252,81	2,18
	$n_{Cd^{2+}}$	1,990					
	q_{total}		2,649	107,63	43620,97	352,79	6,47
Sips	$q_{\max, Cr^{3+}}$ (mmol/g)	0,718	0,095	2,51	80,81	31,20	1,24
	$b_{Cr^{3+}}$ (l/mmol)	0,519					
	$n_{Cr^{3+}}$	1,521					
	$q_{\max, Cd^{2+}}$ (mmol/g)	0,334	0,028	3,80	57,67	111,27	0,69
	$b_{Cd^{2+}}$ (l/mmol)	0,555					
	$n_{Cd^{2+}}$	1,404					
	q_{total}						

Tabla VI.3. Valores de las funciones de error para los valores de q_e predichos por los modelos extendidos de Langmuir, Freundlich y Sips aplicados al sistema Cr-Zn.

Modelo	Parámetros Característicos		Funciones de Error				
			ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
Langmuir	$q_{\max, Cr^{3+}}$ (mmol/g)	0,478	0,421	8,60	365,76	68,83	2,85
	$b_{Cr^{3+}}$ (l/mmol)	1,135					
	$q_{\max, Zn^{2+}}$ (mmol/g)	0,185	0,027	10,79	64,53	641,52	0,74
	$b_{Zn^{2+}}$ (l/mmol)	1,255					
	q_{total}		0,448	19,39	371,41	710,35	3,59
Freundlich	$K_{Cr^{3+}}$ (l/mmol)	0,238	5,290	70,70	65786,12	113,74	6,33
	$n_{Cr^{3+}}$	2,471					
	$K_{Zn^{2+}}$ (l/mmol)	0,093	4,978	703,99	164,71	4006,22	5,78
	$n_{Zn^{2+}}$	2,040					
	q_{total}		10,268	774,69	65786,33	4119,97	12,11
Sips	$q_{\max, Cr^{3+}}$ (mmol/g)	0,718	0,377	8,71	372,15	65,44	2,69
	$b_{Cr^{3+}}$ (l/mmol)	0,519					
	$n_{Cr^{3+}}$	1,521					
	$q_{\max, Zn^{2+}}$ (mmol/g)	0,241	0,033	15,35	71,33	731,36	0,85
	$b_{Zn^{2+}}$ (l/mmol)	0,695					
	$n_{Zn^{2+}}$	1,281					
	q_{total}						

Tabla VI.4. Valores de las funciones de error para los valores de q_e predichos por los modelos extendidos de Langmuir, Freundlich y Sips aplicados al sistema Zn-Cd.

Modelo	Parámetros Característicos		Funciones de Error				
			ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
Langmuir	$q_{\max, Zn^{2+}}$ (mmol/g)	0,185	0,006	0,65	39,02	30,69	0,26
	$b_{Zn^{2+}}$ (l/mmol)	1,255					
	$q_{\max, Cd^{2+}}$ (mmol/g)	0,201	0,002	0,87	30,34	54,25	0,16
	$b_{Cd^{2+}}$ (l/mmol)	1,568					
	q_{total}		0,007	1,52	49,43	84,94	0,42
Freundlich	$K_{Zn^{2+}}$ (l/mmol)	0,093	1,957	152,98	305,57	247,84	3,41
	$n_{Zn^{2+}}$	2,040					
	$K_{Cd^{2+}}$ (l/mmol)	0,114	0,633	63,81	327,57	216,89	2,11
	$n_{Cd^{2+}}$	1,990					
	q_{total}		2,589	216,79	447,97	464,72	5,52
Sips	$q_{\max, Zn^{2+}}$ (mmol/g)	0,241	0,011	1,50	39,97	46,49	0,40
	$b_{Zn^{2+}}$ (l/mmol)	0,695					
	$n_{Zn^{2+}}$	1,281					
	$q_{\max, Cd^{2+}}$ (mmol/g)	0,334	0,002	1,01	30,83	51,67	0,17
	$b_{Cd^{2+}}$ (l/mmol)	0,555					
	$n_{Cd^{2+}}$	1,404					
	q_{total}		0,014	2,51	50,48	98,17	0,56

Al igual que en los sistemas Cr-Cd y Cr-Zn, en el sistema Zn-Cd los modelos de Langmuir y Sips predicen mejor los puntos de las isothermas, mientras que el modelo de Freundlich lleva a valores totalmente erróneos. Esto es debido a que los modelos estudiados ofrecen, en general, resultados tanto mejores cuanto más parecido es el comportamiento de los iones adsorbidos.

Por último, se ha evaluado mediante la aplicación de tests estadísticos de comparación, la existencia o no de diferencias significativas entre los valores predichos y los experimentales.

VI.3.4. Tests estadísticos de comparación

Para comprobar si existen diferencias significativas entre parejas de valores, la estadística dispone de diversos métodos. En este trabajo se han empleado los tests *t-apareado* y de *Wilcoxon*. El uso de uno u otro test depende de si el conjunto de las diferencias entre los valores a comparar están normalmente distribuidas o no. Si es así, se empleará el test paramétrico *t-apareado*. Cuando dicho conjunto de las diferencias no se distribuye según la normal, es preciso emplear el test homólogo no-paramétrico, de *Wilcoxon*. Es importante señalar que los resultados obtenidos en ambos casos poseen fiabilidades similares cuando se usan en las condiciones descritas.

Lo primero que ha de comprobarse es si las diferencias entre los valores a comparar se encuentran normalmente distribuidas. Para comprobar si un conjunto de valores, en nuestro caso las diferencias, están normalmente distribuidos, se emplea el *test de Kolmogorov-Smirnov*. A continuación se describen estos tests.

VI.3.4.1. Test de Normalidad de Kolmogorov-Smirnov

Este test discrimina si un conjunto de diferencias de valores se distribuye según una distribución normal. Para ello, el primer paso que se realiza es parametrizar las diferencias, realizando el cambio de variable:

$$Z_i = \frac{d_i - \mu_d}{S_d} \quad (\text{ec. VI.7})$$

donde d_i es cada diferencia, μ_d es la media aritmética de las diferencias y S_d es la desviación típica de las mismas, dadas por las siguientes expresiones:

$$\mu_d = \frac{\sum d_i}{n} \quad (\text{ec. VI.8})$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \mu_d)^2}{n-1}} \quad (\text{ec. VI.9})$$

siendo n el número de parejas de valores.

Una vez parametrizadas las diferencias, se ordenan en orden creciente de Z_i y se representan en un histograma de barras crecientes en el cual todas las barras tienen una diferencia de altura similar e igual a $h = 1/n$. La anchura de cada barra es igual a la diferencia entre dos valores consecutivos de Z_i .

Seguidamente, se superpone a este histograma la curva de frecuencias acumuladas de la distribución normal, y se estudian las distancias entre la altura de cada barra y los valores que toma la curva de frecuencias acumuladas de la distribución normal.

Al valor máximo de estas distancias se le llama $dist_{KS}$. Si este valor de $dist_{KS}$ es menor que el correspondiente tabulado, se puede afirmar que los valores estudiados están distribuidos según una distribución normal.

VI.3.4.2. Test t-apareado

Es condición previa para aplicar este test que el conjunto de las diferencias entre los valores a comparar esté distribuido según una distribución normal. La aplicación de este test implica los siguientes pasos.

Se disponen las parejas de valores a comparar enfrentados en dos columnas. A continuación se añade otra columna en la que se expresa la diferencia (d_i) entre ellos. Estos valores de las diferencias son los que han de estar normalmente distribuidos.

Seguidamente, se calcula su media aritmética, μ , y su desviación típica, S_d . Con estos dos parámetros se calcula el parámetro de control, t , según la siguiente expresión:

$$t = \frac{\mu \times \sqrt{n-1}}{s_d} \quad (\text{Ec. VI.10})$$

Si el valor calculado para éste es menor que el valor tabulado para los grados de libertad y nivel de confianza exigido, podemos asegurar que no existen diferencias significativas entre nuestras parejas de datos, al nivel de confianza o significancia empleado.

VI.3.4.3. Test de Wilcoxon

Es condición previa para aplicar este test que el conjunto de las diferencias entre los valores a comparar no esté distribuido según una distribución normal. La aplicación de este test implica los siguientes pasos.

Se disponen las parejas de valores a comparar enfrentados en dos columnas. A continuación se añade otra columna en donde se recoge la diferencia (d_i) entre ellos.

Seguidamente, se ordenan por orden creciente del valor absoluto de dichas diferencias, asignando a cada diferencia el número de orden que le corresponda, para, a continuación, poner a cada ordinal el mismo signo que tiene el valor de la diferencia correspondiente, obteniéndose un conjunto de ordinales con signo positivo (los correspondientes a diferencias positivas) y otro de ordinales con signo negativo (los correspondientes a diferencias negativas).

A continuación, se suman por separado los ordinales correspondientes a cada signo, obteniéndose los parámetros que en este test se denominan T_+ y T_- , respectivamente.

Mediante el empleo de la tabla correspondiente a este test de Wilcoxon, se obtiene el valor tabulado para el parámetro T , para los grados de libertad y nivel de significancia del problema concreto.

Entre los dos valores obtenidos, T_+ y T_- , hay que fijarse en el menor de ellos. Si dicho valor es mayor que el valor tabulado de T , se puede asegurar que no existen diferencias significativas entre nuestras parejas de datos, al nivel de confianza o significancia empleado.

La aplicación de los tests estadísticos antes citados a la comparación de los valores predichos mediante los modelos matemáticos y los obtenidos experimentalmente pone de manifiesto que en la práctica totalidad de los casos estudiados existen diferencias significativas (al 95% de significación) entre ambos. Ello redunda en lo comentado en los párrafos anteriores. Los valores numéricos en que se apoya este estudio se presentan en la Tabla A.7.8 del Anexo.

VI.3.5. Ajuste de isothermas de adsorción en sistemas binarios

Se ha realizado un ajuste no lineal de los datos de equilibrio experimentales a los modelos extendidos de Langmuir, Freundlich y Sips. Tal y como se ha comentado con anterioridad (sección V.3.2), la aplicación de una u otra función de error puede llevar a la obtención de diferentes valores de los parámetros característicos. Por este motivo se han aplicado los diferentes criterios de error a los tres modelos de isothermas, adoptando como óptimos los parámetros de ajuste al modelo que presenta menor “*suma normalizada de errores (S.N.E)*”.

Una forma adecuada y habitual de representar las isothermas de adsorción en sistemas binarios consiste en realizar gráficas tridimensionales (3D) en las que se representa la cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q)

en función de la concentración de equilibrio de los dos iones en la disolución. El valor de q puede ser el correspondiente a uno de los iones o al valor total (suma de los valores de q para los dos iones).

En las Figuras VI.22 – VI.24, VI.26 – VI.28 y VI.30 – VI.32 se muestran las gráficas 3D para los sistemas Cr-Cd, Cr-Zn y Zn-Cd. En las mismas se incluyen los valores experimentales y las superficies 3D correspondientes al mejor ajuste. En las Tablas A.7.9 – A.7.11 del Anexo se incluye el valor de las diferentes funciones de error, que permite seleccionar los parámetros que llevan al mejor ajuste de los datos experimentales.

En la Tabla VI.5 se presentan los parámetros óptimos ajustados de los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, para los tres sistemas binarios estudiados.

Asimismo, en las Figuras VI.25, VI.29 y VI.33 se representa la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa del sólido adsorbente determinada experimentalmente, y la calculada teóricamente a partir de los parámetros óptimos del mejor ajuste, para cada ión metálico, para la cantidad total de iones metálicos adsorbidos y para cada modelo de isoterma de adsorción.

Asimismo, se ha evaluado mediante la aplicación de los tests estadísticos descritos en la sección VI.3.4, la existencia o no de diferencias significativas entre los valores calculados teóricamente y los experimentales.

Como se puede apreciar en las Tablas A.7.9 – A.7.11 del Anexo, la función de error HYBRID es la que conduce, en la mayoría de los casos, a los parámetros óptimos característicos de cada uno de los modelos de isotermas estudiados, ya que el valor de la función SNE es mínimo en ese caso.

Observando las Figuras VI.25, VI.29 y VI.33 se aprecia que los tres modelos ajustan adecuadamente los datos experimentales. Este hecho se puede corroborar mediante la aplicación de los tests estadísticos antes citados a la comparación de los valores de q_e calculados teóricamente a partir de los parámetros correspondientes a los

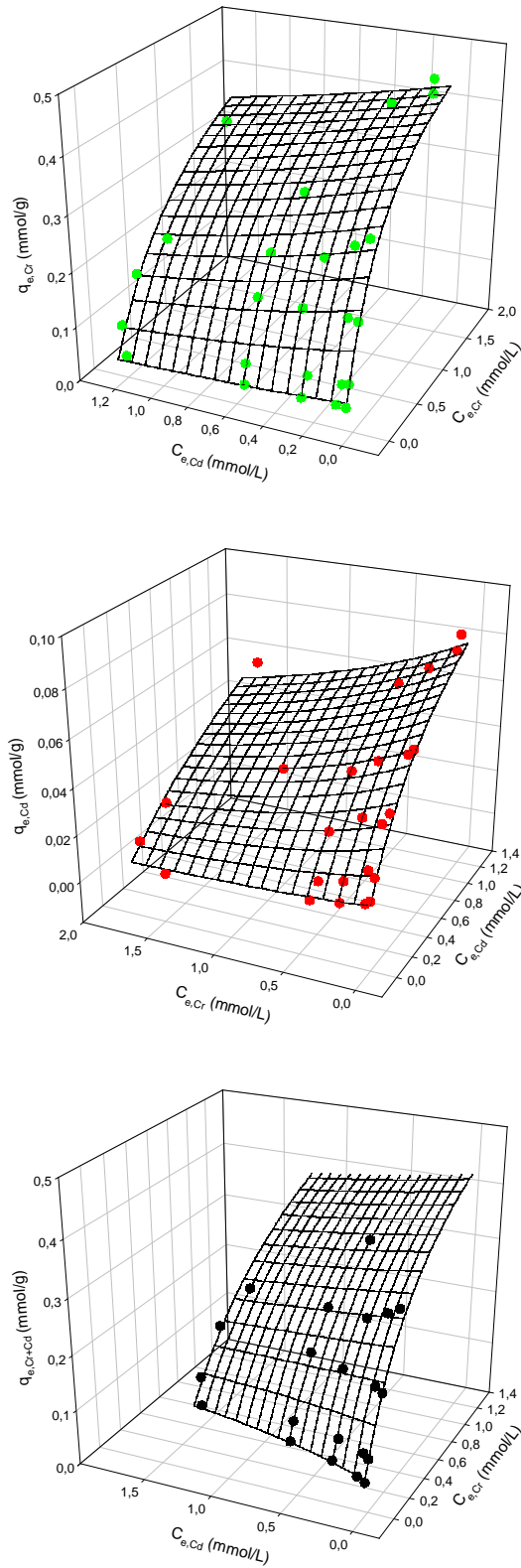


Figura VI.22. Ajuste al modelo de Langmuir de los datos experimentales correspondientes al sistema Cr-Cd.

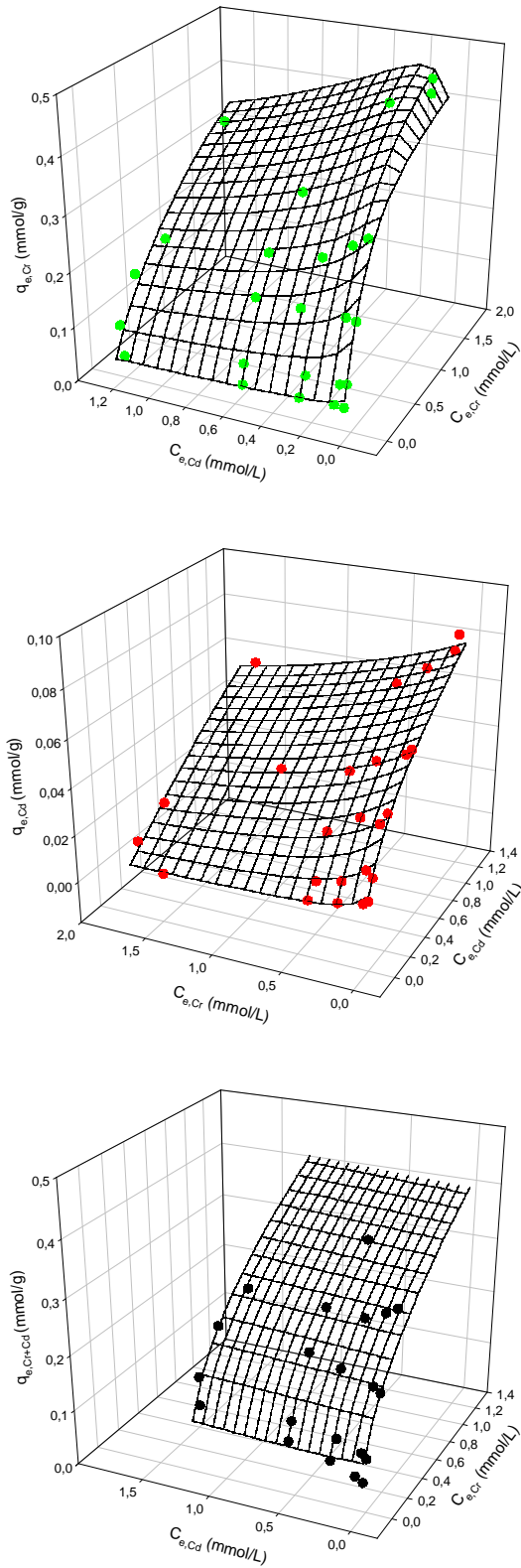


Figura VI.23. Ajuste al modelo de Freundlich de los datos experimentales correspondientes al sistema Cr-Cd.

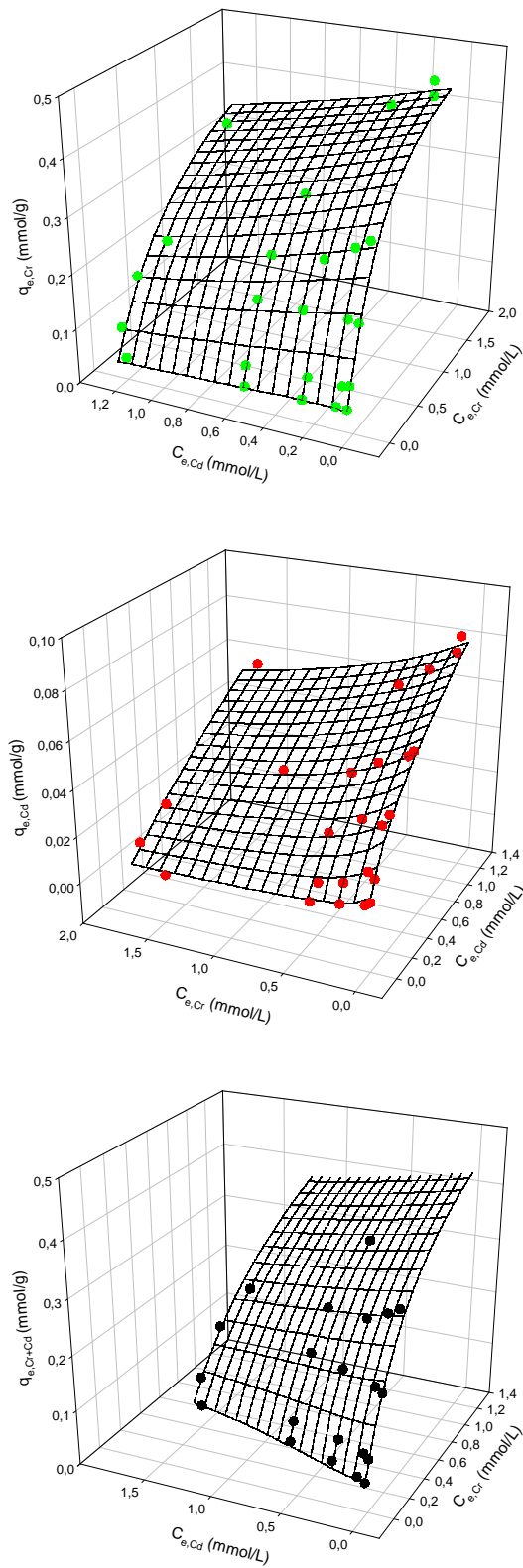


Figura VI.24. Ajuste al modelo de Sips de los datos experimentales correspondientes al sistema Cr-Cd.

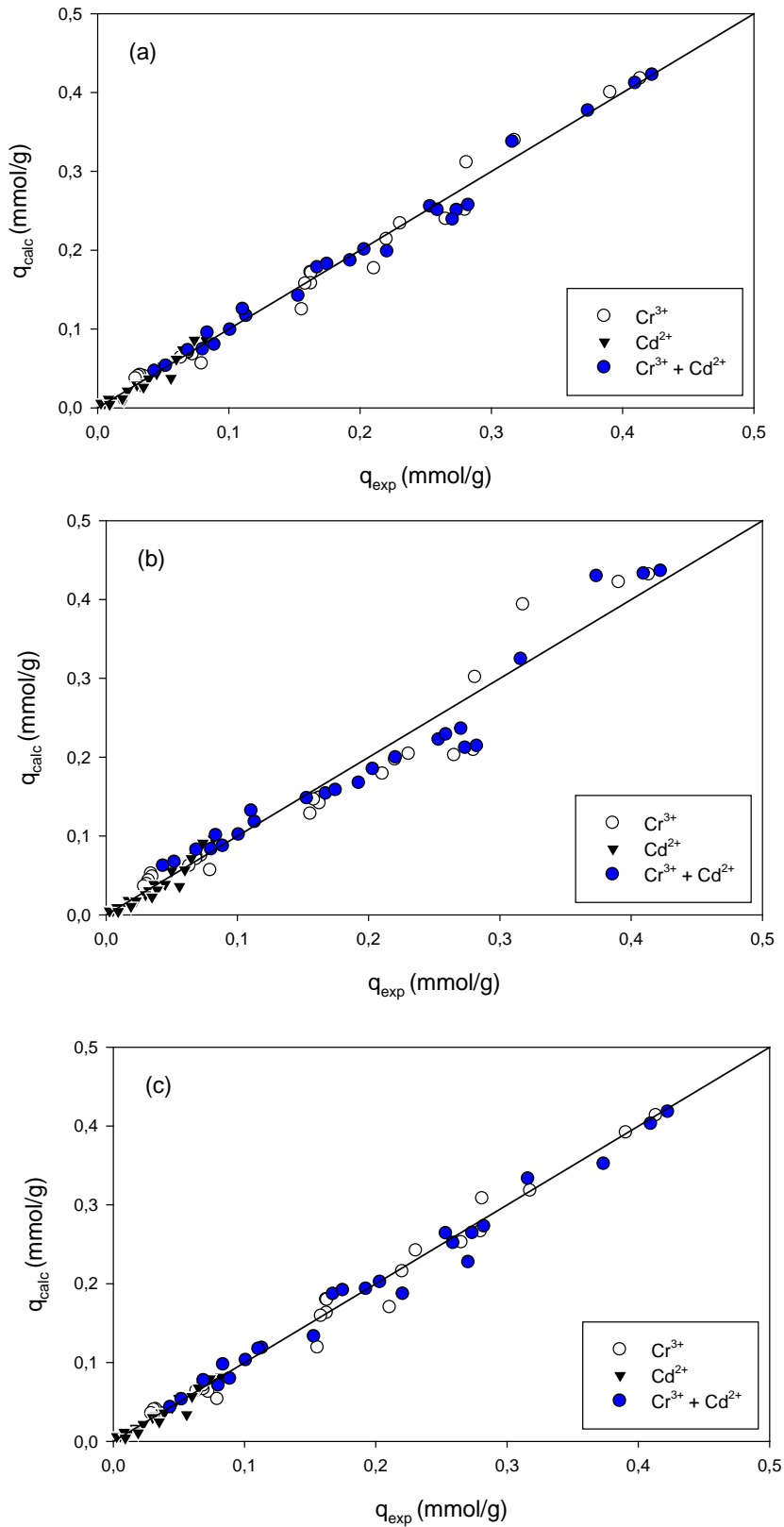


Figura VI.25. Sistema Cr-Cd. Valores de q_e obtenidos experimentalmente y por ajuste a los modelos de a) Langmuir, b) Freundlich, y c) Sips

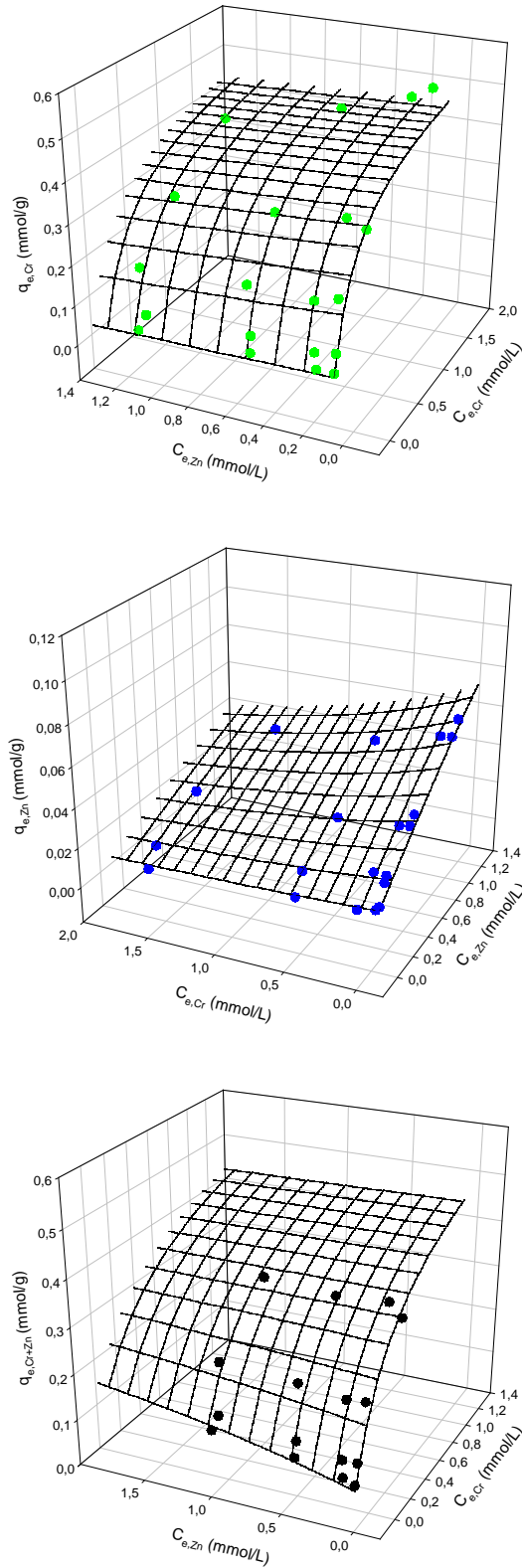


Figura VI.26. Ajuste al modelo de Langmuir de los datos experimentales correspondientes al sistema Cr-Zn.

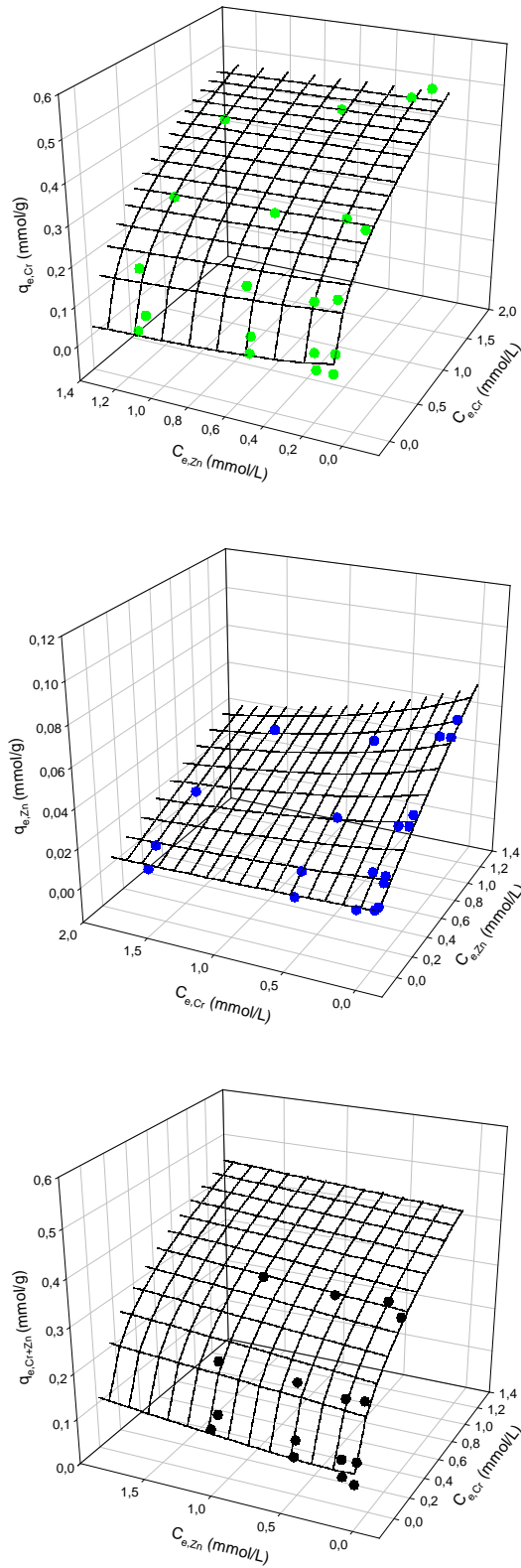


Figura VI.27. Ajuste al modelo de Freundlich de los datos experimentales correspondientes al sistema Cr-Zn.

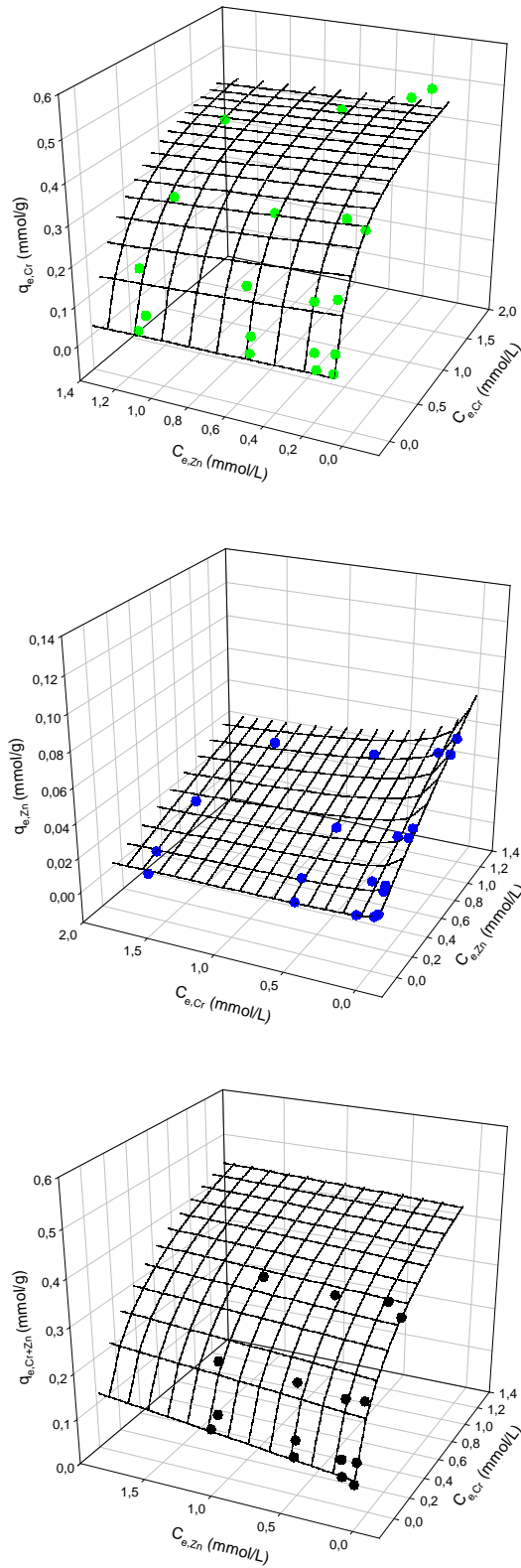


Figura VI.28. Ajuste al modelo de Sips de los datos experimentales correspondientes al sistema Cr-Zn.

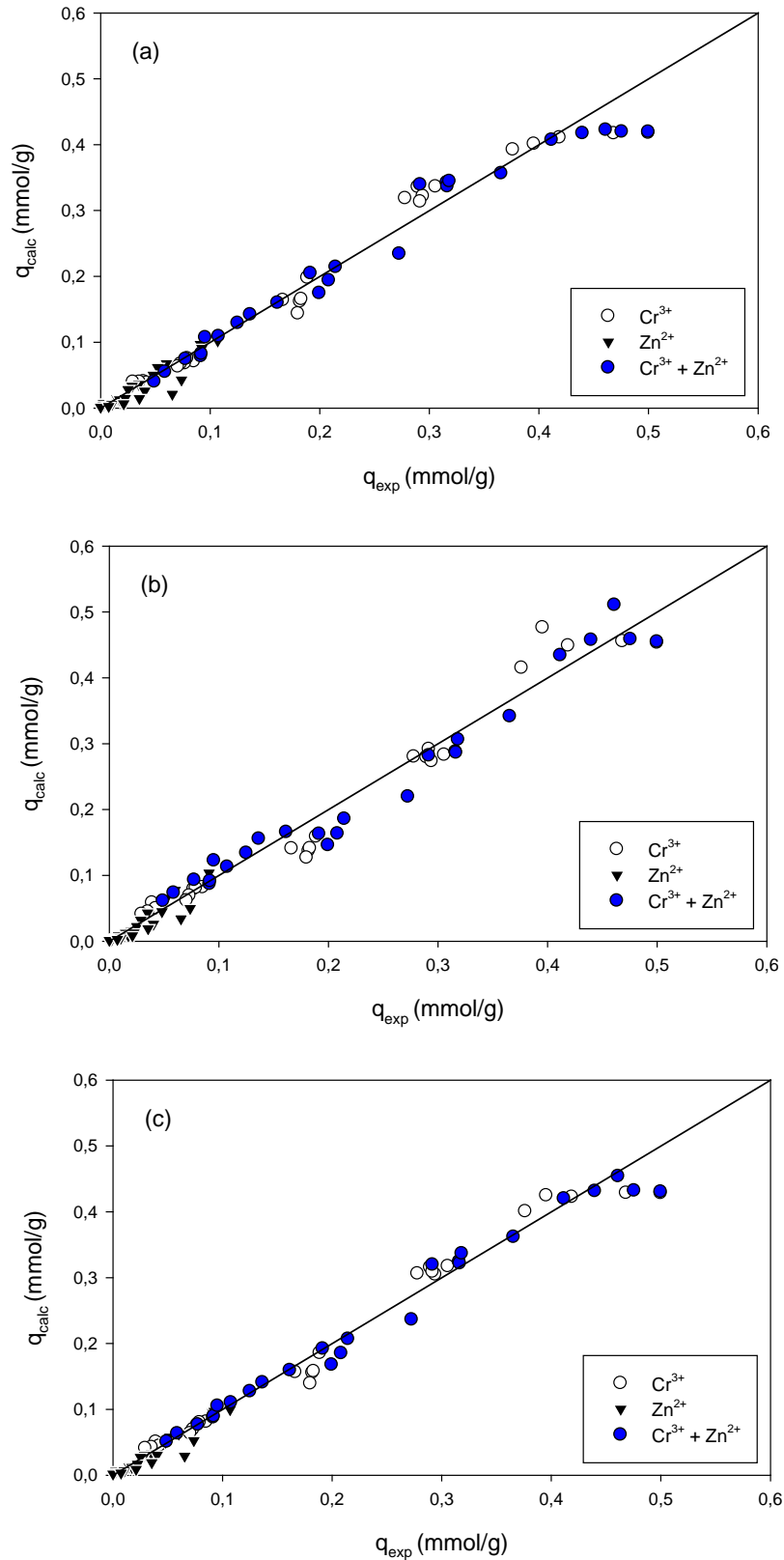


Figura VI.29. Sistema Cr-Zn. Valores de q_e obtenidos experimentalmente y por ajuste a los modelos de a) Langmuir, b) Freundlich, y c) Sips

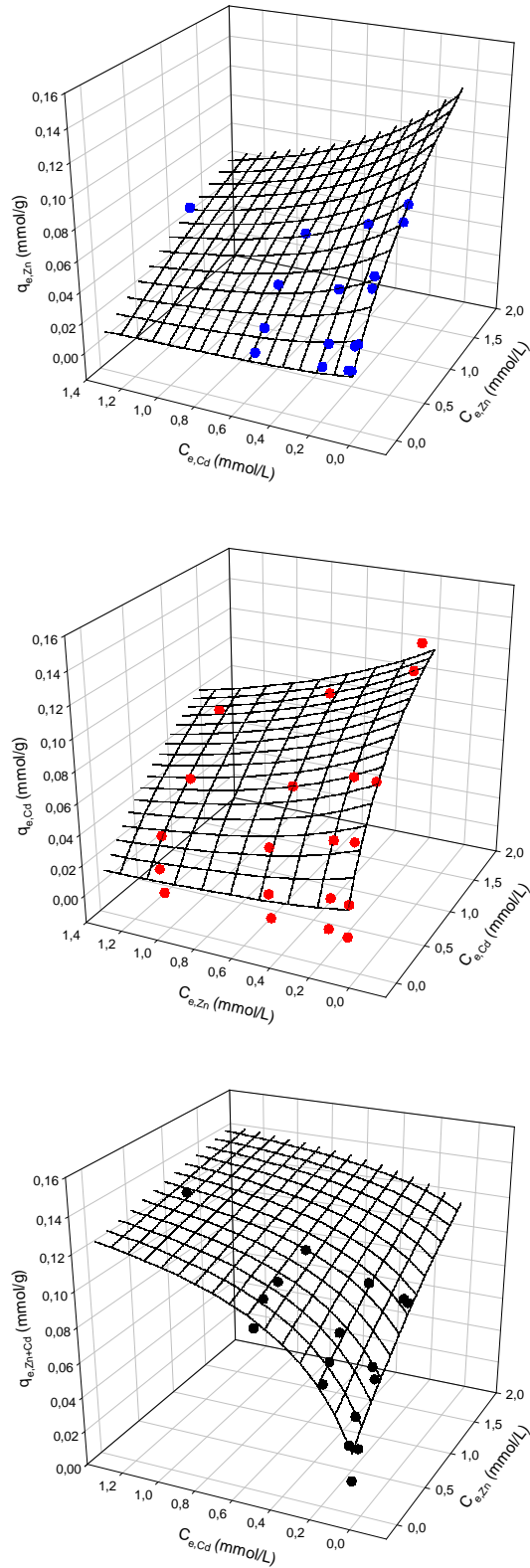


Figura VI.30. Ajuste al modelo de Langmuir de los datos experimentales correspondientes al sistema Zn-Cd.

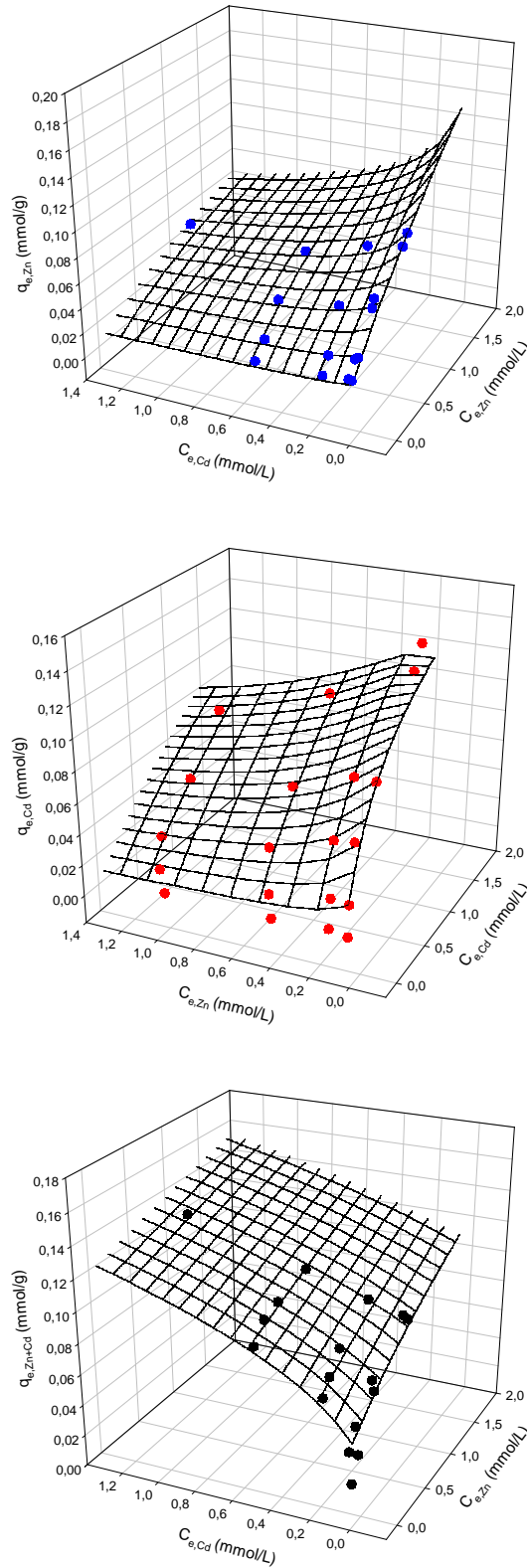


Figura VI.31. Ajuste al modelo de Freundlich de los datos experimentales correspondientes al sistema Zn-Cd.

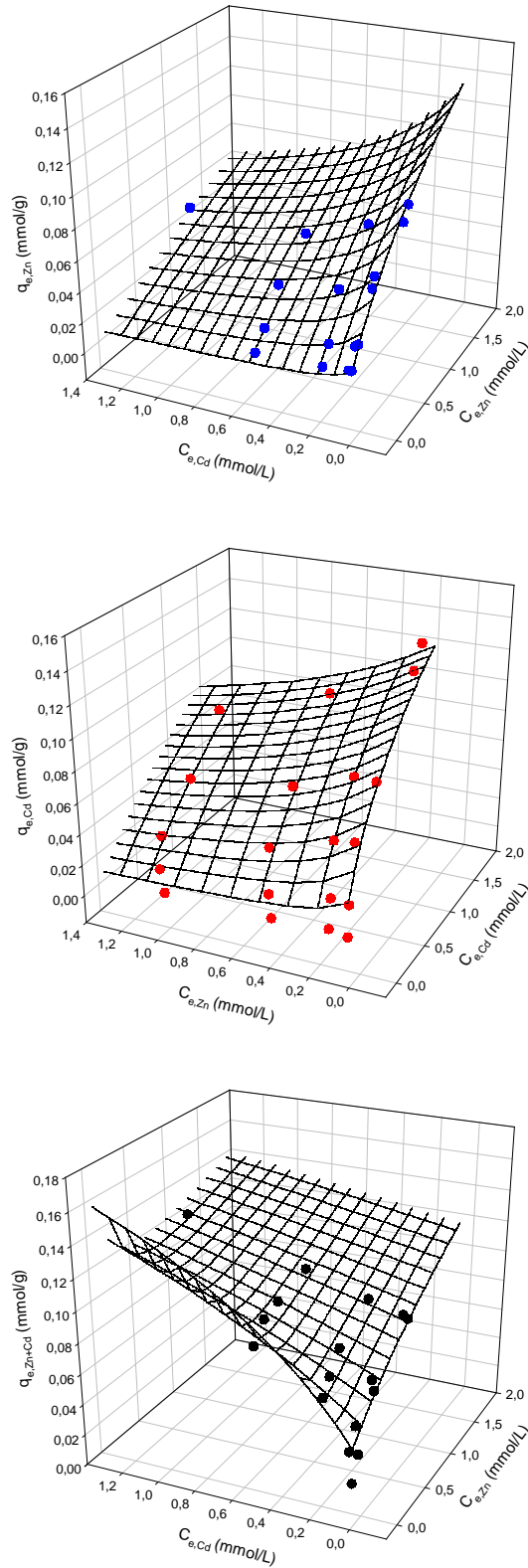


Figura VI.32. Ajuste al modelo de Sips de los datos experimentales correspondientes al sistema Zn-Cd.

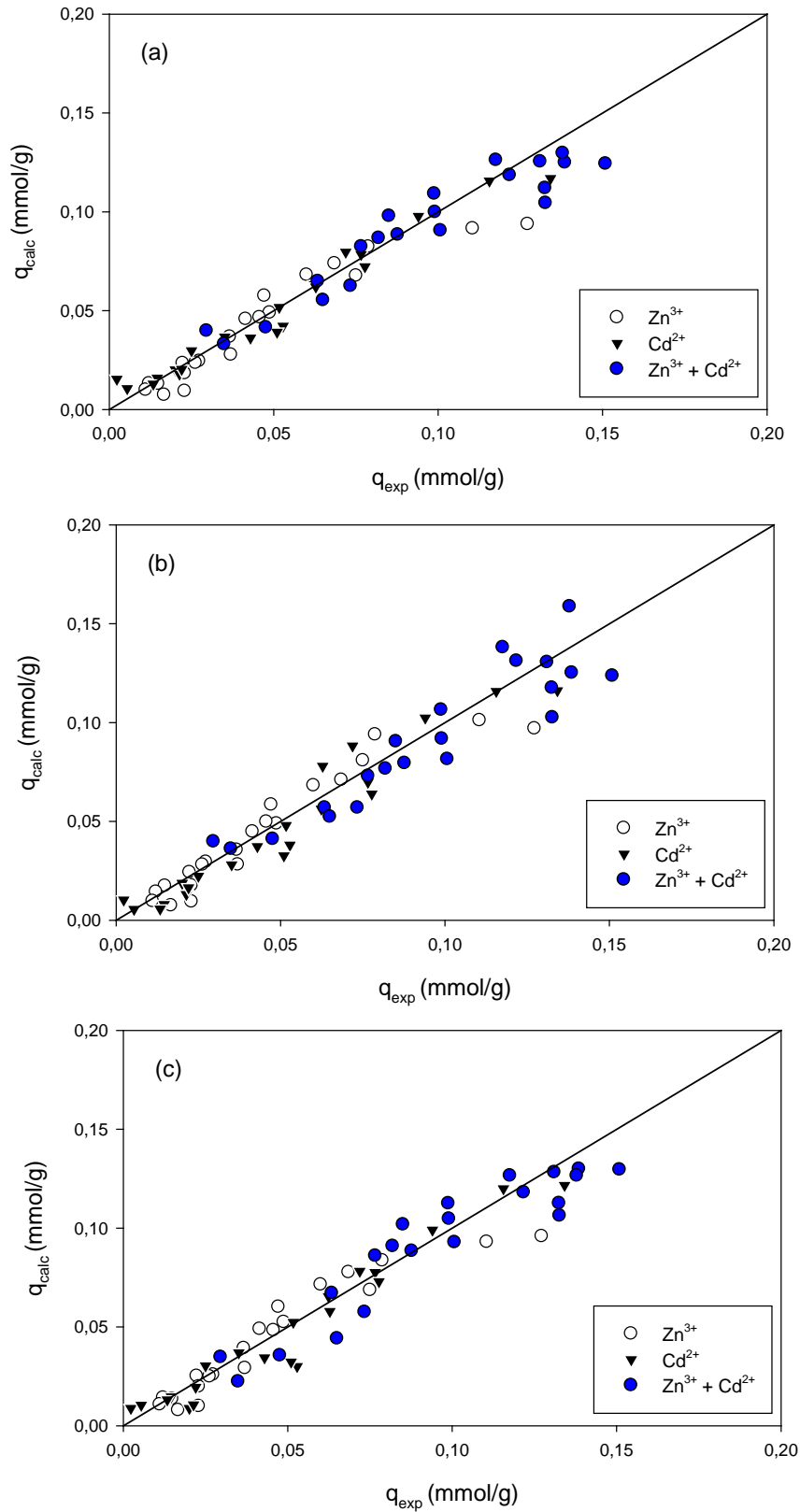


Figura VI.33. Sistema Cd-Zn. Valores de q_e obtenidos experimentalmente y por ajuste a los modelos de a) Langmuir, b) Freundlich, y c) Sips

Tabla VI.5. Parámetros óptimos ajustados correspondientes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, para los sistemas Cr-Cd, Cr-Zn y Zn-Cd.

Modelo	Parámetros	Cr-Cd (Me1-Me2)	Cr-Zn (Me1-Me2)	Zn-Cd (Me1-Me2)
Langmuir	$q_{\max,Me1}$ (mmol/g)	0,563	0,485	0,134
	b_{Me1} (l/mmol)	1,772	3,678	1,324
	$q_{\max,Me2}$ (mmol/g)	0,198	0,342	0,181
	b_{Me2} (l/mmol)	0,732	0,239	1,519
Freundlich	K_{Me1} (l/mmol)	0,316	0,348	0,066
	n_{Me1}	0,545	0,479	0,468
	K_{Me2} (l/mmol)	0,093	0,097	0,101
	n_{Me2}	0,506	0,518	0,515
Sips	$q_{\max,Me1}$ (mmol/g)	0,494	0,637	0,126
	b_{Me1} (l/mmol)	2,533	1,572	1,678
	n_{Me1}	0,819	1,379	0,906
	$q_{\max,Me2}$ (mmol/g)	0,144	0,684	0,152
	b_{Me2} (l/mmol)	1,304	0,081	1,8260
	n_{Me2}	1,079	1,072	0,5443

mejores ajustes y los obtenidos experimentalmente. El resultado pone de manifiesto que en la práctica totalidad de los casos estudiados no existen diferencias significativas (al 95% de significación) entre ambos. Los valores numéricos en que se apoya este estudio se presentan en la Tabla A.7.12 del Anexo.

A fin de comparar cuantitativamente el grado de bondad en el ajuste, se emplean los valores de la función de error ARE para los tres modelos y los tres sistemas (Tabla VI.6).

Tabla VI.6. Valores de la función de error ARE correspondientes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, para los sistemas Cr-Cd, Cr-Zn y Zn-Cd.

	Langmuir	Freundlich	Sips
Cr-Cd	31,62	34,07	28,58
Cr-Zn	83,07	102,69	90,07
Zn-Cd	51,45	50,01	45,57

En general, el modelo de Sips es el que mejor ajusta los datos experimentales. La mejora que presenta frente a los otros dos modelos no es significativa, introduciendo por otra parte una dificultad adicional a la hora de realizar el ajuste, ya que el modelo de Sips posee 6 parámetros a ajustar frente a los 4 de los modelos de Langmuir y Freundlich.

Por otra parte, se observa que los datos experimentales se ajustan a los diferentes modelos siguiendo el orden Cr-Cd > Zn-Cd > Cr-Zn.

Al igual que sucedía en la predicción de los valores de q_e , en las Figuras VI.25, VI.29 y VI.33 se observa que los valores de q_e calculados teóricamente a partir de los parámetros correspondientes a los mejores ajustes se aproximan tanto más a los experimentales cuanto más bajas son las concentraciones a que corresponden.

Estos resultados exhiben tendencia similar a los de otros autores, como Khairia M. Al-Qahtani (2012), quien realizó investigaciones similares sobre iones Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} y Fe^{2+} , empleando como bioadsorbente la alfalfa *Medicago sativa*.

VII. ADSORCIÓN EN EL SISTEMA TERNARIO

VII.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo VI, dedicado al estudio de la adsorción en sistemas binarios, se ha estudiado de qué forma se ve afectada la adsorción de un ión metálico por la presencia de otro ión en disolución, ya que se puede producir un efecto de interferencia y competición sobre los grupos activos de adsorción, lo que conduce a una formulación matemática del equilibrio mucho más compleja. En este capítulo se extiende este estudio al caso de la mezcla ternaria de los iones Cr^{3+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} .

Debido a que el número de experimentos requeridos se incrementa casi exponencialmente con el número de especies presentes en la disolución, existen pocas investigaciones sobre la adsorción en sistemas con más de dos especies metálicas.

Sag et al (2001) han estudiado el comportamiento de una especie de hongo, el *Rhizophous arrhizus*, como bioadsorbente en una disolución que contiene una mezcla ternaria de los iones metálicos Cr(VI) , Fe(III) y Cu(II) . En el trabajo emplean el modelo extendido de Langmuir y el de Freundlich, encontrándose un mejor ajuste a partir del primer modelo.

De forma similar, Ghasemi-Fasaei (2012) ha estudiado el equilibrio de bioadsorción de la mezcla ternaria plomo, cadmio y cinc sobre un bioadsorbente preparado a partir de zeolita natural, mediante la isoterma de Langmuir.

VII.2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA ADSORCIÓN EN SISTEMA TERNARIO

Previo a la obtención de las isothermas de adsorción en el sistema ternario, se procedió a la determinación experimental del tiempo de contacto sólido-líquido necesario para alcanzar el equilibrio en dicho sistema.

Para ello, se puso en contacto el sólido adsorbente con disolución que contenía los iones metálicos de interés, Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} , y se tomaron muestras de la disolución a diferentes intervalos de tiempo. Los ensayos se realizaron en un recipiente de un litro de capacidad, poniendo en contacto 2,0 g de sólido adsorbente y 500 ml de disolución. Se ensayaron dos disoluciones: una contenía 50 mg/l de cada uno de los iones metálicos, y la otra 300 mg/l de cada ión. Después de la toma de muestra, ésta fue filtrada y analizada. Los ensayos se hicieron manteniendo constante el valor de pH en 4 por adición de amoníaco o ácido nítrico (0,1 y 0,01 N).

En las Figuras VII.1 y VII.2 se muestra la variación de la concentración de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} con el tiempo en los ensayos realizados. Puede observarse cómo la concentración de los tres metales en la disolución disminuye rápidamente en los primeros momentos. Posteriormente, mientras la concentración de Cr^{3+} en la disolución sigue disminuyendo, las concentraciones de Cd^{2+} y Zn^{2+} aumentan ligeramente hasta que permanecen prácticamente constantes. Esto se debe a la competición que se establece entre los metales por los lugares activos en el adsorbente. El Cr^{3+} posee una mayor capacidad para adsorberse sobre los sitios activos del adsorbente, por ser un ión trivalente y poco voluminoso. Por eso, inicialmente se adsorben los tres iones, ya que hay sitios activos en exceso. Posteriormente, el Cr^{3+} desplaza del sólido a los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} adsorbidos. Cuando la concentración inicial de los iones metálicos es de 50 mg/l, la concentración del ión Cr^{3+} en disolución muestra una disminución gradual durante los primeros tres días, a partir de los cuales permanece constante. En los ensayos realizados

con concentraciones iniciales de 300 mg/l el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es de siete días. Por otra parte, las concentraciones de Cd^{2+} y Zn^{2+} no experimentan cambios significativos después del primer día de contacto.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se ha fijado como tiempo de contacto para los ensayos de equilibrio en sistemas ternarios 4 días para mezclas con concentración de Cr^{3+} inferior o igual a 50 mg/l y de 10 días para mezclas con concentraciones superiores de Cr^{3+} .

Los datos numéricos de estas representaciones gráficas se encuentran en la Tabla A.8 del Anexo.

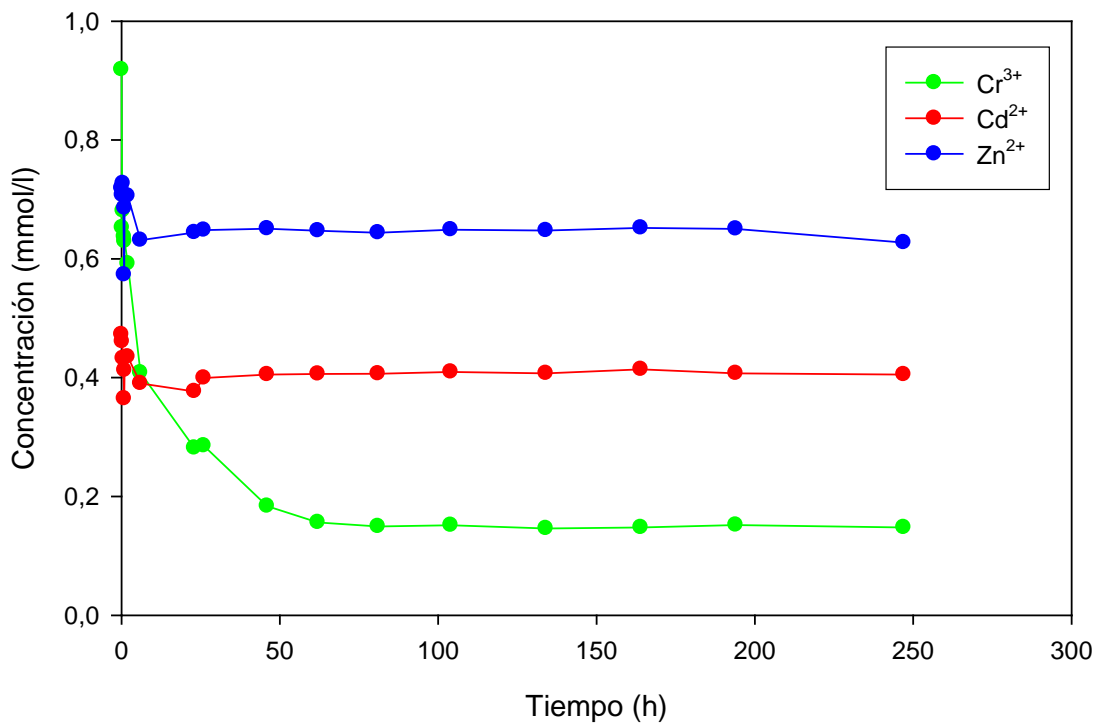


Figura VII.1. Cinética de adsorción para el sistema Cd^{2+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} .

$$[\text{Cd}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0 = [\text{Cr}^{3+}]_0 = 50 \text{ mg/l} \quad . \text{pH} = 4$$

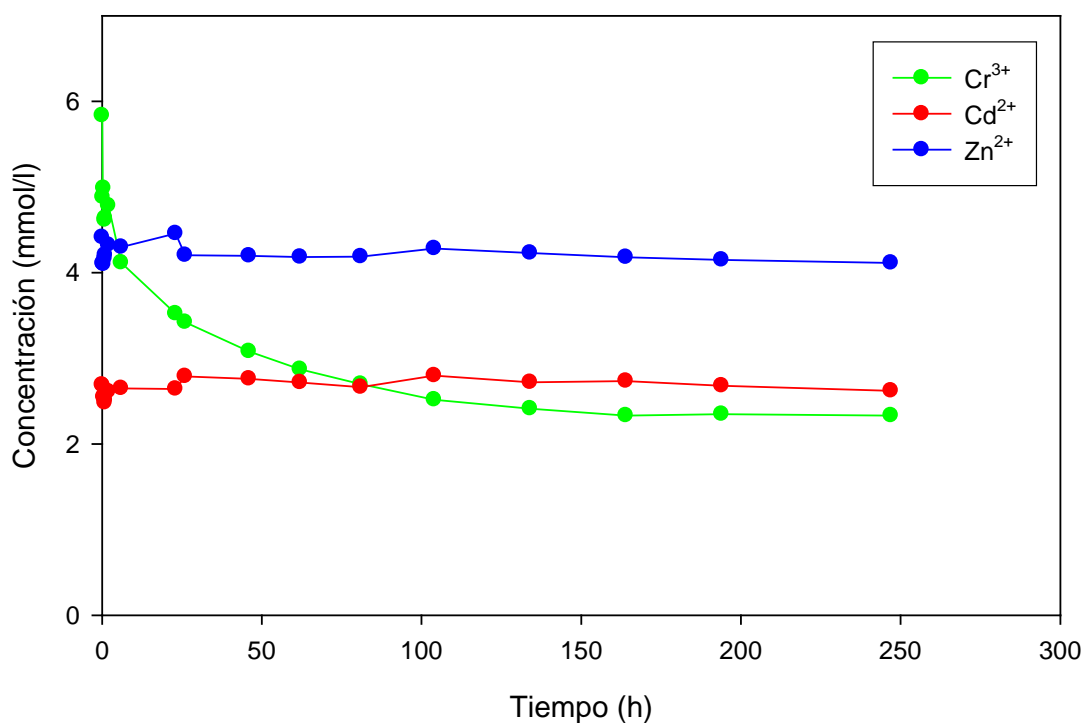


Figura VII.2. Cinética de adsorción para el sistema Cd^{2+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} .
 $[\text{Cd}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0 = [\text{Cr}^{3+}]_0 = 300 \text{ mg/l}$. $\text{pH} = 4$

VII.3. ISOTERMAS DE ADSORCION EN EL SISTEMA TERNARIO

Teniendo en cuenta el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio en el sistema ternario, se abordó el estudio del equilibrio de adsorción en este sistema a fin de establecer la distribución de los iones metálicos entre las fases líquida y sólida.

VII.3.1. Determinación experimental de la isoterma de adsorción de la mezcla ternaria.

En todos los experimentos se pusieron en contacto, mediante agitación magnética, 40 ml de disolución de la mezcla ternaria con 0,16 g de sólido adsorbente en frascos de vidrio de 100 ml provistos de tapadera. Los ensayos se hicieron manteniendo constante el valor de pH en 4 por adición de amoníaco ó ácido nítrico (0,1 y 0,01 N). Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

En la Tabla VII.1 se recogen las concentraciones iniciales aproximadas de las disoluciones preparadas para obtener los datos de equilibrio en el sistema ternario Cr^{3+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} .

Tabla VII.1. Concentraciones iniciales (mg/l) de las disoluciones empleadas en el sistema ternario.

Dis.	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Dis.	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Dis.	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
1	100	20	20	10	20	50	150	19	10	10	10
2	100	20	150	11	10	150	100	20	20	20	20
3	100	50	50	12	20	50	100	21	50	50	50
4	100	50	150	13	20	100	50	22	10	10	50
5	100	100	100	14	50	150	50	23	50	20	10
6	100	150	150	15	20	150	20	24	50	20	50
7	150	20	20	16	50	100	150	25	20	50	20
8	150	50	100	17	50	100	50	26	50	50	10
9	150	150	150	18	10	100	20	27	50	10	20

Los valores numéricos de concentración en el equilibrio y cantidad de metal adsorbido por unidad de masa de adsorbente se recogen en la Tabla A.9.1 del Anexo.

A partir de los datos experimentales se puede evaluar la selectividad de la biomasa respecto a los iones Cr^{3+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} en el sistema ternario, calculando los parámetros R_i (bioadsorción relativa del metal i), Y_i (eficacia de la bioadsorción) y θ_i (cobertura relativa del metal i). Estos parámetros se definen de acuerdo con las expresiones:

$$R_i = \frac{\left[\text{capacidad de biosorción de Me}_i \text{ con la coexistencia de Me}_j \text{ y Me}_k \right]}{\left[\text{capacidad de biosorción de Me}_i \text{ sin la coexistencia de Me}_j \text{ y Me}_k \right]} \cdot 100\% \quad (\text{ec. VII.1})$$

$$Y_i = \frac{\left[\text{cantidad adsorbida del metal}_i \right]}{\left[\text{cantidad inicial del metal}_i \right]} \cdot 100\% \quad (\text{ec. VII.2})$$

$$\theta_i = \frac{\left[\text{moles adsorbidos del metal}_i \right]}{\left[\text{moles totales adsorbidos} \right]} \cdot 100\% \quad (\text{ec. VII.3})$$

En la Tabla VII.2 se recogen los valores calculados para estos parámetros.

Tabla VII.2. Parámetros característicos de la mezcla ternaria Cr^{3+} - Cd^{2+} - Zn^{2+} en términos de la bioadsorción relativa del metal i $R_i(\%)$, la eficiencia de la bioadsorción $Y_i(\%)$ y la cobertura relativa $\theta_i(\%)$ para cada uno de los iones metálicos de la mezcla.

$C_0(\text{mg/l})$			Parámetros característicos								
			Cr^{3+}			Cd^{2+}			Zn^{2+}		
Cr^{3+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	$R_i(\%)$	$Y_i(\%)$	$\theta_i(\%)$	$R_i(\%)$	$Y_i(\%)$	$\theta_i(\%)$	$R_i(\%)$	$Y_i(\%)$	$\theta_i(\%)$
89,88	23,85	26,49	104,3	74,1	89,4	29,6	20,1	3,0	84,8	27,2	7,7
93,13	23,64	159,6	109,1	75,4	64,8	18,6	12,9	1,3	149,7	29,0	33,9
93,56	53,03	51,10	117,4	79,6	82,8	58,0	27,0	7,4	70,6	21,7	9,8
90,68	53,50	144,9	109,4	77,6	61,0	46,3	21,7	4,7	161,5	34,4	34,3
93,09	99,90	98,10	110,6	76,0	86,4	22,2	9,7	5,5	32,6	8,6	8,2
91,26	157,8	160,5	104,7	73,2	66,8	31,0	11,9	8,7	101,0	19,2	24,5
134,7	22,23	20,66	133,6	74,4	98,4	10,4	7,6	0,8	12,1	5,0	0,8
136,1	55,09	100,3	129,8	73,8	83,2	23,6	11,0	2,3	82,4	21,8	14,4
137,5	159,8	149,8	127,1	70,0	80,0	48,6	18,6	11,4	41,9	8,6	8,5
16,70	64,21	149,4	36,4	67,7	25,2	71,5	28,0	18,5	103,1	21,3	56,3
9,46	153,6	98,37	60,1	58,8	15,7	44,4	17,7	35,4	84,1	22,1	48,9
16,33	50,40	86,29	35,2	67,0	20,8	20,6	10,3	4,5	190,3	57,4	74,7
16,16	101,4	50,27	31,3	60,5	38,1	43,1	18,9	34,6	54,9	17,5	27,3
46,56	154,2	50,32	65,2	69,8	61,5	49,3	19,6	26,5	49,4	15,7	11,9
18,04	147,3	27,01	41,7	72,0	43,5	37,1	15,5	35,3	92,9	29,5	21,2
44,42	102,2	141,7	66,0	74,3	54,0	21,4	9,3	7,2	96,3	21,1	38,9
41,78	99,56	49,07	61,4	73,4	78,2	24,5	10,9	12,8	27,6	9,0	9,0
8,54	95,96	20,10	72,6	78,7	38,2	42,8	19,6	49,6	31,5	13,4	12,2
9,67	10,51	10,08	88,6	85,6	72,8	34,9	27,8	11,9	52,9	21,6	15,3
16,79	21,20	18,66	39,1	72,1	72,1	31,4	24,1	14,1	34,0	15,6	13,8
44,15	55,59	50,20	63,6	72,5	63,3	74,4	34,1	17,3	75,9	24,5	19,3
10,52	11,40	44,93	91,6	79,7	39,7	31,4	22,5	5,6	92,1	32,2	54,6
35,81	20,08	9,45	52,8	73,2	93,3	19,2	15,6	5,2	13,6	5,9	1,6
34,16	21,42	45,60	43,8	63,4	73,3	22,5	17,0	5,7	49,0	17,1	21,0
19,00	50,04	19,90	45,8	74,4	66,3	33,4	16,7	18,1	49,2	21,0	15,6
36,09	50,87	9,95	49,1	66,8	84,9	32,4	15,8	13,1	17,7	7,2	2,0
41,66	10,81	18,89	59,9	70,9	90,7	19,0	14,5	2,2	34,4	15,4	7,1

De los valores de R_i se desprende que los efectos interactivos en la mezcla ternaria son complejos, observándose en general tres tipos de situaciones:

- Sinergismo, $R_i(\%) > 100$: La capacidad de adsorción de un componente en la mezcla ternaria es superior a la que posee cuando se encuentra sólo en disolución.

- Antagonismo, R_i (%) < 100: La capacidad de adsorción de un componente en la mezcla ternaria es menor a la que posee cuando se encuentra sólo en disolución.
- Sin interacción, $R_i = 100$: El comportamiento del componente en la mezcla es igual al que tiene en la disolución monoelemento.

En el caso del Cd^{2+} y el Zn^{2+} , en general, los valores obtenidos de R_i son menores de 100. Esto indica que la adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} está fuertemente influenciada por la presencia de los iones Cr^{3+} que les acompañan en disolución. Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de los sistemas binarios. En los sistemas binarios en los que había Cr^{3+} , éste se adsorbía preferentemente.

En general, el Cr^{3+} presenta $R_i > 100\%$ cuando su concentración en la disolución es elevada, independientemente de las concentraciones de los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} en la disolución. Cuando la concentración de Cr^{3+} es baja en relación a las concentraciones de los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} , el valor de R_i para el Cr^{3+} disminuye. Este hecho también está de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de los sistemas binarios, donde se observó que los iones que le acompañan en disolución ejercen una menor influencia sobre su adsorción.

La eficacia de la bioadsorción (Y_i) del Cr^{3+} es elevada y prácticamente en todos los casos superior al 60%. Este valor se ve poco afectado por la concentración inicial de los tres iones presentes en la disolución.

El valor de la cobertura relativa (θ_i) del Cr^{3+} suele presentar valores elevados, excepto cuando la concentración de este ión en la disolución es baja y las concentraciones de Cd^{2+} y Zn^{2+} son elevadas.

Los comportamientos del Cd^{2+} y del Zn^{2+} son similares entre sí: los valores de R_i son prácticamente en todos los casos menores del 100% y, en general, menores que los obtenidos para el Cr^{3+} . En general, los valores de R_i son menores para el Cd^{2+} que para el Zn^{2+} . Los valores obtenidos de Y_i son similares para los dos iones, en la mayoría de los casos inferiores al 30%, y siempre menores que los obtenidos para el Cr^{3+} .

Los valores de cobertura relativa, θ_i , suelen ser bajos e inferiores a los obtenidos para el Cr^{3+} .

De esta forma, la selectividad de adsorción en el sistema ternario sigue el orden: $\text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$.

Tal y como se indicó en el apartado VI.3.2, dedicado a los sistemas binarios, el Cr^{3+} se adsorbe preferentemente frente al Cd^{2+} y el Zn^{2+} , ya que presenta un menor radio iónico, una mayor carga eléctrica y varios índices de coordinación.

VII.3.2. Predicción de las isothermas de adsorción en el sistema ternario

De la misma forma en que se procedió en los sistemas binarios, una vez obtenidos los datos experimentales de las isothermas de adsorción correspondientes al sistema ternario Cr^{3+} - Cd^{2+} - Zn^{2+} se ha procedido a comprobar si estos valores se pueden predecir con suficiente exactitud mediante la aplicación de diversos modelos matemáticos, teniendo en cuenta los parámetros característicos de dichos modelos, obtenidos para los sistemas unitarios.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los sistemas monoelemento, presentados en la sección V.4.3, se procedió a la predicción del equilibrio de adsorción del sistema ternario objeto de este trabajo, haciendo uso de los modelos matemáticos empíricos extendidos de Langmuir y de Sips (ec. VI.1 y ec. VI.5).

En las Tablas A.9.2 y A.9.3 del Anexo se presentan los valores de la capacidad de adsorción experimental y la predicha por estos modelos. Estos valores se representan gráficamente en las Figuras VII.3 y VII.4. Para comprobar la bondad de la predicción se han determinado los valores de las distintas funciones de error descritas en la sección V.3.2, los cuales se recogen en la Tabla VII.3.

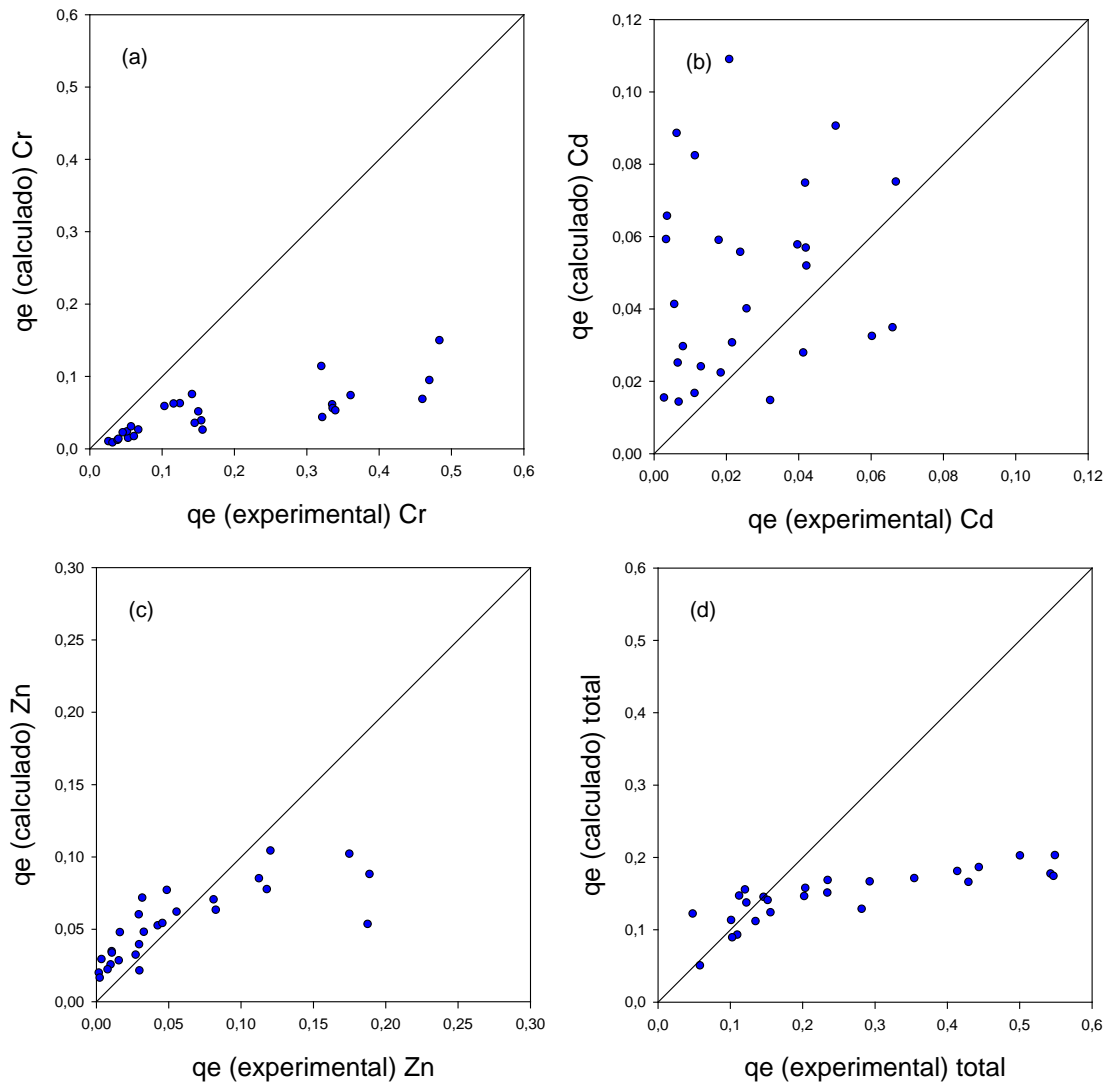


Figura VII.3. Representación de los datos experimentales y predichos a partir del modelo extendido de Langmuir para la isoterma de adsorción del sistema Cr^{3+} - Cd^{2+} - Zn^{2+} , (a) para cromo, (b) para cadmio, (c) para cinc y (d) para la cantidad total.

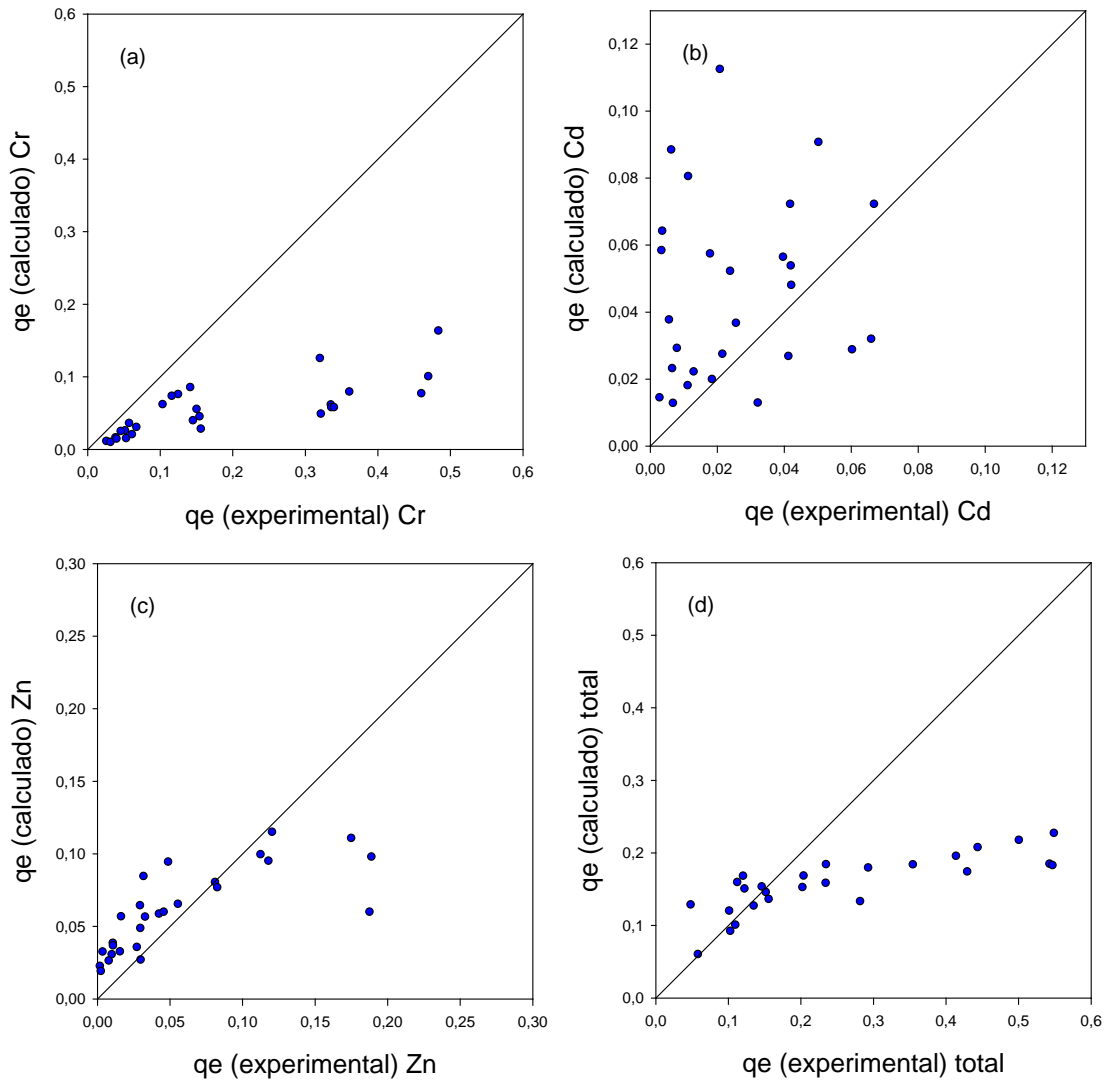


Figura VII.4. Representación de los datos experimentales y predichos a partir del modelo extendido de Sips para la isoterma de adsorción del sistema $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$, (a) para cromo, (b) para cadmio, (c) para cinc y (d) para la cantidad total

Tabla VII.3. Funciones de error para la predicción de la isoterma del sistema ternario Cr^{3+} - Cd^{2+} - Zn^{2+} correspondiente a los modelos extendidos de Langmuir y Sips.

Modelo	Parámetros Característicos en Sistemas Monoelemento		Funciones de Error				
			ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
Langmuir	$q_{\max \text{Cr}^{3+}}$ (mmol/g)	0,4785	0,93	14,97	83,44	68,76	3,73
	$b_{\text{Cr}^{3+}}$ (l/mmol)	1,1352					
	$q_{\max \text{Cd}^{2+}}$ (mmol/g)	0,2010	0,04	23,14	656,49	305,73	0,78
	$b_{\text{Cd}^{2+}}$ (l/mmol)	1,5675					
	$q_{\max \text{Zn}^{2+}}$ (mmol/g)	0,1852	0,04	4,68	283,19	134,89	0,76
	$b_{\text{Zn}^{2+}}$ (l/mmol)	1,2551					
	q_{total} (mmol/g)		1,01	42,79	1023,1	509,37	5,26
Sips	$q_{\max \text{Cr}^{3+}}$ (mmol/g)	0,7178	0,88	16,67	86,32	64,64	3,59
	$b_{\text{Cr}^{3+}}$ (l/mmol)	0,5196					
	$n_{\text{Cr}^{3+}}$	1,5213					
	$q_{\max \text{Cd}^{2+}}$ (mmol/g)	0,3335	0,04	26,50	700,17	294,86	0,75
	$b_{\text{Cd}^{2+}}$ (l/mmol)	0,5548					
	$n_{\text{Cd}^{2+}}$	1,4044					
	$q_{\max \text{Zn}^{2+}}$ (mmol/g)	0,2413	0,04	7,29	360,26	158,74	0,77
	$b_{\text{Zn}^{2+}}$ (l/mmol)	0,6958					
	$n_{\text{Zn}^{2+}}$	1,2806					
q_{total} (mmol/g)		0,96	50,46	1146,7	518,24	5,11	

Se aprecia una gran diferencia entre los valores experimentales y los predichos por ambos modelos, de forma que se puede indicar que ninguno de los modelos empleados puede utilizarse para predecir, a partir de los parámetros característicos de los sistemas monoelemento, el equilibrio de bioadsorción en el sistema ternario Cr^{3+} - Cd^{2+} - Zn^{2+} , sobre P- H_2O a $\text{pH} = 4$.

En la Figuras VII.3 y VII.4 se observa que el valor de q predicho para cada uno de los elementos metálicos estudiados no se corresponde adecuadamente con el determinado experimentalmente, sea cual sea el modelo de isoterma empleado.

Este resultado coincide con el obtenido por Chong y Volesky (1996), en el que observaron una inadecuada predicción de las isotermas de adsorción del sistema ternario

Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} utilizando como bioadsorbente biomasa de alga marina *Ascophyllum nodosum*, a partir de las constantes de adsorción correspondientes, haciendo uso del modelo extendido de Langmuir y utilizando como criterio de evaluación de los resultados el valor de la suma de los cuadrados de los errores.

Los valores obtenidos para las funciones de error al predecir las isothermas empleando los parámetros determinados en los sistemas monoelemento son prácticamente similares en ambos modelos. Ello indica que ninguno de los modelos predice mejor que el otro la isoterma de adsorción del sistema ternario.

VII.3.3. Ajuste de isothermas de adsorción en mezclas ternarias.

Se ha realizado un ajuste no lineal de los datos de equilibrio experimentales a los modelos extendidos de Langmuir y Sips. Tal y como se ha comentado con anterioridad (sección V.3.2), la aplicación de una u otra función de error puede llevar a la obtención de diferentes valores de los parámetros característicos. Por este motivo se han aplicado los diferentes criterios de error a los dos modelos de isothermas, adoptando como óptimos los parámetros de ajuste al modelo que presenta menor “*suma normalizada de errores (S.N.E)*”.

Los resultados numéricos obtenidos de esta forma se muestran en las Tablas A.9.4 y A.9.5 del Anexo y los valores óptimos de los parámetros característicos calculados para cada uno de los modelos se presentan en la Tabla VII.4 junto con los valores de las funciones de error. En las Figuras VII.5 y VII.6 se refleja la comparación de los datos experimentales de capacidad de adsorción frente a los obtenidos tras realizar el ajuste con los modelos de Langmuir y Sips.

No se observa una diferencia significativa entre el ajuste obtenido con el modelo de Langmuir y el de Sips, ya que ambos modelos conducen a valores similares de las funciones de error.

Como en secciones anteriores, se emplea los valores de la función de error ARE para comparar el grado de bondad del ajuste para cada metal. Se comprueba que ambos

modelos ajustan mejor los datos obtenidos experimentalmente para el Cr^{3+} , al proporcionar las menores diferencias entre los datos experimentales y los calculados. El peor ajuste corresponde al ión Cd^{2+} . Este resultado se pone de manifiesto en las Figuras VII.5 y VII.6.

Por otro lado, la capacidad total de adsorción por gramo de bioadsorbente, entendida como la suma de las tres capacidades individuales, presenta un grado de ajuste similar, independientemente del modelo al que se ajuste.

Tabla VII.4. Parámetros del ajuste de la isoterma del sistema ternario Cd^{2+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} , correspondiente a los modelos de adsorción extendidos de Langmuir y de Sips.

Modelo	Parámetros Característicos Obtenidos		Funciones de Error				
			ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
Langmuir	$q_{\max \text{Cr}^{3+}}$ (mmol/g)	1,373	0,11	124,90	35,69	25,55	1,21
	$b_{\text{Cr}^{3+}}$ (l/mmol)	0,564					
	$q_{\max \text{Cd}^{2+}}$ (mmol/g)	0,096	0,02	50,36	93,84	76,55	0,57
	$b_{\text{Cd}^{2+}}$ (l/mmol)	0,133					
	$q_{\max \text{Zn}^{2+}}$ (mmol/g)	0,784	0,08	102,04	70,84	53,27	0,89
	$b_{\text{Zn}^{2+}}$ (l/mmol)	0,055					
	q_{total} (mmol/g)		0,21	277,31	122,88	155,07	2,67
Sips	$q_{\max \text{Cr}^{3+}}$ (mmol/g)	1,026	0,03	140,08	38,79	22,27	0,64
	$b_{\text{Cr}^{3+}}$ (l/mmol)	1,323					
	$n_{\text{Cr}^{3+}}$	0,651					
	$q_{\max \text{Cd}^{2+}}$ (mmol/g)	0,199	0,02	51,52	99,78	76,34	0,59
	$b_{\text{Cd}^{2+}}$ (l/mmol)	0,060					
	$n_{\text{Cd}^{2+}}$	1,019					
	$q_{\max \text{Zn}^{2+}}$ (mmol/g)	1,155	0,09	110,25	70,22	49,84	0,93
	$b_{\text{Zn}^{2+}}$ (l/mmol)	0,031					
	$n_{\text{Zn}^{2+}}$	1,301					
q_{total} (mmol/g)		0,14	302,15	128,03	148,45	2,15	

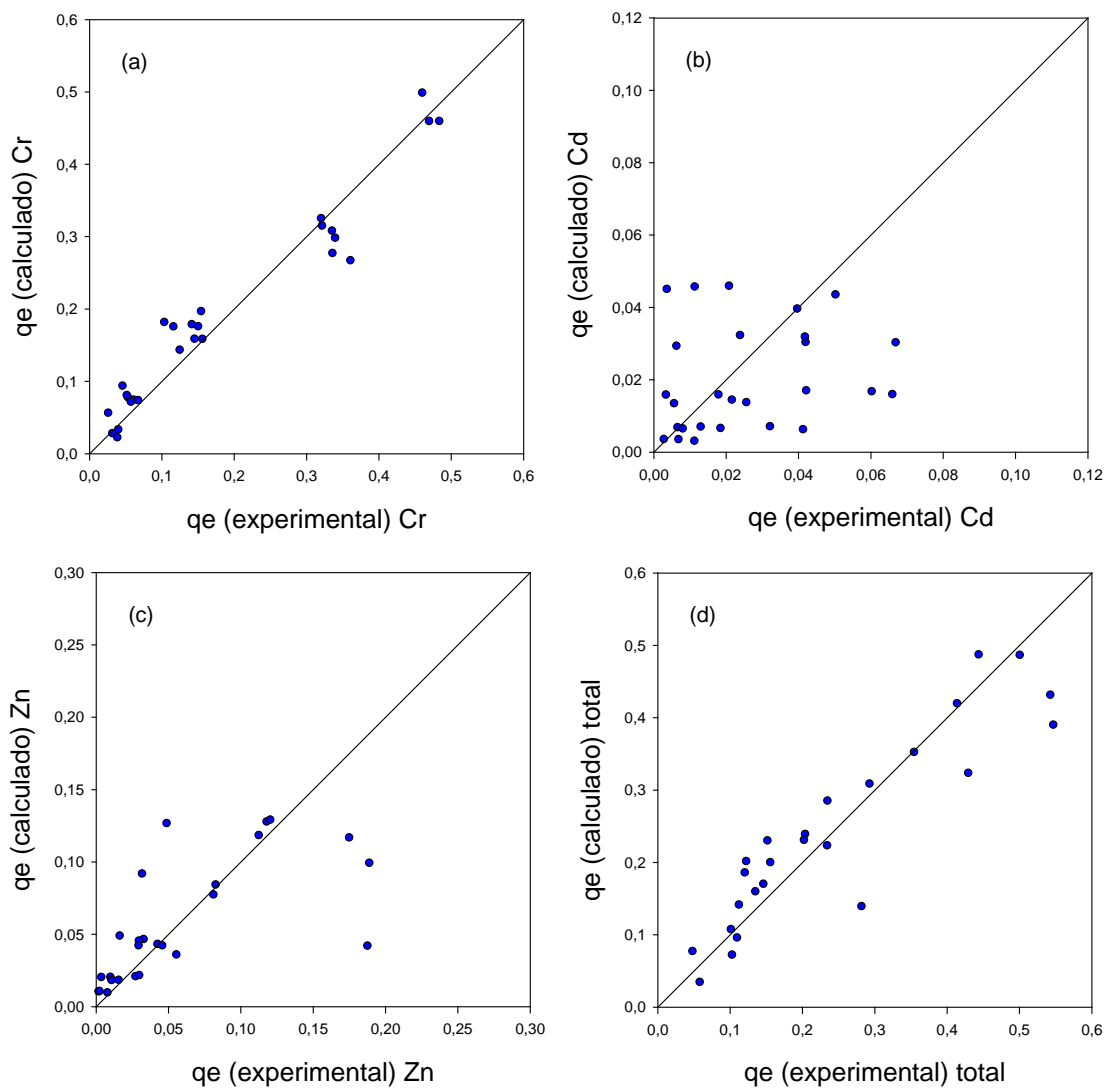


Figura VII.5. Representación del ajuste de los datos experimentales a partir del modelo extendido de Langmuir para la isoterma de equilibrio ternario del sistema multicomponente Cr^{3+} - Cd^{2+} - Zn^{2+} , (a) para cromo, (b) para cadmio, (c) para cinc y (d) para la cantidad total.

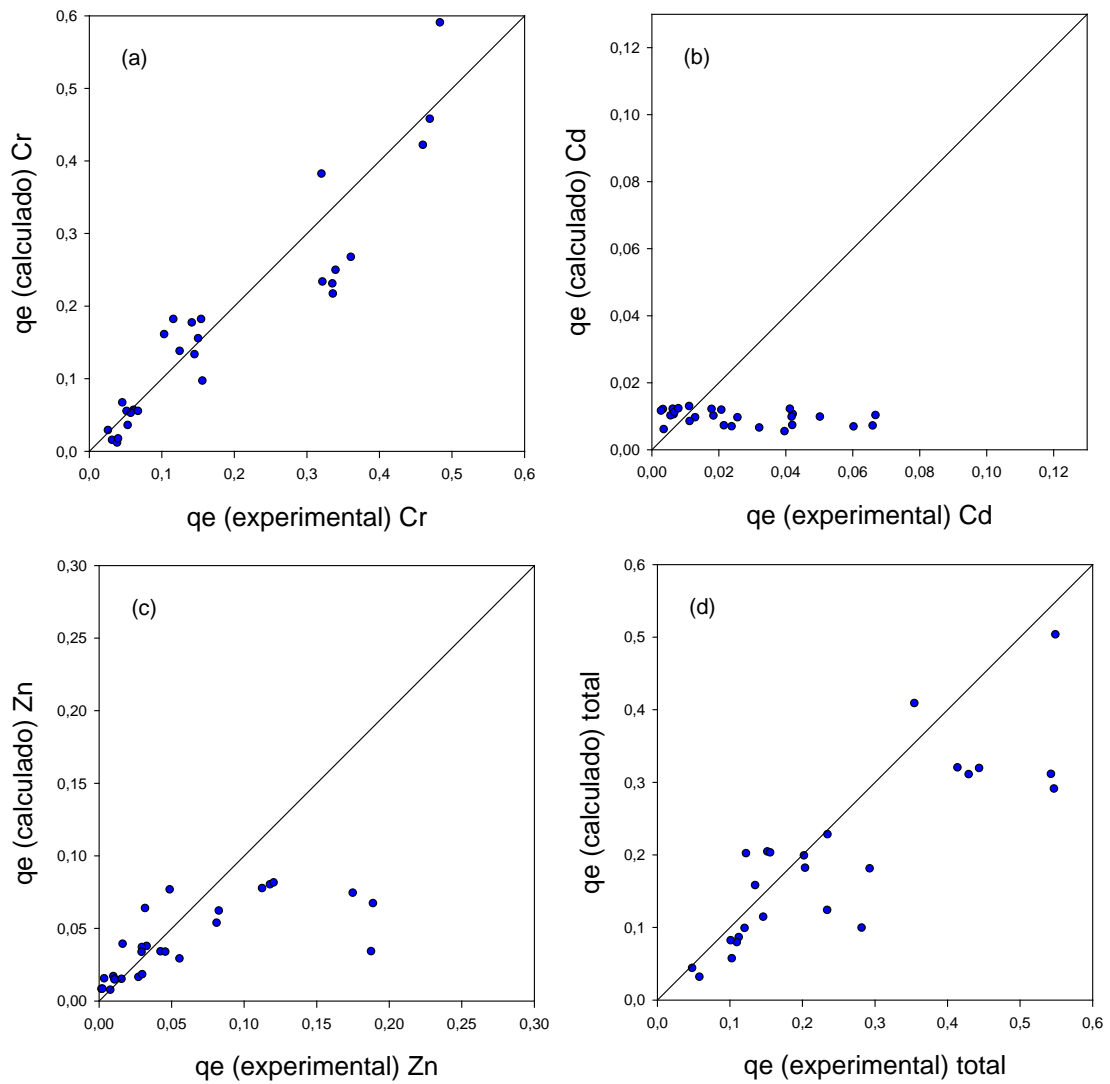


Figura VII.6. Representación del ajuste de los datos experimentales a partir del modelo extendido de Sips para la isoterma de equilibrio ternario del sistema multicomponente Cr^{3+} - Cd^{2+} - Zn^{2+} , (a) para cromo, (b) para cadmio, (c) para cinc y (d) para la cantidad total.

VII.3.4. Representación en diagramas triangulares

Para evaluar la adsorción en sistemas binarios se han usado superficies para representar las isothermas de adsorción en tres dimensiones. Este método se puede extender para representar el equilibrio de adsorción de tres metales mediante una serie de gráficas tridimensionales 3D donde la concentración residual de uno de los metales se toma como un parámetro. Sin embargo, de esta forma se ignora el efecto del tercer componente. Es deseable, por tanto, encontrar otra representación gráfica que incorpore todos los datos experimentales del sistema ternario. Algunos trabajos de investigación estudian la posibilidad de utilizar diagramas triangulares para representar los datos de equilibrio en estos sistemas multicomponente. Para ello, los datos de equilibrio deben convertirse en sus respectivas fracciones molares. En los diagramas triangulares, los ejes equidistantes hacen referencia a la fracción molar de las distintas especies en el bioadsorbente. Superpuestos a estos ejes están las líneas paramétricas que corresponden a la fracción molar de los metales en el líquido.

En el presente estudio se han utilizado estos diagramas para la representación de los datos experimentales (Figura VII.7). Las líneas paramétricas utilizadas para expresar la concentración del metal en disolución se han obtenido utilizando el modelo de Langmuir, ya que como se ha comprobado anteriormente, conduce a valores muy similares a los del modelo de Sips pero su manejo es mucho más sencillo. Para representar estas líneas se han calculado las distintas fracciones molares de los metales en el sólido a valores constantes de la fracción molar en el líquido, de acuerdo con la ecuación:

$$y_i = \frac{q_i^0 \cdot b_i}{\sum_{k=1}^N q_k^0 \cdot b_k \cdot \left(\frac{x_k}{x_i} \right)} \quad (\text{ec. VII.4})$$

donde:

y_i : Fracción molar del componente i en el adsorbente.

x_i : Fracción molar del componente i en la disolución.

x_k : Fracción molar del componente k en la disolución.

q_i^0 y b_i : Constantes de Langmuir del componente i, siendo $q_i^0 = q_{\max,i}$.

q_k^0 y b_k : Constantes de Langmuir del componente k, siendo $q_k^0 = q_{\max,k}$.

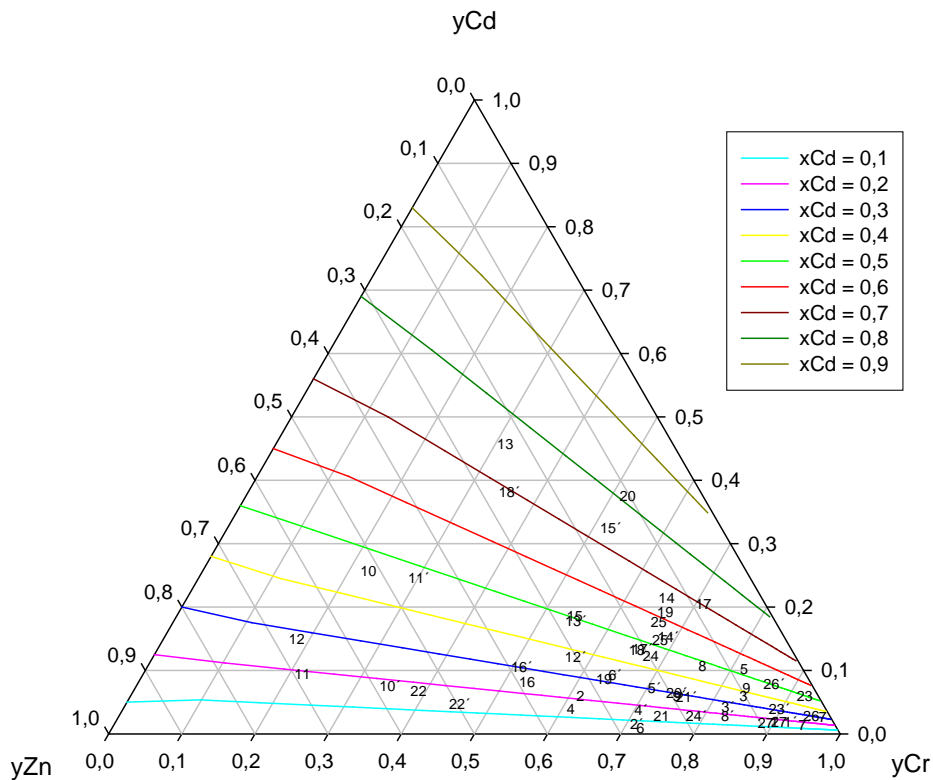
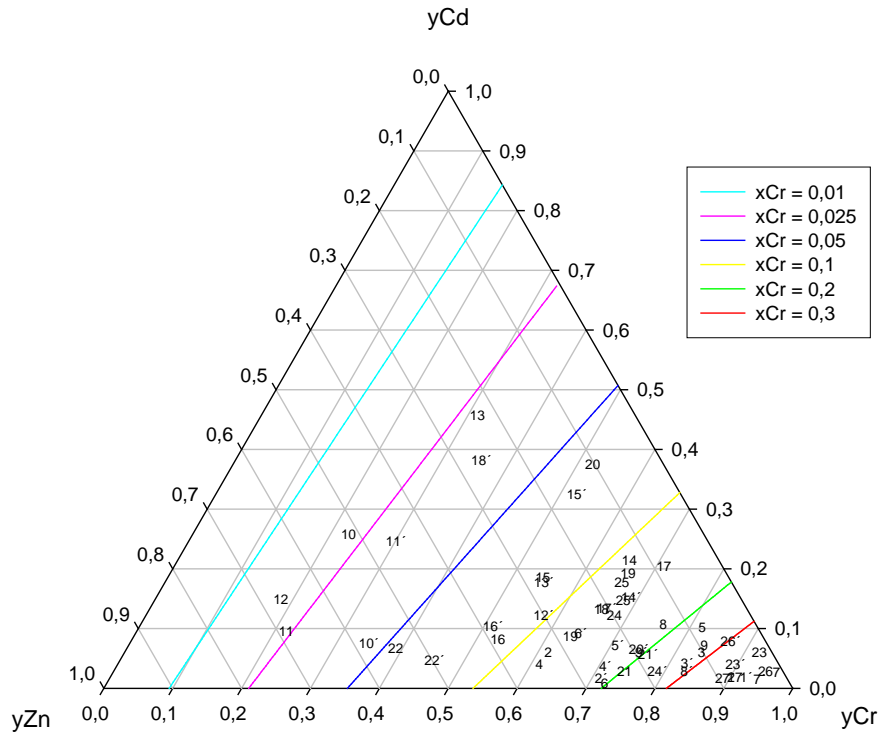


Figura VII.7. Diagrama de equilibrio ternario de la bioadsorción de Cr^{3+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} sobre *Pinus halepensis* según el modelo de Langmuir.

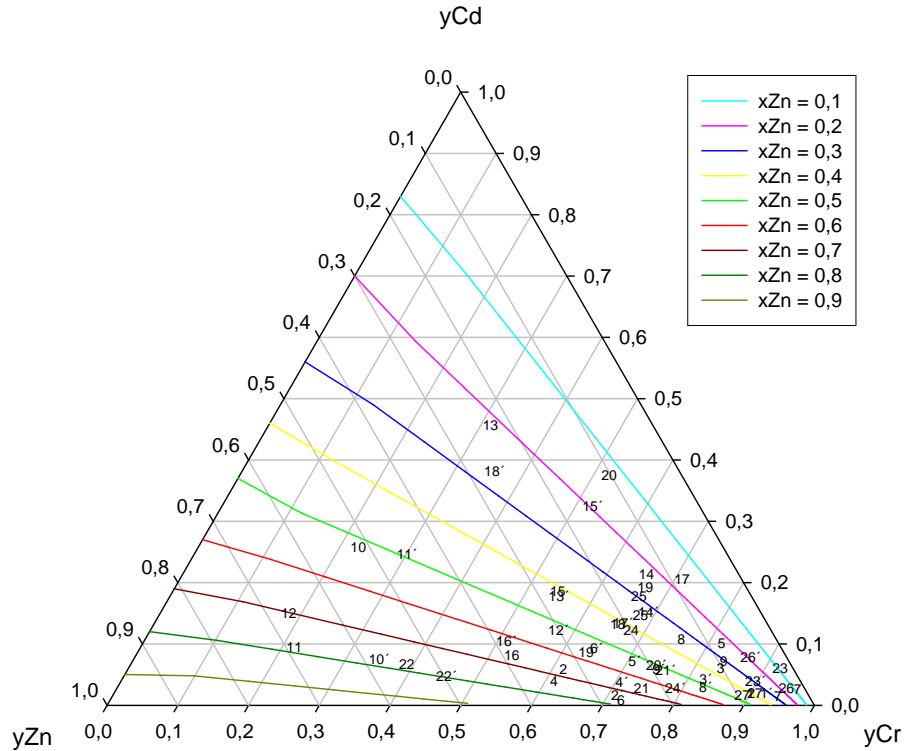


Figura VII.7. (Continuación). Diagrama de equilibrio ternario de la bioadsorción de Cr^{3+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} sobre *Pinus halepensis* según el modelo de Langmuir.

En las gráficas presentadas en la Figura VII.7, cada punto va acompañado del número indicativo del sistema ternario correspondiente, de acuerdo a la tabla VII.1. Los puntos indicados con un número solamente son los puntos experimentales, mientras que los señalados con prima ($'$), son los puntos predichos por el modelo de Langmuir.

Debido al orden de afinidad del material adsorbente por los metales estudiados, que como se ha venido reflejando en los distintos capítulos de este estudio es $\text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$, en la Figura VII.7 se observa que los puntos experimentales tienden a acumularse en el vértice del Cr^{3+} .

En el 81% de los casos, la fracción molar adsorbida de Cr^{3+} es superior a 0,5. El 19 % restante corresponde a ensayos en que la concentración inicial de Cr^{3+} es muy baja respecto a los otros metales coexistentes. La fracción molar adsorbida de Cd^{2+} es menor de 0,15 en el 78% de los casos estudiados. De igual forma, la fracción molar adsorbida de Zn^{2+} es menor de 0,3 en el 75% de los casos estudiados.

VIII. ADSORCIÓN EN SISTEMAS EN CONTINUO

VIII.1. INTRODUCCIÓN

Los estudios en discontinuo poseen una importancia capital pues ofrecen información acerca de la cinética y termodinámica de la bioadsorción. Sin embargo, la aplicación práctica a nivel industrial de estos procesos requiere la investigación de sistemas continuos, ya sean tanques de mezcla completa o columnas de lecho fijo. La configuración más conveniente para una operación en continuo es una columna de lecho fijo, similar a las empleadas en intercambio iónico. Una columna de lecho empaquetado presenta numerosas ventajas:

- Es una configuración muy cómoda para realizar ciclos de adsorción / desorción.
- Es fácil de escalar.
- Ofrece elevados rendimientos.
- Su funcionamiento se basa en etapas susceptibles de automatización.
- Permite tratar un elevado volumen de alimentación de forma continua.
- Una vez saturado el sólido, el contaminante se concentra en una pequeña cantidad de sólido o se puede desorber en un reducido volumen de eluyente para su posterior recuperación, tratamiento o almacenaje.

En tales sistemas, los perfiles de concentración varían en las fases sólida y líquida tanto espacial como temporalmente. Por eso, el diseño y optimización de columnas de lecho fijo requiere de estudios previos. El comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo se describe en términos del perfil temporal de la concentración del efluente, lo que se conoce como *curva de ruptura*.

La forma típica de una curva de ruptura se presenta en la Figura VIII.1. En ella se representa la relación entre la concentración de adsorbato en el efluente de la columna y su concentración en la disolución alimentada a la misma frente al tiempo. En la Figura VIII.1 se aprecia que, inicialmente, el contaminante se retiene totalmente sobre el sólido adsorbente para, en un determinado momento, producirse lo que se conoce como *ruptura* del contaminante, a causa de la saturación del adsorbente, con lo que la concentración de contaminante en el efluente comienza a aumentar.

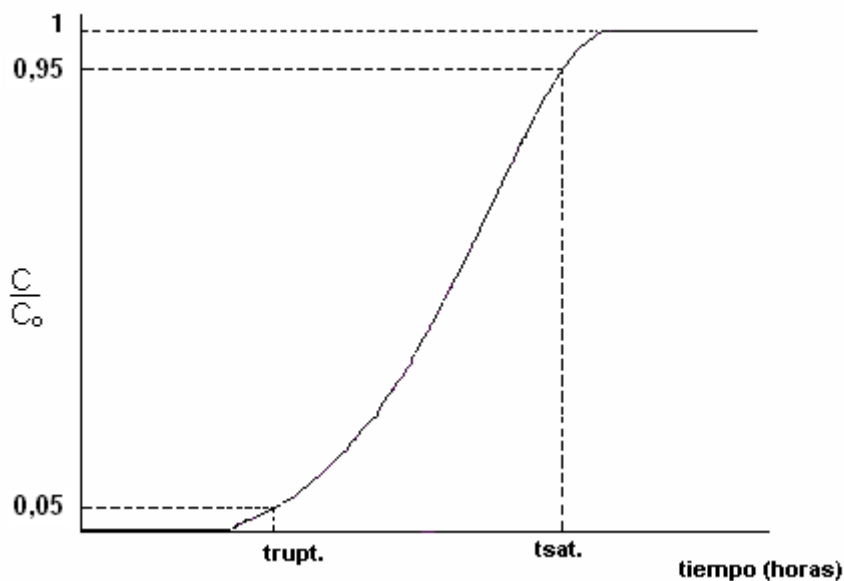


Figura VIII.1. Elementos de una curva de ruptura.

La forma de esta curva depende directamente de la forma de la isoterma de adsorción del soluto, aunque también está influenciada por los procesos de transporte del soluto en el seno de la disolución y el adsorbente. La adsorción es más eficiente cuanto mayor es la pendiente de la curva de ruptura.

Aunque en la bibliografía existe una cantidad importante de trabajos acerca de la eliminación de metales pesados empleando sistemas en continuo basados en columnas de lecho fijo (Voleski et al., 2003; Apiratikul y Pasavant, 2006; Kumar, 2012), no son numerosos los que apoyan sus resultados en el empleo de modelos matemáticos. Estos modelos ofrecen una valiosa información a la hora de escalar el proceso a tamaño industrial.

En esta parte de la investigación, se ha estudiado la adsorción de los iones Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} en continuo sobre un lecho fijo de acículas de *Pinus halepensis*. Se han determinado inicialmente las curvas de ruptura en función de algunos parámetros de operación, tales como altura de lecho, caudal de alimentación y pH de la misma.

Posteriormente, las curvas experimentales se han ajustado a dos de los numerosos modelos matemáticos documentados a fin de extraer información dinámica del comportamiento de las columnas de lecho fijo empleadas.

VIII.2. ESTUDIO DINÁMICO DE LA ADSORCIÓN EN LECHO FIJO

A continuación, antes de presentar los resultados obtenidos experimentalmente, se definen los parámetros característicos que permiten establecer el comportamiento de la columna, y se describe el sistema experimental utilizado, así como el procedimiento seguido en los ensayos.

VIII.2.1. Parámetros característicos de la adsorción en una columna de lecho fijo

- *Tiempo de ruptura* (t_{rupt}): se define como el tiempo transcurrido hasta que la concentración de ión metálico en el efluente alcanza un valor prefijado (concentración de ruptura). En este trabajo, este valor se ha establecido como los valores límite de vertido para Cd^{2+} y Zn^{2+} (0,5 y 5 mg/l, respectivamente) y el 5% de la concentración de la disolución alimentada, para el Cr^{3+} .

- *Tiempo de saturación (t_{sat}):* tiempo al cual el lecho alcanza la saturación. Se suele considerar que corresponde a una concentración de ión metálico en el efluente del 95% de la correspondiente a la alimentación.
- *Cantidad de ión metálico retenida por unidad de masa de sólido adsorbente (q):*

$$q(\text{mg} / \text{g}) = \frac{Q \cdot C_0 \cdot \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot dt}{W} \quad (\text{ec. VIII.1})$$

donde:

- Q: caudal volumétrico de disolución alimentada (ml/min).
 - C_0 : concentración de ión metálico en la disolución de alimentación (mg/ml).
 - C: concentración de ión metálico en el efluente (mg/ml).
 - t_{sat} : tiempo de saturación (min).
 - W: masa de sólido adsorbente contenido en el lecho (g).
- *Cantidad de adsorbato tratada:* es la cantidad total de ión metálico alimentado al lecho hasta alcanzar su saturación. Viene dada, en mg, por la expresión:

$$\text{Cantidad de adsorbato tratada} = Q \cdot C_0 \cdot t_{sat} \quad (\text{ec. VIII.2})$$

- *Porcentaje de adsorción:* porcentaje de ión metálico adsorbido por el lecho respecto de la cantidad de ión tratada hasta la saturación. Se determina mediante la expresión:

$$\text{Porcentaje de adsorción} = \frac{q \cdot W}{Q \cdot C_0 \cdot t_{sat}} \cdot 100 \quad (\text{ec. VIII.3})$$

VIII.2.2. Descripción del sistema y procedimiento experimentales

Como sólido adsorbente se ha empleado acículas de *Pinus halepensis*, P-H₂O, es decir, lavadas con agua corriente y agua destilada, secadas, troceadas, molidas y tamizadas. El tamaño de partícula empleado fue el comprendido entre 0,5 y 1,0 mm,

motivado por el compromiso entre conseguir la máxima área superficial y evitar una caída de presión excesiva en la columna.

En la Figura VIII.2 se muestra un esquema del dispositivo experimental empleado.

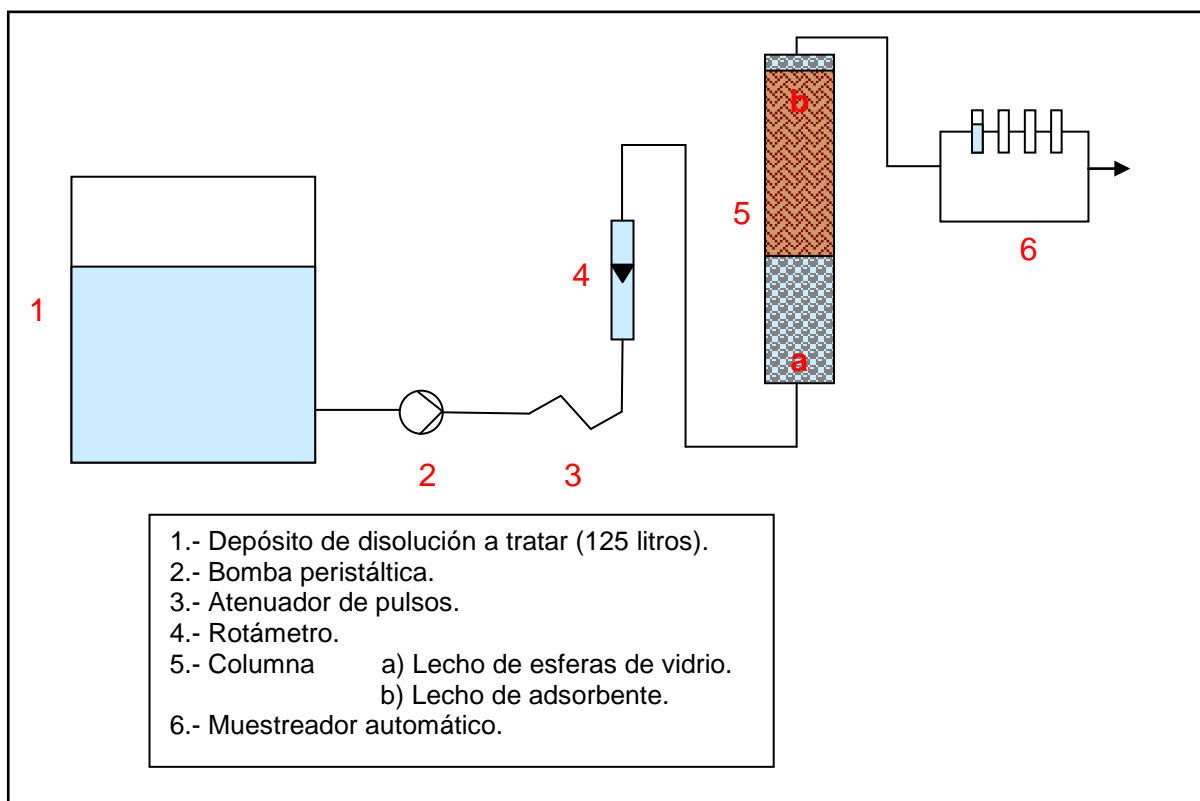


Figura VIII.2. Esquema del dispositivo experimental empleado.

En todos los ensayos, la concentración de ion metálico en la alimentación fue de 20 mg/l. La disolución se preparó disolviendo la cantidad necesaria de Cd metálico, Zn metálico o $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, en la mínima cantidad posible de HNO_3 concentrado, y diluyendo posteriormente en agua destilada hasta el volumen final deseado.

El pH de la disolución se ajustó al valor deseado en cada caso mediante la adición de HNO_3 y NH_3 (0,01, 0,1, 2 N).

La disolución de alimentación, almacenada en un depósito de 125 litros de capacidad se bombeó mediante una bomba peristáltica (Watson Marlow 505-DV) hasta un depósito para amortiguar las oscilaciones de caudal introducidas por la bomba. A

continuación, la disolución se introduce por la parte inferior de la columna que contiene el lecho de sólido adsorbente. La columna es un tubo de metacrilato de 2,2 cm de diámetro interno.

En la parte inferior de la columna se colocó un disco de teflón perforado, sobre el que se puso un lecho de esferas de vidrio de 3,0 mm de diámetro con el objetivo de lograr una entrada uniforme de la disolución al lecho adsorbente. Sobre las esferas de vidrio se colocó el lecho de material adsorbente, limitado en ambos extremos por otros dos discos perforados de teflón, sobre el superior de los cuales se puso otro lecho de esferas de vidrio.

El lecho adsorbente se preparó disponiendo 0,8 gramos de material adsorbente por centímetro de altura de columna, es decir, $0,21 \text{ g/cm}^3$. Para evitar diferencias en el grado de compactación del adsorbente entre unas zonas y otras del lecho que pudieran favorecer la aparición de caminos preferentes, la columna se llenó utilizando fracciones de 4 gramos de sólido adsorbente, correspondientes a 5 cm de altura de lecho. Con dicha cantidad de sólido se preparó una suspensión en agua destilada, que a continuación se vertió en la columna, se dejó escurrir el agua en exceso y el lecho se compactó hasta 5 cm de altura. Esta operación se repitió hasta alcanzar la altura de lecho adsorbente prefijada para cada ensayo.

El efluente de la columna se hizo pasar a un colector de fracciones que permitía la toma de muestras de dicho efluente a intervalos prefijados de tiempo.

En las muestras recogidas se determinó su concentración en ion metálico mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Se obtuvieron las curvas de ruptura para los iones metálicos Cr^{3+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} , para las alturas de lecho, caudales de alimentación y valores de pH de la disolución de alimentación que se detallan en la Tabla VIII.1. En la misma, se incluye la velocidad lineal de flujo, que se obtiene dividiendo el caudal de alimentación por la sección de la columna.

Tabla VIII.1. Condiciones de operación en los ensayos realizados.

Cd²⁺			
Altura (cm)	Caudal (ml/min)	Velocidad lineal de flujo (cm/s)	pH
20 - 60	15,2	0,067	6,0
60	7,5 - 15,2	0,033-0,067	6,0
Zn²⁺			
Altura (cm)	Caudal (ml/min)	Velocidad lineal de flujo (cm/s)	pH
20 - 60	15,2	0,067	7,5
20	15,2 - 22,0	0,067-0,096	7,5
Cr³⁺			
Altura (cm)	Caudal (ml/min)	Velocidad lineal de flujo (cm/s)	pH
20 - 40 - 60 - 80	15,2	0,067	4,0
20	7,5 - 15,2 - 22,0	0,033-0,067-0,096	4,0
40	15,2	0,067	3,0 - 4,0 - 5,0

VIII.2.3. Resultados

VIII.2.3.1. Efecto de la altura

En la Figura VIII.3 se muestran las curvas de ruptura de los iones Cd²⁺, Zn²⁺ y Cr³⁺ obtenidas para diferentes alturas de lecho. Los resultados numéricos se recogen en las Tablas A.10.1-3 del Anexo. En la Tabla VIII.2 se recogen los parámetros de adsorción determinados a partir de las curvas de ruptura.

Como se aprecia en la Tabla VIII.2, la cantidad adsorbida de cada uno de los metales por gramo de sólido adsorbente (q_{ads}) prácticamente no varía, ya que, para iguales condiciones de caudal y pH de alimentación, la adsorción sobre cada partícula es independiente de lo que suceda sobre las demás.

Como se observa, la cantidad de metal adsorbido por gramo de sólido adsorbente (q_{ads}) en ensayos en continuo es menor que la obtenida en ensayos en discontinuo. Esto es debido a que la granulometría de las partículas empleadas para los ensayos en continuo es mayor que en discontinuo. El reducido tamaño de las partículas empleadas en los ensayos en discontinuo provocaba tal compacidad del adsorbente en la columna y

tal pérdida de carga que imposibilitaban los ensayos. El valor de q_{ads} aumenta en el orden $q_{Cr} < q_{Zn} < q_{Cd}$, aunque los valores determinados están influenciados por el pH de operación.

Los tiempos de ruptura aumentan, como era de esperar, al aumentar la altura de lecho. También se observa que la pendiente de la curva en el tramo entre t_{rupt} y t_{sat} disminuye al aumentar la altura del lecho, disminuyendo así la eficiencia de la adsorción. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores (Taty-Costodes et al., 2005) al estudiar la bioadsorción de Pb(II) sobre *Pinus sylvestris*.

Tabla VIII.2. Resultados de la adsorción. Influencia de la altura de lecho en la adsorción de Cd^{2+} ($Q = 15,2$ ml/min; pH = 6,0); Zn^{2+} (15,2 ml/min; pH = 7,5) y Cr^{3+} ($Q = 15,2$ ml/min; pH = 4,0).

Cd^{2+}						
h (cm)	mg tratados	mg ads	%	q_{ads} (mg/g)	t_{rupt} (h)	t_{sat} (h)
20	143,68	87,89	61,17	5,49	0,83	7,49
60	632,90	342,89	54,18	7,14	4,60	49,38
Zn^{2+}						
h (cm)	mg tratados	mg ads	%	q_{ads} (mg/g)	t_{rupt} (h)	t_{sat} (h)
20	101,29	54,48	53,79	3,41	2,96	7,82
60	398,24	237,50	59,64	4,95	15,32	31,93
Cr^{3+}						
h (cm)	mg tratados	mg ads	%	q_{ads} (mg/g)	t_{rupt} (h)	t_{sat} (h)
20	101,54	43,36	42,70	2,71	0,34	6,18
40	138,90	89,92	64,70	2,81	3,46	8,34
60	175,00	117,12	66,90	2,44	5,00	10,12
80	210,90	168,96	80,10	2,64	9,64	14,36

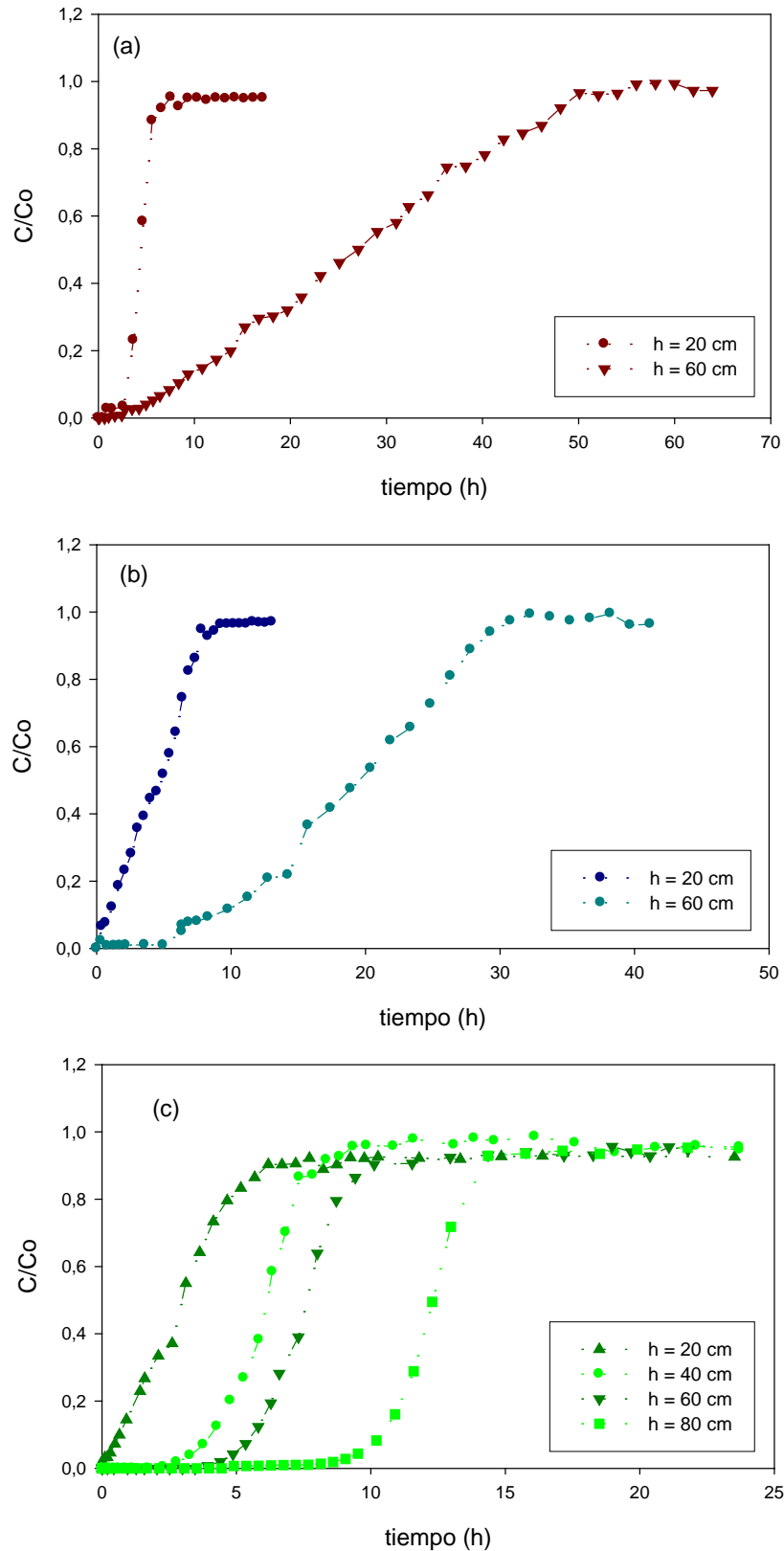


Figura VIII.3. Influencia de la altura de lecho en la adsorción de (a) Cd^{2+} ($Q = 15,2$ ml/min; $\text{pH} = 6,0$); (b) Zn^{2+} ($15,2$ ml/min; $\text{pH} = 7,5$) y (c) Cr^{3+} ($Q = 15,2$ ml/min; $\text{pH} = 4,0$).

VIII.2.3.2. Efecto del caudal de alimentación

En la Figura VIII.4 se muestran las curvas de ruptura de los iones Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} obtenidas para diferentes caudales de alimentación ensayados, manteniendo constante la altura del lecho. Los resultados numéricos se recogen en las Tablas A.10.4-6 del Anexo. En la Tabla VIII.3 se incluyen los parámetros de adsorción determinados a partir de las curvas de ruptura.

Como se aprecia en la Tabla VIII.3, la cantidad adsorbida de cada uno de los metales por gramo de sólido adsorbente (q_{ads}) prácticamente no varía, ya que, para iguales condiciones de caudal y pH de alimentación, la adsorción sobre cada partícula es independiente de lo que suceda sobre las demás.

En general, los tiempos de ruptura y de saturación aumentan al disminuir el caudal de alimentación, al estar más favorecido el contacto entre ambas fases. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores (Valdman et al., 2001, Sag et al., 2001, Taty-Costodes et al., 2005).

Tabla VIII.3. Influencia del caudal en la adsorción de (a) Cd^{2+} ($h = 60$ cm; $\text{pH} = 6,0$); (b) Zn^{2+} ($h = 20$ cm; $\text{pH} = 7,5$) y (c) Cr^{3+} ($h = 20$ cm; $\text{pH} = 4,0$).

Cd^{2+}						
Q (ml/min)	mg tratados	mg ads	%	q_{ads} (mg/g)	t_{rupt} (h)	t_{sat} (h)
7,5	393,10	252,10	64,13	5,25	17,64	54,67
15,2	632,90	342,89	54,18	7,14	4,60	49,38
Zn^{2+}						
Q (ml/min)	mg tratados	mg ads	%	q_{ads} (mg/g)	t_{rupt} (h)	t_{sat} (h)
15,2	101,29	54,48	53,79	3,41	2,96	7,82
22,0	161,70	58,36	36,09	3,65	1,27	8,36
Cr^{3+}						
Q (ml/min)	mg tratados	mg ads	%	q_{ads} (mg/g)	t_{rupt} (h)	t_{sat} (h)
7,5	94,30	46,56	49,40	2,91	1,84	10,53
15,2	101,54	43,36	42,70	2,71	0,34	6,18
22,0	97,50	37,28	38,20	2,33	0,22	4,40

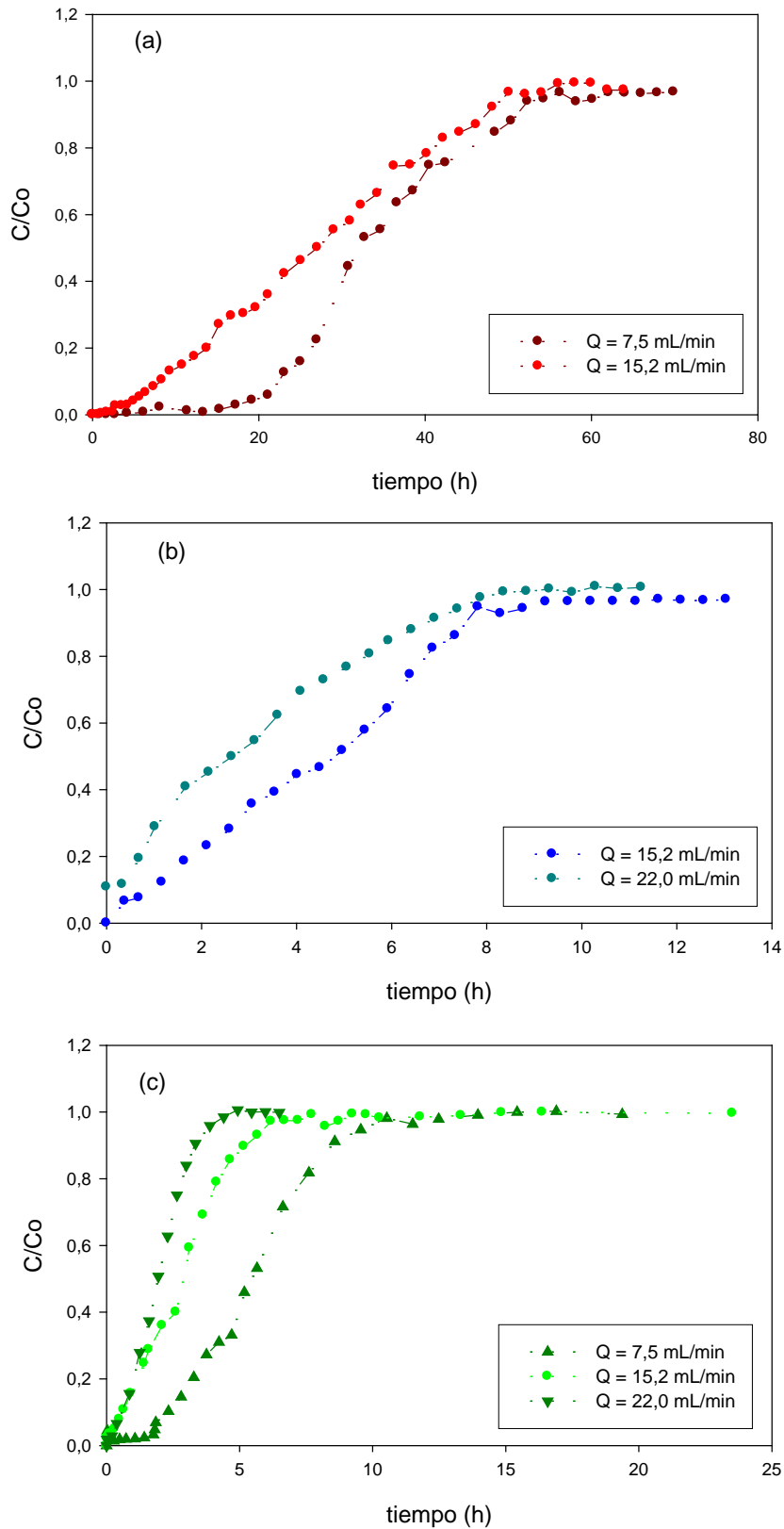


Figura VIII.4. Influencia del caudal en la adsorción de (a) Cd^{2+} ($h = 60$ cm; $\text{pH} = 6,0$); (b) Zn^{2+} ($h = 20$ cm; $\text{pH} = 7,5$) y (c) Cr^{3+} ($h = 20$ cm; $\text{pH} = 4,0$).

VIII.2.3.3. Efecto del pH de la disolución alimentada

En la Figura VIII.5 se muestran las curvas de ruptura del ión Cr^{3+} obtenidas para los diferentes valores de pH de alimentación ensayados. No se ha estudiado la influencia del pH de alimentación en el caso del Zn^{2+} y Cd^{2+} debido a que cuando el pH es inferior a 7,5 la adsorción es mínima, y a pH superior puede tener lugar la precipitación de sus hidróxidos. Los resultados numéricos se recogen en la Tabla A.10.7 del Anexo. En la Tabla VIII.4 se recogen los parámetros de adsorción determinados a partir de las curvas de ruptura.

Como se aprecia en la Tabla VIII.4, cuanto mayor es el pH al que tiene lugar la adsorción, ésta se produce en mayor extensión, lo que se traduce en mayores valores de q_{ads} , tiempos de ruptura y de saturación. Este hecho está de acuerdo con lo observado en los ensayos en discontinuo, en los que queda patente que la capacidad de adsorción del Cd^{2+} y del Cr^{3+} aumentan con el pH.

Aunque a los pHs ensayados los valores de q_{ads} en mg/g son mayores para el cadmio, si éstos se expresan en mmol/g, no se aprecia una diferencia significativa.

Tabla VIII.4. Resultados de la adsorción. Influencia del pH de alimentación en la adsorción de Cr^{3+} ($Q = 20$ ml/min; $h = 40$ cm).

Cr^{3+}						
pH	mg tratados	mg ads	%	q_{ads} (mg/g)	t_{rupt} (h)	t_{sat} (h)
3	101,53	33,20	32,70	1,04	0,56	4,84
4	138,90	89,92	64,70	2,81	3,46	8,34
5	403,67	143,03	35,40	4,47	3,73	21,57

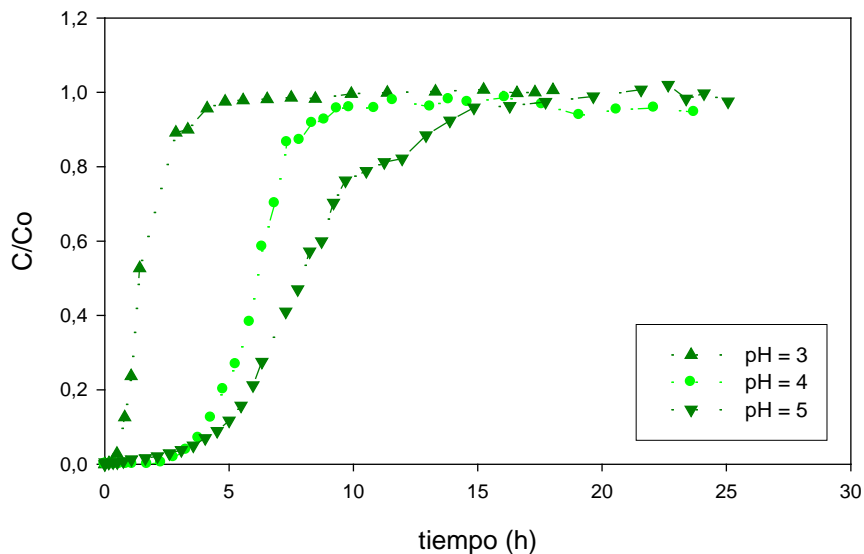


Figura VIII.5. Influencia del pH de alimentación en la adsorción de Cr^{3+} ($Q = 20 \text{ ml/min}$; $h = 40 \text{ cm}$).

VIII.3. AJUSTE A MODELOS MATEMÁTICOS

El diseño adecuado de un proceso de adsorción en columna requiere de la predicción de la curva de ruptura para el efluente. Sin embargo, no es fácil desarrollar un modelo que describa satisfactoriamente el comportamiento dinámico de la adsorción en un sistema de lecho fijo. Una de las mayores dificultades radica en que este proceso no opera en estado estacionario, ya que la concentración de soluto en cada punto de la columna no va a depender sólo de su coordenada en la dirección axial, sino también del tiempo.

Las ecuaciones de transporte para un sistema de adsorción en lecho fijo corresponden a las del balance de materia entre el sólido y el fluido, cuya expresión es:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{ec. VIII.4})$$

donde:

C: concentración de adsorbato en el líquido (mg/ml).

ε : porosidad del lecho.

ρ : densidad del sólido (g/ml).

v : velocidad lineal de la disolución (cm/min).

D_L : coeficiente de dispersión axial (cm²/min).

q : concentración de adsorbato en el adsorbente (mg/g).

z : coordenada axial en la columna (cm).

t : tiempo (min).

La velocidad de adsorción, r , que corresponde al término $(1-\varepsilon)\delta q/\delta t$ de la ecuación VIII.4, depende del mecanismo controlante de la adsorción, a saber, transferencia de materia desde el seno de la disolución hacia la superficie del adsorbente, difusión intraparticular o cinética de la reacción. Así, la resolución de dicha ecuación precisa introducir la expresión matemática de la velocidad de adsorción, así como tener en cuenta la expresión de la isoterma de adsorción.

Estas ecuaciones conducen a obtener de forma rigurosa la expresión para el modelo, pero debido a su carácter diferencial, su resolución suele requerir el empleo de métodos numéricos complejos. A veces, la obtención de estas soluciones numéricas no es difícil, pero en esos casos éstas no suelen ajustarse satisfactoriamente a los datos experimentales. De hecho, existen pocos trabajos en la bibliografía cuyos autores operen de esta forma. Por ello, existen modelos sencillos descritos en la bibliografía para predecir el comportamiento dinámico de la columna (Ko et al., 2000; Aksu y Gönen, 2004). A continuación se presentan algunos de los modelos más empleados para la descripción del comportamiento dinámico de la adsorción en una columna de lecho fijo.

VIII.3.1. Modelo BDST (Bed Depth Service Time).

El modelo BDST se utiliza ampliamente para describir y predecir las curvas de ruptura en la adsorción de iones metálicos y compuestos orgánicos en lechos fijos de bioadsorbentes (Taty-Costodes, 2005; Sivaprakash, 2010; Zhe XU, 2013). Está basado en los trabajos originales de Bohart y Adams (1920) sobre la adsorción de cloro en carbón activado en lecho fijo.

El modelo supone despreciables, ignorándolas, las resistencias al transporte de materia, tanto en la superficie exterior del adsorbente (difusión externa) como en sus poros (difusión intraparticular). Por tanto, el adsorbato es adsorbido sobre la superficie del sólido directamente, estando la velocidad global del proceso controlada por la etapa de adsorción. En la mayoría de las situaciones reales las difusiones intraparticular y/o externa, sobre todo la primera, no pueden ser ignoradas. Por otra parte, el modelo considera que la velocidad de adsorción es proporcional, en cada momento, a la capacidad de adsorción aún no utilizada del adsorbente y a la concentración de adsorbato. Así, para una porción de material adsorbente, su capacidad de adsorción disminuye a una velocidad dada por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_a \cdot q \cdot C \quad (\text{ec. VIII.5})$$

Considerando la fase líquida, la concentración de adsorbato disminuye según:

$$\frac{\partial C}{\partial h} = -\frac{K_a}{v} \cdot q \cdot C \quad (\text{ec. VIII.6})$$

En estas ecuaciones, q es la concentración de adsorbato en el sólido (mg/g); C es la concentración de adsorbato en la disolución (mg/ml); t es el tiempo (min); K_a es la constante cinética (ml/mg·min); h es la altura del lecho adsorbente (cm); y v es la velocidad lineal de la disolución (cm/min).

La integración de las ecuaciones diferenciales anteriores permite obtener la expresión matemática para este modelo:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \left(e^{\frac{K_a \cdot N_0 \cdot h}{v}} - 1 \right) \cdot e^{-K_a \cdot C_0 \cdot t}} \quad (\text{ec. VIII.7})$$

donde las variables aún no definidas son:

- C_0 : concentración de adsorbato en la disolución de alimentación (mg/ml).
- N_0 : capacidad volumétrica de adsorción del lecho (mg/ml), es decir, cantidad de adsorbato retenido en el equilibrio, por unidad de volumen de lecho. Si la zona de adsorción se mueve a velocidad constante a lo largo del lecho, N_0 es constante en el mismo.

La ecuación anterior permite describir la curva de ruptura. Así, mediante ajuste no lineal de los datos de la curva de ruptura experimental a dicha ecuación se obtienen los parámetros de la misma (K_a y N_0).

VIII.3.2. Modelo de Clark

En 1987, Clark desarrolló un nuevo modelo para curvas de ruptura. Este modelo supone un equilibrio de adsorción que se ajusta a una isoterma de Freundlich y un perfil axial de concentración que viene dado por:

$$v \cdot \frac{dC}{dh} = K \cdot (C_0 - C) \quad (\text{ec. VIII.8})$$

donde:

- v : velocidad lineal de la disolución (cm/min).
- C : concentración de adsorbato en la disolución (mg/ml).
- K : coeficiente de transferencia de materia (min^{-1}).
- h : altura del lecho adsorbente (cm).

La solución para esta ecuación viene dada por la expresión:

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A \cdot e^{-r \cdot t}} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (\text{ec. VIII.9})$$

donde:

- C : concentración de adsorbato en el efluente (mg/ml).
- C_0 : concentración de adsorbato en la alimentación (mg/ml).

$$A = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_{rupt}^{n-1}} - 1 \right) \cdot e^{r \cdot t_{rupt}} \quad (\text{ec. VIII.10})$$

$$r = (n - 1) \cdot \frac{K}{v} \cdot U_0 \quad (\text{ec. VIII.11})$$

- C_{rupt} : concentración de ruptura (mg/ml).
- t_{rupt} : tiempo de ruptura (min).
- r : velocidad del proceso (min^{-1}).
- n : constante del modelo de Freundlich.
- v : velocidad lineal de la disolución (cm/min).
- U_0 : velocidad de migración del frente estacionario (cm/min).

Los valores de A y r se pueden determinar mediante ajuste no lineal de los datos obtenidos experimentalmente a la ecuación VIII.9 para, a partir de ellos y las ecuaciones VIII.10 y VIII.11, predecir las curvas de ruptura en otras condiciones u obtener el valor del tiempo de ruptura.

VIII.3.3. Resultados

Como se ha comentado con anterioridad, las curvas de ruptura experimentales se han ajustado a los modelos descritos para determinar los parámetros característicos de cada uno. El ajuste se ha realizado mediante regresión no lineal y minimizando diversas funciones de error, empleándose todos los datos incluidos en la curva. En las Tablas A.10.8 a A.10.10 del Anexo se recogen los valores de las diferentes funciones de error para cada caso.

En lo que sigue, y a fin de comparar el grado de ajuste obtenido con cada modelo, en las tablas de resultados se incluirán los valores de la función de error ARE.

VIII.3.3.1. Resultados del ajuste al modelo BDST

En la Tabla VIII.5 se muestran los valores de los parámetros característicos de este modelo (K_a y N_0) y en las Figuras VIII.6 a VIII.8 se presentan las curvas obtenidas experimentalmente (puntos) junto con los mejores ajustes correspondientes (líneas) empleando este modelo. Se observa que, en general, las curvas experimentales se ajustan bien a este modelo.

Los valores de las desviaciones medias entre los puntos experimentales de las curvas de ruptura y los predichos por el modelo, cuantificadas mediante los valores de la función de error ARE (entre un 7 y un 43%) indican un grado aceptable de ajuste. Los valores relativamente elevados de la función de error ARE se deben a lo reducido de los valores comparados de C/C_0 , para los cuales, diferencias mínimas proporcionan valores altos de desviación relativa.

Para los tres iones estudiados se puede indicar que, en general, los valores de K_a son del mismo orden y no se ven afectados sustancialmente por la altura de lecho y el caudal de alimentación. Lo mismo sucede con la capacidad volumétrica de adsorción del lecho (N_0).

Al aumentar el pH al que tiene lugar la adsorción, no es significativa ni presenta una tendencia definida la variación en la constante cinética, K_a , en el caso del Cd^{2+} , pero sí disminuye en el caso del Cr^{3+} . Los valores de N_0 aumentan para ambos metales al aumentar el pH de la alimentación. Este hecho se puede explicar debido a que la capacidad de adsorción del pino carrasco para estos iones metálicos aumenta con el pH.

En general, los valores de K_a obtenidos para el Cr^{3+} son superiores que los obtenidos para el Cd^{2+} y el Zn^{2+} , los cuales presentan valores muy parecidos. Del mismo modo, en general, los valores de N_0 obtenidos para el Cr^{3+} son menores que los obtenidos para el Zn^{2+} , y éstos menores que los del Cd^{2+} .

Tabla VIII.5. Parámetros característicos del modelo BDST.

	Q (ml/min)	H (cm)	pH	K_a ($m^3/(h \cdot mg)$)	N_0 (mg/m^3)	% ϵ (ARE)
Cd^{2+}	7,5	60	6,0	1,24E-05	1,06E+06	17
	15,2	20	6,0	7,46E-05	1,10E+06	22
	15,2	60	6,0	1,06E-05	1,44E+06	31
Zn^{2+}	15,2	20	7,5	3,96E-05	7,73E+05	7
	15,2	60	7,5	1,57E-05	1,04E+06	21
	22,0	20	7,5	4,42E-05	7,64E+05	7
Cr^{3+}	7,5	20	4,0	4,00E-05	6,33E+05	15
	15,2	20	4,0	6,20E-05	6,07E+05	12
	15,2	40	4,0	7,70E-05	5,92E+05	9
	15,2	60	4,0	6,50E-05	5,61E+05	7
	15,2	80	4,0	7,00E-05	5,89E+05	27
	22,0	20	4,0	1,16E-04	5,47E+05	11
	15,2	40	3,0	2,49E-04	1,83E+05	14
	15,2	40	5,0	3,10E-05	1,05E+06	15

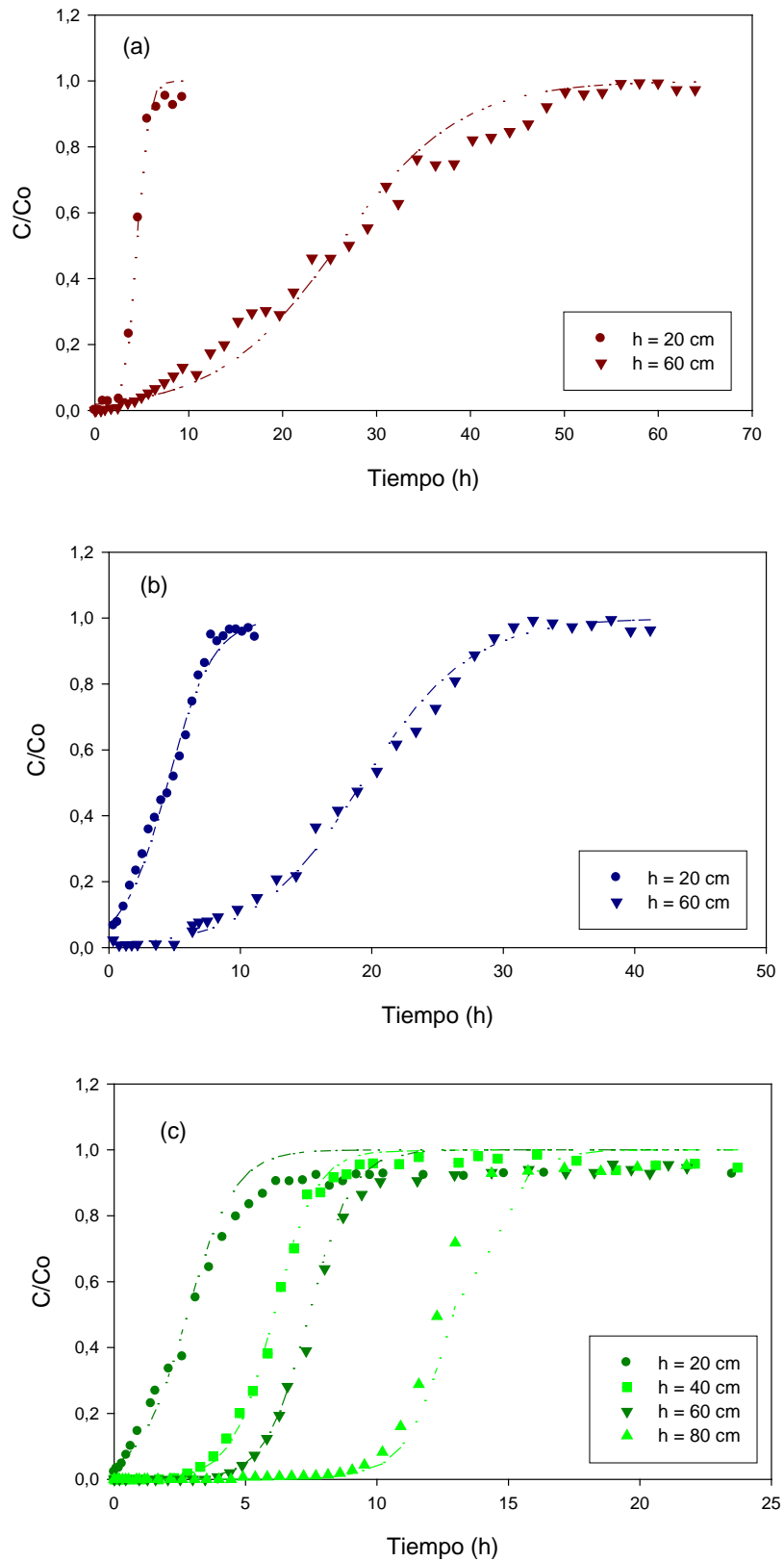


Figura VIII.6. Influencia de la altura de lecho. Mejores ajustes al modelo BDST.
a) Cd^{2+} , b) Zn^{2+} y c) Cr^{3+} .

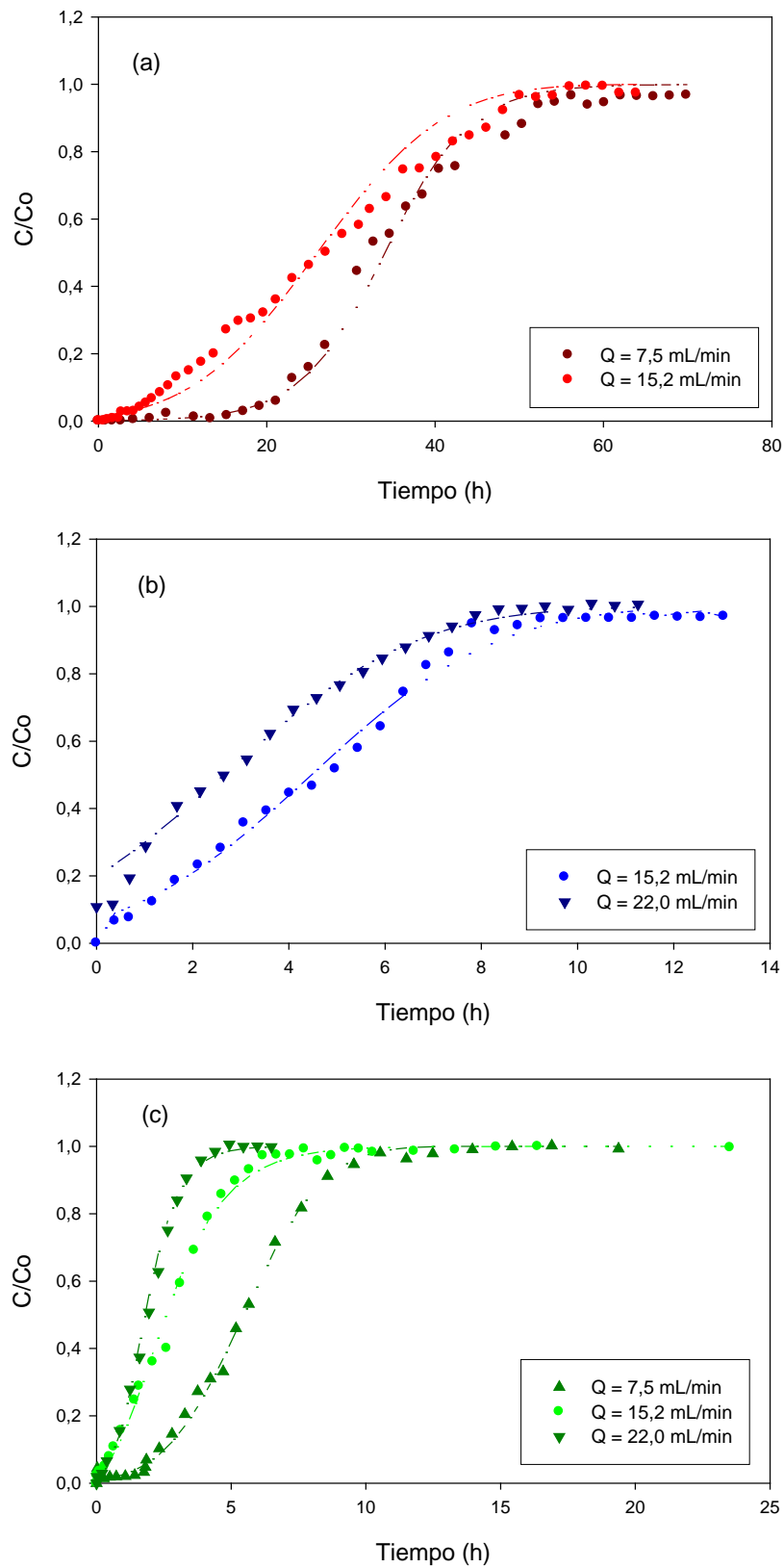


Figura VIII.7. Influencia del caudal de alimentación. Mejores ajustes al modelo BDST. a) Cd^{2+} , b) Zn^{2+} y c) Cr^{3+} .

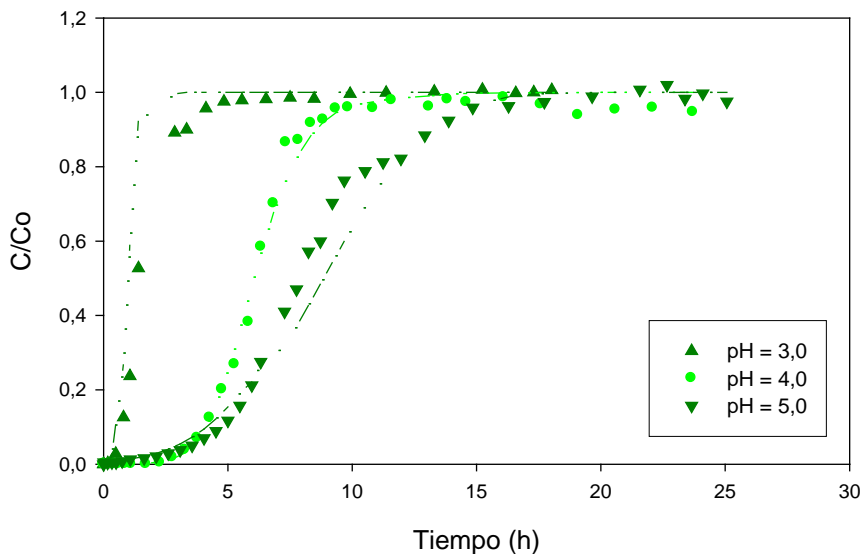


Figura VIII.8. Influencia del pH de la disolución alimentada de Cr^{3+} . Mejores ajustes al modelo BDST.

VIII.3.3.2. Resultados del ajuste al modelo de Clark

Se ha realizado el ajuste de las curvas de ruptura experimentales al modelo de Clark, obteniéndose los parámetros característicos, r y t_{rupt} . En las Figuras VIII.9 a VIII.11 se presentan las curvas obtenidas experimentalmente (puntos) junto con los mejores ajustes correspondientes (líneas) empleando este modelo. Se observa que, en general, las curvas experimentales se ajustan bien a este modelo.

En la Tabla VIII.6 se muestran los valores obtenidos para estos parámetros y los valores de la función de error ARE en cada caso.

Los valores de las desviaciones medias entre los puntos experimentales de las curvas de ruptura y los predichos por el modelo, cuantificadas mediante los valores de la función de error ARE (entre un 5 y un 44%) indican un grado aceptable de ajuste.

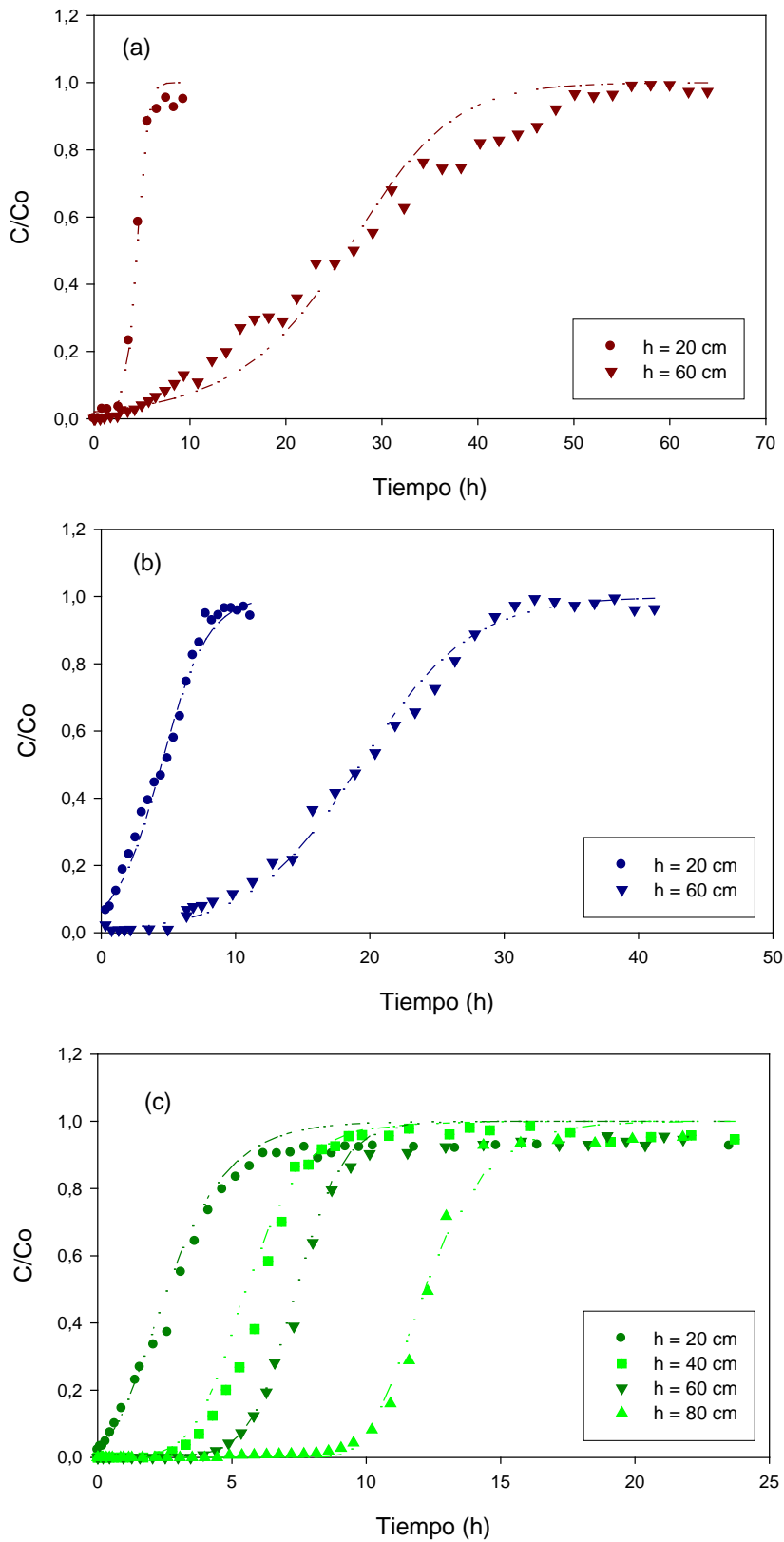


Figura VIII.9. Influencia de la altura de lecho. Mejores ajustes al modelo de Clark.
a) Cd^{2+} , b) Zn^{2+} y c) Cr^{3+} .

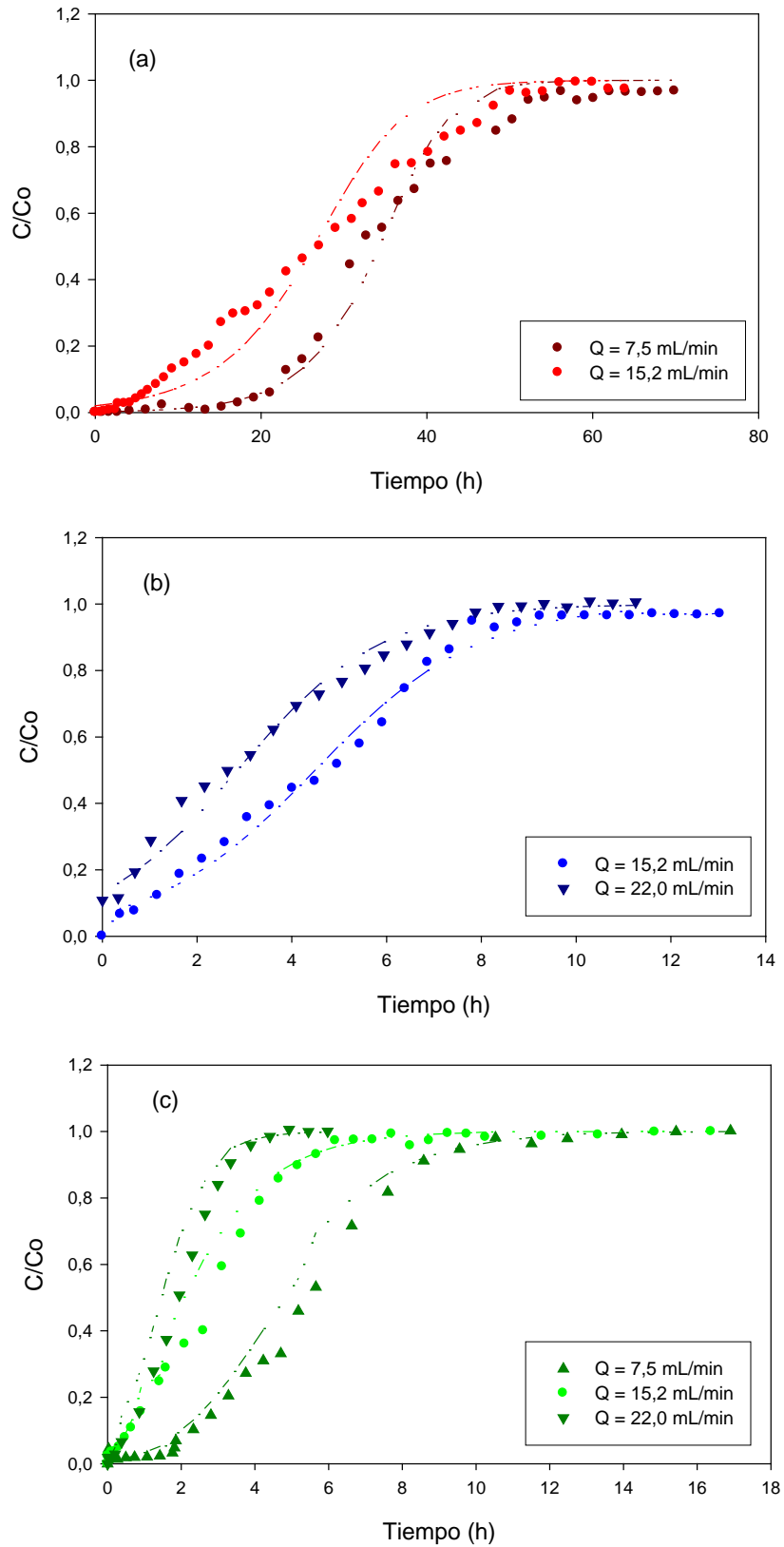


Figura VIII.10. Influencia del caudal de alimentación. Mejores ajustes al modelo de Clark. a) Cd^{2+} , b) Zn^{2+} y c) Cr^{3+} .

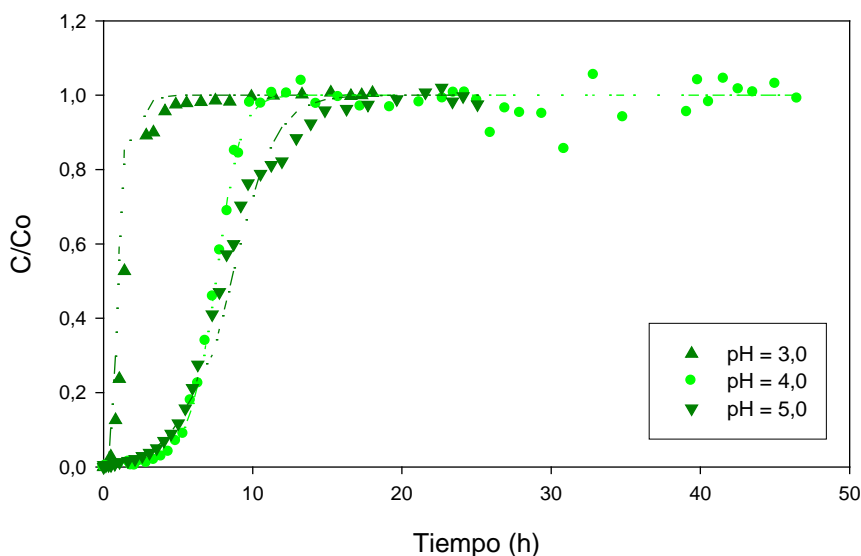


Figura VIII.11. Influencia del pH de la disolución alimentada de Cr^{3+} . Mejores ajustes al modelo de Clark.

Tabla VIII.6. Parámetros característicos del modelo de Clark.

	Q (ml/min)	H (cm)	pH	r (h^{-1})	t_{rupt} (h)	% ϵ (ARE)
Cd^{2+}	7,5	60	6,0	0,27	16,30	18
	15,2	20	6,0	2,10	1,97	23
	15,2	60	6,0	0,21	3,94	34
Zn^{2+}	15,2	20	7,5	0,62	3,39	8
	15,2	60	7,5	0,27	16,40	21
	22,0	20	7,5	0,70	1,79	7
Cr^{3+}	7,5	20	4,0	0,99	1,7262	14
	15,2	20	4,0	1,33	1,9005	6
	15,2	40	4,0	1,45	3,6281	8
	15,2	60	4,0	1,5	5,0619	5
	15,2	80	4,0	1,31	9,9028	44
	22,0	20	4,0	2,35	0,3972	9
	15,2	40	3,0	4,82	0,6883	6
	15,2	40	5,0	0,50	3,8944	17

En general, la constante de velocidad, r , es similar para los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} , siendo mayor en el caso del Cr^{3+} . Para la adsorción de Cd^{2+} , no se aprecia una tendencia en la variación de r . En el caso de la adsorción de los iones Zn^{2+} y Cr^{3+} , el valor de r aumenta al aumentar el caudal de alimentación manteniendo constantes las restantes variables. El valor de r no depende significativamente de la altura del lecho.

IX. TRATAMIENTO DE EFLUENTES REALES

En los capítulos anteriores se ha estudiado la capacidad de adsorción de los iones Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} sobre acículas de *Pinus halepensis*, empleando disoluciones sintéticas de los mismos, llevando a cabo ensayos discontinuos y continuos en columna. Dado que la intención última de estos estudios es la aplicación de un bioadsorbente a base de acículas de *Pinus halepensis* para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, es preciso evaluar el comportamiento de este material como bioadsorbente de adsorbatos contenidos en un efluente real. Los efluentes industriales suelen contener una mezcla de varias especies, tóxicas o no, pero que pueden competir con el tóxico o tóxicos objeto de eliminación. Todo ello justifica que se dedique este capítulo a estudiar el comportamiento de las acículas de *Pinus halepensis* ante efluentes industriales reales.

Con este objeto, dos empresas de la Región de Murcia han suministrado efluentes de sus procesos conteniendo alguno de los iones objeto de estudio. El sólido que se ha empleado como bioadsorbente es el denominado P-H₂O, ya que el mejor comportamiento del P-NaOH no llega a justificar los costes de pretratamiento para su obtención. Las empresas murcianas citadas son:

- Española del Zinc, SA.
- Cromados Luis.

En la actualidad la empresa Española del Zinc ya no presenta actividad productiva, aunque en el momento de la realización de esta investigación sí estaba operativa y sus instalaciones estaban ubicadas en Cartagena.

A continuación se presentan los ensayos y los resultados obtenidos.

IX.1. EFLUENTE DE ESPAÑOLA DEL ZINC, S.A

Española del Zinc estaba ubicada en Cartagena y su principal objetivo era la obtención de cinc electrolítico, produciendo asimismo aleaciones de cinc, cadmio metal y ácido sulfúrico. En la Figura IX.1 se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso de producción (Española del Zinc, S.A.).

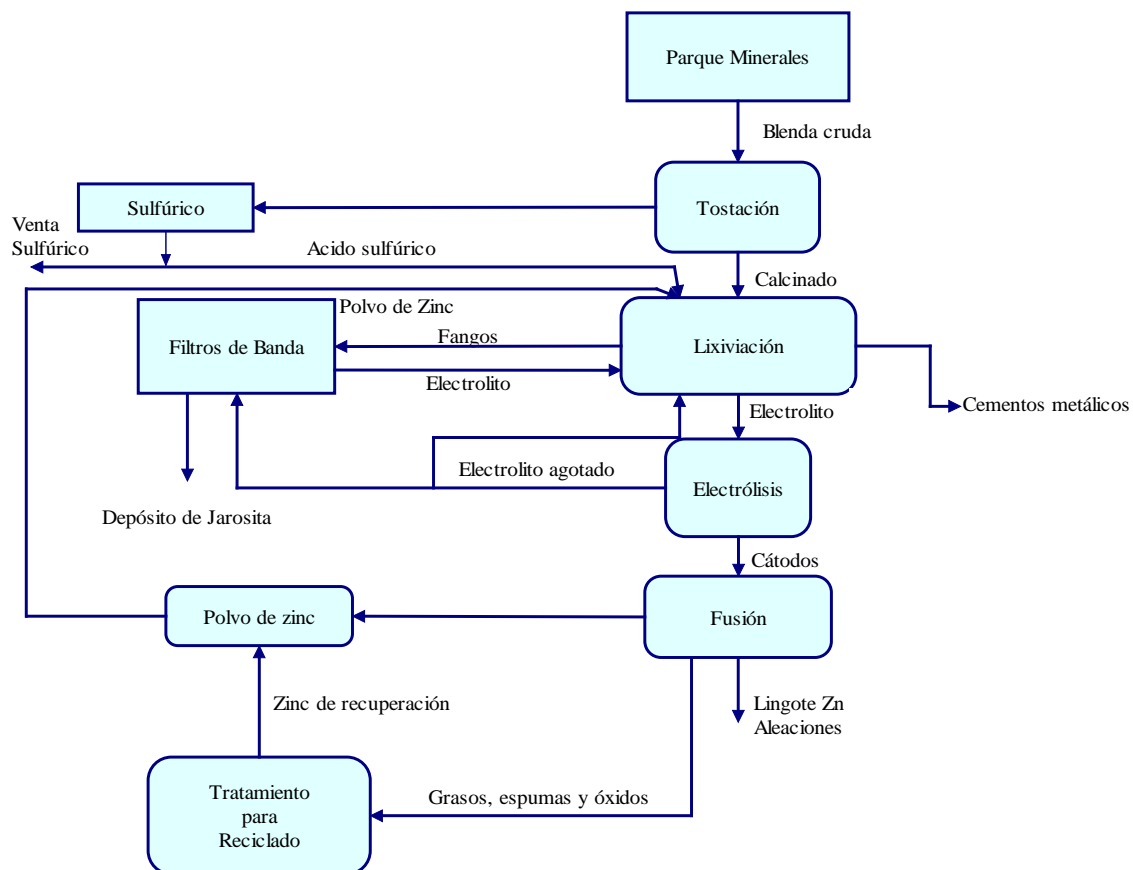


Figura IX.1. Diagrama de flujo de la planta de Española del Zinc, S.A. en Cartagena.

IX.1.1. Caracterización del efluente

El efluente suministrado por la empresa es una disolución acuosa procedente del lavado del sólido agotado en la etapa de lixiviación. En la empresa este efluente es sometido a un tratamiento de precipitación con lechada de cal, de concentración aproximada 150 g Ca²⁺/l. Ajustando el pH a 8-8,5 se consigue prácticamente la precipitación de todo el cinc. El lodo formado se separa por filtración y se deposita en balsas dispuestas para tal fin.

En la Tabla IX.1 se incluyen las características del efluente suministrado por la empresa. Cabe destacar el elevado contenido en cinc (1,2 g/l) y el bajo valor del pH (<0), además de su baja concentración en cadmio (13,97 mg/l). El efluente posee óxidos de azufre disueltos, y una pequeña porción de sólidos en suspensión.

Tabla IX.1. Características del efluente de Española del Zinc, S.A (concentraciones en mg/l).

pH	[Zn]	[Cd]	[Cu]	[Cr]	[Fe]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Mg]	[Na]	[K]
<0	1199,5	14,0	13,1	0,41	230,6	0,10	3,82	53,5	83,9	193,1	50,1

Puesto que se ha comprobado que la capacidad de adsorción de los iones metálicos es prácticamente nula a pH bajo y aumenta al aumentar dicho parámetro, antes de llevar a cabo los ensayos de adsorción, la muestra fue sometida a diversos pretratamientos:

- Aireación para eliminar óxidos de azufre volátiles y vapores de ácidos.
- Filtración para eliminar sólidos en suspensión.
- Elevación del pH con la doble finalidad de disminuir la concentración de cinc en la disolución por precipitación y conseguir condiciones más favorables para la adsorción.

Posteriormente, la disolución se sometió a un proceso de adsorción en múltiples etapas a flujo cruzado. En la Figura IX.2 se muestra el esquema de operación seguido,

incluyendo la etapa de pretratamiento para aumentar el pH. A continuación se describen los ensayos llevados a cabo y los resultados obtenidos, teniendo en cuenta el pretratamiento realizado. Los reactivos ensayados en este tratamiento previo fueron: disolución de NaOH, lechada de cal y residuo procedente de la industria del mármol. El tiempo de contacto entre las fases en cada etapa fue de 3 horas.

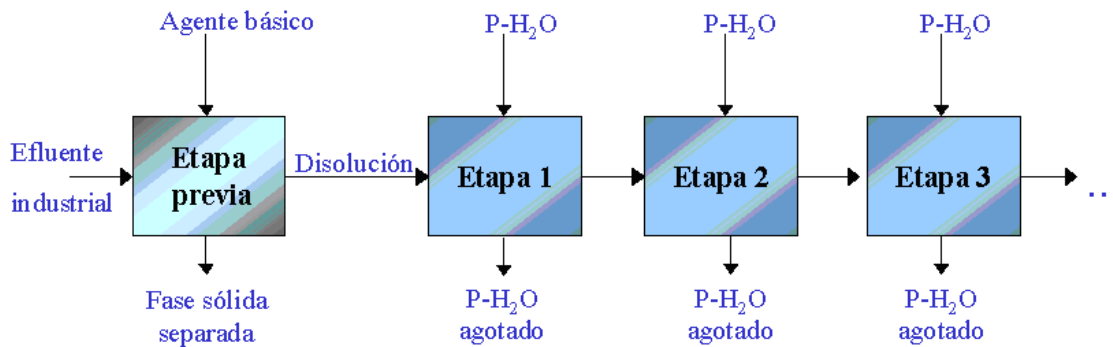


Figura IX.2. Esquema de la operación en múltiples etapas a flujo cruzado.

IX.1.2. Ensayo 1. Pretratamiento con NaOH

Inicialmente se empleó amoníaco como reactivo para aumentar el pH del efluente. Se comprobó que a los valores de pH 7 y 8, la concentración de Zn^{2+} presente en la disolución no era muy diferente a la inicial, debido a la formación de complejos amoniacales de Zn^{2+} .

De esta forma, se empleó disolución concentrada de NaOH para aumentar el pH a los valores indicados de 7 y 8.

En sendos vasos de precipitado de un litro de capacidad, se dispusieron 500 ml de efluente bruto y se añadió, lentamente mientras se agitaba, disolución concentrada de NaOH hasta alcanzar valores de pH 7 y 8, respectivamente. Se mantuvo la agitación durante una hora. A continuación se dejó reposar y se filtró sobre papel para eliminar el precipitado.

Se determinó la concentración de Zn^{2+} de ambos filtrados, los cuales fueron sometidos a ensayos de adsorción. Para ello, se pusieron en contacto mediante agitación magnética 250 ml de cada filtrado con 2 gramos (dosis: 8 g/l) de sólido adsorbente, P-H₂O, manteniendo el pH ajustado a los valores de partida tras el pretratamiento (7 y 8) mediante la adición de disolución diluida de H₂SO₄ ó NaOH. Una vez transcurrido el tiempo de contacto (3 horas), las disoluciones fueron filtradas y analizadas.

En cada una de las siguientes etapas de adsorción se empleó la totalidad de las disoluciones filtradas, siguiendo un procedimiento idéntico al descrito anteriormente, empleando la cantidad de sólido adsorbente necesaria para tener una dosis de 8 gramos de adsorbente por litro de disolución. Se realizaron un total de seis etapas secuenciales. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla IX.2.

Tabla IX.2. Resultados con pretratamiento con NaOH. Influencia del pH. (dosis = 8 g P-H₂O / litro; $t_{\text{contacto}} = 3$ h).

Etapa	pH = 7,0		pH = 8,0	
	[Zn ²⁺] (mg/l)	% eliminado	[Zn ²⁺] (mg/l)	% eliminado
Inicio	565	0,0	86	0,0
Etapa nº 1	477	15,6	65	24,4
Etapa nº 2	290	48,7	9	89,5
Etapa nº 3	272	51,9	2	97,7
Etapa nº 4	197	65,1	1	98,8
Etapa nº 5	180	68,1	0,7	99,2
Etapa nº 6	145	74,3	0,7	99,2

Se observa que la elevación del pH en el pretratamiento hasta 8 tiene como consecuencia inmediata una disminución mucho más pronunciada de la concentración de Zn^{2+} en la disolución de partida.

En los ensayos a pH = 8, en sólo 3 etapas de adsorción se consigue rebajar la concentración de Zn^{2+} por debajo de 5 ppm (límite para su vertido a alcantarillado según el Decreto 16/1999, de 22 de abril, sobre vertidos de aguas residuales industriales al alcantarillado). Sin embargo, en los ensayos a pH = 7, tras 6 etapas de contacto no se consiguió llegar hasta ese nivel.

Para estudiar la evolución del pH durante las sucesivas etapas de contacto, se llevaron a cabo dos ensayos en paralelo: uno con control del pH en cada etapa, y otro

sin control del pH. Se pretrataron 1500 ml de efluente hasta elevar su pH a 8. Del filtrado resultante, tras ser analizado, se tomaron dos muestras de 250 ml, las cuales fueron sometidas a cinco etapas secuenciales de adsorción empleando en ambos casos una dosis de 4 gramos de sólido adsorbente por litro de disolución. En una de las series, el pH se mantuvo constante en su valor de 8 mediante la adición de disolución diluida de H₂SO₄ ó NaOH y en la otra serie el pH se dejó evolucionar libremente desde su valor inicial de 8, midiéndose éste al inicio y al final de cada etapa. El tiempo de contacto fue de 3 horas por etapa. Los resultados se muestran en la Tabla IX.3.

Tabla IX.3. Resultados con pretratamiento con NaOH. Ensayos realizados controlando el pH y sin controlarlo. (dosis = 4 g P-H₂O / litro; pH = 8; t_{contacto}= 3 h).

Etapa	pH controlado		Sin control de pH			
	[Zn ²⁺] (mg/l)	% eliminado	[Zn ²⁺] (mg/l)	% eliminado	pH _i	pH _f
Inicio	146	0,0	146	0,0	--	--
Etapa nº 1	115	21,2	138	5,5	8	6,6
Etapa nº 2	44	69,9	132	9,6	6,6	6,3
Etapa nº 3	27	81,5	128	12,3	6,3	6,2
Etapa nº 4	18	87,7	123	15,8	6,2	6,1
Etapa nº 5	5	96,6	123	15,8	6,1	6

Se observa que cuando se mantiene el pH controlado en un valor de 8, la concentración de Zn²⁺ en disolución disminuye drásticamente, alcanzándose la concentración de 5 ppm después de 5 etapas.

Cuando el pH se deja evolucionar libremente, se consigue una reducción muy pequeña en la concentración de Zn²⁺ en disolución, debido a que el pH de ésta disminuye, situándose en valores próximos a 6, con lo que se reduce la capacidad de adsorción del sólido adsorbente.

En lo referente a la concentración de Na⁺ disuelto, ésta apenas varía de 30,5 g/l en el transcurso de las sucesivas etapas.

IX.1.3. Ensayo 2. Pretratamiento con lechada de cal

Tal como se ha indicado con anterioridad, en la práctica industrial, el Zn^{2+} se elimina por precipitación con lechada de cal, por lo que se ha realizado un ensayo en el que se ha empleado lechada de cal como reactivo para elevar el pH de la disolución.

Se preparó una lechada de cal conteniendo 275 g/l de $Ca(OH)_2$. Se trataron 300 ml de efluente con 105 ml de lechada, añadida lentamente mientras se agitaba, ya que en ensayos previos se determinó que ésa era la cantidad de lechada necesaria para elevar el pH hasta 7,5. Tras mantener la agitación magnética durante 1 hora, la suspensión se dejó reposar y se filtró. Se determinó el contenido en cinc y calcio en el filtrado y se realizaron dos series de ensayos de adsorción, con el fin de determinar cómo influye el hecho de mantener el pH controlado durante las etapas de adsorción o dejarlo evolucionar libremente.

En ambas series, se tomaron dos muestras de 150 ml del filtrado, las cuales se sometieron a seis etapas secuenciales de adsorción empleando en ambos casos una dosis de 4 gramos de sólido adsorbente por litro de disolución. En una de las series, el pH se mantuvo constante en su valor de 7,5 mediante la adición de disolución diluida de H_2SO_4 ó $NaOH$ y en la otra serie el pH se dejó evolucionar libremente, midiéndose éste al inicio y al final de cada etapa. El tiempo de contacto fue de 3 horas por etapa. Los resultados se muestran en la Tabla IX.4.

Tabla IX.4. Resultados con pretratamiento con lechada de cal. Ensayos realizados con y sin control del pH. (dosis = 4 g P- H_2O / litro; pH = 7,5; t_{contacto} = 3 h).

Etapa	pH controlado		Sin control de pH			
	$[Zn^{2+}]$ (mg/l)	% eliminado	$[Zn^{2+}]$ (mg/l)	% eliminado	pH _i	pH _f
Inicio	198	0,0	198	0,0	--	--
Etapa nº 1	132	33,3	191	3,5	7,5	6,2
Etapa nº 2	82	58,6	181	8,6	6,2	5,5
Etapa nº 3	42	78,8	174	12,1	5,5	5,2
Etapa nº 4	14	92,9	170	14,1	5,2	5,2
Etapa nº 5	2	99,0	172	13,1	5,2	5,3
Etapa nº 6	N.D.	100,0	171	13,6	5,3	5,4

Se observa que cuando se mantiene el pH controlado en un valor de 7,5, la concentración de Zn^{2+} en disolución disminuye hasta alcanzar una concentración inferior a 5 mg/l después de 5 etapas. Este hecho no se logra si se deja evolucionar libremente el pH, debido al rápido descenso que experimenta el pH en las primeras etapas.

Por su parte, el ión Ca^{2+} disuelto procedente del pretratamiento con lechada de cal también es adsorbido por el sólido descendiendo su concentración inicial de 800 mg/l, tras las seis etapas, hasta unos valores de 470 y 725 mg/l, para las series de ensayos con el pH controlado y sin controlar, respectivamente. El descenso en el pH tras las seis etapas de adsorción en la serie sin control del pH es de dos unidades, similar el observado en los ensayos con pretratamiento con NaOH.

IX.1.4. Ensayo 3. Pretratamiento con polvo de mármol

En la línea seguida en este trabajo de aplicar una tecnología de bajo coste para la eliminación de metales pesados de aguas residuales mediante el empleo de un material residual como adsorbente, como reactivo para elevar el pH del efluente se ensayó otro material residual, un residuo de base calcárea procedente de la industria del mármol existente en la Región de Murcia (Cehegín).

En un vaso de precipitados de un litro de capacidad, se dispuso 500 ml de efluente bruto y se añadió, lentamente mientras se agitaba, 25 gramos de polvo de mármol. A continuación, se dejó reposar y se filtró. Esta operación se repitió en varias etapas, hasta conseguir que el pH de la disolución fuese 7. La cantidad de polvo de mármol empleado en este pretratamiento corresponde a una dosis de 300 g / litro de efluente.

Se determinó la concentración de Zn^{2+} en el filtrado de la última etapa de pretratamiento, así como su pH.

Siguiendo el procedimiento habitual, se llevaron a cabo dos series de etapas de adsorción manteniendo en ambos casos el pH controlado en su valor inicial de 7

mediante la adición de NaOH y H₂SO₄. Se modificó la relación entre la cantidad de sólido adsorbente y el volumen, ensayándose los valores de 4 y 8 g/l. El tiempo de contacto fue de 3 horas por etapa. Los resultados se muestran en la Tabla IX.5.

Tabla IX.5. Resultados con pretratamiento con polvo de mármol. Influencia de la relación sólido / volumen. (pH = 7; t_{contacto} = 3 h).

Etapa	4 g/l		8 g/l	
	[Zn ²⁺] (mg/l)	% eliminado	[Zn ²⁺] (mg/l)	% eliminado
Inicio	600	0,0	600	0,0
Etapa nº 1	505	15,8	437	27,2
Etapa nº 2	397	33,9	309	48,6
Etapa nº 3	364	39,3	199	66,9
Etapa nº 4	274	54,3	138	77,0
Etapa nº 5	238	60,3	90	85,0
Etapa nº 6	184	69,3	53	91,2
Etapa nº 7	152	74,7	27	95,6
Etapa nº 8	125	79,1	15	97,6
Etapa nº 9	94	84,3	9	98,5
Etapa nº 10	68	88,7	4	99,3

Se observa que empleando una dosis de 8 g/l es posible alcanzar una concentración de cinc inferior a 5 mg/l después de 10 etapas, lo cual no se consigue cuando la dosis es de 4 g/l.

Cabe indicar que en todos los pretratamientos se produce una gran cantidad de lodo, el cual posee Zn²⁺ y Cd²⁺, por lo que debería ser tratado como residuo peligroso.

Tras la realización de estos ensayos se puede afirmar que la bioadsorción con acículas de pino carrasco, P-H₂O, no es un método adecuado para la eliminación de los metales contenidos en el efluente procedente de Española del Zinc, S.A, debido a la gran concentración de cinc, el bajo pH que presenta este efluente y la gran cantidad de lodos que se genera en su pretratamiento para elevar el pH. Sin embargo, sí es un método adecuado para refinar el efluente una vez pretratado mediante precipitación en la forma habitual, a fin de dejar el efluente prácticamente libre de metales, con la ventaja de que el agua ya llegaría a esta etapa con un pH suficientemente alto como para no tener que aplicarle acondicionamiento alguno.

IX.2. EFLUENTE DE CROMADOS LUIS

Cromados Luis es una empresa ubicada en el polígono industrial de Alcantarilla, cuya actividad fundamental es la de acabados de superficies metálicas. Al igual que en Española del Zinc, S.A, este efluente es sometido a precipitación.

IX.2.1. Caracterización del efluente

Del mismo modo, el efluente suministrado fue el de entrada a la etapa de precipitación. Éste estaba constituido por una suspensión que fue filtrada y analizada. En la Tabla IX.6 se muestran sus características. El relativamente alto valor de pH se debe a que el proceso productivo se planifica para hacer coincidir las descargas de las balsas de metal agotado y las de hidróxido sódico empleado en el desengrasado de la superficie de las piezas metálicas.

Tabla IX.6. Características del efluente procedente de Cromados Luis

$[\text{Zn}^{2+}] = 34,6 \text{ mg/l}$
$[\text{Cr}^{3+}] = 1,1 \text{ mg/l}$
$[\text{Ni}^{2+}] = 3,6 \text{ mg/l}$
$[\text{Ca}^{2+}] = 125 \text{ mg/l}$
$\text{pH} = 7,27$

En primer lugar vale la pena destacar que el pH de este efluente (7,27) es adecuado para su tratamiento por bioadsorción, ya que no se requiere la adición de reactivos para ajustar dicho valor. Posee así mismo una concentración de cinc apreciable, pero no elevada, y muy pequeñas concentraciones de cromo y níquel. Presenta una concentración de Ca^{2+} alta.

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción en múltiples etapas a flujo cruzado, estudiándose la influencia de la dosis de sólido adsorbente y del pH.

IX.2.2. Influencia de la dosis de sólido adsorbente

Se agitaron 150 ml del efluente en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, junto a la cantidad seleccionada de sólido adsorbente, ajustando el pH a un valor de 7 mediante la adición de disolución de HNO₃ o NaOH (0,01, 0,1 y 1N). Una vez transcurrido el tiempo de contacto (3 horas), se filtró la disolución, se desechó el sólido agotado, se analizó la disolución y se añadió adsorbente nuevo. Las dosis de adsorbente ensayadas fueron de 2 y 4 g/l. Se realizaron un total de cinco etapas.

Los resultados se muestran en la Tabla IX.7. No se muestran valores para el Cr³⁺ porque éste se eliminó prácticamente en su totalidad en la primera etapa.

Tabla IX.7. Influencia de la dosis de adsorbente. (pH = 7; t_{contacto} = 3 h).

Etapa	2 g/l				4 g/l			
	Zn ²⁺		Ni ²⁺		Zn ²⁺		Ni ²⁺	
	mg/l	% eliminado	mg/l	% eliminado	mg/l	% eliminado	mg/l	% eliminado
Inicio	35	0,0	3,5	0,0	35	0,0	3,5	0,0
Etapa nº 1	15	57,1	3,4	2,9	10	71,4	3,2	8,6
Etapa nº 2	7	80,0	3	14,3	3,1	91,1	2,3	34,3
Etapa nº 3	3	91,4	2,5	28,6	2,5	92,9	1,3	62,9
Etapa nº 4	1	97,1	2	42,9	1,2	96,6	1,2	65,7
Etapa nº 5	0,6	98,3	1	71,4	0,5	98,6	1	71,4

Se observa que se alcanza la concentración de 5 mg/l de Zn²⁺ tras 3 y 2 etapas empleando unas relaciones de 2 y 4 gramos de bioadsorbente por litro de disolución, respectivamente.

IX.2.3. Influencia del pH inicial del efluente

A fin de investigar la influencia del pH al que se lleva a cabo la adsorción, se pretrataron diferentes fracciones del efluente sin filtrar suministrado, disminuyendo sus valores de pH hasta 4,0 y 5,5 mediante la adición de ácido nítrico. Uno de los ensayos se llevó a cabo al pH original del efluente (7,25). A continuación, las fracciones fueron filtradas y sometidas a las etapas secuenciales de adsorción. Se agitaron 150 ml de cada fracción en matraces Erlenmeyer de 250 ml, junto a la cantidad necesaria de sólido adsorbente para tener una dosis de 4 g/l. El pH se dejó evolucionar libremente. Una vez

transcurrido el tiempo de contacto (3 horas), se filtró la disolución, se desechó el sólido agotado y se añadió adsorbente nuevo, completándose un total de cinco etapas. La disolución fue analizada al final de cada etapa, al tiempo que se determinó su pH. Los resultados se muestran en la Tabla IX.8.

Tabla IX.8. Influencia del pH inicial del efluente.(dosis = 4 g P-H₂O/litro; t_{contacto}= 3 h).

Etapa	pHi = 4,0			pHi = 5,5			pHi = 7,25		
	[Zn ²⁺] (mg/l)	[Ni ²⁺] (mg/l)	pH _{final}	[Zn ²⁺] (mg/l)	[Ni ²⁺] (mg/l)	pH _{final}	[Zn ²⁺] (mg/l)	[Ni ²⁺] (mg/l)	pH _{final}
Inicio	69	3,8	--	40	3,5	--	27	3,4	--
Etapa nº 1	57	3,1	5,02	36	2,9	5,70	8	2	6,64
Etapa nº 2	49	2,8	5,35	35	2,6	5,97	7	1,4	6,72
Etapa nº 3	44	2,6	5,44	23	2,4	5,75	1,3	1,1	6,77
Etapa nº 4	35	2,1	5,48	15	1,9	5,69	0,9	0,6	6,80
Etapa nº 5	32	2	5,53	17	1,8	5,75	0,9	0,5	6,54

Las concentraciones encontradas después de acidificar y redissolver la práctica totalidad de los sólidos en suspensión indican que en ellos no existe apenas níquel ni cromo, al contrario de lo que ocurre con el cinc. Mientras Ni²⁺ y Cr³⁺ siguen estando por debajo de los límites establecidos para el vertido a alcantarillado, los resultados muestran que la eliminación del cinc sólo es efectiva mediante bioadsorción si ésta se lleva a cabo al mayor de los pHs ensayados. Ello significa que es preciso planificar la operación de la planta de forma que se descarguen conjuntamente las balsas agotadas de cinc para cincado y NaOH para desengrasado.

En lo referente a la evolución del pH, cabe señalar que en el ensayo iniciado a pH 4, éste evoluciona rápidamente a un valor de aproximadamente 5,5. El hecho de que se eleve el pH espontáneamente es favorable, pero los resultados indican que no es suficiente como para hacer la bioadsorción efectiva en estas condiciones. En el ensayo iniciado a un pH de 5,5 el pH apenas varía con el transcurso de las etapas de adsorción pero estas condiciones tampoco son favorables. En el ensayo realizado empleando la disolución filtrada pero sin modificar su pH, éste desciende en la primera etapa hasta un valor de aproximadamente 6,5 para apenas variar a lo largo del transcurso de las etapas de adsorción. A la vista de los resultados, en estas condiciones la bioadsorción sí es un método válido para la descontaminación de este agua.

IX.2.4. Ensayos con y sin control del pH

A fin de evaluar la necesidad o no de controlar el pH en el transcurso de las etapas de adsorción, se agitaron 150 ml del efluente filtrado en matraces Erlenmeyer de 250 ml, junto con la cantidad necesaria de sólido adsorbente para tener una dosis de 4 g/l. El pH inicial en las dos series de ensayos fue de 7 y en una se mantuvo controlado en este valor mediante la adición de disolución de HNO₃ o NaOH (0,01, 0,1, y 1N) y en la otra se dejó evolucionar. Una vez transcurrido el tiempo de contacto (3 horas), se filtró la disolución, se desechó el sólido agotado y se añadió adsorbente nuevo. De esta forma, se completaron un total de cinco etapas, al final de cada una de las cuales se analizó la disolución y se determinó su pH. Los resultados se muestran en la Tabla IX.9.

Tabla IX.9. Ensayos con y sin control del pH. (dosis = 4 g P-H₂O / litro; pH = 7; t_{contacto} = 3 h).

Etapa	pH controlado (pH = 7)				Sin control del pH (pH _i = 7)				pH _{final}
	Zn ²⁺		Ni ²⁺		Zn ²⁺		Ni ²⁺		
	mg/l	% eliminado	mg/l	% eliminado	mg/l	% eliminado	mg/l	% eliminado	
Inicio	35	0,0	3,5	0,0	35	0,0	3,5	0,0	--
Etapa 1	10	71,4	3,2	8,6	13	62,9	3,2	8,6	6,78
Etapa 2	3,1	91,1	2,3	34,3	7	80,0	2,8	20,0	6,62
Etapa 3	2,5	92,9	1,3	62,9	5	85,7	2,5	28,6	6,72
Etapa 4	1,2	96,6	1,2	65,7	3,5	90,0	1,7	51,4	6,16
Etapa 5	0,5	98,6	1	71,4	2,4	93,1	N.D.	100	6,18

Los resultados de esta serie de ensayos corroboran lo que ya se determinó en la serie anterior. Si la adsorción se lleva a cabo a un pH de aproximadamente 7, la concentración de 5 mg/l de Zn²⁺ se alcanza en muy pocas etapas, tanto si se mantiene el pH controlado como si se deja evolucionar libremente. Lógicamente y como se observa, cuando el pH se mantiene en 7 el número de etapas de adsorción necesarias para alcanzar la concentración límite de vertido es menor.

En definitiva, a la vista de los resultados obtenidos, la bioadsorción sobre acículas de *Pinus halepensis* se presenta como un método adecuado para la descontaminación del efluente de Cromados Luis hasta límites permitidos para su

vertido al alcantarillado. La única condición previa es la planificación de la operación de la planta de forma que se descarguen conjuntamente las balsas agotadas de cinc para cincado y NaOH para desengrasado.

X. GESTIÓN DE SÓLIDOS AGOTADOS

X.1. INTRODUCCIÓN

Con el presente estudio se ha pretendido avanzar en el conocimiento de la eliminación de metales pesados de disoluciones acuosas (sintéticas o industriales) mediante el uso de residuos de acículas de pino carrasco como bioadsorbente. De esta forma se ha comprobado la efectividad de este residuo para eliminar iones metálicos de disoluciones acuosas concentrándolos en la fase sólida. Una vez que los residuos de acículas de pino agotan su capacidad para retener metales pesados resulta necesario plantearse la gestión de los mismos. En ocasiones, estos sólidos agotados conducen a serios problemas medioambientales por no cumplir los requerimientos esenciales para su evacuación final. Sin embargo, el sólido cargado de metal puede ser gestionado adecuadamente mediante diversas alternativas, como las que se exponen a continuación:

- Depósito en vertedero controlado.
- Desorción del metal adsorbido.
- Descomposición de la matriz del adsorbente y recuperación del metal.
- Incineración.
- Valorización del sólido empleándolo como combustible auxiliar en una instalación adecuada.

X.2. VALORACIÓN DE LAS DISTINTAS ALTERNATIVAS DE GESTIÓN

A continuación se pasa a valorar las alternativas citadas para el caso concreto de los residuos de acículas de pino.

La *deposición en vertedero controlado*, a pesar de ser una opción viable de tratamiento, no parece ser la más conveniente. Teniendo en cuenta directrices, tanto europeas como españolas, que contemplan el fomento de la valorización de residuos con el fin de reducir la cantidad de éstos destinada a la eliminación en vertedero y economizar recursos naturales, resulta aconsejable dar prioridad al resto de las opciones de gestión.

Otra alternativa de gestión del sólido agotado es la *desorción del metal adsorbido*. De esta forma se regenera el sólido adsorbente para utilizarlo nuevamente como bioadsorbente y, a su vez, se recupera el metal adsorbido, lo que es interesante si su valor es elevado. Muchos autores han optado por esta opción, tratando los sólidos agotados con disoluciones ácidas para concentrar los metales en pequeños volúmenes de líquido, recuperando el metal y reduciéndose así la cantidad de residuo a gestionar (Volesky et al., 2003; Bai y Abraham, 2003; Ferraz et al., 2004; Jeon y Park, 2005; Tunali y Akar, 2006; Hammami et al., 2007). Sin embargo debe tenerse en cuenta que, para seleccionar esta opción con el objetivo de regenerar el material adsorbente, éste debe ser lo suficientemente robusto para no desintegrarse, manteniendo sus propiedades adsorbentes tras el tratamiento con ácidos y, de esta forma, poder ser reutilizado en ciclos repetidos de adsorción-desorción. En el caso concreto de los residuos de acículas de pino, ya se comprobó en un capítulo anterior, que el tratamiento del sólido adsorbente con ciertos ácidos, usados convencionalmente en los tratamientos de desorción (H_2SO_4 , HCl y HNO_3), disuelve parte del material, disminuyendo el peso del sólido adsorbente en aproximadamente un 30%. Teniendo en cuenta este hecho y que se trata de un material renovable, de nulo o bajo coste, el tratamiento de desorción tampoco parece ser la opción más adecuada para la gestión de este bioadsorbente una vez agotado.

Dhakai et al. (2005) plantean como alternativa de gestión, **la descomposición de la matriz polimérica de la biomasa** que contiene los iones metálicos. Esta descomposición puede realizarse usando tanto agua supercrítica como microorganismos que se emplean usualmente en el proceso de biodescomposición. Tras descomponer la matriz en agua y dióxido de carbono, los metales quedan concentrados en una pequeña cantidad de agua, reduciendo de esta forma la cantidad de residuo a gestionar.

Por otro lado, la **incineración** es un proceso de combustión controlada que transforma la fracción orgánica de los residuos sólidos en materiales inertes y gases. No es un sistema de eliminación total, pues genera cenizas, escorias y gases, pero con él se consigue una importante reducción de peso y volumen del residuo sólido. En este sentido, los residuos de acículas de pino constituyen un material fácil de incinerar. Con este tratamiento los metales pesados quedarían estabilizados en las cenizas o podrían ser recogidos por filtros de manga o precipitadores electrostáticos. Por todo lo expuesto, la incineración podría ser una opción viable de tratamiento, pero teniendo en cuenta que existen alternativas en las que se puede obtener un aprovechamiento energético, resulta más recomendable considerar estas opciones.

La **incineración con aprovechamiento energético** utiliza el calor generado en la combustión de los residuos. A continuación se contempla más en detalle esta opción de emplear los residuos de acículas de pino como combustible auxiliar, en particular en cementeras, por considerarse la más adecuada. Muchas cementeras cuentan ya con instalaciones para el aprovechamiento energético de residuos y subproductos de otras actividades, minimizando asimismo el impacto ambiental del proceso de valorización.

La valorización de residuos en hornos industriales, en especial de cementeras, es una técnica fuertemente implantada en los países desarrollados. En particular, el uso de los residuos como alternativa a los combustibles fósiles convencionales es una práctica habitual que ha sido ampliamente ensayada en los países industriales (USA, Canadá, Francia, Suiza, Bélgica,...), (Murcia Gil, 1998).

Debido a las enormes cantidades de energía térmica involucradas en la producción de clínker, la industria cementera está en permanente búsqueda de nuevas fuentes energéticas. La utilización de residuos como combustible alternativo, en hornos

de clinkerización, constituye una práctica que se ajusta a la política comunitaria en materia de gestión de residuos: prevención, recuperación y eliminación (Carrasco *et ál.*, 2003).

Las autoridades ambientales competentes establecen en los permisos de las cementeras las limitaciones en cuanto a composición y cantidad de los vertidos, de forma que se garantice la compatibilidad ambiental de la actividad. Así, el principal impacto medioambiental de una cementera son las emisiones a la atmósfera del horno de clínker, que no genera residuos sólidos, ni vertidos líquidos.

La cocción de las materias primas en el horno de clínker tiene lugar por contacto directo de éstas con los gases de combustión que circulan en contracorriente. Las emisiones a la atmósfera provenientes del horno de cemento tienen su origen en las reacciones químicas provocadas por la cocción de las materias primas, y en los procesos de combustión. Antes de ser emitidos a la atmósfera, los gases provenientes de los hornos de clínker se desempolvan en filtros, y el polvo recogido se alimenta de nuevo al proceso de fabricación.

En cuanto a los metales, igual que ocurre con todos los demás elementos químicos, no se destruyen en los hornos industriales. Los metales incorporados al horno de cemento, a través de las materias primas o de los combustibles, estarán presentes en el clínker o en las emisiones a la atmósfera.

Los numerosos estudios realizados sobre el comportamiento de los metales han demostrado que son retenidos mayoritariamente en el clínker. Salvo para metales relativamente volátiles como el mercurio y el talio, la retención alcanza cifras muy próximas al 100%, lo que garantiza que los gases emitidos a la atmósfera respetan rigurosamente los límites de emisión más estrictos (Romay, 2004).

Los metales pesados presentes en el cemento están incorporados a la estructura mineralógica del clínker y químicamente ligados mediante las reacciones alcalinas que tienen lugar cuando el cemento reacciona con el agua para dar a sus productos derivados la resistencia mecánica que les caracteriza. Esta fijación química, además de la alta densidad y baja permeabilidad del hormigón, da como resultado un potencial

muy bajo de liberación de metales al medio acuoso (lixiviación). La lixiviación de metales pesados ha sido objeto de estudio en numerosas investigaciones. Todas ellas demuestran que la liberación es muy reducida, cualquiera que sea el combustible empleado para la fabricación de cemento. Las cantidades lixiviadas han sido siempre inferiores a los umbrales de detección de las técnicas de análisis o sus valores muy inferiores a los niveles permitidos para el agua potable (Andrade et al., 2004)

En cuanto a los metales volátiles (Hg y Tl), éstos escapan a la acción del horno y son emitidos en parte a la atmósfera. Su contenido en los combustibles alternativos debe ser por tanto objeto de vigilancia y control.

Las principales ventajas medioambientales derivadas del empleo de residuos como combustible alternativo en hornos de clínker son las siguientes (MINER, 1999):

- Las altas temperaturas (hasta 2000 °C) y los largos tiempos de residencia en atmósfera rica en oxígeno garantizan la completa destrucción de los compuestos orgánicos presentes en los residuos.

- En el caso de que el residuo contenga azufre o elementos halógenos, la combustión generará gases ácidos como el cloruro de hidrógeno y el óxido de azufre. Estos gases son neutralizados y retenidos por la materia prima, de naturaleza alcalina, y se incorporan al cemento. Las sales inorgánicas formadas se incorporan al clínker.

- La interacción de los gases de combustión con la materia prima presente en el horno garantiza que la parte no combustible del residuo queda retenida en el proceso y se incorpora al clínker de forma prácticamente irreversible.

- No se generan residuos que deban ser tratados posteriormente, ni se afecta negativamente las emisiones a la atmósfera.

- Se reduce el consumo de combustibles tradicionales no renovables, tales como el carbón o derivados del petróleo, lo que es una vía de diversificación de fuentes energéticas especialmente atractiva para países como España, con recursos energéticos propios escasos.

En la Figura X.1 se muestra la tendencia al alza en el empleo de residuos como combustible de sustitución en cementeras de la UE.

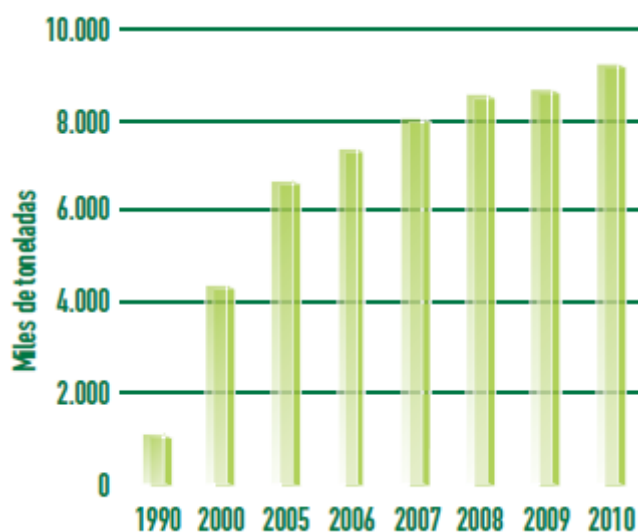


Figura X.1. Evolución 1990-2010 del volumen de residuos empleado como combustible en las cementeras de la UE (Fuente: Cement Sustainability Initiative-WBCSD UE27)

En la Figura X.2 se recoge el grado de sustitución de los combustibles fósiles por alternativos en la industria cementera en varios países de la Unión Europea.



Figura X.2. Grado de sustitución de combustibles fósiles por alternativos en la industria cementera de algunos países europeos (Fuente: Datos del BCSD y Cembureau de 2010, salvo Irlanda y Suecia de años anteriores y España con datos de 2011).

Como se puede apreciar, España se encuentra lejos de la media y bastante lejos de los países de cabeza, grandes impulsores del empleo de combustibles alternativos.

Para que un residuo sea considerado apto para su utilización como combustible alternativo debe reunir las características que lo hagan compatible con el proceso productivo, esto es:

- Poder calorífico suficiente.
- Ausencia de interferencias en las características del clinker.
- Emisiones controladas, sin provocar aumentos significativos en las emisiones contaminantes y los respectivos límites de emisión.

En la Tabla X.1 se muestra la potencia calorífica inferior (PCI) de algunos de los combustibles alternativos más usados.

Tabla X.1. PCI de algunos combustibles alternativos (Carrasco *et ál.*, 2003).

Material	PCI (kJ/kg)
Poder calorífico alto	
Polietileno	46000
Petróleo ligero	41900
Petróleo pesado	39800
Poliestireno	39800
Grasa animal	38900
Alquitrán	38100
Caucho	36000
Antracita	33900
Aceites usados y residuos de refinería	30100-38100
Neumáticos usados	28000-38100
Carbón bituminoso pobre en cenizas	28900
Plásticos mezclados	26400
Carbón bituminoso rico en cenizas	23800
Poder calorífico medio	
Lodos y alquitranes ácidos (destilación)	15900-21800
Lignito	15900-20900
Residuos de caldera (industria aluminio)	20100
Residuos de aceite de palmera (10% humedad)	18800
Textiles	18000
Tierras Fuller o de batán (destilación) petróleo)	13000-18000
Madera, corteza y serrín (10% humedad)	15900
Harinas animales	18400

Tabla X.1. (Continuación) PCI de algunos combustibles alternativos (Carrasco *et ál.*, 2003).

Material	PCI (kJ/kg)
Poder calorífico bajo	
Residuos de trituradora	15100
Combustible derivado de residuos de origen doméstico (10% humedad)	15100
Papel y cartón (secado al aire)	15100
Resofuel (combustible de residuos)	10900
Lodos de depuración (10% humedad)	10000
Rechazo doméstico (30% humedad)	8400
Lodos de depuración (30% humedad)	7500
Aceites de esquistos	4200

En el presente estudio se determinó experimentalmente la potencia calorífica de los residuos de acícula de pino, mediante una bomba calorimétrica de Malher. El procedimiento consiste en provocar la combustión completa de una cantidad de sólido, de masa conocida, situada en el interior de un dispositivo calorimétrico bajo condiciones controladas, registrándose la variación de temperatura producida en el sistema.

En la bomba calorimétrica se coloca una pastilla del material sólido previamente pesada y se introduce oxígeno a una presión de 20-25 atm. Seguidamente se sumerge la bomba en una cantidad de agua prefijada contenida en un vaso metálico y mediante contacto eléctrico se inflama el sólido. A partir de las observaciones de temperatura realizadas antes, durante y después de la combustión, y teniendo en cuenta las correcciones necesarias, se puede determinar el poder calorífico del material sólido ensayado mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H_x = \frac{(\sum mc) \cdot \Delta T}{m_x}$$

donde:

$\sum mc$: equivalente calorífico del calorímetro determinado con un sólido patrón = 2642 cal·°C.

ΔT : factor de elevación corregida de la temperatura.

m_x : masa de sólido empleada (g).

Se hicieron tres determinaciones, y el valor medio obtenido para la potencia calorífica de los residuos de acículas de pino fue 18950 kJ/kg (4533 kcal/kg). Por tanto, se trata de un combustible auxiliar de poder calorífico medio.

Por otra parte, tomando como criterio para determinar el contenido metálico de los sólidos agotados el valor de la capacidad máxima de adsorción obtenida con el mejor ajuste a la isoterma por los modelos estudiados, el contenido en metales de los sólidos que se alimentarían en la cementera sería de aproximadamente 42,9 g Cd²⁺/kg, 29,3 g Zn²⁺/kg y 52,3 g Cr³⁺/kg. Tal y como puede observarse, estos valores son bastante superiores a los máximos admisibles para los combustibles auxiliares, por lo que sería conveniente mezclar estos residuos con otros con bajo contenido en metales para su empleo en la cementera.

En este sentido, en Albox (Almería) la empresa Geocycle (del grupo Holcim) dispone de los permisos necesarios y las instalaciones adecuadas para la preparación de combustibles de sustitución. Por tanto, los residuos acículas de pino agotados podrían ser enviados a esta planta para su preparación y empleo como combustible auxiliar en cementeras.

De entre todas las opciones de gestión de los residuos de acículas de pino agotados planteadas, su valorización energética en una cementera parece ser la alternativa más adecuada, por lo que habría que realizar estudios más detallados para su ejecución práctica.

XI. CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

XI.1. CONCLUSIONES

De la investigación realizada se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Las acículas muertas de *Pinus halepensis*, un material natural renovable de bajo o nulo coste, lavadas con agua de la red o después de ser tratadas con ácido clorhídrico o con hidróxido sódico, presentan una capacidad aceptable para adsorber los iones metálicos Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} en disolución acuosa.
2. El tratamiento con hidróxido sódico permite obtener un sólido con una capacidad de adsorción superior a la del material original. Sin embargo, este aumento en la capacidad de adsorción no justifica la realización del tratamiento, ya que en el mismo se produce la lixiviación del sólido y una pérdida de peso de aproximadamente el 30 %.
3. Los espectros FTIR, realizados antes y después de llevar a cabo la adsorción de los iones metálicos, revelan la complejidad del material y la presencia de grupos activos responsables del proceso de adsorción.
4. Se ha encontrado que la capacidad de adsorción del sólido P-H₂O no depende del tamaño de partícula en el intervalo estudiado (0,0-1,0 mm).

5. Se ha comprobado que la capacidad de adsorción de los sólidos estudiados está muy influenciada por el pH. En todos los casos y para los tres iones metálicos, la capacidad de adsorción aumenta al aumentar el pH en el rango de los valores ensayado (entre 2 y 6 para el Cd^{2+} y el Zn^{2+} , y entre 2 y 5 para el Cr^{3+}).
6. Cuando se emplean los sólidos P- H_2O y P- NaOH , el pH de la disolución tiende a aumentar durante la adsorción de los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} y disminuye en la adsorción de Cr^{3+} . Al poner en contacto disoluciones de cualquiera de los metales estudiados con el sólido P- HCl , el pH final resultó ser inferior al inicial.
7. La dinámica de adsorción de los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} por los tres sólidos ensayados es más rápida que la del catión Cr^{3+} .
8. De los modelos cinéticos empleados para ajustar los datos cinéticos en sistemas monoelemento (primer orden reversible, pseudo segundo orden, Elovich y difusión intraparticular), se ha encontrado que el modelo de pseudo segundo orden proporciona buenos ajustes para los tres metales. Además, para los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} los datos experimentales también son ajustados aceptablemente por el modelo de primer orden reversible. Lo mismo sucede con el modelo de Elovich para los datos cinéticos del Cr^{3+} . Por lo tanto se puede indicar que la adsorción de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} por los sólidos P- H_2O , P- NaOH y P- HCl responde a un proceso de intercambio iónico, y la dinámica está controlada por la reacción de intercambio y no por la difusión intraparticular.
9. La velocidad de adsorción sobre los sólidos ensayados sigue el orden P- NaOH > P- H_2O > P- HCl , para un mismo ión metálico.
10. Teniendo en cuenta la forma de las isothermas de adsorción (cóncavas hacia el eje de abscisas), y diversos parámetros obtenidos a partir de los modelos de isothermas de adsorción, se puede indicar que la adsorción de los iones Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} por los sólidos P- H_2O , P- NaOH y P- HCl es favorable.
11. En general se encuentra que la capacidad de adsorción de los sólidos estudiados sigue el orden P- NaOH > P- H_2O > P- HCl .

12. De los modelos de isoterma de adsorción empleados, se encuentra que los modelos de Sips y de Reddlich-Peterson son los que mejor ajustan los valores experimentales en la mayoría de los casos.
13. Mediante el ajuste a los modelos se ha determinado la capacidad máxima de adsorción. Para el Cd^{2+} , este parámetro varía entre 11,3 mg/g y 42,9 mg/g; la capacidad máxima de adsorción de Zn^{2+} se encuentra entre 9,6 mg/g y 29,3 mg/g, y en el caso del Cr^{3+} , varía entre 6,3 mg/g y 52,3 mg/g.
14. La capacidad de adsorción es mayor para el Cr^{3+} y presenta valores aproximadamente similares para el Cd^{2+} y el Zn^{2+} .
15. Se ha comprobado que la presencia de iones Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} en las disoluciones ensayadas, hasta una concentración de 800 mg/l, afecta a la capacidad de adsorción de los iones divalentes Cd^{2+} y Zn^{2+} en mayor medida que a la del ión Cr^{3+} , que sólo se ve reducida muy ligeramente en algunos casos.
16. La presencia de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} afecta muy adversamente la capacidad de adsorción de los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} , con disminuciones en la capacidad de adsorción que van desde el 50% hasta más del 90% en algunos casos. La influencia de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} sobre la adsorción del Cr^{3+} , es nula en la mayoría de los casos, llegando la reducción de la capacidad de adsorción, sólo en algunos casos, al 10%
17. En los ensayos realizados con sistemas binarios sobre el sólido P-H₂O se ha comprobado que en aquellos con presencia de Cr^{3+} , este ion se adsorbe lentamente, desplazando a los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} , los cuales se han adsorbido inicialmente con mayor rapidez.
18. En el sistema Cd^{2+} - Zn^{2+} se comprueba que ambos iones tienden a adsorberse sobre el sólido adsorbente, compitiendo por los lugares activos del sólido. La presencia de uno de los iones influye sobre la adsorción del otro ion.
19. En los sistemas binarios con Cr^{3+} se detecta que éste se adsorbe con preferencia respecto al otro ion (Cd^{2+} o Zn^{2+}). La adsorción de Cd^{2+} o Zn^{2+} se ve afectada negativamente por la presencia de Cr^{3+} , mientras que la adsorción de este ion no se altera prácticamente por la presencia de Cd^{2+} o Zn^{2+} .

20. Los valores obtenidos para el factor de separación (K) se encuentran comprendidos entre 1 y 10 para el sistema Cr^{3+} - Cd^{2+} , entre 7 y 30 para el sistema Cr^{3+} - Zn^{2+} , y entre 0 y 2 para el sistema Zn^{2+} - Cd^{2+} . Esto pone de manifiesto que la afinidad entre el sólido adsorbente y el ión metálico Cr^{3+} es mayor que para los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} . Por otra parte, el sólido presenta una afinidad similar por los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} , ya que los valores de K para el sistema Cd^{2+} - Zn^{2+} se sitúan en las proximidades de la unidad.
21. De la aplicación de los modelos extendidos de Langmuir, Freundlich y Sips para la predicción de las isotermas de adsorción en los sistemas binarios, se encuentra que las mayores aproximaciones a los valores experimentales de q_e se obtienen a concentraciones bajas.
22. Ninguno de los modelos estudiados se pueden aplicar satisfactoriamente para predecir las isotermas de adsorción de los sistemas binarios estudiados, si bien las predicciones se aproximan más a los resultados experimentales para el sistema Cd^{2+} - Zn^{2+} .
23. La no utilidad de los modelos anteriores para la predicción de las isotermas en los sistemas binarios estudiados se pone también de manifiesto al aplicar los test estadísticos de comparación, t-apareado y de Wilcoxon, los cuales ponen de manifiesto que en la práctica totalidad de los casos estudiados no se puede afirmar que no existen diferencias significativas (al 95% de significación) entre los valores de q_e experimentales y los predichos.
24. En los sistemas Cr^{3+} - Cd^{2+} y Cr^{3+} - Zn^{2+} los valores de q_e predichos para el cromo son menores que los experimentales, mientras que para el otro metal ocurre lo contrario.
25. Los modelos extendidos de Langmuir, Freundlich y de Sips ajustan adecuadamente los datos de las isotermas de adsorción de los sistemas binarios estudiados. El ajuste es más fiable cuando la concentración de los iones metálicos es baja. Esto queda corroborado a tenor de los resultados de la aplicación de los tests estadísticos de comparación.
26. En general, el modelo extendido de Sips ajusta ligeramente mejor los datos experimentales. Sin embargo, este modelo introduce una dificultad adicional a la hora de realizar el ajuste, ya que posee 6 parámetros a ajustar frente a los 4 de los otros.

27. El grado de ajuste de los datos experimentales a los modelos sigue el orden $\text{Cr}^{3+}\text{-Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}\text{-Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+}\text{-Zn}^{2+}$.
28. En cuanto al sistema ternario $\text{Cd}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$, tanto la eficacia como la cobertura relativa del ión Cr^{3+} son bastante superiores a las de los otros dos iones, los cuales exhiben comportamientos muy similares.
29. En cuanto a la selectividad en la adsorción en el sistema ternario, ésta sigue el mismo orden que la eficacia y la cobertura: $\text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$. Al igual que ocurre en los sistemas binarios, la presencia de Cr^{3+} afecta drásticamente y negativamente la capacidad de adsorción de los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} .
30. En cuanto a la predicción de la isoterma de adsorción en el sistema ternario $\text{Cd}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$, ninguno de los modelos empleados (Langmuir y Sips, extendidos) permite, a partir de los parámetros característicos de los sistemas monoelemento, calcular valores de q_e cercanos a los experimentales.
31. Por otra parte, el ajuste de estos modelos a los datos experimentales presenta el mismo grado de bondad, siendo éste mejor para el Cr^{3+} que para Zn^{2+} y Cd^{2+} .
32. Las acículas muertas de *Pinus halepensis* difícilmente pueden usarse satisfactoriamente para la eliminación de metales en continuo, mediante su empleo en lecho fijo, dada la gran cantidad de bioadsorbente necesario para la eliminación de los metales en disolución.
33. El comportamiento del lecho adsorbente en la adsorción de Zn^{2+} depende de las variables estudiadas: altura del lecho adsorbente, caudal de alimentación de la disolución de metal y pH de la disolución. Los tiempos de ruptura y de saturación aumentan con el incremento de la altura del lecho, con la disminución del caudal y el aumento del pH de la disolución de alimentación. La capacidad de adsorción sólo se muestra claramente afectada por el pH de la disolución.
34. Las capacidades de adsorción en los ensayos en continuo son sensiblemente menores que las correspondientes al equilibrio con la disolución de alimentación, como consecuencia de que el tiempo de residencia de la disolución en el lecho fijo es insuficiente para alcanzar el equilibrio.

35. Los modelos empleados para describir las curvas de ruptura experimentales, Bed Depth Service Time (BDST) y de Clark, exhiben un similar grado de bondad en el ajuste de dichas curvas.
36. De la posible aplicación de las hojas muertas de *Pinus halepensis* para el tratamiento de efluentes reales industriales se ha establecido que este material no es adecuado para tratar un efluente procedente de Española del Zinc, S.A., debido a que el mismo posee una concentración muy alta de cinc (>1000 mg/l), el bajo pH que presenta este efluente y la gran cantidad de lodos que se genera en su pretratamiento para elevar el pH.
37. Sin embargo, sí se considera adecuada la bioadsorción sobre acículas de *Pinus halepensis* para refinar el efluente de esta empresa, una vez pretratado mediante precipitación en la forma habitual (menor contenido en metales y pH más alto).
38. En el caso del efluente de la empresa Cromados Luis, la bioadsorción sobre acículas de *Pinus halepensis* se presenta como un método adecuado para su descontaminación hasta límites permitidos para su vertido al alcantarillado, requiriéndose un menor número de etapas si no se deja disminuir su pH por debajo de 7.

XI.2. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

A la vista de las conclusiones presentadas, el presente trabajo contribuye a la investigación y el desarrollo de nuevos bioadsorbentes para la eliminación de metales pesados, demostrando la viabilidad del uso de las acículas muertas de *Pinus halepensis* como bioadsorbente de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} en operaciones en discontinuo. A su vez, queda patente que hay abiertas muchas líneas de trabajo para investigaciones futuras, entre las que cabe citar:

- El estudio de la bioadsorción de otros iones metálicos, tanto para disoluciones con un único metal como para mezclas de metales. Con ello, se podrá conocer la afinidad del bioadsorbente por los distintos metales y se podrá establecer una relación entre las propiedades de éstos y la capacidad de adsorción del bioadsorbente. Sería interesante estudiar mezclas de metales que usualmente se encuentran en los efluentes industriales y en los rangos de concentración que aparecen en los mismos.

- La ampliación del estudio a otros compuestos de interés. En este sentido, resultaría interesante comprobar la validez de la bioadsorción sobre acículas muertas de *Pinus halepensis* para la eliminación de contaminantes emergentes, los cuales se encuentran en las aguas residuales a nivel de traza, se desconocen sus efectos medioambientales y su presencia en las aguas puede ocasionar serios problemas en las depuradoras convencionales.

- El empleo del material adsorbente en diferentes configuraciones de adsorbedor, con el fin de comprobar las principales ventajas e inconvenientes de cada una de las configuraciones para casos concretos (pequeñas cantidades de efluente con elevado contenido en metales o efluentes con baja concentración de metales y altos volúmenes). En este sentido, sería conveniente estudiar el efecto del escalado de los equipos en la bioadsorción.

- El empleo del bioadsorbente para tratar el efluente de una pequeña industria, que ya disponga de un tratamiento para la eliminación de metales, con el objetivo de comparar las eficiencias y costos de la bioadsorción con los correspondientes a los sistemas utilizados convencionalmente.

- Determinar la volatilidad de los metales adsorbidos en el material adsorbente, al someterlo a las condiciones de operación típicas del horno de una cementera, ya que la valorización de los residuos agotados como combustible auxiliar en cementeras parece una opción interesante de gestión del sólido agotado.

Por todo lo expuesto, aunque la aplicación de este residuo para la descontaminación de efluentes parece presentar importantes beneficios

medioambientales y socioeconómicos, antes de emprender su comercialización y su aplicación a escala real sería conveniente profundizar en los aspectos mencionados.

Además, dada la complejidad de la bioadsorción, su empleo a escala industrial debería llevarse a cabo caracterizando previamente, en cada caso, el efluente a tratar y realizando una serie de ensayos preliminares con dicho efluente concreto, planificados en base a los conocimientos adquiridos en esta investigación. De esta forma, se podría optimizar el diseño del adsorbedor y las condiciones de operación más adecuadas para cada caso concreto.

XII. BIBLIOGRAFÍA

Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad, R. y Ahmad, J. (2000) Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **79** (1-2), 117-131

Ajmal, M., Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, J. y Ahmad, R. (2003) Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Bioresearch Technology* **86**, 147–149.

Aksu, Z., Calik, A., Dursun, A.Y. y Demircan, Z. (1999) Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: application of adsorption isotherms. *Process Biochemistry* **34** (5), 483-491.

Aksu, Z. y Gönen, F. (2004) Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry* **39**, 599-613.

Al-Asheh, S., Banat, F., Al Omari, R. y Duvnjak, Z. (2000) Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere* **41** (5), 659-665.

Al-Asheh, S. y Duvnjak, Z. (1997) Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials* **56** (1-2), 35-51.

Al-Qahtani, K.M. (2012) Biosorption of binary mixtures of heavy metals by *Medicago sativa*. *World Applied Sciences Journal* **16** (3), 465-473.

Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R. y Johnson, P.A. (2003) Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology* **88** (2), 143-152.

Aoyoma, M., Tsuda, M., Cho, N.S. y Doi, S. (2000). Adsorption of trivalent chromium from dilute solution by conifer leaves. *Wood Science and Technology* **34**, 55-63.

Apiratikul, R., Pavasant, P. (2006) Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium, and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera*. *Chemical Engineering Journal* **119** (2-3), 135-145.

Aslam, M.Z., Ramzan, N., Naveed, S. y Feroze, N. (2010) Ni(II) removal by biosorption using *Ficus religiosa* (peepal) leaves. *Journal of the Chilean Chemical Society* **55**, 81-84.

Atkinson, B.W., Bux, F. y Kasan, H.C. (1998) Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA*. **24** (2), 129-135.

Babarinde, N.A.A. (2011) Equilibrium modeling and pH-dependence of biosorption of Ni(II) and Cr(III) from solution by siam leaf (*Chromolaena odorata*). *The Pacific Journal of Science and Technology* **12** (2), 356-364.

Bai, R.S. y Abraham, T.E. (2003) Studies on chromium(VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass. *Bioresource Technology* 87, 17-26.

Belter P.A., Cussler E.L. y Hu W.S. (1988) *Bioseparations. Downstream processing for biotechnology.* A Wiley-Interscience publication. John Wiley & Sons, Inc. New York. ISBN 0-471-84737-2.

Bohart, G.S. y Adams, E.Q. (1920) Some aspects of the behaviour of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society* 42, 523–544.

Brown, P.A., Gill, S.A. y Allen, S.J. (2001) Determination of optimal peat type to potentially capture copper and cadmium from solution. *Water Environment Research* 73 (3), 351-362.

Carrasco, F., García-Gardet, A. y Cabrero, F. (2003) Valorización de residuos en la industria cementera. *Ingeniería Química* 2, 134-140.

Carvalho, R.P., Guedes, K.J., Pinheiro, M.V.B. y Krambrock, K. (2001) Biosorption of copper by dried plant leaves studied by electron paramagnetic resonance and infrared spectroscopy. *Hydrometallurgy* 59, 407-412.

Casaret y Doulls (1995). *Toxicology. The basic Science of Poisons.* Ed. McGraw Hill. New York.

Chakravarty, S., Pimple, S., Chaturvedi, H.T., Singh, S. y Gupta, K.K. (2008) Removal of copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 159 (2-3), 396-403.

Cheung, C.W., Porter, J.F. y McKay, G. (2001) Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research* 35 (3), 605-612.

Chigondo, F. (2013) Removal of zinc(II) ions from aqueous solution using msasa tree (*Brachystegia spiciformis*) leaf powder: equilibrium studies. *Journal of Asian Scientific Research* **3** (2), 140-150.

Chong, K.H. y Volesky, B. (1995) Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. *Biotechnology and Bioengineering* **47**, 451-460.

Chong, K.H. y Volesky, B. (1996) Metal biosorption equilibria in a ternary system. *Biotechnology and Bioengineering* **49** (6), 629-638.

Choy, K.K.H., Ko, D.C.K., Cheung, C.W., Porter, J.F. y McKay, G. (2004 a) Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *Journal of Colloid and Interface Science* **271** (2), 284-295.

Choy, K.K.H., Porter, J.F. y McKay, G. (2004 b) Film-pore diffusion models-analytical and numerical solutions. *Chemical Engineering Science* **59** (3), 501-512.

Chubar, N., Carvalho, J.R. y Correia, M. (2003) Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **230** (1-3), 57-65.

Chubar, N., Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N. (2004 a) Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **230** (1-3), 57-65.

Chubar, N., Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N. (2004 b) Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **238** (1-3), 51-58.

Cimino, G., Passerini, A. y Toscano, G. (2000) Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research* **34** (11), 2955-2962.

Copello, G.J., Varela, F., Martínez Vivot, R. y Díaz, L.E. (2013) Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions. *Bioresource Technology* **99**, 6538–6544.

Darvishi, R., Jonidi, A. y Shams Khorramabadi, Gh. (2009) Investigation of cadmium(II) ions biosorption onto pretreated dried activated sludge. *American Journal of Environmental Sciences* **5** (1), 41-46.

d'Avila, J.S., Matos, C.M.A. y Linhares P.S. (1989). Processo de activação da turfa para transformá-la num eficiente sorvente de metais pesados nas condições óptimas de processo. *Patente de la República Federativa de Brasil número PI 8802186 A*.

Demirbas, A., Pehlivan, E., Gode, F., Altun, T. y Arslan, G. (2005) Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. *Journal of Colloid and Interface Science* **282**, 20-25.

Dhakal, R.P., Ghimire, K.N. y Inoue, K. (2005) Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste. *Hydrometallurgy* **79**, (3-4), 182-190.

Dhir, B. y Kumar, R. (2010) Adsorption of heavy metals by *Salvinia* biomass and agricultural residues. *International Journal of Environmental Research* **4** (3), 427-432.

Diaz Rengifo, Juan Arturo. (2001). Desarrollo de un sistema integrado para la monitorización “in situ” de metales pesados. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña.

Ehrlich, H.L. y Brierley, C. L. (eds) (1990) Microbial mineral recovery. *Mc Graw-Hill*.

Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N. y Ismadji, S.

(2009) Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* **162** (2-3), 616-645.

Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Sugita, S. y Shoya, M. (2004) Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* **278** (1), 1-8.

Ferraz, A.I., Tavares, T. y Teixeira, J.A. (2004) Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical Engineering Journal* **105** (1-2), 11-20.

Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Rodriguez-Gordillo, J. y Bautista-Toledo, I. (1988) Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon* **26** (3), 363-373.

Gardea-Torresdey, J.L., Becker-Hapak, M.K., Hosea, J.M. y Darnell, D.W.

(1990). Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. *Environmental Science and Technology* **19**, 1372-1379.

Ghasemi-Fasaei, R., Gafari-Haghighi, M., Mousavi, S.M. y Dehghan, M. (2012) Sorption characteristics of heavy metals onto natural zeolite of Clinoptilolite type. *International Research Journal of Applied and Basic Sciences* **3** (10), 2079-2084.

Govindaraj, P., Sivasamy, P. y Rejinis, J. (2012) Effective removal of heavy metal ions from a binary mixture by adsorption on activated coconut shell carbon using complexing agent. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **4** (1), 286-293.

Grasdalen, H., Larsen, B. y Smidsrod, O. (1981). *Carbohydr. Res.*, 89, 179. (Citado en Kuyucak, N. y Volesky, B., 1989, "The Mechanism of Cobalt Biosorption").

Gupta, V.K., Shrivastava, A.K. y Jain, N. (2001) Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green *Algae spirogyra* species. *Water Research* **35** (17), 4079-4085.

Hammami, A., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L. y Muñoz, J.A. (2007) Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *Journal of Environmental Management* **84**, 419-426.

Ho, Y.S. (2004) Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon* **42** (10), 2115-2116.

Ho, Y.S., Wase, D.A.J. y Forster, C.F. (1995) Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Water Research* **29** (5), 1327-1332.

Ho, Y.S., Wose, D. A. J. y Forster, C. F. (1996) Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*, **77**, 71-77.

Ho, Y.S. y McKay, G. (1999 a) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34** (5), 451-465.

Ho, Y.S. y McKay, G. (1999 b) A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, **25B** , 171-193.

Ho, Y.S. y McKay, G. (1999 c) The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Research* **33** (2), 578-584.

Ho, Y.S. y McKay, G. (2000 a) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research* **34** (3), 735-742.

Ho, Y.S. y McKay, G. (2000 b) Correlative biosorption equilibria model for a binary batch system. *Chemical Engineering Science* **55** (4), 817-825.

Ho, Y.S., Porter, J.F. y McKay, G. (2002 a) Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat : copper, nickel and lead single components systems. *Water, Air and Soil Pollution* **141**, 1-32.

Ho, Y.S., Huang, C.T. y Huang, H.W. (2002 b) Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry* **37** (12), 1421-1430.

Ho, Y.S., Chiu, W.T., Hsu, C.S. y Huang, C.T. (2004) Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. *Hydrometallurgy* **73** (1-2), 55-61.

Ho, Y.S. y Wang, C.C. (2004) Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern. *Process Biochemistry* **39** (6), 761-765.

Holan, Z.R; Volesky, B. y Prasetyo, I. (1993) Biosorption of Cd by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering* **41**, 819-25.

Holan, Z.R. y Volesky, B. (1994) Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering* **43** (11), 1001-1009.

Jeon, C. y Park, K.H. (2005) Adsorption and desorption characteristics of mercury (II) ions using aminated chitosan bead. *Water Research* **39**, 3938-3944.

Juang, R.S. y Shao, H.J. (2002) A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. *Water Research* **36** (12), 2999-3008.

Kadirvelu, K. y Namasivayam, C. (2003) Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research* **7** (2), 471-478.

Kapoor, A. y Viraraghavan, T. (1997) Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology* **61** (3), 221-227.

Kapoor, A. y Yang, R.T. (1989) *Gas Separation & Purification* **3**, 187 (Citado en Ng et ál., 2002).

Kim, D.S. (2003) The removal by crab shell of mixed heavy metal ions in aqueous solution. *Bioresource Technology* **87** (3), 355-357.

Ko, D.C.K., Cheung, C.W., Choy, K.K.H., Porter, J.F. y McKay, G. (2004) Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere* **54** (3), 273-281.

Ko, D.C.K., Porter, J.F. y McKay, G. (2000) Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. *Chemical Engineering Science* **55**, 5819-5829.

Kumar, U. y Acharya, K. (2012) Fixed bed column study for the removal of copper from aquatic environment by NCRH. *Global Journal of Researches in Engineering Chemical Engineering* **12** (3).

Kumar, D. y Gaur, J.P. (2011) Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat. *Bioresource Technology* **12** (2), 633-640.

Kuyucak, N. y Volesky, B. (1989a). Accumulation of gold by algae biosorbent. *Biorecovery* **1**, 189-204.

Kuyucak, N. y Volesky, B. (1989b). The elution of gold sequestered on a natural biosorbent. *Biorecovery* **1**, 205-218.

Kuyucak, N. y Volesky, B. (1989c). The mechanism of gold biosorption. *Biorecovery* **1**, 219-235.

Kuyucak, N. y Volesky, B. (1989 d) Accumulation of cobalt by marine algae, *Biotechnology and Bioengineering* **33**, 809-814.

Lee, S.H., Jung, C.H., Chung, H., Lee, M.Y. y Yang, J-W. (1998) Removal of heavy metals from aqueous solutions by apple residues. *Process Biochemistry* **33**, 205-211.

Le Van, M.D., Carta, G. y Yon, C.N. (2001) Adsorción e intercambio iónico. *Capítulo 16 en: Perry R.H, Green D.W. (Editores) Manual del Ingeniero químico Perry (4ª ed. en español). Mc Graw Hill. Madrid.*

Lodeiro, P., Cordero, B., Grille, Z., Herrero, R. y Sastre de Vicente, M.M. (2004) Physicochemical studies of cadmium (II) biosorption by the invasive alga in Europe *Sargassum miticum*. *Biotechnology and Bioengineering* **88** (2), 237-247.

Ma, W. y Tobin, J. M. (2004) Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium. *Biochemical Engineering Journal* **18** (1), 33-40.

Machado, R., Carvalho, J.R. y Neiva, C.M.J. (2002) Removal of trivalent chromium(III) from solution by biosorption in cork powder. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **77** (12), 1340-1348.

Margarida Alves, M., Gonzalez Beca, C.G., de Carvalho, R.G., Castanheira, J.M., Sol Pereira, M.C., y Vasconcelos, L.A.T. (1993) Chromium removal in tannery wastewaters "polishing" by *Pinus sylvestris* bark. *Water Research* **27** (8), 1333-1338.

Marquardt., D.W., J. Soc. (Ind) (1963). *Applied Mathematical*. **1**, 431 (Citado en Ng et ál., 2002).

Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I. y Poch, J. (2006) Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials* **133**, 203-211.

Matheickal, J.T., Yu, Q. y Woodburn, G.M. (1999) Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. *Water Research* **33** (2), 335-342.

MINER (1999) Informe de resultados del proyecto: Valorización energética de residuos de fragmentación y neumáticos provenientes de vehículos fuera de uso.

Murcia Gil, Sebastián (1998) Valoración de residuos como combustible en cementera. Experiencia de la fábrica Hisalba en Gádor. [Internet]: España, Disponible en: <<http://www.gem.es/materiales/document/document/g11/d11209/d11209.htm>> [Acceso en Enero 2009].

Mureed, F., Nadeem, R., Mehmood, A., Siddique, M. y Bukhari, M. (2012) Biosorption of zinc by chemically modified biomass of corncob (*Zea mays* L.). *Middle-East Journal of Scientific Research* **11** (9), 1226-1231.

Nasernejad, B., Zadeh, T.E., Pour, B.B., Bygi, M.E. y Zamani, A. (2005) Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry* **40** (3-4), 1319-1322.

Nassar, M.M., Hamoda, M.F. y Radwan, G.H. (1995) Adsorption equilibria of basic dyestuff onto palm-fruit bunch particles. *Water Science and Technology* **32** (11), 27-32.

Ng, J.C.Y., Cheung, W.H. y McKay, G. (2003) Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere* **52** (6), 1021-1030.

Ng, C., Losso, J.N., Marshall, W.E. y Rao, R.M. (2002) Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. *Bioresource Technology* **85** (2), 131-135.

Nuhoglu, Y. y Oguz, E. (2003) Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*. *Process Biochemistry* **38** (11), 1627-1631.

Odoemelam, S.A., Iroh, C.U. y Igwe, J.C. (2011) Copper(II), cadmium(II) and lead(II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified cocoa pod husk (*Theobroma cacao*) waste biomass. *Research Journal of Applied Sciences* **6** (1) 44-52.

Özacar, M. y Şengil, I.A. (2005) A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry* **40** (2), 565-572.

Pagnanelli, F., Papini, M.P., Toro, L., Trifoni, M. y Vegliò, F. (2000) Biosorption of metal ions on *Arthrobacter sp.* biomass characterization and biosorption modelling. *Environmental Science and Technology* **34** (13), 2773-2778.

Pagnanelli, F., Trifoni, M., Beolchini, F., Esposito, A., Toro, L. y Veglio, F. (2001) Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. *Process Biochemistry* **37** (2), 115-124.

Pandey, P.K., Sharma, S.K. y Sambhi, S.S. (2010) Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolite NaX. *International Journal of Environmental Science and Technology* **7** (2), 395-404.

Papageorgiou, S.K. y Katsaros, F.K. (2009) Prediction of binary adsorption isotherms of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on calcium alginate beads from single adsorption data. *Journal of Hazardous Materials* **162** (2-3), 1347-1354.

Pinzón-Bedoya, M.L. (2005) Eliminación de cadmio, zinc y cromo de efluentes líquidos por biosorción mediante *Posidonia oceanica*. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Investigación en Tecnología del Agua. Universidad de Murcia, España.

Porter, J.F., McKay, G. y Choy, K.H. (1999) The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory. *Chemical Engineering Science* **54** (24), 5863-5885.

Prabakaran, R. y Arivoli, S. (2012) Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies of Nickel adsorption onto *Thespesia Populnea* bark as biosorbent from aqueous solutions. *European Journal of Applied Engineering and Scientific Research* **1** (4), 134-142.

Ramsenthil, R. y Meyyappan, Rm. (2010) Single and multi-component biosorption of copper and zinc ions using microalgal resin. *International Journal of Environmental Science and Development* **1** (4), 298-301.

Romay Díaz, Marina (2004) La valorización energética de residuos en la industria española del cemento. [Internet]: España, Disponible en: <http://www.oficemen.com/despacho/pdf/valorizacion_marina_definitivo.pdf> [Acceso en Enero 2009].

Sag, Y., Akcael, B. y Kutsal, T. (2001) Evaluation, interpretation, and representation of three-metal biosorption equilibria using a fungal biosorbent. *Process Biochemistry* **37** (1), 35-50.

Sağ, Y. y Aktay, Y. (2001) Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr(VI) ions by Chitin in packed column reactor. *Process Biochemistry* **36** (12), 1187-1197.

Sakaguchi, T. y Nakajima, A. (1987) Accumulation of uranium by biopigment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **40**, 133-141.

Sánchez, A., Ballester, A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Munoz, J., y Hammami, A. (1999) Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*. *FEMS Microbiology Reviews* **23** (5), 527-536.

Schiewer, S. y Volesky, B. (1996). Modeling multi-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science and Technology* **30**, 2921-27.

Sharma, D.C. y Forster, C.F. (1994). A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresource Technology* **47**, 257-264.

Sheng, P.X., Ting, Y.P., Chen, J.P. y Hong, L. (2004) Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science* **275** (1), 131-141.

Silva, E.A., Cossich, E.S., Tavares, C.G., Cardozo Filho, L. y Guirardello, R. (2003) Biosorption of binary mixtures of Cr(III) and Cu(II) ions by *Sargassum sp* *Brazilian Journal of Chemical Engineering ISSN 0104-6632* **20** (3), 332-353.

Sivaprakash, B., Rajamohan, N. y Sadhik, A.M. (2010) Batch and column sorption of heavy metal from aqueous solution using a marine alga *Sargassum tenerrium*. *International Journal of Chemical Technology Research* **2** (1),155-162.

Sutherland, C. y Venkobachar, C. (2010) A diffusion-chemisorption kinetic model for simulating biosorption using forest macro-fungus, *fomes fasciatus*. *International Research Journal of Plant Science* **1** (4), 107-117.

Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C. y Delacroix, A. (2003) Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials* **105** (1-3), 121-142.

Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C. y Ho, Y.S. (2005) Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* **B123**, 135-144.

Toles, C.A., Marshall, W.E., y Johns, M.M. (1999) Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons. *Carbon* **37** (8), 1207-1214.

Tunali, S. y Akar, T. (2006) Zn(II) biosorption properties of *Botrytis cinerea* biomass. *Journal of Hazardous Materials* **B131**, 137-145.

Valdman, E., Erijman, L., Pessoa F.L.P. y Leite, S.G.F. (2001) Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.* *Process Biochemistry* **36** (8-9), 869-873.

Vasconcelos, L.A.T. (1989) Utilização da casca de pinheiro na remoção de metais em águas contaminadas. Tesis Doctoral. Universidad de Oporto.

Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J. y Serarols, J. (2004) Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research* **38**, 992-1002.

Volesky, B. (1990) Removal and recovery of heavy metals by biosorption, *Biosorption of Heavy Metals*. B. Volesky (ed). CRC. Press. Boca Raton, 7-44.

Volesky, B. (2004) Sorption and biosorption. Ed. BV Sorbex. Montreal

Volesky B., Weber, J. y Park, J.M. (2003) Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research* **37**, 297-306.

Wafwoyo, W., Seo, C.W. y Marshall, W.E. (1999) Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **74**, 1117-1121.

Weber, W.J. y Morris J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE* **89**, 31-60.

Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H. y McKay, G. (2004) Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry* **39** (6), 695-704.

Xu, Z, Cai, J.G. y Pan, B.C. (2013) Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)* **14** (3), 155-176.

Zinkus, G. A., Byers, W.D. y Doerr, W.W. (1998) Identify appropriate water reclamation technologies. *Chemical Engineering Progress*, 19-31.

Zulfikar, M.A., Rohman, A., Setiyanto, H. y Amran, M.B. (2013) The removal of nickel, copper and cadmium from aqueous solution using liver moss (*Dumortiera hirsute* Sw. nees). *International Journal of Environmental Studies* **70** (1), 8-22.