

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUIMICA

ELIMINACIÓN DEL METALES PESADOS EN AGUAS
MEDIANTE BIOADSORCIÓN. EVALUACIÓN DE
MATERIALES Y MODELACIÓN DEL PROCESO.

MARTA IZQUIERDO SANCHIS

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
Servei de Publicacions
2010

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 15 de juliol de 2010 davant un tribunal format per:

- Dra. M. Isabel Villaescusa Gil
- Dr. Vicente Martínez Soria
- Dr. Miguel Martín Monerris
- Dra. Margherita Silvetti
- Dr. Josep Manuel Peñarrocha Oltra

Va ser dirigida per:

Dra. Carmen Gabaldón García

Dra. Paula Marzal Doménech

©Copyright: Servei de Publicacions
Marta Izquierdo Sanchis

Dipòsit legal: V-3434-2011

I.S.B.N.: 978-84-370-7981-3

Edita: Universitat de València

Servei de Publicacions

C/ Arts Gràfiques, 13 baix

46010 València

Spain

Telèfon:(0034)963864115

VNIVERSITAT Đ VALÈNCIA
[Ġ] Escola Tècnica Superior d'Enginyeria
Departament d'Enginyeria Química



**ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN
AGUAS MEDIANTE BIOADSORCIÓN.
EVALUACIÓN DE MATERIALES Y
MODELACIÓN DEL PROCESO**

Memoria que, para optar al Título de Doctora por la Universitat de València, presenta **MARTA IZQUIERDO SANCHIS**

València, junio de 2010

Dña. CARMEN GABALDÓN GARCÍA, Profesora Titular del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de València, y

Dña. PAULA MARZAL DOMÉNECH, Profesora Titular del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de València.

CERTIFICAN: Que **Dña. Marta Izquierdo Sanchis**, con Título de Ingeniera Química, ha realizado bajo su dirección el trabajo que bajo el título de: **“ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS MEDIANTE BIOADSORCIÓN. EVALUACIÓN DE MATERIALES Y MODELACIÓN DEL PROCESO”** presenta en esta Memoria y que constituye su Tesis para optar al Título de Doctora por la Universitat de València.

Y para que conste a los efectos oportunos firman el presente certificado en Valencia a junio de 2010.

Fdo.: Dña. Carmen Gabaldón García

Fdo.: Dña. Paula Marzal Doménech

Agradecimientos

Me gustaría transmitir mi más sincero agradecimiento a mis directoras, Carmen Gabaldón García y Paula Marzal Doménech, por ofrecerme la oportunidad de incorporarme a su grupo de investigación y de trabajar bajo su dirección. Quiero agradecerles su dedicación y, en especial, su enorme implicación durante la elaboración de esta tesis.

Quiero agradecer a Josep Manuel Penya-roja Oltra y Vicente Martínez Soria su acogida en el grupo de investigación y la ayuda prestada durante estos años.

Me gustaría expresar mi gratitud a Paola Castaldi por integrarme en su grupo de investigación durante 4 meses en la Università degli Studi di Sassari (Italia) y por su asesoramiento durante mi trabajo en sus instalaciones. No me puedo olvidar de Margherita Silveti por estar siempre dispuesta a ayudarme desinteresadamente y por hacer que mi estancia en Italia fuera algo más que un viaje de trabajo.

Quiero extender mi agradecimiento a mis compañeros del laboratorio. A Javi, Feliu y Jordi por ayudarme siempre que lo he necesitado y por el buen ambiente tanto fuera como dentro del trabajo. A aquellos que han pasado por el laboratorio y han estado dispuestos a echar una mano, Miguel, Vero, Beatriz, Roberto y Carlos E. A todos mis compañeros por los buenos ratos en las comidas y en los descansos, en especial a Berta por esos y muchos otros momentos. A las nuevas incorporaciones, Pau, M^a Carmen y Carlos L., les deseo lo mejor en la nueva etapa que están empezando.

Me gustaría agradecer a mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química que me han podido ayudar de manera directa o indirecta.

A la meua família, en especial als meus pares per posar al meu abast tots els mitjans necessaris per a culminar la meua formació acadèmica, pel vostre recolzament constant, per ser un referent, i per escoltar-me i animar-me en tot moment.

A Feliu. Compartir l'escriptura de la tesi amb ell ha fet més fàcil aquest difícil procés. Mai podré agrair-te prou els teus consells en els moments més difícils, sense tu no ho haguera aconseguit. Sempre has estat quan t'he necessitat, fins i tot quan no estaves.

Quiero agradecer a la Conselleria d'Educació de la Generalitat Valenciana la beca recibida para el desarrollo de este proyecto, así como a las empresas Denia Compost SA e Infertosa por el suministro de la *Posidonia oceanica* y la turba utilizadas en este trabajo.

Resumen

El control de la contaminación de las aguas ha suscitado desde hace años un gran interés dada la importancia de la calidad de éstas para la protección de la salud y del medio ambiente. Una de las principales fuentes de contaminación de las aguas es el vertido de efluentes residuales sin depurar o insuficientemente depurados, razón por la que el control de vertidos ha centrado gran parte de las actuaciones legislativas de las administraciones competentes en esta materia. Las técnicas convencionales de depuración para la eliminación de metales pesados presentan, en ocasiones, dificultades para lograr el cumplimiento de los límites de vertido siendo necesaria la búsqueda de técnicas o procedimientos alternativos para reducir o eliminar este tipo de emisiones. En este sentido, la investigación en bioadsorción ha mostrado en los últimos años el potencial de esta tecnología como alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados.

En este trabajo de tesis doctoral se aborda el estudio del proceso de bioadsorción para la eliminación de metales pesados presentes en aguas residuales utilizando restos de *Posidonia oceanica* o turba como bioadsorbentes. La presente memoria se inicia en el capítulo 1 con la descripción de la problemática ambiental asociada a la contaminación por metales pesados. Se señalan las principales fuentes industriales de contaminación, haciendo especial hincapié en la contaminación de cobre o níquel en el sector de tratamiento de superficies. Se incluye una revisión del marco legislativo nacional y europeo aplicable al vertido de metales pesados y se presentan las técnicas de eliminación de estas sustancias. En el capítulo 2, se describe la tecnología de la bioadsorción, señalando los mecanismos implicados en la retención de metales pesados y los principales factores que afectan al proceso. En este mismo capítulo se recopilan los principales modelos de equilibrio de adsorción y de simulación de la operación en columna de lecho fijo utilizados en el campo de la bioadsorción.

A continuación, en el capítulo 3 se presenta el objetivo de la tesis, consistente en el estudio de la bioadsorción como tecnología para el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con metales pesados utilizando *Posidonia oceanica* y turba como bioadsorbentes. Para ello se ha implementado una metodología dirigida al desarrollo de una herramienta de predicción del proceso de bioadsorción en lecho fijo y a la evaluación de la potencial aplicación del proceso a nivel industrial.

En el capítulo 4 se describe la metodología empleada en el desarrollo experimental incluyendo los procedimientos utilizados para la caracterización de los materiales bioadsorbentes, para la determinación del equilibrio de adsorción en ensayos en discontinuo, y para la operación de columnas de lecho fijo.

La presentación y discusión de resultados se inicia en el capítulo 5 en el que se evalúa el uso de la *Posidonia oceanica* y de la turba para la eliminación de cobre en aguas. Tras determinar las características físico-químicas de ambos bioadsorbentes, se han evaluado los mecanismos de interacción con el cobre mediante un procedimiento de extracción secuencial del cobre retenido y mediante el empleo de las técnicas de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier y de Análisis Térmico, trabajo realizado bajo la dirección de la Dra. Castaldi, en las instalaciones del Dipartimento di Scienze ambientali agrarie e biotecnologie agro-alimentari de la Università degli Studi di Sassari (Italia) en una estancia de investigación de 4 meses de duración. En este mismo capítulo se presentan los resultados de ensayos de bioadsorción planificados con el fin de evaluar el proceso de bioadsorción de cobre sobre los materiales seleccionados, implementando una metodología para la obtención de la información experimental necesaria para el desarrollo de un modelo matemático del proceso. Se presenta la caracterización del equilibrio de adsorción tanto en discontinuo como en la operación dinámica en columnas de lecho fijo. El empleo de una técnica de estímulo respuesta ha permitido caracterizar hidrodinámicamente los lechos de ambos bioadsorbentes, determinando los valores del coeficiente de dispersión hidrodinámica y su variación con la velocidad intersticial del fluido. La presencia de agentes complejantes en las aguas residuales de empresas de sectores industriales entre los que se incluye el sector de tratamiento de superficies metálicas puede ocasionar interferencias en los tratamientos de depuración convencionales. Por ello, y con vistas a evaluar la posibilidad de aplicación industrial de la tecnología, se analiza el efecto de la presencia de EDTA, seleccionado como agente complejante típico, sobre el rendimiento del proceso. Asimismo, se analiza la reutilización de los bioadsorbentes en ciclos consecutivos de adsorción-desorción.

En el capítulo 6 se presenta el modelo matemático desarrollado con el fin de obtener una herramienta para la simulación de la bioadsorción de metales pesados en columna de lecho fijo, con aplicación a tareas de diseño y seguimiento de la operación. Tras establecer las hipótesis del modelo, se presentan las

ecuaciones características y el método implementado para la resolución numérica del balance de materia total al sistema bajo condiciones de transporte controlado por la transferencia de materia interna, asumiendo una expresión cinética basada en una fuerza impulsora lineal. La calibración del modelo se ha realizado utilizando los datos de los ensayos de bioadsorción de cobre en columna de lecho fijo sobre *Posidonia oceanica* y sobre la turba, y ha permitido la estimación del coeficiente de transferencia de materia interna en estos sistemas, parámetro de calibración del modelo. Con la validación del modelo, realizada a partir de experimentos independientes a los utilizados en la fase de calibración, se corroboran las hipótesis del modelo. Por último se incluye un análisis de sensibilidad del modelo mostrando la influencia del coeficiente de dispersión hidrodinámica y del coeficiente de transferencia de materia interna sobre los resultados de las predicciones del modelo.

Parte de los resultados presentados en los capítulos 5 y 6 han sido publicados en los siguientes artículos:

Izquierdo, M., Gabaldón, C., Marzal, P., Álvarez-Hornos, F.J., 2010. Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanica*. *Bioresour. Technol.* 101, 510–517.

Izquierdo, M., Gabaldón, C., Marzal, P., Sempere, F., 2010. Sorption of copper by a highly mineralized peat in batch and packed-bed systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 165–172.

La presentación y discusión de resultados finaliza en el capítulo 7 en el que se recogen los resultados de una serie de ensayos realizados en el marco de un proyecto de investigación aplicada, financiado por el Instituto Tecnológico Metal-Mecánico (AIMME). Estos ensayos se diseñaron para evaluar la aplicación de la tecnología de bioadsorción al tratamiento de aguas residuales industriales del sector de tratamiento de superficies, que se caracterizan por presentar agentes complejantes en su composición. Se presenta un estudio comparativo del rendimiento de la operación sobre diversos materiales incluyendo, además de la *Posidonia oceanica* y la turba, otros bioadsorbentes (chitosan y quitina) y dos carbones activados comerciales, utilizando cobre o níquel como metales pesados de referencia en las aguas residuales de este sector. El estudio se completa con la evaluación de la bioadsorción para el tratamiento de aguas residuales industriales

aportadas por una empresa del sector de tratamiento de superficies metálicas. Por último, se analizan los resultados de un estudio preliminar de una configuración de dos columnas en serie utilizando un lecho de bioadsorbente seguido de un lecho de carbón activado como alternativa para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados en presencia de agentes complejantes.

Parte de los resultados presentados en el capítulo 7 se han publicado en los siguientes artículos:

Gabaldón, C., Izquierdo, M., Marzal, P., Sempere, F., 2007. Evaluation of biosorbents for Cu removal from wastewater in the presence of EDTA. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82, 888–897.

Gabaldón, C., Izquierdo, M., Martín, M., Marzal, P., 2008. Fixed-bed removal of free and complexed Ni from synthetic and industrial aqueous solutions. *Sep. Sci. Technol.* 43, 1157–1173.

Las conclusiones del presente trabajo de tesis doctoral se han presentado en cada uno de los capítulos de resultados y se compilan finalmente en el capítulo 8, junto con las perspectivas de trabajo futuro en este campo.

Summary

Water pollution control has aroused great interest in recent years owing to the importance of water quality for human health and environmental protection. Discharge of wastewater without treatment or with insufficient treatment is one of the main causes of water pollution, which is why the legislative actions of the competent authorities have focused on water discharge control. Conventional technologies for heavy metal removal appear to be inadequate to meet stricter emission standards, and research on new technologies to reduce or eliminate this kind of emission seems to be necessary. In this context, research on biosorption has shown this technology to be an efficient alternative for treatment of wastewater polluted by heavy metal.

This doctoral thesis studies the biosorption process for removal of heavy metal in wastewater using *Posidonia oceanica* and peat as biosorbents. Chapter 1 describes environmental problems related to heavy metal pollution. The main industrial sources of heavy metal pollution are reported, particularly copper and nickel release from surface treatment facilities. A review of the principal national and European legislation related to heavy metal emission in water is included, and metal removal technologies are also described. Chapter 2 details the biosorption technology, indicating the mechanisms involved in heavy metal retention and the factors affecting the process. In this chapter, the main equilibrium and fixed-bed performance simulation models used in the study of biosorption are compiled.

Chapter 3 presents the objectives of the thesis. The main objective work is to study the biosorption technology for treatment of industrial wastewater polluted with heavy metals using *Posidonia oceanica* and peat as biosorbents. For this purpose, a methodology has been implemented to develop a fixed-bed performance prediction tool and to evaluate the industrial application of biosorption technology.

Chapter 4 details the experimental methodology, including procedures for biosorbent characterisation, batch adsorption equilibrium determination and fixed-bed column operation.

Chapter 5 presents results and opens discussion, and *Posidonia oceanica* and peat are tested for copper removal from wastewater. After determination of the physicochemical properties of both biosorbents, the mechanisms involved in copper retention are evaluated through a sequential extraction procedure and analytical techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis. This characterisation was carried out under the guidance of Dr Castaldi of the Dipartimento di Scienze Ambientali Agrarie e Biotecnologie Agro-alimentarie

of the Università degli Studi di Sassari (Italy) in four months of research. In this chapter, the results of the experiments evaluating the copper sorption process onto *Posidonia oceanica* and peat are also presented, together with methodology to obtain the necessary experimental data for the development of the mathematical model. Equilibrium results in batch and dynamic conditions in fixed-bed columns are presented. Hydrodynamic characterisation of biosorbent beds has been achieved with a stimulus-response technique and consequently the hydrodynamic dispersion coefficient and its variation with fluid interstitial velocity have been obtained. Complexing agents present in the influent of conventional wastewater treatment technologies can cause the partial inhibition of the process. Such compounds appear in the wastewater of many facilities; for example, surface treatment facilities. The effect of the presence of EDTA in the feed solution of the column was investigated for both biosorbents from an industrial application perspective. Likewise, reutilisation of biosorbents was evaluated in adsorption-desorption cycles.

Chapter 6 presents the mathematical model developed as a simulation tool for heavy metal biosorption fixed-bed processes to be applied to design and operational tasks. First, the model hypothesis and equations are detailed, and then mass balance resolution, assuming rate control by the intraparticle mass transfer, is explained. Rate equation is defined with a linear driving force approximation. Next, model calibration is carried out using experimental results of copper biosorption in fixed-bed columns, which allows the intraparticle mass transfer coefficient to be estimated. Experimental results obtained in independent biosorption experiments were used to model validation; they also corroborated the hypothesis of the model. Finally, the influence of hydrodynamic dispersion coefficient and intraparticle mass transfer coefficient on simulation results is evaluated with a sensitivity analysis.

Some of the results presented in chapters 5 and 6 have been published in the following papers:

Izquierdo, M., Gabaldón, C., Marzal, P., Álvarez-Hornos, F.J., 2010. Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanica*. *Bioresour. Technol.* 101, 510–517.

Izquierdo, M., Gabaldón, C., Marzal, P., Sempere, F., 2010. Sorption of copper by a highly mineralized peat in batch and packed-bed systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 165–172.

The presentation of results and the discussion end in chapter 7 with a study carried out as a part of a research project focused on the industrial application of the technology. The study was financed by the Instituto Tecnológico Metal-Mecánico (AIMME). The experimental design was developed to evaluate biosorption technology to treat industrial wastewater from surface treatment facilities, whose main characteristic is the presence of complexing agents. The copper and nickel biosorption performance of *Posidonia oceanica* and peat is compared with those of other biosorbents (chitosan and chitin) and with two activated carbons. Copper and nickel were selected as they are habitual pollutants found in the wastewater of such facilities. Sorbent performances were also checked using industrial wastewater of a representative facility of the surface treatment sector. As a preliminary study, a serial column configuration with a biosorbent bed of *Posidonia oceanica* or peat coupled with an activated carbon bed was evaluated as an alternative configuration for heavy metal with complexing agent wastewater treatment.

Some of the results presented in chapter 7 have been published in the following papers:

Gabaldón, C., Izquierdo, M., Marzal, P., Sempere, F., 2007. Evaluation of biosorbents for Cu removal from wastewater in the presence of EDTA. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82, 888–897.

Gabaldón, C., Izquierdo, M., Martín, M., Marzal, P., 2008. Fixed-bed removal of free and complexed Ni from synthetic and industrial aqueous solutions. *Sep. Sci. Technol.* 43, 1157–1173.

Conclusions are provided at the end of each chapter and are summarised in toto in chapter 8, together with future perspectives.

INDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Problemática ambiental de la contaminación de aguas por metales pesados.....	3
1.1.1	El cobre	8
1.1.2	El níquel	8
1.2	Fuentes industriales de emisión de metales pesados al agua.....	10
1.2.1	Problemática ambiental del sector de Tratamiento de superficies	13
1.3	Marco legislativo asociado a las emisiones de metales pesados de uso industrial.....	15
1.4	Técnicas de reducción de emisiones industriales de metales pesados... 	20
1.4.1	Técnicas de eliminación de metales pesados en aguas.....	22
1.4.1.1	Precipitación química	22
1.4.1.2	Procesos de oxidación-reducción.....	24
1.4.1.3	Intercambio iónico.....	25
1.4.1.4	Tratamientos electroquímicos	26
1.4.1.5	Procesos de membrana	26
1.4.1.6	Extracción con disolventes	28
1.4.1.7	Adsorción sobre carbón activado.....	28
1.4.1.8	Bioadsorción.....	29
1.4.2	Comparación de las técnicas de eliminación de metales pesados en aguas.....	30
2	LA BIOADSORCIÓN COMO TECNOLOGÍA PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS.....	33
2.1	Mecanismos implicados en la bioadsorción de metales pesados	38
2.1.1	Intercambio iónico.....	39
2.1.2	Adsorción.....	40
2.1.3	Microprecipitación	41
2.2	Factores que afectan a la bioadsorción de metales pesados	41
2.2.1	Tipo de material bioadsorbente	41
2.2.2	Tamaño de partícula.....	42
2.2.3	Tipo de metal.....	43

2.2.4	pH de la disolución	45
2.2.5	Fuerza iónica de la disolución.....	47
2.2.6	Presencia de otros metales pesados en la disolución	49
2.2.7	Presencia de agentes complejantes	50
2.2.8	Tiempo de contacto.....	51
2.2.9	Temperatura	51
2.2.10	Método de contacto	52
2.2.11	Caudal de alimentación en columnas de lecho fijo	53
2.3	Equilibrio de adsorción	54
2.3.1	Determinación experimental del equilibrio de adsorción.....	54
2.3.2	Modelación matemática del equilibrio de adsorción.....	57
2.3.2.1	Modelo de Langmuir	58
2.3.2.2	Modelo de Freundlich	59
2.3.2.3	Modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller)	60
2.3.2.4	Modelo de Redlich-Peterson.....	60
2.3.2.5	Modelos de equilibrio de tipo Langmuir multicomponente	61
2.3.2.6	Modelos de complejación superficial.....	62
2.4	Bioadsorción en columnas de lecho fijo	63
2.4.1	Determinación experimental de la curva de ruptura y de la curva de elución	63
2.4.2	Modelación matemática de la bioadsorción en columna de lecho fijo.....	65
2.4.2.1	Modelo de Bohart-Adams	67
2.4.2.2	Modelo de Thomas.....	68
2.4.2.3	Modelos basados en la resolución numérica del sistema de ecuaciones en derivadas parciales	70
3	OBJETIVOS	73
4	MATERIALES Y MÉTODOS	77
4.1	Descripción y preparación de los materiales adsorbentes	79
4.1.1	<i>Posidonia oceanica</i>	79
4.1.2	Turba.....	80
4.1.3	Chitín.....	80
4.1.4	Chitosan	81
4.1.5	Carbones activados.....	82

4.2 Caracterización de los adsorbentes	83
4.2.1 Análisis elemental.....	84
4.2.2 Pérdida por calcinación	84
4.2.3 pH_{ZPC}	84
4.2.4 Intercambio protónico.....	85
4.2.5 Superficie específica	85
4.2.6 Densidad aparente	85
4.2.7 Capacidad de intercambio catiónico	86
4.2.8 Contenido en ácidos húmicos y fúlvicos.....	86
4.2.9 Distribución de tamaño de partícula	87
4.2.10 Observación de los materiales mediante microscopía electrónica de barrido	87
4.2.11 Estudio de la interacción del cobre con los bioadsorbentes mediante un procedimiento de extracción secuencial de cobre retenido	88
4.2.12 Caracterización de los grupos funcionales mediante Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier.....	89
4.2.13 Caracterización de los materiales mediante análisis térmico	90
4.3 Equilibrio de adsorción	90
4.4 Ensayos de bioadsorción en continuo.....	91
4.4.1 Montaje experimental.....	91
4.4.2 Determinación del coeficiente de dispersión hidrodinámica.....	94
4.4.3 Ensayos de bioadsorción en columna de lecho fijo.....	95
5 EVALUACIÓN DE LA <i>POSIDONIA OCEANICA</i> Y DE LA TURBA COMO BIOADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE COBRE EN AGUAS	97
5.1 Plan de trabajo	100
5.1.1 Caracterización de los bioadsorbentes.....	100
5.1.2 Equilibrio de adsorción	101
5.1.3 Estudio experimental en columna de lecho fijo	102
5.1.3.1 Determinación del coeficiente de dispersión hidrodinámica	102
5.1.3.2 Estudio de la influencia de la concentración de cobre en el influente	103
5.1.3.3 Estudio de la influencia del caudal volumétrico.....	104
5.1.3.4 Estudio de la influencia de la presencia de EDTA.....	105

5.1.3.5	Estudio de la reutilización de los materiales en ciclos de adsorción-desorción.....	106
5.2	Resultados y discusión	108
5.2.1	Caracterización de los bioadsorbentes.....	108
5.2.1.1	Análisis elemental.....	109
5.2.1.2	Pérdida por calcinación	110
5.2.1.3	pH _{ZPC}	111
5.2.1.4	Intercambio protónico.....	111
5.2.1.5	Superficie específica	115
5.2.1.6	Densidad aparente	116
5.2.1.7	Capacidad de intercambio catiónico	117
5.2.1.8	Contenido en ácidos húmicos y fúlvicos.....	118
5.2.1.9	Distribución del tamaño de partícula y diámetro medio de partícula.....	119
5.2.1.10	Observación de los materiales adsorbentes mediante microscopía electrónica de barrido.....	120
5.2.1.11	Estudio de la interacción del cobre con los bioadsorbentes mediante un procedimiento de extracción secuencial del cobre retenido.....	125
5.2.1.12	Caracterización de los grupos funcionales mediante Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier	126
5.2.1.13	Caracterización de los materiales mediante análisis térmico	130
5.2.2	Equilibrio de adsorción	136
5.2.3	Estudio experimental de la bioadsorción en columnas de lecho fijo	144
5.2.3.1	Determinación experimental del coeficiente de dispersión hidrodinámica.....	144
5.2.3.2	Estudio de la influencia de la concentración de cobre en el influente	150
5.2.3.3	Estudio de la influencia del caudal volumétrico.....	164
5.2.3.4	Estudio de la influencia de la presencia de EDTA en el influente	169
5.2.3.5	Estudio de la viabilidad de la reutilización de los materiales	184
5.3	Conclusiones	193

6	MODELACIÓN MATEMÁTICA DEL PROCESO DE BIOADSORCIÓN EN COLUMNA DE LECHO FIJO.....	197
6.1	Descripción del modelo matemático	200
6.1.1	Balance de materia de componente	201
6.1.2	Proceso controlado por el equilibrio	202
6.1.3	Proceso controlado por la transferencia de materia	202
6.1.4	Resolución numérica del modelo	203
6.1.5	Estimación del coeficiente de transferencia de materia interna	206
6.2	Calibración y validación del modelo	207
6.2.1	Datos experimentales.....	207
6.2.2	Constantes del modelo.....	209
6.2.2.1	Parámetros del modelo de Langmuir	209
6.2.2.2	Coefficiente de dispersión hidrodinámica.....	210
6.2.3	Aplicación del modelo bajo condiciones de equilibrio.....	210
6.2.4	Aplicación del modelo bajo condiciones de proceso controlado por la transferencia de materia	213
6.2.4.1	Calibración del modelo.....	214
6.2.4.2	Validación del modelo.....	217
6.3	Análisis de sensibilidad	220
6.4	Conclusiones	225
7	APLICACIÓN AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DEL SECTOR METAL-MECÁNICO	227
7.1	Plan de trabajo	231
7.1.1	Caracterización de los adsorbentes.....	231
7.1.2	Eliminación de cobre en ausencia y en presencia de EDTA en el influente	231
7.1.3	Eliminación de níquel en ausencia y en presencia de EDTA en el influente	234
7.1.4	Tratamiento del agua residual de una industria del sector metal-mecánico	235
7.1.5	Estudio de la configuración de columnas en serie para el tratamiento de aguas contaminadas con cobre en presencia de EDTA	236

7.2 Resultados y discusión	238
7.2.1 Caracterización de los adsorbentes.....	238
7.2.1.1 Análisis elemental.....	239
7.2.1.2 Pérdida por calcinación	240
7.2.1.3 pH_{ZPC}	240
7.2.1.4 Superficie específica	241
7.2.1.5 Densidad aparente	243
7.2.1.6 Distribución del tamaño de partícula y diámetro medio de partícula.....	243
7.2.2 Eliminación de cobre en ausencia y en presencia de EDTA en el influente	245
7.2.3 Eliminación de níquel en ausencia y en presencia de EDTA.....	262
7.2.4 Tratamiento del agua residual de una industria del sector metal-mecánico	275
7.2.5 Estudio de la configuración de columnas en serie para el tratamiento de aguas contaminadas con cobre en presencia de EDTA	283
7.3 Conclusiones	291
8 CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES	293
9 NOMENCLATURA	301
10 BIBLIOGRAFÍA	309

1 INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA CONTAMINACIÓN DE AGUAS POR METALES PESADOS

La escasez de suministro de agua y la baja calidad de ésta, junto con la falta de sistemas de saneamiento de aguas residuales eficaces, sigue siendo aún en la actualidad un grave problema de salud pública en muchos países del mundo y también de Europa. A pesar de la mejora en la calidad del agua de los ríos europeos observada en los últimos años, actualmente algunos grandes ríos y numerosos cursos de agua de menor caudal se encuentran gravemente contaminados, de manera que, según la Agencia Europea del Medio Ambiente (AEMA, 2007), más de 100 millones de personas de 53 países de la región paneuropea no tienen acceso a agua de abastecimiento en condiciones de salubridad. Asimismo, en algunos países del este de Europa, el Cáucaso y Asia central y en la región del sudeste europeo, la calidad del agua de abastecimiento y los servicios de saneamiento se han deteriorado de manera continua en los últimos 15 años. En consecuencia, los casos de enfermedades relacionadas con suministro y la calidad del agua en estas zonas están aumentando (OCDE, 2005).

La principal fuente de contaminación del agua es el vertido de aguas residuales no tratadas o insuficientemente tratadas. El informe *Europe's water: an indicator-based assessment* (AEMA, 2003) concluyó que, en general, la protección y la calidad del agua en Europa estaban mejorando. En lo relativo a la calidad ecológica de los ríos, estableció que la calidad de las aguas fluviales estaba aumentando en la mayoría de los casos. Sin embargo, puso de manifiesto que no existían suficientes datos comparables a escala europea, ya que había importantes diferencias en la monitorización de las aguas entre países, y que resultó muy difícil establecer tendencias globales. Se puede decir de forma general que la contaminación de los ríos provocada por metales pesados y por otras sustancias peligrosas recogidas en la Directiva 76/464/CEE estaba disminuyendo. Asimismo, el informe reveló que se ha registrado una reducción en los vertidos al medio marino de metales pesados, así como la existencia de pruebas de que esta disminución está produciendo una reducción de las concentraciones de estas sustancias en la biota de los mares de Europa, si bien todavía se observan concentraciones de estas sustancias superiores a las toleradas para el consumo

humano en mejillones y peces en los estuarios de los grandes ríos, cerca de puntos de descarga de aguas residuales industriales y en los puertos.

Debido a la condición de recurso vital que posee el agua y por los daños que de su contaminación pueden derivarse para la salud humana y el medio ambiente, la calidad del agua y el control de su contaminación vienen siendo líneas principales de actuación en la política medioambiental de la Unión Europea y de sus países miembros. La contaminación del agua se define, según el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, como:

“La acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores, con la salud humana, o con los ecosistemas acuáticos o terrestres directamente asociados a los acuáticos; causen daños a los bienes; y deterioren o dificulten el disfrute y los usos del medio ambiente.”

De acuerdo con esta definición, existen muchas sustancias y compuestos que pueden incluirse en el grupo de contaminantes de las aguas. Tchobanoglous y col. (2003) establecen la siguiente clasificación de contaminantes presentes en las aguas residuales:

- Sólidos suspendidos: las emisiones de aguas residuales con sólidos suspendidos pueden ocasionar el desarrollo de depósitos de fango, dando lugar a la aparición de condiciones anaerobias.
- Compuestos orgánicos biodegradables: se miden en términos de Demanda Biológica de Oxígeno y Demanda Química de Oxígeno, y son principalmente proteínas, carbohidratos y grasas. La emisión de aguas residuales con elevado contenido de estos compuestos puede ocasionar déficit de oxígeno en el medio receptor.
- Patógenos: pueden dar lugar a la transmisión de enfermedades como la poliomielitis, la hepatitis y la gastroenteritis
- Nutrientes: este término hace referencia principalmente a los compuestos de nitrógeno y fósforo, que junto con el carbono son los nutrientes principales. La descarga de aguas residuales con elevado contenido en nutrientes puede provocar el crecimiento de vida acuática indeseable.

- Contaminantes prioritarios: son compuestos orgánicos e inorgánicos seleccionados por su carácter carcinogénico, mutagénico, teratogénico y tóxico.
- Compuestos orgánicos recalcitrantes: estos compuestos no suelen eliminarse con los tratamientos biológicos de aguas residuales. Algunos ejemplos son los surfactantes, los fenoles y los pesticidas agrícolas.
- Metales pesados: normalmente aparecen en las aguas residuales como consecuencia de actividades comerciales e industriales.
- Compuestos inorgánicos disueltos: el uso doméstico del agua incorpora al agua residual algunos compuestos inorgánicos como calcio, sodio y sulfato.

Cabe destacar el grupo de los **metales pesados** tanto por la elevada peligrosidad de algunos de ellos como por el incremento de su presencia en las aguas de todo el mundo como consecuencia, fundamentalmente, del aumento de la actividad industrial en las últimas décadas. No existe una definición del término metal pesado ampliamente aceptada por la comunidad científica que haya sido formulada por alguna institución de reconocido prestigio como la IUPAC, y que clasifique este grupo de metales a partir de sus propiedades físico-químicas (Duffus, 2002). En el ámbito de la contaminación del medio ambiente, el término metal pesado se utiliza para hacer referencia a un grupo de metales y semimetales que se caracterizan por ser peligrosos para los seres vivos y el medio ambiente, y se utiliza tanto en legislación medioambiental como en textos científicos.

Los organismos vivos necesitan concentraciones variables de elementos metálicos esenciales, como el hierro (Fe), el cromo (Cr), el cobre (Cu), el cinc (Zn), el níquel (Ni) y el cobalto (Co), y son indispensables para el correcto funcionamiento de su metabolismo celular. En cambio estos mismos metales pueden resultar tóxicos para los seres vivos cuando están presentes en concentraciones superiores a las necesarias. Asimismo, existen otros elementos que no forman parte del grupo de metales esenciales y son tóxicos para los seres vivos y, en consecuencia, peligrosos para el medio ambiente en concentraciones bajas, entre los que se incluyen principalmente el cadmio (Cd), el mercurio (Hg), el plomo (Pb) y el arsénico (As).

La presencia de metales en el agua puede ser de origen natural o antropogénico. Las fuentes antropogénicas de contaminación por metales son muy diversas, y pueden derivar de actividades domésticas, comerciales e industriales. Algunas de estas fuentes de contaminación son las siguientes:

- Productos químicos agrícolas.
- Actividades de minería y fundición.
- Cenizas de la combustión de carbón y petróleo de las centrales térmicas.
- Aguas residuales industriales de diversos sectores (industria metalúrgica, fábricas de baterías, sector metal-mecánico, etc.)
- Residuos urbanos e industriales.

Uno de los principales problemas de los metales pesados es la tendencia de algunos de ellos a bioacumularse y a biomagnificarse. El término **bioacumulación** hace referencia a la acumulación neta, con el paso del tiempo, de metales u otras sustancias persistentes en un organismo a partir de fuentes tanto abióticas, suelo, aire y agua, como bióticas. Un ejemplo de bioacumulación de metales pesados como consecuencia de la contaminación de aguas se encuentra en el estudio publicado por López y col. (2003) en el que analizaron los niveles de concentración de Cu, Zn, Cd y Pb en cangrejos de río americano (*Procambarus clarkii*) capturados en los humedales afectados por el derrame de residuos tóxicos procedentes de las minas de Aznalcóllar (Sevilla, España). En el estudio se concluye que los niveles de metales superaban los permitidos por la legislación española para crustáceos, especialmente en la zona más próxima al derrame.

Se entiende por **biomagnificación** la tendencia de algunos productos químicos a acumularse a lo largo de la cadena trófica, exhibiendo concentraciones sucesivamente crecientes al ascender en el nivel trófico. Jæger y col. (2009) estudiaron la concentración de Hg en diversas especies de zooplancton, de peces y de aves marinas, representativas de los distintos niveles de la cadena trófica de la red alimentaria marina de Svalbard (Noruega). Como resultado de los análisis de los hígados y los músculos de peces y aves, obtuvieron una relación lineal entre los niveles de Hg y la posición en la cadena trófica para las especies de aves marinas, y

determinaron factores de biomagnificación superiores a la unidad, indicando que el Hg se biomagnifica desde la presa al depredador.

Los metales pesados empleados en el presente trabajo de tesis doctoral son el cobre y el níquel. A continuación, se realiza una breve descripción de sus propiedades físico-químicas y de sus riesgos para la salud humana y el medio ambiente.

1.1.1 El cobre

Entre los metales pesados con potencial de toxicidad se encuentra el cobre. El cobre es un metal de transición cuya forma metálica es rojiza y forma cationes monovalentes (Cu^+) y divalentes (Cu^{2+}). Se encuentra en muchos minerales tales como cuprita, malaquita, azurita, calcopirita y bornita. Las disoluciones de cobre poseen un característico color azul y proporcionan un desagradable sabor metálico al agua. Es un metal maleable, dúctil y con buena conductividad térmica y eléctrica, sólo superada por la plata, por lo que es ampliamente utilizado en la industria eléctrica.

Sus usos comerciales son muy variados. Forma parte de componentes eléctricos, monedas, utensilios de cocina, tuberías, válvulas y materiales de construcción. Los compuestos de cobre pueden encontrarse en fungicidas, alguicidas, insecticidas y conservantes de la madera. Asimismo, pueden utilizarse como aditivo alimentario y en fertilizantes (OMS, 2004). Como consecuencia de su gran variedad de aplicaciones, el cobre está presente en las corrientes residuales de numerosas empresas de diversos sectores productivos.

Por lo que respecta a los riesgos sobre la salud humana, la exposición prolongada al polvo de cobre puede provocar irritación en nariz, boca y ojos, así como dolor de cabeza, mareos, náusea y diarrea. La ingesta oral puede provocar náusea, vómitos, calambres estomacales o diarrea, así como daños renales y hepáticos e incluso la muerte. No se ha comprobado su efecto cancerígeno en humanos (ASTDR, 2004).

El nivel de riesgo mínimo (*Minimal Risk Level*, MRL) es el valor de la concentración de una sustancia que posiblemente no produciría efectos adversos sobre la salud humana como consecuencia de la exposición diaria a ésta durante el tiempo de exposición especificado. Para la ingesta oral de Cu, este valor se han estimado en $0.01 \text{ mgkg}^{-1}\text{día}^{-1}$ tanto para una exposición de corta duración (de 1 a 15 días) como para una exposición de duración intermedia (de 15 días a 1 año) (ASTDR, 2004).

1.1.2 El níquel

El níquel es un metal de transición de color blanco plateado, duro y buen conductor eléctrico y térmico. Sus formas catiónicas más frecuentes son Ni^+ y Ni^{2+} .

Dos propiedades mecánicas muy significativas de este elemento son su elevada ductilidad y maleabilidad, pudiendo laminarse, pulirse y forjarse fácilmente, además de presentar ferromagnetismo. Muchas de sus sales son de color verde. El níquel se obtiene de minerales como laterita, pentlandita y pirrotita.

El níquel se utiliza principalmente en la producción de acero inoxidable, aleaciones no-férricas y superaleaciones. Otros usos del níquel y sus sales son como catalizador en electrochapado, aditivo en baterías Ni-Cd, en monedas, en productos de soldadura y en algunos pigmentos y productos electrónicos. En consecuencia, el níquel se utiliza en numerosas sectores productivos como la construcción, el transporte, la automoción, la electrónica y el sector químico.

Uno de los riesgos sobre la salud humana más frecuente es la aparición de erupciones cutáneas como consecuencia de una reacción alérgica tras un periodo relativamente prolongado de contacto directo con piezas con níquel tales como joyas. La ingesta de soluciones de níquel con grandes concentraciones puede provocar dolor estomacal, así como efectos adversos sobre la sangre (aumento de la cantidad de glóbulos rojos) y los riñones (aumento de proteínas en la orina). La exposición respiratoria prolongada al níquel puede provocar bronquitis crónica, reducción de la función pulmonar y cáncer de pulmón. La agencia internacional para la investigación del cáncer de Estados Unidos ha determinado que algunos compuestos de níquel son carcinogénicos para los humanos (ASTDR, 2005). El níquel es también tóxico para la vida acuática, aunque su peligrosidad depende de su forma química y de su biodisponibilidad (OMS, 2005).

La información relativa a la toxicidad del Ni por ingesta oral no prolongada procede de exposiciones accidentales. Por ejemplo, Sunderman y col. (1988) publicaron que la ingesta accidental de $7.135.7 \text{ mg Ni kg}^{-1}$ en agua contaminada por parte de unos trabajadores, les provocó vómitos, diarrea y dolor de cabeza. Por lo que respecta a la exposición oral de duración intermedia, no existen estudios realizados con humanos. En un estudio realizado con ratas, se observó un importante descenso de su peso corporal y del peso del hígado, los riñones y la glándula pituitaria tras una exposición a $8.6 \text{ mg Ni kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$ (American Biogenics Corporation, 1988).

1.2 FUENTES INDUSTRIALES DE EMISIÓN DE METALES PESADOS AL AGUA

La información cuantitativa de emisiones industriales de metales pesados al agua es escasa. Una de las bases de datos más relevante a nivel europeo es el *European Pollutant Release and Transfer Register* (E-PRTR). Este registro contempla las emisiones de los 91 contaminantes enumerados en el Anexo II del Reglamento (CE) 166/2006, relativo al establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencias de contaminantes, conocido como Reglamento E-PRTR, procedentes de las actividades industriales contempladas en el Anexo I. Aunque el registro presenta la limitación de no contemplar la totalidad de las instalaciones industriales, sino únicamente aquellas con una capacidad mínima especificada en la normativa, y de recabar sólo la información correspondiente a instalaciones que superan determinados valores umbral de emisión, constituye actualmente la fuente de información más completa y actualizada sobre emisiones industriales de contaminantes.

Según el E-PRTR, las instalaciones industriales de los países miembros de la Unión Europea (UE-25) emitieron al agua un total de 3598 toneladas de metales pesados en el año 2007. Entre los 8 metales pesados incluidos en los 91 contaminantes enumerados en dicho reglamento se encuentran el cobre y el níquel. En lo referente a los vertidos de cobre en Europa en el año 2007, las actividades industriales más importantes son aquellas incluidas en la categoría de Gestión de residuos y aguas residuales, como puede observarse en la Figura 1.1. Asimismo, son destacables las emisiones procedentes de las actividades de Ganadería y acuicultura intensiva, del Sector de la energía y de la Producción y transformación de metales. Por lo que respecta a las emisiones de níquel, las emisiones más importantes proceden tanto de las instalaciones de Gestión de residuos y aguas residuales como de las de Producción y transformación de metales.

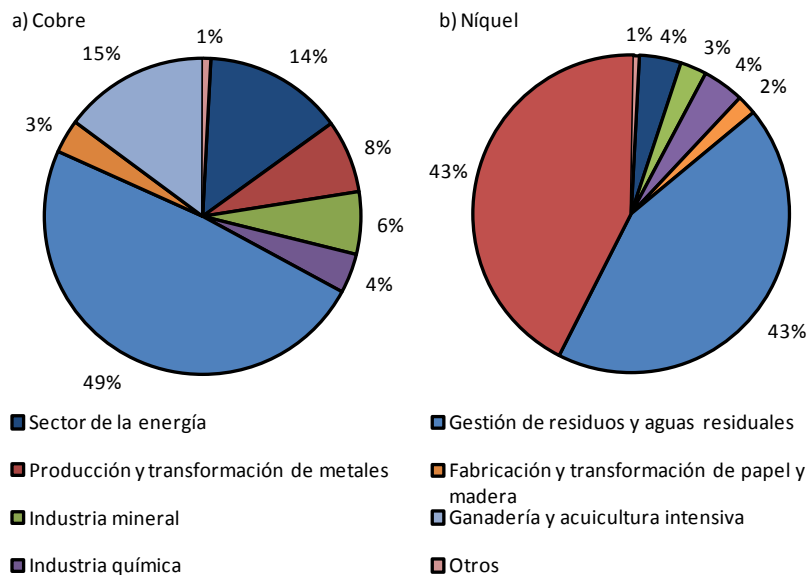


Figura 1.1 Distribución de emisiones de cobre y níquel al agua por sectores industriales en UE-25 del año 2007. De E-PRTR (2010).

En el ámbito nacional, la notificación de emisiones y transferencia de contaminantes viene regulada por el Real Decreto 508/2007, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas. Los vertidos procedentes de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales con una capacidad superior a 100000 habitantes-equivalentes representaron el 60% del total de las emisiones al agua de metales pesados durante el año 2008, corroborándose la tendencia observada en los datos europeos. En el caso concreto del cobre y el níquel la tendencia se repite, con más del 50% de las emisiones de ambos metales procedentes de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales, como puede observarse en la Figura 1.2. En el caso del cobre, también destacan las emisiones procedentes de la Fabricación de pasta de papel y de la Fabricación de fertilizantes con un 13% y un 8%, respectivamente, mientras que en el caso del níquel, son importantes las emisiones de la industria del Tratamiento de superficies y las de las Refinerías de petróleo y gas, con un 17% y un 5%, respectivamente.

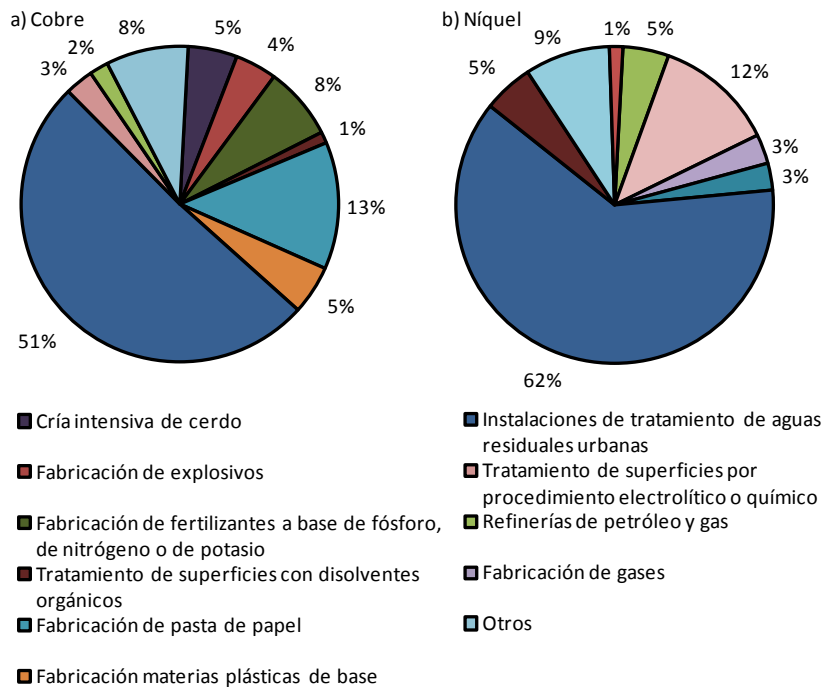


Figura 1.2 Distribución de emisiones de cobre y níquel al agua por actividades en España del año 2008. De PRTR-España (2009).

Los datos de emisiones por Comunidades Autónomas muestran a Andalucía como la Comunidad Autónoma con mayor porcentaje de emisión de metales pesados de España, con un 26.4% y 221 instalaciones industriales, y en segundo lugar a Cataluña, con un 22.2% de emisiones y 204 instalaciones industriales, por delante de Asturias, con un 8.8% y 41 complejos industriales, y Cantabria, con un 8.0% y 41 complejos industriales. Asimismo, Andalucía es la Comunidad autónoma con un mayor porcentaje de emisiones de cobre, con un 55.9% y 171 instalaciones industriales, y Cataluña la de mayor porcentaje de emisiones de níquel, con un 33.6% y 135 instalaciones.

Las emisiones de metales pesados al agua en el Comunidad Valenciana representan menos del 1% de las emisiones totales del Estado Español, con 2.44 toneladas emitidas en el año 2008. Por actividades industriales, destacan las instalaciones dedicadas al Tratamiento de superficies por procesos electrolíticos o

químicos que representan el 47.1% de las emisiones totales de metales, seguido de la Fabricación de fertilizantes (20.5%), instalaciones de la Industria textil (15.9%) y la Fabricación de hidrocarburos oxigenados (11.0%). Las emisiones de cobre proceden en un 80.7% de las instalaciones de la Industria textil y en un 19.3% de las instalaciones de Tratamiento de superficies por procesos electrolíticos o químicos, mientras que los vertidos de níquel proceden en un 72.8% de la industria del Tratamiento de superficies, en un 17.2% de la Fabricación de hidrocarburos oxigenados y en un 10.0% de la Industria textil (PRTR-España, 2009).

Debido a la importancia que el sector de Tratamiento de Superficies tiene en la Comunidad Valenciana, a continuación se describen brevemente el sector y sus principales problemas ambientales.

1.2.1 Problemática ambiental del sector de Tratamiento de superficies

El sector de Tratamiento de superficies comprende una gran variedad de actividades cuya finalidad es la modificación de la estructura inicial de una superficie, metálica o plástica, proporcionándole nuevas propiedades como pueden ser un acabado decorativo o una mayor resistencia a agentes externos. A menudo este sector está presente también como un subproceso interno o externo en muchos tipos de industrias de diferentes sectores, como en la automoción, la aeronáutica y las telecomunicaciones.

De acuerdo con la nueva Clasificación Nacional de Actividades Económicas (CNAE-2009) aprobada por el Real Decreto 475/2007, el sector está enmarcado en el código de actividad CNAE 25.61 denominado Tratamiento y revestimiento de metales, que pertenece al grupo general Fabricación de productos metálicos, excepto maquinaria y equipo, con código CNAE 25. Este subsector incluye actividades como el tratamiento térmico del metal, el revestimiento metálico y no metálico, la coloración, así como el endurecimiento y pulido de los metales.

El sector queda incluido en el ámbito de aplicación del Reglamento E-PRTR y aparece clasificado en el Anexo I dentro del sector de actividad de Producción y transformación de metales, en el apartado 2f) correspondiente a las Instalaciones para el tratamiento de superficies de metales y materiales plásticos por

procedimientos electrolítico o químico, con un volumen de las cubetas o de las líneas completas destinadas a tratamiento superior a 30 m³.

El sector en la Comunidad Valenciana está formado por un tejido de pequeñas y medianas empresas principalmente, que representan, junto con las empresas de la Región de Murcia, el 13% del sector empresarial en España. Los subsectores dentro del sector de Tratamiento de superficies con un mayor número de empresas en esta zona, conocida comercialmente como zona de Levante, son el subsector de Ni-Cr con 22 empresas, el de lacado de aluminio con 21 empresas y el de recubrimiento de metales preciosos con 18 empresas.

Según la Guía sobre la Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de Tratamiento de Superficies metálicas y plásticas (MARM, 2007), entre los aspectos ambientales más significativos del sector de tratamiento de superficies metálicas, se encuentran, por orden de importancia, la contaminación producida por las aguas residuales, la producción de residuos peligrosos, el consumo de agua y energía, el uso ineficiente de materias primas y la emisión de contaminantes al aire.

La experiencia constata que, en el sector de Tratamiento de superficies, el vector ambiental que presenta mayores dificultades para conseguir el cumplimiento de los requisitos legales aplicables es el del agua residual. Como resultado de las inspecciones efectuadas a empresas del sector por la *Entitat Metropolitana dels Serveis Hidràulics i del Tractament de Residus* (EMSHTR), organismo que tiene la competencia en vertidos a la red de alcantarillado correspondiente al Área Metropolitana de Barcelona, durante el período comprendido entre 01/01/2002 y 31/08/04, se concluyó que el mayor grado de incumplimientos de las normativas de vertido correspondió al boro (B), cromo (Cr), cinc (Zn), níquel (Ni), conductividad y compuestos orgánicos halogenados, siendo el porcentaje de las 798 muestras analizadas que incumplieron los requisitos de vertido del 37%. Cabe destacar que el 30% de los incumplimientos se produjo por empresas que sometían a sus aguas a un tratamiento previo al vertido final.

Las aguas residuales de las empresas del sector son sometidas a un tratamiento previo a su descarga que consta habitualmente de una depuración físico-química, a fin de reducir el contenido en aniones tóxicos (cianuros y cromatos), metales y otros aniones. Los principales problemas de depuración del sector son la dificultad de la precipitación de metales cuando éstos se encuentran

complejados, la precipitación de sulfatos, nitratos y otros aniones, la eliminación de boro y los elevados niveles de conductividad. Asimismo, los residuos más significativos en la mayor parte de las instalaciones son los fangos procedentes del tratamiento de las aguas residuales. El contenido en agua de este residuo, tras una etapa de prensado, es aproximadamente del 60%. Es un residuo peligroso y debe gestionarse convenientemente por un gestor autorizado.

En los baños de desengrase y decapado y en ocasiones también en los baños de proceso, suelen estar presentes agentes complejantes como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido nitrilotriacético (NTA), los citratos, los oxalatos, los compuestos de cianuro y el ácido 1,2-diaminociclohexanotetraacético (DCTA), para alargar la actividad del baño al secuestrar los metales. El agente complejante más utilizado es EDTA, que es un agente quelante fuerte que compleja los metales dificultando enormemente su posterior precipitación en las aguas residuales destinadas a depuración, impidiendo alcanzar altas eficacias de eliminación. En la mencionada guía, se recomiendan diversos métodos de tratamiento para favorecer la eliminación de los metales complejados, como la precipitación de los metales usando productos como el sulfuro de sodio, la trimercaptotriazina o los ditiocarbamatos; la eliminación de los metales reduciéndolos a su estado fundamental; la oxidación del agente complejante y la precipitación de complejo. Todos estos tratamientos especiales tienen el inconveniente de requerir la adición de reactivos químicos, con el consecuente coste adicional de reactivos y la mayor generación de fango. Estos tratamientos necesitan la utilización de reactivos más específicos y en mayor cantidad, cuanto más fuerte sea el agente complejante empleado.

Asimismo, en dicha guía se recomienda sustituir el EDTA, así como otros agentes quelantes fuertes, por agentes complejantes más débiles y biodegradables basados en el ácido glucónico, como el gluconato sódico, si bien la implantación de esta medida aún es escasa.

1.3 MARCO LEGISLATIVO ASOCIADO A LAS EMISIONES DE METALES PESADOS DE USO INDUSTRIAL

La contaminación de las aguas es un problema medioambiental que tradicionalmente ha generado gran preocupación entre los gobiernos de los países

y especialmente en el ámbito europeo. Prueba de ello es la cantidad de normativa existente al respecto, que a su vez ha sufrido numerosas modificaciones en aras de conseguir una mayor protección de la calidad de las aguas.

Especialmente en la última década, desde la Unión Europea se está impulsando una política común en materia de gestión del agua que culminó con la aprobación en el año 2000 de la **Directiva 2000/60/CE**, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de política de aguas, conocida comúnmente como Directiva Marco del Agua. Esta directiva se traspuso al ordenamiento jurídico estatal mediante el artículo 129 de la Ley 62/2003 de medidas fiscales administrativas y del orden social. Mediante esta directiva, la Unión Europea pretende organizar la gestión de las aguas, con el fin de prevenir y reducir su contaminación, fomentar su uso sostenible y proteger el medio acuático. La principal novedad en relación con los vertidos de contaminantes peligrosos fue la creación de una Lista de Sustancias Contaminantes Prioritarias, aprobada en la Decisión 2455/2001/CE, entre las que se encuentran algunos metales pesados tales como cadmio, plomo, mercurio y níquel y sus compuestos. Esta directiva exige a los Estados Miembros la interrupción o reducción progresiva de la contaminación por vertido, emisión o pérdida de dichas sustancias peligrosas, para lo cual deberán presentarse medidas de control de estas sustancias prioritarias, así como normas de calidad aplicables a las concentraciones de las mismas.

En lo referente a los vertidos de sustancias peligrosas, se aprobó en 2006 la **Directiva 2006/11/CE** relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad, que establece normas de protección y de prevención de la contaminación provocada por el vertido de determinadas sustancias en el medio acuático. Esta directiva sustituye a la primera directiva europea relativa a la contaminación por vertidos de sustancias peligrosas del año 1976, la Directiva 76/464/CEE, y sus modificaciones posteriores, y tiene en cuenta la adopción de la Directiva Marco del agua y los convenios internacionales sobre la protección de los cursos de agua y del medio marino.

En la directiva se establecen dos listas de sustancias peligrosas, de manera que el nivel de protección es diferente según en la que se encuentre catalogada la sustancia en cuestión. Para las 8 categorías de sustancias de la Lista I, entre las que

se encuentran el mercurio y el cadmio, la directiva establece la necesidad de suprimir la contaminación causada por los vertidos, fijando unos límites de emisión y determinando la obligatoriedad de implantar las mismas medidas de control y normas de calidad aplicables a las sustancias prioritarias de la Directiva Marco del Agua. Los límites de emisión aplicables a las sustancias de la Lista I son los establecidos por diversas directivas europeas enumeradas en el Anexo IX de la Directiva Marco del agua. Respecto a las sustancias de la Lista II, en la que se encuentran muchos metales pesados como el cobre y el níquel, se establece la necesidad de reducir la contaminación producida por éstas y obliga a los Estados miembros a adoptar programas destinados a preservar y mejorar la calidad del agua. Las normas de emisión de estas sustancias deben fijarse en función de las normas de calidad aplicables en cada caso.

Otra normativa importante a nivel comunitario en el ámbito industrial en lo que respecta a las emisiones de sustancias peligrosas en general, y de metales en particular, es la **Directiva 2008/1/CE** relativa a la prevención y el control integrados de la contaminación (IPPC), que sustituye a la Directiva 96/61/CE, y fija las obligaciones que deben cumplir las actividades industriales y agrícolas con un elevado potencial de contaminación que se enumeran en el Anexo I. Dichas instalaciones están sujetas al régimen jurídico de la autorización ambiental integrada, en la que deben reflejarse los valores límites de emisión a la atmósfera, al agua y al suelo, al menos de las sustancias que aparecen en el Anexo III, entre las que se encuentran los metales pesados. En esta normativa se establecía la creación de un sistema de intercambio de información de acceso público en virtud de la adopción del Convenio de Aarhus sobre acceso a la información, participación del público en las decisiones y acceso a la justicia en asuntos medioambientales. La implementación de dicho sistema de información se plasmó en la creación del registro EPER (*European Pollutant Emission Register*) aprobado en la Decisión 2000/479/CE, posteriormente transformado en el registro E-PRTR (*European Pollutant Release and Transfer Register*) con el Reglamento (CE) 166/2006.

La normativa IPPC se traspuso al ordenamiento jurídico estatal a través de la Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrados de la contaminación, que ha sido modificada por la Ley 27/2006 por la que se regulan los derechos de acceso a la información, de participación pública y de acceso a la justicia en materia de medio ambiente y por la Ley 42/2007 del Patrimonio Natural y de la Biodiversidad.

Además, ha sido desarrollada mediante el Real Decreto 509/2007 que contempla las medidas de carácter técnico-administrativo para tramitar las Autorizaciones Ambientales Integradas de las instalaciones.

La transposición al ordenamiento jurídico autonómico con la Ley 2/2006 y el Decreto 127/2006, introdujo dos tipos de autorizaciones adicionales a la autorización ambiental integrada, la Licencia ambiental y la Comunicación ambiental, de aplicación en la Comunidad Valenciana.

La normativa de referencia relativa a las aguas en el Estado Español es el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, junto con el Real Decreto 849/1986, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico. Uno de los aspectos destacables de esta normativa es el establecimiento de las obligaciones referentes al vertido de aguas residuales y procedimientos de autorización de vertidos. Por otro lado, a partir de la obligación establecida en la Directiva 76/464/CEE, se aprobó el Real Decreto 995/2000 que modifica el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, por el que se fijan objetivos de calidad para las sustancias preferentes del Anejo I que deben tenerse en cuenta a la hora de establecer los valores límites de emisión en las autorizaciones de vertido. Para el cobre y el níquel, se establecen distintos objetivos de calidad en valor medio diario (VMA) según la dureza del agua. Dichos objetivos se encuentran entre 5 y 120 μgdm^{-3} y entre 50 y 200 μgdm^{-3} para el cobre y el níquel, respectivamente. El Reglamento de Dominio Público Hidráulico sufrió en 2003 una importante modificación con la aprobación del Real Decreto 606/2003, especialmente el articulado referente a los vertidos.

Desde la Dirección General del Agua del Ministerio de Medio Ambiente se ha puesto en marcha una estrategia para la regularización de los vertidos de aguas residuales conocida como **Plan Tolerancia Cero**. El plan incluye medidas de tipo normativo, como el empleo del nuevo formulario de Declaración de vertido desarrollado por la Orden MAM 1873/2004 y el establecimiento de valores límites de emisión en las autorizaciones de vertido para los parámetros característicos de la actividad causante del vertido, exigido por el artículo 251 del Real Decreto 606/2003 que establece las condiciones de las autorizaciones de vertido. Asimismo, establece la creación del **Censo Nacional de Vertidos** a partir de los datos correspondientes a los vertidos cuya autorización corresponde a los Organismos de Cuenca y a las Administraciones hidráulicas autonómicas. El

objetivo es armonizar el formato de los datos utilizados para facilitar la transferencia de información entre los diferentes organismos, lo cual redundará en una mayor facilidad para el establecimiento de los límites de vertido por parte de los técnicos de vertidos de las distintas Confederaciones Hidrográficas. A su vez, los datos obtenidos servirán de base para la elaboración de los documentos guía sobre límites de vertidos de diversos sectores industriales. Cabe destacar el carácter público de la información, con lo que se pretende favorecer la participación pública en la gestión del estado de las masas de agua. El desarrollo normativo que regule el funcionamiento del Censo Nacional de Vertidos está pendiente de aprobación.

A su vez, el Plan Tolerancia Cero incluye medidas de tipo técnico entre las que destaca la elaboración de un **Manual de Gestión de Vertidos** publicado en 2007 (MMA, 2007), que sirve de herramienta en el procedimiento de autorización de vertido y pretende unificar criterios entre administraciones. En dicho manual, se describe que, tal y como se exige en la normativa, los límites de emisión que figuran en la autorización de vertido deben establecerse teniendo en cuenta tanto las mejores técnicas disponibles (MTD's) para cada sector productivo concreto, como los objetivos o normas de calidad del medio receptor, estableciendo como valor límite el más restrictivo entre ambos. En ocasiones, en los documentos de referencia sobre las mejores técnicas disponibles o documentos BREF se detallan límites de emisión para los vertidos del sector industrial de que se trate. Tal es el caso del documento BREF de Tratamiento de superficies de metales y plásticos (EC, 2006), en el que se establecen los límites de vertido en las instalaciones en las que se aplican las MTD's en un intervalo de 0.2–2.0 mgdm⁻³ para el cobre y el níquel.

Otra de las herramientas que será especialmente importante en el futuro de la gestión de vertidos es el **Análisis de presiones e impactos**, realizado en aplicación del Artículo 5 de la Directiva 2000/60/CE, por el que se obliga a los Estados miembros a efectuar un estudio de las repercusiones de la actividad humana en el estado de las aguas superficiales y de las aguas subterráneas. En este estudio se ha recopilado información relativa a los vertidos y a otras presiones sobre el medio acuático y se ha analizado el riesgo de incumplimiento de los objetivos ambientales de cada masa de agua. En las masas de agua en las que exista alto riesgo de incumplimiento a consecuencia de vertidos puntuales, deberán revisarse las autorizaciones de vertido que afecten a dicha masa de agua,

con el fin de eliminar el riesgo de incumplimiento en diciembre de 2015 como fecha límite.

En el ámbito autonómico, la normativa básica en relación con el saneamiento de aguas residuales en la Comunidad Valenciana está compuesta por la Ley 2/1992, de saneamiento de aguas residuales, y el Decreto 170/1992 que desarrolla la ley anterior. Estas normas establecen las bases legales que regulan los aspectos más importantes en relación con el saneamiento de aguas residuales, especialmente de las aguas residuales urbanas.

A nivel local, existen una serie de normativas dictadas en los ayuntamientos que regulan los vertidos a los sistemas de alcantarillado. Estas normas son conocidas como Ordenanzas municipales de vertido, y en ellas se fijan los límites de vertido de las aguas residuales que son emitidas a los sistemas de alcantarillado municipal, y que posteriormente se dirigen al sistema de saneamiento municipal con el resto de aguas residuales urbanas, o separadas de éstas si existen colectores independientes. La Entidad Pública de Saneamiento de la Comunidad Valenciana (EPSAR) ha elaborado una propuesta de Ordenanza municipal de vertido estándar, con el fin de que, los ayuntamientos que deseen incorporarlas a su ordenamiento jurídico, tomen dicho documento como modelo. En este modelo de Ordenanza se establecen los límites de vertido de diversos parámetros físico-químicos, entre los que se encuentra las concentraciones de cobre y el níquel, para los cuales el límite de vertido es de 1 y 5 mgdm^{-3} como concentración medio diario, y de 3 y 10 mgdm^{-3} como concentración instantánea máxima, respectivamente. Asimismo, en aquellos casos en los que las instalaciones industriales viertan directamente a una estación depuradora de aguas residuales perteneciente a la EPSAR deben cumplir unos límites de vertido de 1 y 5 mgdm^{-3} para el Cu y el Ni, respectivamente.

1.4 TÉCNICAS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES INDUSTRIALES DE METALES PESADOS

Uno de los principales principios rectores del Derecho Ambiental es el Principio de Prevención que es un pilar básico en la política en materia de medio ambiente de la Unión Europea, como se recoge en el apartado 2 del artículo 174 del Tratado Constitutivo de la Comunidad Europea. La aplicación de este principio

rector implica la utilización de mecanismos, instrumentos y políticas con el objetivo de evitar daños serios al medio ambiente y a la salud de las personas. La elaboración de la normativa medioambiental europea se rige por este principio, y un ejemplo de ello es la anteriormente descrita directiva IPPC que obliga a las instalaciones industriales a tomar las medidas adecuadas de prevención de la contaminación, en particular mediante la aplicación de las MTD's.

Las medidas de prevención de la contaminación de aguas deben basarse, en general, en el uso de técnicas que minimicen la generación de residuos y en la sustitución de los compuestos peligrosos por otros de menor peligrosidad, así como en la aplicación de técnicas de recuperación y reciclado de las sustancias utilizadas en el propio proceso productivo. En particular, las medidas de prevención de la contaminación por metales pesados deben derivarse de un análisis exhaustivo de los procesos productivos. Para ello, son de especial utilidad las Guías Tecnológicas desarrolladas por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MARM), en las que se describen las características de las actividades industriales y los aspectos ambientales más relevantes de cada actividad, así como las guías MTD's y las recomendaciones generales para su aplicación. Así por ejemplo, las medidas de prevención y reducción de la contaminación propuestas para el sector de Tratamiento electrolítico o químico de superficies en la Guía Tecnológica de aplicación en lo relativo a la contaminación de aguas son las siguientes:

- Reciclado del agua de los baños de enjuague mediante intercambio iónico que reduce el volumen de efluente a depurar.
- Optimización en la disposición y número de cubas en los baños de enjuague para reducir el consumo de agua.
- Recuperación de los baños de recubrimiento electrolítico por ósmosis inversa.
- Aplicación de técnicas electrolíticas para recuperar los metales de los baños electrolíticos.
- Recuperación de metales no ferrosos y preciosos de las aguas de enjuague de los baños por intercambio iónico.

- Sustitución del cromo hexavalente por cromo trivalente que es menos perjudicial para el medio ambiente.
- Reducción de los arrastres del contenido de los baños mediante el control de la viscosidad de la solución y la adición de humectantes, optimización de la colocación y orientación de las piezas y de la velocidad de salida de las piezas y drenaje adecuado.

En cualquier caso, raras veces es posible suprimir los vertidos de metales con la implantación de medidas de prevención en origen. Por tanto, deben combinarse con la utilización de técnicas de tratamiento final de aguas residuales también llamadas técnicas de final de tubería.

1.4.1 Técnicas de eliminación de metales pesados en aguas

Las principales técnicas de eliminación de iones metálicos de las aguas residuales son la precipitación química, la oxidación-reducción, el intercambio iónico, los tratamientos electroquímicos, los procesos de membrana, la extracción con disolventes, la adsorción sobre carbón activado y la bioadsorción.

1.4.1.1 *Precipitación química*

La precipitación química consiste en la separación de los iones metálicos de una disolución como consecuencia de la disminución de la solubilidad de los metales con el incremento del pH. La precipitación química consiste en la formación del hidróxido metálico correspondiente mediante el ajuste del pH a través de la adición de compuestos básicos como hidróxido sódico (NaOH), hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) o cal (CaO), y es el método más ampliamente utilizado para la eliminación de metales disueltos en el agua residual. En la mayoría de casos, el hidróxido cálcico es el reactivo más eficaz porque da lugar a la formación de precipitados muy estables y posee capacidad para desestabilizar coloides. A su vez, juega un papel importante como adsorbente, ya que incluso a valores de pH elevados están presentes partículas sólidas de hidróxido cálcico con capacidad para retener iones adsorbidos.

Para una correcta precipitación de los metales se recomienda la aplicación de una mezcla rápida al inicio de la operación seguida de una disminución de la velocidad de agitación que favorezca la floculación. Como consecuencia de la

precipitación, se forma un fango con elevadas concentraciones de metal que debe retirarse y gestionarse adecuadamente como residuo peligroso.

La relación entre la solubilidad del metal y el pH de la disolución depende del tipo de metal que se considere. Existe un pH de mínima solubilidad que es diferente para cada metal, y que no se encuentra necesariamente en el intervalo 6.5–9.5, especificado como estándar para las corrientes residuales descargadas, lo que implica que el ajuste de pH a un valor alrededor de 8.5 puede no producir resultados satisfactorios en la depuración. Por ejemplo, el Ni requiere al menos un pH de 10 para su precipitación, mientras que el valor de solubilidad mínima para el Zn se da a valores de pH no superiores a 10 (Eilbeck y Mattochk, 1987).

La presencia de ciertos compuestos en el agua residual puede producir interferencias que disminuyan la eficacia de la precipitación. Tal es el caso de los agentes complejantes, que se coordinan con los metales dando lugar a la formación de complejos altamente solubles, inhibiéndose la precipitación. En la Tabla 1.1 se muestran los resultados de un estudio de la influencia de la presencia de diversos agentes complejantes en la precipitación de Ni y Zn (Eilbeck y Mattock, 1987). El estudio se realizó a un pH de 3.5 con disoluciones de concentración inicial de Ni y Zn de 7.4 y 93.7 mg dm⁻³, respectivamente, y una concentración inicial de agente complejante de 60 mg dm⁻³. El pH de las disoluciones se ajustó a 8.5 ó 10.5 mediante la adición del volumen correspondiente de una disolución al 2.5% de NaOH o al 5% de Ca(OH)₂, según el caso. En la tabla se muestran las concentraciones finales en la disolución de los metales tras 5 minutos de agitación continua, seguidos de 60 minutos de reposo para los diversos agentes complejantes utilizados. Como puede observarse, las interferencias ejercidas por estos compuestos son menores cuando se utiliza Ca(OH)₂. La interferencia más importante se observa en los experimentos de precipitación de Zn con NaOH.

Tabla 1.1 Efecto de la presencia de varios agentes complejantes en la precipitación de una mezcla de Ni y Zn con NaOH y Ca(OH)₂ (Adaptada de Eilbeck y Mattock, 1987).

Agente complejante	Concentración de Ni (mg dm ⁻³)				Concentración de Zn (mg dm ⁻³)			
	NaOH		Ca(OH) ₂		NaOH		Ca(OH) ₂	
	pH=8.5	pH=10.5	pH=8.5	pH=10.5	pH=8.5	pH=10.5	pH=8.5	pH=10.5
Sin complejante	2.0	3.7	0.8	0.1	0.1	9.8	0.1	0.2
Gluconato sódico	3.7	6.3	1.2	0.4	2.4	92.0	0.5	0.2
Citrato sódico	2.7	7.2	4.7	0.6	4.7	93.0	0.3	0.4
Tartrato sódico	1.5	6.4	2.9	0.4	2.2	90.8	0.6	0.3
Oxalato sódico	4.3	7.3	7.1	1.0	9.2	92.3	0.3	0.3
Heptonato sódico	2.5	6.9	1.3	0.5	9.2	92.3	0.4	0.3
EDTA	2.3	7.2	2.0	0.7	10.8	92.4	5.4	4.8

La fuerza iónica de la disolución afecta a la solubilidad de los óxidos metálicos. En ocasiones una fuerza iónica elevada inhibe la precipitación o causa desestabilización de los precipitados, aunque otras veces la promueve probablemente por saturación de la disolución con sales (*salting out*). Cabe destacar la dificultad de predecir la fuerza iónica de un efluente real, ya que rara vez se mantiene constante.

La precipitación química es un método de relativa facilidad de aplicación, ya que no requiere un equipo sofisticado ni personal cualificado, pero las interferencias anteriormente mencionadas, junto con las dificultades para controlar el proceso, ocasionan con frecuencia la aparición de concentraciones residuales de metales tras el tratamiento por encima de los valores requeridos para el vertido. Además, tiene la problemática añadida de la necesidad de gestión del fango con elevadas concentraciones de metales que se genera tras el tratamiento.

1.4.1.2 Procesos de oxidación-reducción

Los procesos de oxidación-reducción consisten en la adición de un compuesto que actúa como agente oxidante o reductor, produciéndose una transformación como consecuencia de la transferencia electrónica entre el compuesto añadido y los compuestos presentes en el agua residual. Se utilizan

para eliminar un compuesto contaminante del agua residual por cambio de fase, como en la transformación de nitrato a nitrógeno, o para transformar un compuesto que se encuentra en una forma de elevada toxicidad a una forma menos peligrosa o que puede eliminarse más fácilmente.

Uno de los procesos que más se emplean en el tratamiento de efluentes con metales pesados es la reducción del cromo hexavalente, Cr(VI), a cromo trivalente, Cr(III), como paso previo a su precipitación. Esta reacción se lleva a cabo mediante la adición de agentes reductores como el dióxido de azufre (SO₂) y sus sales, el bisulfito sódico (NaHSO₃) o el ión ferroso (Fe(II)). Son reacciones fuertemente dependientes del pH, de manera que el intervalo de trabajo depende del reactivo utilizado. Por ejemplo, la reducción de Cr(VI) a Cr(III) utilizando SO₂ o algunas de sus sales se lleva a cabo en el intervalo de pH=2-3, mientras que si se utiliza NaHSO₃ el pH de trabajo debe ser básico (pH>7).

1.4.1.3 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso por el cual los iones presentes en un material de intercambio son reemplazados por iones de una especie diferente que se encuentran en la disolución. El material de intercambio se conoce con el nombre de resina de intercambio iónico y la forma más habitual de operación es con la resina en forma de columna empaquetada. Cuando la resina se agota tras cierto tiempo de funcionamiento, se hace necesaria su regeneración. Los costes de operación mayoritarios provienen precisamente de la regeneración, siendo imprescindible su optimización tanto desde el punto de vista económico como medioambiental.

Las resinas de intercambio iónico pueden estar compuestas por una gran variedad de materiales en función de los iones que se desee eliminar de la disolución. En el caso concreto de los metales pesados, suelen usarse resinas catiónicas con una matriz de poliestireno cargada con grupos funcionales complejantes. Su regeneración suele llevarse a cabo utilizando ácidos minerales.

El intercambio iónico permite eliminar metales presentes en elevada concentración en efluentes de empresas de diversos sectores industriales como el de mecanizado y preparación de metales, la industria del sector de la electrónica, los recubrimientos y acabados metálicos, la industria farmacéutica, etc. La

utilización de resinas suficientemente específicas puede permitir la recuperación de los metales.

Esta tecnología presenta como principal ventaja que puede ser muy específica si se selecciona adecuadamente la resina. No obstante, a efectos prácticos es difícil aprovechar esta ventaja por la elevada variabilidad en la composición de los efluentes industriales, como suele ocurrir en las industrias del sector de tratamiento de superficies metálicas. Además, es una tecnología que presenta un coste elevado tanto por el coste de adquisición de las resinas como por el de su regeneración. Por otro lado, tras la regeneración de las resinas se genera un efluente con concentraciones elevadas de metales, que debe gestionarse adecuadamente como residuo peligroso de no ser posible la recuperación de metales.

1.4.1.4 *Tratamientos electroquímicos*

Los tratamientos electroquímicos son reacciones de oxidación-reducción inducidas por la aplicación de energía eléctrica externa entre dos electrodos que se encuentran inmersos en una disolución conductora. La aplicación más conocida de esta tecnología es la reducción catódica de los iones metálicos de una disolución para la deposición del metal. Frente a la precipitación química, presenta la ventaja de la obtención del metal con unas mejores características para su reutilización. Sin embargo, si existen varios metales en la disolución, situación bastante frecuente, aparecen muchas dificultades para la obtención de un producto metálico aprovechable. Tampoco resulta una técnica adecuada cuando la concentración de metal es reducida, normalmente inferior a 10 mgdm^{-3} , debido a la disminución de la eficacia de la operación (Eilbeck y Mattochk, 1987).

1.4.1.5 *Procesos de membrana*

Los procesos de depuración por membranas consisten en una separación física de los solutos presentes en el agua residual al pasar a través de una membrana selectiva a cierto tipo de iones. Los procesos de membrana se dividen en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, diálisis y electrodiálisis. Se diferencian entre sí por el material constituyente de la membrana, la naturaleza de la fuerza impulsora, el mecanismo de separación y el tamaño de poro de la membrana. Las aplicaciones de este tipo de tecnología son

muy diversas y evolucionan en la medida en que mejora el diseño de las membranas y los materiales utilizados en su fabricación. Concretamente, para la eliminación de metales pesados se emplean la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa.

Las membranas de ultrafiltración son permeables al solvente, generalmente agua, y a los compuestos de bajo peso molecular, mientras que las moléculas de tamaño superior al tamaño de poro de la membrana quedan retenidas en ésta. Las membranas de ultrafiltración retienen partículas con un tamaño comprendido entre 0.005 y 0.2 μm (Tchobanoglous y col., 2003). Retienen solutos con peso molecular comprendido en el rango 300–500000. Los materiales de las membranas más habituales son el acetato de celulosa, las poliamidas y las polisulfonas. Las presiones suelen estar comprendidas en el rango 100 psi (Seader y Henley, 2006).

Los mecanismos de separación en la nanofiltración incluyen tanto efectos estéricos como eléctricos, ya que las membranas de nanofiltración se caracterizan por el pequeño tamaño de poro y por su carga superficial (Kurniawan y col. 2006). Mientras en la ultrafiltración la separación se produce fundamentalmente por efecto tamiz, en la nanofiltración y en la ósmosis inversa los solutos de menor tamaño pueden quedar retenidos en la capa de agua adsorbida sobre la superficie de la membrana. El tamaño de las partículas que son retenidas por nanofiltración se encuentran en el rango 0.001–0.01 μm .

En los procesos de ósmosis inversa, se aplica una presión hidrostática superior a la presión osmótica de la corriente alimentada, de manera que los compuestos son retenidos por la membrana y el agua pasa a través de ésta. Se utiliza una membrana densa, normalmente de acetato de celulosa o de poliamidas aromáticas, cuyo espesor debe ser relativamente elevado para soportar las elevadas presiones a las que es sometida. El tamaño de las partículas retenidas se encuentra entre 0.001 y 0.0001 μm y las presiones de trabajo entre 100 y 1000 psi (Seader y Henley, 2006).

Uno de los problemas más importantes de estos procesos es el ensuciamiento de la membrana, conocido comúnmente como *fouling*, que reduce el flujo de agua limitando la capacidad del sistema. Para reducir el ensuciamiento y alargar la vida útil de las membranas, se requiere de un pretratamiento del agua a tratar y de un mantenimiento continuo de las membranas.

En términos relativos, se trata de una técnica de elevado coste asociado a la adquisición de las membranas, si bien éste va disminuyendo por la continua evolución de la tecnología de fabricación de las membranas y el aumento del número de instalaciones operativas.

1.4.1.6 Extracción con disolventes

El tratamiento con disolventes para la eliminación de metales pesados consiste en la extracción del metal por contacto del efluente contaminado con un disolvente orgánico, seguido de una separación de la fase orgánica del efluente descontaminado. Una vez alcanzada la separación de fases, el disolvente orgánico cargado de metal pesado se pone en contacto con una corriente acuosa para recuperar el metal y permitir la reutilización del disolvente. Esta técnica es utilizada para la recuperación del metal cuando su concentración en la corriente residual es elevada.

La extracción de cationes se lleva a cabo generalmente por formación de complejos con agentes complejantes ácidos presentes en el disolvente orgánico, mientras que la extracción de aniones se realiza mediante la formación de enlaces iónicos con compuestos alquilamínicos de cadena larga o compuestos de amonio cuaternario presentes en el disolvente orgánico. Silva y col. (2005) utilizaron esta técnica para recuperar parte de los metales pesados presentes en un fango industrial. Para ello, separaron los metales del fango utilizando una disolución ácida que posteriormente fue sometida al procedimiento de extracción con disolventes, en el que se utilizó ácido fosfórico disuelto en keroseno como disolución de extracción.

Los mayores inconvenientes de esta tecnología son el elevado coste por el gran consumo de disolvente y la contaminación cruzada de la corriente acuosa con el disolvente orgánico.

1.4.1.7 Adsorción sobre carbón activado

La adsorción es un proceso en el que átomos, iones o moléculas son retenidas en la superficie de un material. Consiste en un proceso de separación de un soluto presente en una fase líquida o gas que se concentra sobre la superficie

de otra fase generalmente sólida. Se considera un fenómeno superficial. Se denomina adsorbato al soluto y adsorbente a la fase sobre la cual se acumula.

Si bien el carbón activado presenta un elevado potencial para la adsorción de compuestos orgánicos y algunos inorgánicos, su aplicación al tratamiento de aguas residuales no está muy extendida, y sus usos en este campo suelen ser como tratamiento de afino de una corriente que ha sido previamente tratada en otro proceso, para eliminar parte de la materia orgánica disuelta que permanece tras el tratamiento. Se usa principalmente para eliminar compuestos orgánicos refractarios, así como compuestos inorgánicos residuales como el nitrógeno, sulfuros y metales pesados (Tchobanoglous y col., 2003). La forma más habitual de operación es en columnas de lecho fijo, en las cuales se introduce la disolución conteniendo los solutos a eliminar que quedan retenidos sobre el material que va saturándose con el tiempo. Cuando la concentración en el efluente de la columna alcanza el máximo valor permitido, debe cesarse la alimentación y proceder a la regeneración del lecho de adsorbente. El inconveniente principal de esta operación es el elevado coste del carbón activo, por lo que hace ya algunos años se investigan procesos de adsorción basados en otros materiales de menor coste.

1.4.1.8 Bioadsorción

La bioadsorción es un proceso por el cual ciertos tipos de materiales de origen natural retienen y concentran en su superficie sustancias y compuestos de diversa naturaleza química presentes en disoluciones acuosas. La aplicación de esta tecnología se ha estudiado ampliamente para la contaminación por metales pesados (Schiewer y Volesky, 1995; Gabaldón y col., 2000; Palma y col., 2003; Vilar y col., 2008). En los últimos años se ha producido un incremento importante en el número de publicaciones que estudian la bioadsorción de tintes que forman parte de la carga contaminante de los efluentes de la industria textil (Ncibi y col., 2008; Chen y Chen, 2009; Wu y col., 2009).

El término bioadsorción hace referencia a un tipo específico de adsorción. En el proceso participan una fase sólida, el bioadsorbente, y una fase líquida, el solvente, que contiene las especies disueltas que conviene separar de la disolución (adsorbatos). Como consecuencia de la elevada afinidad entre el bioadsorbente y el adsorbato, éste es atraído y retenido sobre el bioadsorbente por una serie de procesos complejos que incluyen la quimisorción, la complejación, la adsorción en

superficie y en los poros, el intercambio iónico, la quelación y la adsorción de naturaleza física.

Esta tecnología se describirá con más detalle en el capítulo 2 para el caso concreto de la bioadsorción de metales pesados.

1.4.2 Comparación de las técnicas de eliminación de metales pesados en aguas

La selección del tratamiento de aguas contaminadas en general, y con metales en particular, debe realizarse teniendo en cuenta la composición de la corriente a tratar, el rendimiento global de la operación, los límites de vertido, la flexibilidad y fiabilidad del tratamiento y su impacto ambiental. Asimismo, deben contemplarse los parámetros económicos como la inversión inicial y los costes de operación.

Por lo que respecta a la composición de la corriente a tratar, en la Tabla 1.2 se muestra un resumen general de los intervalos de aplicación de las tecnologías de tratamiento de efluentes contaminados por metales descritas en esta sección.

Tabla 1.2 Características de las técnicas de tratamiento de metales (Adaptada de Eccles, 1995).

Técnica	Cambio de pH	Selectividad	Influencia de sólidos suspendidos	Tolerancia a moléculas orgánicas	Concentración de metal de trabajo, mgdm ⁻³
Precipitación química como hidróxido	Tolerante	No selectiva	Escasa	Moderada	>10
Oxidación-reducción	Tolerancia limitada	Moderada	Escasa	Moderada	–
Intercambio iónico	Tolerancia limitada	Selectiva	Importante	Moderada	<100
Tratamientos electroquímicos	Tolerante	Moderada	Según el diseño	Puede adaptarse	>10
Procesos de membrana	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Escasa	>10
Extracción con disolventes	Algunos sistemas son tolerante	Selectiva	Importante	Escasa	>100
Adsorción con carbón activado	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	<10
Bioadsorción	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	–

Entre los tratamientos físico-químicos, el más ampliamente utilizado a nivel industrial es la precipitación química (Eccles, 1995). En un estudio publicado por Kurniawan y col. (2006) se efectúa un análisis comparativo de distintos tratamientos físico-químicos para la eliminación de metales pesados como Cd, Cr, Cu, Ni y Zn de aguas contaminadas, prestando especial atención a la precipitación química, coagulación-floculación, intercambio iónico y la filtración con membranas. En este estudio se concluye que el intercambio iónico y los procesos de membrana han sido los más ampliamente estudiados, atendiendo al número de publicaciones existentes en la bibliografía. En la Tabla 1.3, se muestran las ventajas y los inconvenientes de algunas técnicas de tratamiento físico-químicas estudiadas por Kurniawan y col. (2006). En este estudio se pone de manifiesto que no existe un tratamiento universal para la eliminación de los metales pesados en aguas, y

que la selección del tratamiento depende de factores como la concentración inicial de metal, el rendimiento global, la flexibilidad y fiabilidad del tratamiento, así como criterios económicos y medioambientales.

Tabla 1.3 Comparación de algunas de las técnicas físico-químicas de tratamiento de metales más utilizadas (Adaptada de Kurniawan y col., 2006).

Tratamiento	Contaminante	Ventajas	Desventajas
Precipitación química	Metales	Bajo coste de inversión, operación sencilla	Generación de fango, coste de tratamiento de fangos
Intercambio iónico	Compuestos iónicos	Sin generación de fango, menor tiempo necesario	Elevado coste de inversión
Ultrafiltración	Compuestos de elevado peso molecular	Menor espacio requerido	Costes de operación elevados, ensuciamiento de membrana
Nanofiltración	Sulfatos y dureza del agua	Menor presión que en la ósmosis inversa	Elevado coste, ensuciamiento de membrana
Ósmosis inversa	Compuestos orgánicos e inorgánicos	Elevada eliminación, resistencia a elevadas temperaturas	Elevado consumo energético, ensuciamiento de membrana

2 LA BIOADSORCIÓN COMO TECNOLOGÍA PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS

Un proceso alternativo a los métodos convencionales de depuración de aguas residuales conteniendo metales pesados es la bioadsorción, que hace referencia a un tipo específico de adsorción, en la que la fase sólida se conoce con el nombre de bioadsorbente. Los bioadsorbentes son materiales de origen biológico que presentan propiedades tanto de adsorbentes como de intercambiadores de iones, y poseen propiedades que les confieren elevadas capacidades de retención de metales, siendo capaces de disminuir su concentración en la disolución a niveles de ppb (μgdm^{-3}) (Volesky, 2001). Es una técnica que puede utilizarse para el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales complejas con concentraciones bajas de metales.

Las **ventajas** más importantes de la bioadsorción frente a otros tratamientos son:

- Se trata de una tecnología de bajo coste, por el reducido coste de los materiales bioadsorbentes, la escasa necesidad de reactivos y el reducido consumo energético del proceso.
- Presenta una elevada eficacia, especialmente cuando la concentración de metal en el agua residual es baja, situación, por otro lado, en la que las técnicas convencionales se muestran ineficaces.
- Es posible la regeneración de un gran número de bioadsorbentes, pudiéndose utilizar en ciclos sucesivos de adsorción-desorción.
- Puede permitir la recuperación del metal tras el proceso de regeneración en el que se obtiene una solución concentrada en el compuesto de interés.
- Frente a la precipitación, la bioadsorción no genera fangos químicos, y el único residuo del proceso es el bioadsorbente agotado tras sucesivos ciclos de bioadsorción/regeneración.
- Permite la valorización de residuos que se utilizan como bioadsorbentes.
- Al emplearse materiales residuales de diversa procedencia sin tratamiento previo, y en especial sin carbonización previa, el impacto ambiental se reduce considerablemente frente al de los adsorbentes tradicionales como los carbones activados.

Los **inconvenientes** más importantes con los que se enfrenta esta tecnología son los siguientes:

- Las técnicas convencionales están ampliamente extendidas y son muy conocidas en diversos sectores industriales, lo que dificulta enormemente su sustitución.
- Las interacciones de los metales de la disolución y de los bioadsorbentes con otros compuestos presentes en las aguas residuales pueden ocasionar cambios en las capacidades de retención, disminuyendo la eficacia del proceso. Por ello, es importante caracterizar adecuadamente las aguas residuales a tratar para evitar interacciones indeseables, y programar adecuadamente los ciclos de operación, para conseguir el máximo aprovechamiento del sistema manteniendo las condiciones de calidad requeridas al efluente.
- La selección de los materiales bioadsorbentes debe realizarse atendiendo a la disponibilidad de los mismos en cantidad y reducido coste para conseguir una aplicación extendida de la bioadsorción a nivel industrial.

La configuración más eficaz para la aplicación industrial de esta tecnología es la **columna de lecho fijo**, que consiste en un lecho de bioadsorbente a través del cual circula la disolución que contiene el contaminante que se desea eliminar. La alimentación sufre interrupciones periódicas con el fin de regenerar el bioadsorbente, por lo que para una operación continua es necesario contar con al menos dos unidades en paralelo. Uno de los aspectos más importantes en la operación de estos sistemas es la buena distribución uniforme del flujo. Suele recomendarse la circulación del fluido desde la base hacia la cabeza de la columna, para evitar la aparición de caminos preferenciales y asegurar un buen contacto entre la disolución y el sólido.

Al inicio de la operación, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar en las proximidades de la entrada del lecho donde el fluido se pone en contacto con bioadsorbente sin saturar. Esta zona se denomina frente de adsorción y es la zona donde mayoritariamente se produce la transferencia de materia entre la fase líquida y la fase sólida. A medida que transcurre el tiempo, el

sólido próximo a la entrada se va saturando y el frente de adsorción se va desplazando a lo largo de la columna hasta que alcanza el extremo superior de la misma, momento a partir del cual se empieza a detectar iones metálicos en el efluente de la columna. Este punto se conoce como punto de ruptura, y a nivel práctico es el momento en el cual debe detenerse la operación y proceder a la regeneración del lecho bioadsorbente. Si no se detiene la alimentación, la concentración de metal en el efluente llega a alcanzar la concentración del influente debido a la saturación completa del bioadsorbente.

Los resultados experimentales se suelen expresar en forma de curva de ruptura, en la que se representa la variación de la concentración de metal en el efluente (C) normalizada respecto a la concentración de metal en la corriente de entrada de la columna (C_0), C/C_0 , con el tiempo. En la Figura 2.1, se esquematiza la relación entre el desplazamiento del frente de adsorción por el interior de la columna y la curva de ruptura típica.

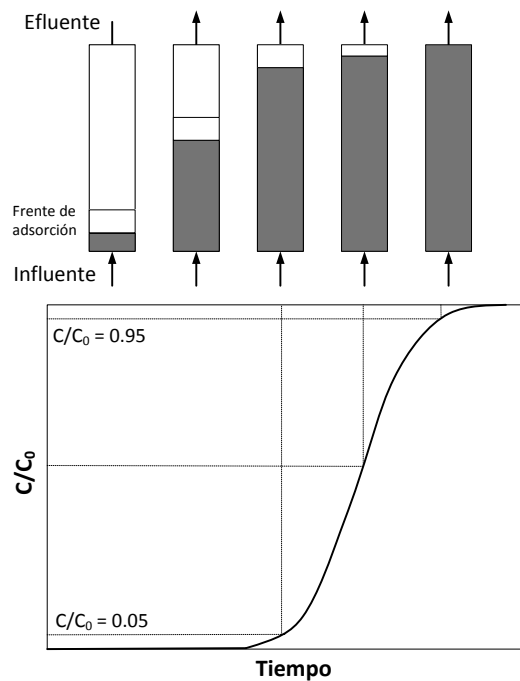


Figura 2.1 Esquema del proceso de adsorción en una columna de lecho fijo (Adaptada de Tchbanoglous y col., 2003).

En la presente tesis, el término sistema continuo hace referencia a los sistemas de columna de lecho fijo.

2.1 MECANISMOS IMPLICADOS EN LA BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS

El proceso de bioadsorción incluye tanto etapas de transporte como etapas de reacción, como se ilustra en la Figura 2.2, en la cual se muestran las partículas de bioadsorbente en el interior de una columna y la localización de las diferentes etapas del proceso (LeVan y col., 1997).

Las etapas pueden clasificarse atendiendo al lugar en el que se desarrollen, según se produzcan en el seno de la disolución o en el interior de la partícula de adsorbente, y son las siguientes:

- Etapas en el seno de la disolución:

Transferencia de materia externa desde el seno de la disolución hasta la superficie de las partículas de adsorbente. En esta etapa la fuerza impulsora es la diferencia de concentración en la interfaz sólido-líquido que rodea cada partícula y que depende de las condiciones hidrodinámicas externas.

Mezcla o ausencia de ésta. Puede dar lugar a un flujo global no uniforme, provocado por la existencia de una distribución de velocidades y la aparición de zonas muertas en el interior del lecho.

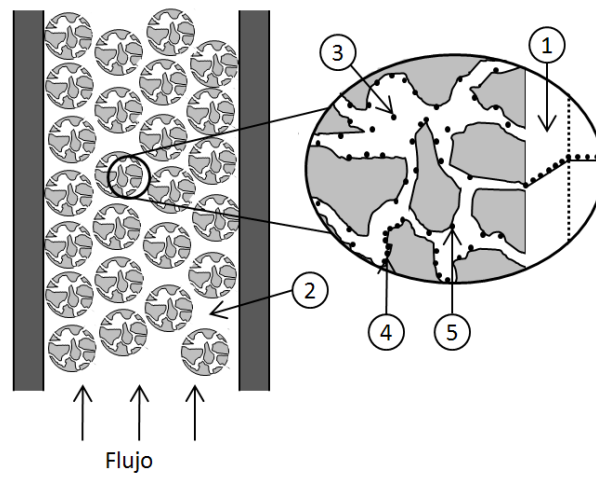
- Etapas en el interior de la partícula:

Difusión a través de los poros. Se refiere al transporte del adsorbato por el interior de poros de gran tamaño o macroporos. La fuerza impulsora es el gradiente de concentración en el interior de los poros.

Difusión en la fase adsorbida o difusión superficial. Se refiere a la difusión en el interior de poros pequeños en los que las moléculas de adsorbato se encuentran siempre bajo la influencia del campo de fuerza de la superficie del adsorbente. La difusión se produce por transferencias sucesivas de las moléculas entre centros activos. La

fuerza impulsora es el gradiente de concentraciones de las especies en su forma adsorbida.

Adsorción. La última etapa del proceso de bioadsorción global es la retención de los metales en la superficie del sólido. Puede tener lugar tanto en la superficie externa como en el interior de los poros.



1. Transferencia de materia externa
2. Mezcla
3. Difusión en los poros
4. Difusión superficial
5. Adsorción

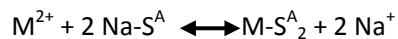
Figura 2.2 Esquema general de los mecanismos del proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo (Adaptada de LeVan y col. (1997) y de Tchobanoglous y col. (2003)).

Debido a la complejidad de los bioadsorbentes, la retención de los metales se produce por la coexistencia de procesos de intercambio iónico, adsorción y microprecipitación (Volesky, 2003).

2.1.1 Intercambio iónico

El intercambio iónico consiste en la sustitución de iones presentes inicialmente en la superficie del sólido por iones de la misma carga que se encuentran en el seno de la disolución. Este intercambio está gobernado por una

reacción química reversible y estequiométrica. El equilibrio de intercambio catiónico puede representarse esquemáticamente de la siguiente forma en el caso de un sólido con iones sodio en su estructura:



donde M^{2+} representa el catión metálico y S^A representa un centro aniónico monovalente de la estructura del sólido.

2.1.2 Adsorción

La adsorción es la acumulación de moléculas de soluto en la superficie de un sólido. Se distingue entre adsorción física o fisisorción, en la que la especie adsorbida mantiene su forma química original y en la que intervienen atracciones de tipo electrostático y fuerzas de van der Waals; y la adsorción de tipo químico o quimisorción, en la que la especie adsorbida cambia de forma química como consecuencia de su interacción con el sólido. En general, en la adsorción física, la velocidad del proceso global está controlada por las etapas de transferencia de materia, ya que la retención es casi instantánea porque únicamente depende de la frecuencia de colisión y de la orientación de las moléculas. En cambio, si la adsorción es de tipo químico, lo cual implica la formación de enlaces, la etapa de la reacción química puede ser lenta y llegar a controlar el proceso (Seader y Henley, 2006).

La adsorción física no es específica y las fuerzas de atracción entre el adsorbato y la superficie del sólido son relativamente débiles. Su energía de activación es menor que en la adsorción química. El aumento de la temperatura afecta negativamente a este tipo de adsorción.

La adsorción química es específica y las fuerzas de atracción son de mayor magnitud que en la adsorción física. Las moléculas adsorbidas químicamente están unidas a la superficie del adsorbente por fuerzas similares a las que mantienen unidos a los átomos en las moléculas. Ejemplos de reacciones que pueden dar lugar a adsorción de tipo químico son las reacciones de formación de complejos superficiales y las reacciones de coordinación.

2.1.3 Microprecipitación

Consiste en la precipitación del metal sobre la superficie del sólido como consecuencia de un cambio en las condiciones locales como pueden ser los cambios de pH localizados ocasionados por la propia presencia de la superficie del sólido. Si se desea estudiar únicamente el proceso de adsorción, debe controlarse que no se superen los límites de solubilidad de los metales incluso a nivel local, ya que la microprecipitación daría lugar a una sobreestimación de la capacidad de bioadsorción del material. En cambio, desde el punto de vista de la aplicación industrial de la tecnología de bioadsorción, la aparición de la microprecipitación puede tener un efecto beneficioso al aumentar la eficacia de eliminación, aumentando el rendimiento de la operación.

2.2 FACTORES QUE AFECTAN A LA BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS

La bioadsorción permite el uso de gran variedad de materiales de diferente naturaleza físico-química. Como consecuencia, los mecanismos de interacción entre los metales pesados y los bioadsorbentes son muy variados y, en ocasiones, complejos, como se ha comentado anteriormente. Además, las capacidades de eliminación dependen, no solo del tipo de material bioadsorbente y del soluto, sino también de otros factores que se describen en esta sección.

2.2.1 Tipo de material bioadsorbente

Se han utilizado materiales muy diferentes como bioadsorbentes, tales como: corteza de árbol (Palma y col., 2003), turba (Gabaldón y col., 2006; Gupta y col., 2009), diferentes tipos de biomasa (Tunali y col., 2006; Beolchini y col., 2006), residuo de tabaco (Qi y Aldrich, 2008), algas marinas (Vilar y col., 2008), *Posidonia oceanica* (Ncibi y col., 2008), residuo de café y residuo de uva (Escudero y col., 2008), lignina (Guo y col., 2008), piel de pomelo (Iqbal y col., 2009) y pectina de remolacha azucarera (Mata y col., 2009). La composición y reactividad química de la superficie del bioadsorbente determina los mecanismos de retención de los adsorbatos y condiciona, en gran medida, su capacidad de eliminación. Por otro lado, las propiedades físicas como la densidad, la porosidad, la resistencia mecánica o el tamaño y la forma de partícula condicionan su posible utilización en

columnas de lecho fijo. En ocasiones se utilizan técnicas de inmovilización y encapsulamiento para conformar materiales que no podrían utilizarse en su estado natural por presentar un tamaño de partícula demasiado pequeño o una inadecuada resistencia.

La caracterización de los centros activos del bioadsorbente, atendiendo a los grupos funcionales presentes, y la identificación de los mecanismos de interacción facilitan la optimización de las condiciones de operación y la mejora del rendimiento de la misma. La importancia de cada grupo funcional en el proceso de bioadsorción depende tanto de la cantidad de centros activos con dicho grupo presentes en el material como de su accesibilidad, así como de su estado químico y de la afinidad con el adsorbato. En general, la presencia de grupos funcionales con oxígeno favorece la bioadsorción de metales pesados. Éstos pueden ser diferentes según el bioadsorbente, siendo los más comunes los grupos carboxílicos, fenólicos, fosfatos, sulfatos, amino, amida e hidroxilo (Plette y col., 1996; Cox y col., 1999). En particular, los grupos ácidos como los carboxílicos y fenólicos pueden disociarse e intercambiar protones por iones metálicos de la disolución si el pH de la disolución es superior al logaritmo de la constante de disociación del grupo ácido (pK_a). Asimismo, los grupos amino y amida son neutros cuando están desprotonados y cargados positivamente cuando están protonados; por tanto, éstos atraen aniones si el pH de la disolución es bajo.

Algunas de las técnicas más habitualmente utilizadas para la identificación de los grupos funcionales y de los mecanismos de interacción involucrados en la bioadsorción son las valoraciones potenciométricas, la Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (IRTF) y la Difracción de Rayos X (DRX).

2.2.2 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula del bioadsorbente afecta tanto a la capacidad de adsorción como a la velocidad de la reacción. La existencia de un mayor número de centros activos disponibles para la reacción y la mayor facilidad con que el adsorbato puede acceder a ellos, con una menor limitación a la difusión en el interior de los poros, son las causas del aumento de la capacidad de retención con la disminución del tamaño de partícula. Malkoc y Nuhoglu (2006), en un estudio realizado en columnas de lecho fijo utilizando residuo de té como bioadsorbente, concluyeron que una disminución en el diámetro de partícula de $3.0 \mu\text{m}$ a $1.0 \mu\text{m}$

0.15–0.25 mm supuso un incremento significativo en el volumen tratado de agua contaminada con Ni por el aumento del tiempo de ruptura y de la capacidad de adsorción. En un estudio de adsorción de mercurio (Hg) sobre un carbón activado comercial en columnas de lecho fijo, Skodras y col. (2008) obtuvieron una disminución del tiempo de ruptura y de la capacidad de adsorción de mercurio al aumentar el tamaño de partícula de 75–106 μm a 150–250 μm , atribuyendo este efecto a la aparición de limitaciones a la difusión interna.

En cuanto al efecto sobre la cinética del proceso, Gérente y col. (2000) determinaron un aumento de tiempo de equilibrio desde 20 min a 2 horas al incrementar el tamaño de partícula de ~~0.125~~ a 0.5–1.0 mm, en la bioadsorción de Cu sobre pulpa de remolacha azucarera. Schiewer y Balaria (2009) determinaron que la piel de naranja con un menor tamaño de partícula alcanzaba el equilibrio tras 30 minutos de contacto entre el bioadsorbente y la disolución, mientras que para aquella de mayor tamaño fueron necesarias entre 1 y 2 horas para alcanzar la máxima saturación.

No obstante, en la aplicación de la tecnología en columnas de lecho fijo debe tenerse en cuenta que un tamaño de partícula demasiado reducido puede aumentar considerablemente las pérdidas de presión y hacer inviable la operación. Por contra, el efecto ejercido por las paredes internas de la columna sobre la circulación del fluido por su interior, conocido como efecto pared, es mayor cuanto menor es la relación entre el diámetro de la columna y el diámetro de partícula. El efecto pared sobre las pérdidas de presión del fluido al circular por el interior de la columna es despreciable cuando la relación diámetro de la columna/diámetro de partícula es igual o superior a 10 (Nemec y Levec, 2005).

2.2.3 Tipo de metal

Las propiedades físicas y químicas de los metales condicionan su comportamiento en disolución que, a su vez, da lugar a una interacción diferente con la superficie del sólido. Como consecuencia, la capacidad de retención de los sólidos depende también del tipo de metal que se considere. Existen en la bibliografía numerosos estudios comparativos de las características de adsorción de un sólido con diferentes metales pesados, como se muestra en la Tabla 2.1.

Algunos autores han relacionado la diferencia de afinidad de algunos sólidos por ciertos metales con la electronegatividad del metal (Allen y Brown, 1995) o con el valor de la constante de equilibrio de la primera reacción de hidrólisis del metal (Corapcioglu y Huang, 1987; Dzombak y Morel, 1990). Seco y col. (1997) obtuvieron un porcentaje de eliminación de Cu superior al del Ni, en su estudio de adsorción sobre carbón activado, lo que atribuyeron a una mayor electronegatividad del Cu, así como a una constante de formación de la especie CuOH^+ superior a la de la especie NiOH^+ .

Tabla 2.1 Capacidad máxima de retención de distintos metales pesados para varios bioadsorbentes.

Biosorbente	Metal	pH	q_{\max} (mgg ⁻¹)	Ref.
Residuo de aceituna	Pb	5.5	9.3	Fiol y col., 2006
	Cu	5.5	2.0	
	Ni	5.5	2.1	
	Cd	5.5	7.7	
Residuo de café	Cu	5.2	11.6	Escudero y col., 2008
	Ni	5.2	7.3	
Residuo de uva	Cu	5.2	42.9	Escudero y col., 2008
	Ni	5.2	38.3	
Lignina	Pb	5.5	89.5	Guo y col., 2008
	Cu	5.5	22.9	
	Ni	5.5	6.0	
	Cd	5.5	25.4	
	Zn	5.5	11.5	
Turba	Cu	4.5	17.6	Gupta y col., 2009
	Ni	4.5	14.5	
Piel de pomelo	Cu	5.0	39.0	Iqbal y col., 2009
	Zn	5.0	49.4	
Pectina de remolacha azucarera	Pb	4.0	129.9	Mata y col., 2009
	Cu	5.0	43.7	
	Cd	6.0	30.9	

2.2.4 pH de la disolución

El pH es uno de los factores con mayor influencia sobre la bioadsorción de metales pesados. El valor de pH de la disolución determina no solo la especiación de la superficie del material, en particular el grado de protonación de los grupos funcionales, sino también la química en disolución de los metales (hidrólisis, complejación por ligandos orgánicos e inorgánicos, reacciones redox, precipitación), que afectará a la disponibilidad del metal para la bioadsorción.

Es importante destacar que el pH óptimo es diferente para cada sistema de bioadsorción estudiado, en función, tanto del metal como del bioadsorbente y

de la composición de la disolución que contiene el metal a eliminar. En la mayoría de trabajos en los que se ha estudiado el efecto del pH sobre la retención de metales pesados, se ha observado un aumento de la capacidad de adsorción con el aumento del pH. Por lo que respecta a la química de la disolución, este hecho se ha atribuido a una disminución de los efectos competitivos por los centros activos del material entre los protones y el metal. En el caso del Cu y el Ni, el pH por debajo del cual los metales se encuentran en la forma libre divalente, Cu^{2+} y Ni^{2+} , es aproximadamente de 6.0 y 8.0, respectivamente. A valores de pH superiores, se forman hidroxicomplejos con una disminución de la carga neta positiva de la especie. Por otro lado, los valores de pH demasiado elevados pueden ocasionar la precipitación del metal en la disolución, hecho que debe evitarse durante los experimentos de bioadsorción para no sobrestimar la capacidad de adsorción de los materiales estudiados.

Por lo que respecta al sólido, el efecto del pH sobre la eficacia de la bioadsorción se debe a su influencia sobre la disociación de los grupos funcionales de la superficie del adsorbente, que a su vez modifica la carga eléctrica en la superficie (Delgado y col, 1998). Para caracterizar el comportamiento ácido-base del bioadsorbente, se utiliza el valor del pH en el punto de carga cero (pH_{ZPC} , *zero point charge pH*), que corresponde al valor del pH al cual la densidad de carga superficial del adsorbente es 0 (Dzombak y Morel, 1990). En condiciones de pH de la disolución inferior al pH_{ZPC} , $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$, la carga total sobre la superficie del adsorbente será positiva, dificultando la interacción con especies de la disolución cargadas positivamente. Por el contrario, si el pH de la disolución es superior al pH_{ZPC} , $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$, la carga de la superficie del adsorbente es negativa. En consecuencia, la capacidad de adsorción de las especies catiónicas se incrementa al aumentar el pH del sistema.

Beolchini y col. (2006) determinaron que el aumento de pH desde valores ácidos a valores neutros tuvo un efecto positivo en el rendimiento de la bioadsorción de Cu sobre *Sphaerotilus natans* y que el pH óptimo fue de 6. Hasar (2003) estudió la influencia del pH en la adsorción de Ni sobre dos carbones activados y determinó que el aumento del pH desde valores ácidos favoreció la adsorción y que el pH óptimo fue de 5. Gupta y col. (2009) estudiaron la capacidad de eliminación de Cu y Ni en turba en el intervalo de pH comprendido entre 2 y 8 y obtuvieron que el incremento más importante se produjo al aumentar el pH de la disolución de 2.0 a 3.5, y que por encima de un valor de pH igual a 4.5 la

eliminación de Ni no sufría grandes variaciones, mientras que para el Cu se producía un aumento acusado hasta un pH de 6.0.

Por otro lado, la bioadsorción de especies metálicas que se encuentran en la disolución en forma aniónica, como es el caso del Cr(VI), muestran un comportamiento contrario frente a cambios en el pH. Generalmente, la bioadsorción de aniones metálicos se ve favorecida al disminuir el pH. Por ejemplo, Zouboulis y col. (2004) determinaron que el pH óptimo de adsorción de Cr(VI) sobre *B. licheniformis* y *B. laterosporus* era de 2.5, ya que la adsorción se veía favorecida a medida que el pH disminuía hacia dicho valor.

2.2.5 Fuerza iónica de la disolución

La fuerza iónica de una disolución es función de la concentración de todos los iones presentes en ella, y juega un papel muy importante en la distribución de la carga eléctrica en la interfase sólido-líquido. La distribución de iones alrededor de la superficie del sólido puede explicarse con la Teoría de la Doble Capa eléctrica de Gouy-Chapman. Según esta teoría, la interfase sólido-líquido está formada por dos capas: una capa superficial próxima a la superficie del sólido formada por los iones adsorbidos específicamente, y una capa difusa formada por contraiones que se aproximan a la primera para equilibrar el exceso de carga superficial. La atracción electrostática a la que están sometidos estos iones se opone a la tendencia a difundirse en la dirección de disminución de la concentración. La aparición de estas dos fuerzas opuestas, atracción electrostática y difusión, tiene como resultado la formación de la capa de iones alrededor de las partículas. El exceso de iones sobre la superficie del sólido ocasiona la aparición de una diferencia de potencial electrostático entre el sólido y la disolución, que es máximo sobre la superficie del sólido y disminuye con la distancia a éste. El aumento de la fuerza iónica de la disolución da lugar a una disminución del espesor de la doble capa eléctrica y del potencial electrostático (Chen y Lin, 2001). El estrechamiento de la doble capa puede permitir una mayor aproximación de los iones metálicos a la superficie del bioadsorbente que promovería la adsorción. Sin embargo, la presencia de muchos iones distintos en la disolución puede ocasionar la formación de complejos metálicos y la aparición de efectos competitivos, que disminuyen la afinidad del metal por el sólido adsorbente.

El efecto de la fuerza iónica sobre el potencial electrostático en la interfase, afecta a la afinidad entre el soluto y el adsorbente. Beolchini y col. (2006) estudiaron, mediante la realización de experimentos en discontinuo, la influencia de la fuerza iónica de la disolución en la bioadsorción de Cu sobre la bacteria *Sphaerotilus natans*. En dicho estudio se evidencia que el aumento de la fuerza iónica tiene un efecto negativo sobre la retención del metal. Este efecto es más acusado cuanto menor es el pH de la disolución, debido posiblemente a la competencia ejercida por los iones de sodio (Na^+) con los iones de metales pesados a adsorber. Villaescusa y col. (2004) también estudiaron la influencia de la concentración de cloruro sódico en la disolución y concluyeron que el porcentaje de metal eliminado disminuye drásticamente al aumentar la concentración de cloruro sódico, tanto para la adsorción de Ni como de Cu, atribuyendo esta disminución al efecto competitivo del Na^+ y a la formación de complejos iónicos con el cloruro (Cl^-) del medio, que reducen la cantidad de iones metálicos libres en la disolución. En un estudio publicado recientemente por Schiewer y Balaria (2009), se observaron resultados diferentes frente al cambio en la fuerza iónica de la disolución en función de la concentración de sólido adsorbente. Para una concentración de piel de naranja de 1.0 gdm^{-3} , se obtuvo una ligera disminución de la capacidad de retención de Pb sobre dicho bioadsorbente al aumentar la fuerza iónica de la disolución. En cambio, para una concentración de adsorbente de 0.1 gdm^{-3} , es decir, cuando el número de centros activos es limitado, se produjo un aumento desde el 30% al 90% de Pb eliminado al incrementar la concentración de electrolito de fondo de 10^{-4} M a 10^{-1} M de nitrato sódico (NaNO_3), respectivamente. Este aumento se atribuyó a un cambio en la especiación del metal en disolución, como consecuencia de la disminución de la especie Pb^{2+} a favor de un aumento de la especie PbNO_3^+ .

Por lo que respecta a los estudios en columnas de lecho fijo, Vilar y col. (2008b) observaron una drástica disminución del tiempo al que se produjo el punto de ruptura al aumentar la fuerza iónica desde 0.001 M a 0.1 M de KNO_3 , en su estudio de bioadsorción de Cu sobre alga *Gelidium* y un material residual procedente de una industria de extracción de agar. Este efecto se atribuyó al hecho de que, para valores de fuerza iónica elevados, los centros de adsorción estarían rodeados de iones potasio (K^+), dando lugar a una pérdida parcial de su carga y a una disminución de las atracciones electrostáticas, disminuyendo la bioadsorción.

2.2.6 Presencia de otros metales pesados en la disolución

La capacidad de retención de los bioadsorbentes puede verse afectada por la presencia de otros metales pesados en la disolución, dependiendo de la diferente afinidad entre las especies iónicas de la disolución y los centros activos del material. Esta diferencia puede ocasionar la aparición de efectos competitivos entre las especies de la disolución y, en consecuencia, una variación de la capacidad de retención de los metales, respecto a su capacidad en disoluciones con un único adsorbato.

Gabaldón y col. (1996) estudiaron la adsorción competitiva de Cu y Zn sobre carbón activado mediante la realización de experimentos en discontinuo y observaron una disminución del porcentaje de eliminación de ambos metales respecto de la adsorción simple de cada uno de ellos, y que esta disminución era mayor cuando la relación metal/sólido se aumentó. Asimismo, determinaron que para una misma relación metal/sólido se produjo una mayor reducción del porcentaje de eliminación al aumentar el pH. La disminución del porcentaje de metal eliminado fue más acusada para el Zn.

Mohan y Singh (2002) realizaron estudios de adsorción multicomponente en discontinuo en sistemas binarios y ternarios con Cu, Cd y Zn sobre carbón activado. Los resultados obtenidos revelan que la presencia de otro metal que compite con los iones de Cd y Zn reduce considerablemente sus capacidades de retención, mientras que la adsorción de Cu se muestra menos afectada por la presencia de Cd y Zn.

Naja y Volesky (2006) estudiaron y modelaron la bioadsorción multicomponente de Cu, Zn y Cd en columnas de lecho fijo, mostrando que la biomasa de *Sargassum fluitans* tiene mayor afinidad por el Cu que por el Zn y el Cd. Asimismo, observaron un comportamiento típico de la adsorción competitiva en columna. El seguimiento de la operación en estos sistemas mediante el análisis del efluente de las columnas, muestra la aparición sucesiva de las curvas de ruptura de los metales en función de su grado de afinidad por el bioadsorbente. Así, el metal menos fuertemente retenido es el primero en ser detectado en el efluente, pero a medida que transcurre la operación y se desplaza el frente de adsorción de los otros metales, se observa un pico de concentración del metal previamente retenido en el efluente, detectándose incluso valores de concentración superiores a los de la alimentación. Naja y Volesky (2006)

observaron la aparición de un pico de concentración de Zn y Cd por encima de la concentración de la corriente influente, ocasionado por la mayor afinidad del bioadsorbente por el Cu, que reemplaza a los iones de Zn y Cd previamente adsorbidos.

Zhang y Banks (2006) publicaron los efectos de la bioadsorción multicomponente de Cu, Pb, Zn y Ni sobre cuatro bioadsorbentes en columna de lecho fijo, observando efectos similares a los comentados anteriormente.

Seo y col. (2008) estudiaron la bioadsorción multicomponente de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn en discontinuo y en columna de lecho fijo, y en ambos casos observaron una disminución de la capacidad de retención de todos los metales respecto de la bioadsorción monometálica. En los experimentos multimetálicos en columna de lecho fijo, no se observaron los picos de concentración mostrados por otros autores.

2.2.7 Presencia de agentes complejantes

La importancia de la presencia de agentes complejantes en las aguas residuales con metales pesados radica en el hecho de que modifican la especiación de los metales presentes en la disolución, y, en consecuencia, el proceso de bioadsorción se ve afectado notablemente. Este factor no ha sido ampliamente estudiado y el número de trabajos al respecto es reducido.

El efecto de la presencia de agentes complejantes es diferente según el tipo de bioadsorbente estudiado y las condiciones físico-químicas de la disolución. Así, Jevtitch y Bhattacharyya (1983) y Bhattacharyya y Cheng (1987) determinaron que la extensión de la adsorción de iones metálicos en presencia de trietilentetramina (TETA) y EDTA sobre carbón activado era función del tipo de metal y agente complejante, de la relación metal-complejante y del pH de la disolución. Chu y Hashim (2000) publicaron que la adsorción de iones libres de Cu o de Cu complejo con EDTA sobre dos carbones activados es dependiente del pH y de la concentración de EDTA, pudiéndose optimizar el proceso mediante un ajuste conveniente del pH de la disolución, lo que afecta a la carga superficial del adsorbente. Escudero y col. (2008) estudiaron la influencia de la presencia de EDTA tanto en estudios en discontinuo como en continuo, y concluyeron que la presencia de agentes complejantes afecta negativamente a la capacidad de

adsorción de Cu y Ni de los bioadsorbentes estudiados, ya que únicamente fueron capaces de retener el metal en forma libre.

Cabe destacar la importancia de este factor en el tratamiento de aguas residuales industriales, ya que existen numerosas industrias que emplean agentes complejantes en su proceso productivo, como las pertenecientes al sector de Tratamiento de superficies metálicas.

2.2.8 Tiempo de contacto

La reacción de bioadsorción de metales pesados normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocas horas. Chen y Wang (2004), en sus experimentos de adsorción de Cu sobre varios carbones activados, concluyeron que la mayor parte de la adsorción se produjo durante la primera hora de contacto, pero que era necesario un contacto de al menos 6 horas para que se alcanzara el equilibrio. Özcan y col. (2005) determinaron el tiempo de contacto óptimo en la adsorción de Cu por semillas *C. annuum* en un valor de 60 minutos. Gabaldón y col. (2006) observaron que la mayor parte de la adsorción de Cd sobre turba se produjo en 30 minutos para concentraciones de bioadsorbente de 40 gdm^{-3} , mientras que para una concentración de adsorbente de 10 gdm^{-3} se necesitaron 60 minutos para alcanzar el 70% de la concentración de equilibrio.

2.2.9 Temperatura

La temperatura a la cual el proceso de bioadsorción tiene lugar influye tanto en la velocidad de bioadsorción como en el grado en que la bioadsorción se produce. La dependencia de la constante de equilibrio aparente de adsorción (K_C) con la temperatura, puede describirse termodinámicamente mediante la ecuación (2.1) (Van Ness y Abbott, 1997):

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.1)$$

donde ΔS^0 representa el cambio de entropía ($\text{Jmol}^{-1}\text{C}^{-1}$), ΔH^0 el calor de adsorción o cambio de entalpía (Jmol^{-1}), T la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y R la constante universal de los gases ideales ($\text{Jmol}^{-1}\text{C}^{-1}$). En los casos en que la adsorción es exotérmica, el calor de reacción es negativo ($\Delta H^0 < 0$) y por tanto está favorecida a bajas

temperaturas. En cambio, si la adsorción es endotérmica ($\Delta H^{\circ} > 0$), se ve favorecida a elevadas temperaturas (Volesky, 2003).

Malkoc y Nuhoglu (2005), estudiando la adsorción de Ni sobre un residuo de la industria de té, obtuvieron un aumento de la capacidad de adsorción de 14.0 a 17.1 mg g^{-1} al aumentar la temperatura de 25 a 60°C, tratándose de una reacción ligeramente endotérmica ($\Delta H^{\circ} > 0$) e irreversible ($\Delta S^{\circ} > 0$). Özcan y col. (2005) concluyeron en su trabajo sobre adsorción de Cu sobre *Capsicum annuum* que la capacidad de adsorción de este material se ve favorecida a elevadas temperaturas. Sari y col. (2007) determinaron que la adsorción de Cu y Pb sobre perlita era un proceso de naturaleza exotérmica y que el aumento de la temperatura en el intervalo 20–50°C provocó la disminución de la capacidad de adsorción.

Los estudios anteriormente citados se realizaron en discontinuo, y son muy escasos los estudios de la influencia de la temperatura en columnas de lecho fijo. Vilar y col. (2008b) observaron que las curvas de ruptura de adsorción de Cu sobre el alga marina *Gelidium* para diferentes temperaturas (20 y 35°C) prácticamente se solapaban.

En cualquier caso, a pesar de que las variaciones observadas pueden llegar a ser importantes, este hecho no tiene una importancia relevante desde el punto de vista de la aplicación industrial de esta tecnología, ya que la modificación de la temperatura para favorecer la bioadsorción encarece la operación y, en consecuencia, la forma habitual de operar es a temperatura ambiente.

2.2.10 Método de contacto

El método de contacto entre el bioadsorbente y la disolución que contiene el metal es otro factor que puede afectar a la capacidad de retención de los bioadsorbentes. Este efecto ha sido recogido en la bibliografía por diversos autores. Así, Gabaldón y col. (2000) observaron una mayor eliminación de Cd y Cu sobre carbón activado en ensayos realizados en continuo respecto a la obtenida en ensayos en discontinuo, con desviaciones comprendidas entre el 20% y el 40% para el Cd y entre el 15% y el 22% para el Cu. Palma y col. (2003) observaron un aumento en el rendimiento de eliminación de varios metales cuando se realizaron ensayos en columna de lecho fijo, respecto a la eliminación obtenida en los experimentos en discontinuo. Barros y col. (2004) obtuvieron una capacidad

máxima de eliminación de Cr(III) sobre zeolita de 114.7 mgg^{-1} en continuo frente a 103.9 mgg^{-1} en discontinuo.

Este efecto tiene su explicación en las condiciones ambientales particulares de las columnas de lecho fijo, en las cuales se producen interacciones específicas entre el soluto y el adsorbente. En las columnas de lecho fijo, la concentración de adsorbente es superior a la de los experimentos en discontinuo y la disolución alimento se bombea de forma continua, por lo que los solutos presentes en la columna se renuevan continuamente hasta que una vez alcanzado el equilibrio, la concentración de metal en la disolución en contacto con el bioadsorbente es igual a la concentración de metal en la corriente de entrada.

2.2.11 Caudal de alimentación en columnas de lecho fijo

El caudal ejerce una influencia importante en el proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo. Por ejemplo, Vilar y col. (2008a) obtuvieron una superposición de las curvas de ruptura representadas respecto al tiempo adimensional para la adsorción de Pb sobre alga *Gelidium*, lo que sugiere que el caudal afectó únicamente al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Así, a nivel macroscópico, el aumento del caudal provoca una disminución del tiempo de residencia y del tiempo de ruptura y un aumento de la pendiente de la curva de ruptura, como consecuencia del incremento de la velocidad de fluido por el interior de la columna. A nivel microscópico, el efecto final producido por la variación del caudal depende de la etapa que controle el proceso global de transferencia de materia. En los casos en que la transferencia de materia externa es la etapa limitante, el incremento del caudal puede ocasionar un aumento en la velocidad global del proceso, como consecuencia de una disminución de la resistencia externa a la transferencia de materia. Sin embargo, en los procesos controlados por la transferencia de materia en el interior de la partícula sólida, el aumento del tiempo de residencia por la disminución de caudal, resulta en un incremento en la velocidad global del proceso, ya que el soluto permanece más tiempo en contacto con el sólido lo que favorece la difusión interna.

Ko y col. (2000) estudiaron la bioadsorción de Cu y Cd sobre carbón obtenido de huesos de animales en el intervalo de caudales comprendido entre 25 y $125 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, y obtuvieron que la velocidad de transferencia de materia depende más de la resistencia a la difusión interna que de la resistencia a la

transferencia de materia externa. Fiol y col. (2006) obtuvieron similares conclusiones en un estudio de bioadsorción de Cr(VI) sobre residuo de uva encapsulado en alginato cálcico al observar un aumento de la capacidad de adsorción al aumentar el tiempo de residencia.

2.3 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

El proceso de bioadsorción de metales pesados puede estudiarse mediante la realización de experimentos en discontinuo o en continuo en columnas de lecho fijo, siendo mayoritarios los trabajos publicados que contienen estudios en discontinuo. La información proporcionada por ambos tipos de experimentos es diferente, de manera que la realización de experimentos de discontinuo está dirigida al conocimiento del equilibrio de adsorción y la cinética del proceso, mientras que los experimentos en continuo pretenden evaluar la viabilidad de la aplicación de la tecnología.

Además, los estudios en discontinuo permiten determinar la influencia ejercida por diversos parámetros, como el pH, la temperatura, la fuerza iónica o el tiempo de contacto, sobre el proceso de bioadsorción en un espacio tiempo relativamente corto. Los ensayos consisten en poner en contacto el material bioadsorbente con la disolución que contiene el metal, en un recipiente cerrado con agitación continua. Estos ensayos pueden realizarse tanto para observar la influencia de alguna de las variables del proceso como para determinar las capacidades de bioadsorción.

2.3.1 Determinación experimental del equilibrio de adsorción

Uno de los objetivos fundamentales de los experimentos en discontinuo es determinar el equilibrio de adsorción, información fundamental para el diseño de los sistemas industriales. En este tipo de ensayos, el tiempo de contacto entre el soluto y el bioadsorbente debe ser aquel que asegure que se alcance una situación de equilibrio. En este punto, puede calcularse la concentración de metal en la fase sólida (q_e , mg g^{-1}) a partir de la concentración de metal remanente en la fase líquida (C_e , mg dm^{-3}), conociendo la cantidad de bioadsorbente introducido (m_B , g), la concentración de metal inicial (C_i , mg dm^{-3}) y el volumen de disolución (V_d , dm^3), según:

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V_d}{m_B} \quad (2.2)$$

Generalmente, la determinación de la cantidad de soluto retenido por el adsorbente se realiza a temperatura constante, y la relación entre la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente y la concentración de soluto en el equilibrio se conoce con el nombre de **isoterma de adsorción**.

La forma típica de las isotermas de adsorción se ha estudiado ampliamente en el caso de la adsorción de gases. Se distinguen 5 tipos de isoterma de adsorción según la forma de las curvas, como se muestra en la Figura 2.3. Las curvas de tipo I se han denominado tradicionalmente como isotermas favorables, mientras que las curvas convexas de tipo III pueden definirse como isotermas desfavorables. Los tipos II, IV y V se caracterizan por tener uno o más puntos de inflexión. Los términos favorable y desfavorable hacen referencia a la variación de la cantidad retenida al aumentar la concentración de adsorbato. Así, en las isotermas favorables, se observa un gran incremento en la cantidad retenida a baja concentración al aumentar la concentración de adsorbato, mientras que en las isotermas desfavorables se precisa un gran aumento de la concentración para observar un incremento significativo en la cantidad retenida. La forma de la isoterma condiciona de alguna manera la operación en columna de lecho fijo. Las isotermas tipo I dan lugar a la formación de frentes de adsorción de menor espesor y, por tanto, a una curva de ruptura con mayor pendiente que es más adecuada desde el punto de vista de la aplicación industrial de la tecnología ya que optimiza la utilización del lecho. Asimismo, la forma final de la curva de ruptura no sólo depende de la isoterma de equilibrio, sino también de las condiciones de flujo en el interior de la columna que pueden causar desviaciones respecto del flujo de pistón ideal, tanto por mezcla axial como radial.

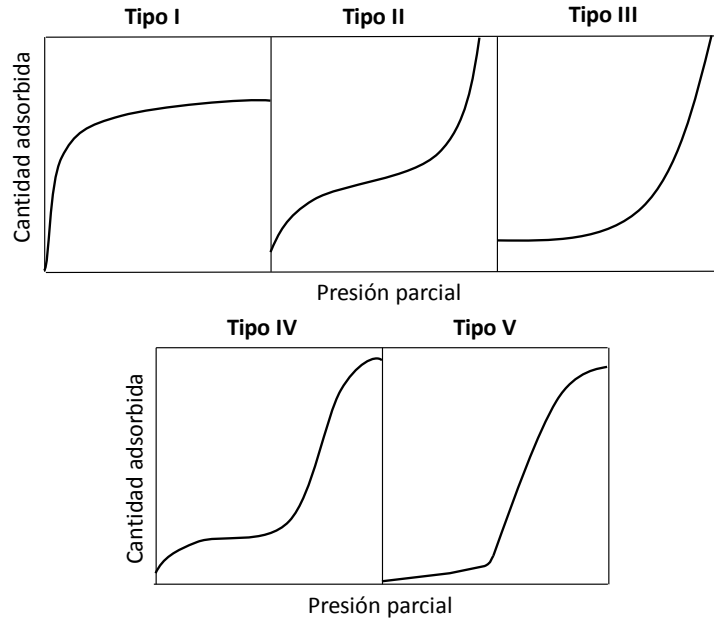


Figura 2.3 Clasificación de las isothermas de adsorción según la forma de la curva (Adaptada de Brunauer y col., 1940).

Según Kipling (1965), las isothermas de adsorción de líquidos pueden presentar formas distintas a las obtenidas para gases cuando se realizan los estudios de adsorción en un amplio intervalo de concentraciones. Las isothermas de adsorción de líquidos pueden tener la forma que se muestra en la Figura 2.4.

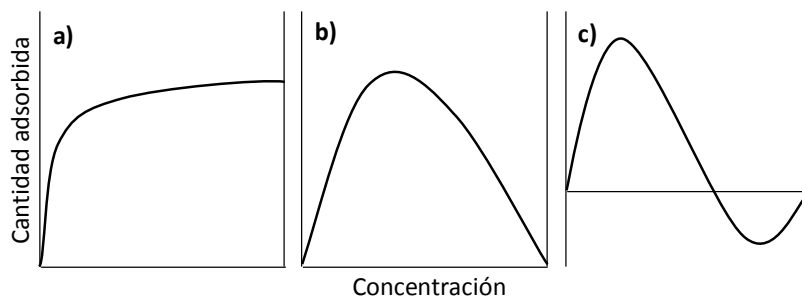
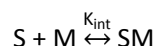


Figura 2.4 Ejemplos de isothermas de adsorción compuestas para la adsorción de líquidos (Adaptada de Seader y Henley, 2006).

La isoterma con la forma representada en la Figura 2.4a corresponde a datos experimentales obtenidos con concentraciones de soluto tales que la disolución inicial soluto-solvente es homogénea y que únicamente se produce adsorción de soluto. En cambio, si se obtienen datos experimentales en un amplio intervalo de concentraciones pueden obtenerse curvas con la forma representada en la Figura 2.4b y Figura 2.4c en la que se observa la aparición de valores de adsorción negativos. Estas isotermas se denominan isotermas compuestas o isotermas de cambio de concentración (Kipling, 1965) y son el resultado de la adsorción del solvente a concentraciones elevadas.

2.3.2 Modelación matemática del equilibrio de adsorción

Se han propuesto numerosos modelos para representar las isotermas de adsorción. La reacción de equilibrio de adsorción puede esquematizarse de forma general con la siguiente ecuación:



donde S representa los centros activos libres del sólido, M el soluto en la fase líquida y SM la especie adsorbida. La constante de equilibrio intrínseca, K_{int} , puede expresarse mediante la ley de acción de masas:

$$K_{int} = \frac{[SM] \gamma_{SM,s}}{[S][M] \gamma_S \gamma_M} \quad (2.3)$$

siendo γ_i y $\gamma_{i,s}$ los coeficientes de actividad de la especie en disolución y en la superficie del sólido, respectivamente. En los sistemas ideales los coeficientes de actividad son iguales a la unidad; sin embargo, en condiciones reales los coeficientes de actividad pueden ser distintos de la unidad, indicando que tanto la fase líquida como la fase sólida son no ideales. Teniendo en cuenta lo anterior, los modelos de equilibrio pueden clasificarse en dos grandes grupos, modelos ideales y no ideales.

Los modelos ideales engloban los coeficientes de actividad de las especies involucradas en el proceso de adsorción en la constante de equilibrio que, por lo tanto, es una constante aparente. Son los más ampliamente utilizados debido a su simplicidad, especialmente en aquellos casos en los que el mecanismo de enlace no es conocido. Algunos de los modelos ideales más utilizados en bioadsorción son

el modelo de Langmuir, el modelo de Freundlich, el modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller) y el modelo de Redlich-Peterson. Los parámetros de estos modelos suelen ser fuertemente dependientes de las condiciones en las que se realicen los ensayos y, como consecuencia, tienen una capacidad predictiva limitada. Son modelos que se han utilizado tanto para la adsorción desde fase líquida como gaseosa, y tanto para compuestos orgánicos como para especies iónicas.

Los modelos ideales no incluyen el efecto de factores como el pH, la fuerza iónica o la presencia de otros iones. El modelo ideal más utilizado es el modelo de Langmuir. Este modelo puede modificarse para incluir los efectos competitivos ocasionados por presencia de otros iones, dando lugar a modelos llamados de tipo Langmuir multicomponente (Volesky, 2003). Éstos pueden ser utilizados tanto para describir procesos en los que el intercambio iónico sea el mecanismo predominante como en los procesos en los que coexisten el intercambio iónico y la formación de enlaces covalentes.

Los modelos no ideales se subdividen según se considere la falta de idealidad en la fase líquida o en la fase sólida, o en ambas. Los modelos no ideales más conocidos son los modelos de complejación superficial, que consideran la no idealidad de ambas fases.

A continuación se realiza una breve descripción de los modelos mencionados anteriormente.

2.3.2.1 *Modelo de Langmuir*

El modelo no lineal más ampliamente utilizado para representar la adsorción homogénea es el modelo de Langmuir. La ecuación de Langmuir (1918) se desarrolló inicialmente para la adsorción sobre gases y su uso está restringido a las isothermas de Tipo I (Figura 2.3). Las suposiciones del modelo son: (1) el proceso de adsorción tiene lugar sobre una superficie homogénea, (2) se forma una monocapa de adsorbato cuando se alcanza la saturación, (3) la energía de adsorción es constante y (4) las moléculas adsorbidas permanecen inmóviles.

La ecuación del modelo de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.4)$$

donde q_{\max} representa la capacidad máxima de retención de metal por unidad de masa de adsorbente (mg g^{-1}) y b la constante de Langmuir que está relacionada con la energía de adsorción ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) y cuantitativamente refleja la afinidad entre el bioadsorbente y el adsorbato, de manera que un elevado valor de b es indicativo de una mayor afinidad.

Existen numerosos ejemplos en la bibliografía de aplicaciones de este modelo en estudios de bioadsorción. De hecho, más del 50% de las publicaciones referenciadas en la base de datos científica *Web of Science with Conference Proceedings* que incluyen modelación de la bioadsorción, utilizan el modelo de Langmuir.

Algunos ejemplos de la aplicación del modelo de Langmuir son los trabajos de Beolchini y col. (2006), Escudero y col. (2008), Özcan y col. (2005) y Schiewer y Balaria (2009).

2.3.2.2 Modelo de Freundlich

La ecuación atribuida a Freundlich (1906), pero que según Mantell (1951) fue previamente establecida por Boedecker y van Bemmelen, es un modelo clásico para describir la adsorción heterogénea. Es un modelo empírico con dos parámetros ajustables que no indica una capacidad de eliminación finita. Se representa con la siguiente ecuación (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

donde K_F es la constante equilibrio de Freundlich ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) y n es una constante de afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, de manera que si $n > 1$, la tendencia a la adsorción es elevada a concentraciones bajas de soluto en la disolución. Brunauer (1943) demostró que la ecuación (2.5) puede obtenerse matemáticamente suponiendo que la superficie del sólido es heterogénea con una distribución de calor de adsorción no uniforme sobre la superficie.

Mohan y Singh (2002) concluyeron que el modelo de Freundlich representaba más adecuadamente que el modelo de Langmuir los resultados obtenidos en los ensayos de bioadsorción de Cd y Zn sobre un residuo agrícola. Gabaldón y col. (2006) aplicaron este modelo a los datos obtenidos en el estudio de adsorción de Cd sobre turba para valores de pH de 5.0, 6.0 y 6.8.

2.3.2.3 Modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller)

El modelo BET es el modelo más conocido para la representación de la adsorción multicapa sobre una superficie homogénea. Es una extensión del modelo de Langmuir a la adsorción en multicapa y asume que la superficie es homogénea y no porosa y que las moléculas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas de soluto en la disolución. El modelo original fue desarrollado por Brunauer y col. (1938) para representar la adsorción de gases, y su forma adaptada para la adsorción en fase líquida es la siguiente (Ebadi y col., 2009):

$$q_e = q_B \frac{K_S C_e}{(1 - K_L C_e)(1 + K_L C_e + K_S C_e)} \quad (2.6)$$

donde q_B es la cantidad máxima de metal adsorbida en la primera monocapa de adsorción (mgg^{-1}) y K_S es la constante de equilibrio de la adsorción en la primera capa relacionada con la energía de interacción del adsorbato con la superficie ($\text{dm}^3\text{mg}^{-1}$). Estos parámetros son equivalentes a los parámetros q_{max} y b del modelo de Langmuir; K_L es la constante de equilibrio de adsorción en las capas superiores ($\text{dm}^3\text{mg}^{-1}$). La ecuación (2.6) se convierte en el modelo de Langmuir si se considera que el número de capas en las que se produce la adsorción es uno.

Kiran y Kaushik (2008) aplicaron el modelo BET a la bioadsorción de Cr(VI) sobre *Lyngbya putealis*, concluyendo que se producía una adsorción multicapa en el sistema, aunque debían realizarse futuras investigaciones para confirmar tal afirmación.

2.3.2.4 Modelo de Redlich-Peterson

Existen en la bibliografía algunos modelos que combinan aspectos de los modelos de Langmuir y Freundlich, uno de los cuales es el modelo de Redlich-Peterson. La ecuación original desarrollada por Redlich y Peterson (1959) para la adsorción de gases puede ser expresada de la siguiente forma para la adsorción de líquidos (Ho y col., 2002):

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{(1 + a_{RP} C_e^H)} \quad (2.7)$$

El modelo Redlich-Peterson consta de tres parámetros: K_{RP} ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$), a_{RP} ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) y μ (adimensional). En general, la utilización de modelos con tres parámetros no supone un importante avance en lo que a un mejor ajuste se refiere. Su utilización es únicamente recomendable en aquellos casos en los que alguno de los modelos anteriores no es capaz de reproducir los datos experimentales.

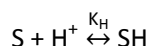
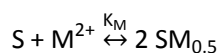
Los trabajos publicados por Dursun (2006) y Preetha y Viruthagiri (2007) presentan ejemplos de la aplicación del modelo de Redlich-Peterson al estudio de la bioadsorción.

2.3.2.5 Modelos de equilibrio de tipo Langmuir multicomponente

Los modelos de equilibrio de tipo Langmuir multicomponente consideran las interacciones del bioadsorbente con dos o más solutos utilizando una ecuación tipo Langmuir, obtenida a partir de la aplicación de la ley de acción de masas y del balance total de centros activos al sistema de adsorción. Estos modelos permiten modelar los efectos competitivos entre diversos solutos.

Una importante aplicación de este tipo de modelos es la modelación del efecto del pH sobre el equilibrio de adsorción, asumiendo que la variación de la capacidad de adsorción de metales con el cambio el pH puede explicarse por la aparición de efectos competitivos entre los protones y los iones metálicos.

Volesky (2003) desarrolló un modelo teniendo en cuenta los siguientes equilibrios químicos entre los cationes metálicos (M^{2+}), los protones del medio (H^+) y los centros activos del sólido bioadsorbente (S):



El modelo obtenido es el que se presenta en la ecuación (2.8):

$$q_e = \frac{C^t \sqrt{K_M C_e}}{1 + K_H C_H + \sqrt{K_M C_e}} \quad (2.8)$$

donde C^t (mg g^{-1}) es la concentración total de centros activos que participan en el proceso de retención de metal, K_M y K_H ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) son las constantes de equilibrio

aparentes de la reacción de adsorción del catión y del protón, respectivamente y C_H es la concentración de protones en la fase líquida (mgdm^{-3}).

Vilar y col. (2008c) desarrollaron un modelo similar, suponiendo un único tipo de centros activos responsables de la adsorción y la existencia de efectos competitivos entre el metal y los protones. El modelo propuesto es el siguiente:

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_M C_e}{1 + K_H C_H + K_M C_e} \quad (2.9)$$

siendo Q_{\max} (mg g^{-1}) la cantidad máxima de centros activos.

2.3.2.6 Modelos de complejación superficial

Los modelos de complejación superficial se han aplicado ampliamente para la descripción de la adsorción de iones sobre sólidos con los grupos funcionales superficiales identificados, como es el caso de los óxidos metálicos hidratados. Estos modelos representan una combinación de la teoría de la doble capa eléctrica propuesta por Gouy (1910) y Chapman (1913) y posteriormente ampliada por Stern (1924) y Grahame (1947), y de las teorías químicas de los fenómenos superficiales en disolución acuosa que incluyen las reacciones químicas de adsorción de iones sobre los grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales adsorbentes. Las reacciones con los grupos funcionales del adsorbente se tratan como las reacciones de formación de complejos en disolución y se describen mediante la ley de acción de masas. La presencia de carga en la superficie del sólido provoca cambios en la energía electrostática que se corrigen con un factor coulombico en la ley de acción de masas derivado de la teoría de la doble capa eléctrica.

Todos estos modelos se fundamentan en las mismas premisas: (1) la adsorción de iones se produce en ciertos grupos funcionales presentes en centros activos específicos, (2) las reacciones se describen a partir de las ecuaciones de la ley de masas y (3) los efectos electrostáticos se tienen en cuenta incluyendo un término derivado de la teoría de la doble capa eléctrica en las constantes de complejación superficial (Dzombak y Morel, 1990). Estos modelos se diferencian en la estructura asignada a la doble capa eléctrica y en la función de variación del potencial electrostático en la misma.

Existen en la bibliografía diversos modelos de complejación superficial. Destacan el Modelo de Capacitancia Constante (Schindler and Kamber, 1968; Schindler and Gamsjager, 1973), el modelo de Capa Difusa (Stumm y col., 1970), el modelo de carga superficial variable-potencial superficial variable (Bowden y col., 1973; 1977), el Modelo de la Triple Capa (Davis y Leckie, 1978) y el Modelo Generalizado de la Doble Capa (Dzombak y Morel, 1990).

Ejemplos de aplicación de este tipo de modelos se encuentran en la publicación de Dzombak y Morel (1990) donde se recogen numerosos estudios de adsorción sobre óxidos, y en los trabajos de Gabaldón y col. (1996) que aplicaron satisfactoriamente el modelo de la Triple Capa en su estudio de adsorción de Cd y Zn sobre carbón activado. Merdy y col. (2009) utilizaron recientemente el modelo de la Doble Capa en su estudio de adsorción de Cu, Cr y Pb sobre un suelo arenoso.

2.4 BIOADSORCIÓN EN COLUMNAS DE LECHO FIJO

Las investigaciones en el campo de la bioadsorción se han centrado tradicionalmente en la realización de estudios en discontinuo. Sin embargo, desde el punto de vista de la aplicación industrial, los estudios realizados en continuo proporcionan una información más fiable para conocer las capacidades de eliminación y el comportamiento hidrodinámico del sistema. De hecho, existen algunos estudios que revelan que las capacidades de eliminación de los materiales pueden ser diferentes cuando se opera en continuo o en discontinuo, como el realizado por Gabaldón y col. (2000) en el que se estudia la adsorción de Cd y Cu sobre carbón activado, y el estudio de adsorción de diversos metales sobre corteza de *Pinus radiata* publicado por Palma y col. (2003).

2.4.1 Determinación experimental de la curva de ruptura y de la curva de elución

Los estudios de laboratorio en condiciones de operación continua consisten en el empaquetamiento del material bioadsorbente en el interior de una columna, por cuyo interior circula la disolución que contiene el metal que se desea eliminar al ponerse en contacto con el bioadsorbente. La circulación del líquido suele realizarse desde la base hacia la cabeza de la columna, con el fin de evitar la

aparición de caminos preferenciales y asegurar un buen contacto entre la disolución y el sólido.

Los resultados experimentales se suelen expresar en forma de **curva de ruptura**. Con el fin de facilitar la comparación de la operación en columnas de distinto grado de empaquetamiento y/o trabajando a diferentes caudales de alimentación suelen utilizarse las curvas normalizadas con el tiempo, introduciendo el parámetro adimensional **número de volúmenes de poro (N_{VP})**, que hace referencia al comportamiento del lecho desde el punto de vista hidráulico. Está relacionado con el tiempo de operación (t , s) y se determina a partir del cociente entre el volumen de líquido contenido en el lecho, denominado volumen de poro (V_p , cm^3) y el caudal de líquido que circula por el interior de la columna (Q , cm^3h^{-1}), y que representa el número de veces que se renueva el líquido contenido en el interior del lecho bioadsorbente:

$$N_{VP} = \frac{Q}{3600 V_p} t \quad (2.10)$$

El principal parámetro operacional es el llamado **punto de ruptura** que corresponde a la llegada del frente de adsorción a la salida de la columna. Es frecuente tomar como punto de ruptura el valor del tiempo en el que la concentración de metal en el efluente de la columna alcanza un valor del 5% de su valor en la corriente de entrada del sistema, esto es para $C/C_0 = 0.05$. A nivel práctico es el punto en el que se detiene la operación y se procede a la regeneración del lecho de bioadsorbente.

Realizando un balance de materia al sistema, la **cantidad de metal retenido en la columna (q_c , m g g^{-1})** está relacionada con el área bajo la curva según:

$$q_c = \frac{C_0 V_p}{m} \int_0^{N_{VP}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dN_{VP} \quad (2.11)$$

donde m es la masa de bioadsorbente en el interior de la columna.

La forma de operación más conveniente tanto económica como medioambientalmente es la operación en ciclos de adsorción–desorción sucesivos, regenerando el lecho de bioadsorbente tras la etapa de adsorción. Para el caso de la adsorción de cationes, esta regeneración suele realizarse haciendo circular una

disolución ácida a través de la columna durante el tiempo mínimo que permita desorber el metal retenido en el menor volumen de disolución posible. Las **curvas de elución** representan la concentración de metal en el efluente durante la desorción en función del número de volúmenes de poro. La **cantidad de metal desorbido (q_D , mgg^{-1})** durante la operación se puede calcular a partir del área comprendida bajo la curva de elución, mediante la ecuación:

$$q_D = \frac{V_p}{m} \int_0^{N_{VP}} C \, dN_{VP} \quad (2.12)$$

En la Figura 2.5 se presentan las curvas de ruptura y de elución típicas en el proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo.

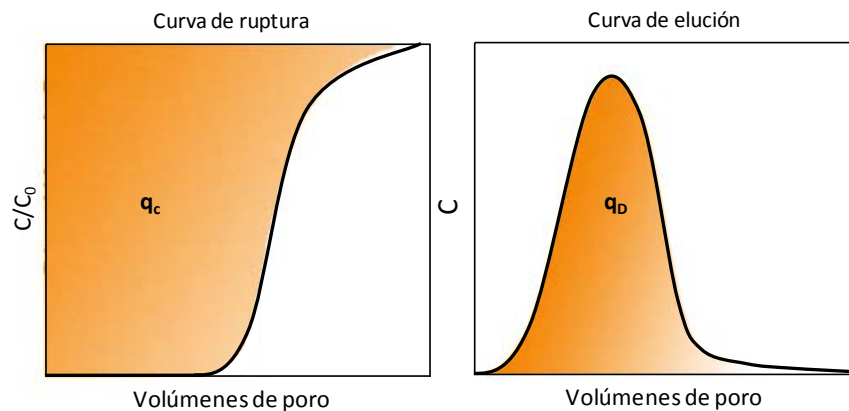


Figura 2.5 Curva de ruptura y curva de elución típicas del proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo.

2.4.2 Modelación matemática de la bioadsorción en columna de lecho fijo

Los modelos matemáticos son una potente herramienta tanto para la predicción del comportamiento de los procesos de bioadsorción como en diversas tareas de ingeniería, como por ejemplo en el diseño y en el cambio de escala, así como en la optimización y en el control de proceso.

El número de estudios de bioadsorción dinámicos se ha incrementado considerablemente en los últimos años, hecho que demuestra el creciente interés

en el desarrollo industrial de esta tecnología. Para conseguir con éxito una transferencia industrial, que sea capaz de competir con las tecnologías convencionales, es necesario el desarrollo y aplicación de modelos matemáticos de la bioadsorción dinámica (Gadd, 2009).

Los modelos matemáticos de bioadsorción en columna de lecho fijo requieren el conocimiento tanto del equilibrio de adsorción como de las relaciones de transferencia de materia en el interior y exterior de las partículas de adsorbente, así como las propiedades del flujo por el interior de la columna.

En general, los modelos consisten en el acoplamiento de la ecuación del balance de materia en el interior de la columna con las ecuaciones de velocidad que relacionen la velocidad de retención del adsorbato, $\partial q/\partial t$, con la concentración de soluto en la fase líquida (C , mgdm^{-3}) o con la concentración de soluto en la fase sólida (q , mgg^{-1}). El sistema de ecuaciones en derivadas parciales resultante puede resolverse analítica o numéricamente. En la actualidad, existe la posibilidad de utilizar potentes herramientas informáticas para la resolución numérica de este tipo de sistemas de ecuaciones, y resulta innecesaria la búsqueda de una solución analítica que generalmente implica la realización de simplificaciones y da lugar a una solución menos rigurosa.

La ecuación del balance de materia de componente en una columna de lecho fijo es la siguiente:

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta u_i \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.13)$$

donde θ es la porosidad del lecho de bioadsorbente, ρ es la densidad del medio poroso en el interior de la columna (gdm^{-3}), D es el coeficiente de dispersión hidrodinámica (m^2s^{-1}), y u_i es la velocidad media del líquido a través de los poros o velocidad intersticial (ms^{-1}). La resolución numérica de esta ecuación proporciona la variación con el tiempo de la concentración de soluto en el efluente de la columna con el tiempo, a partir de la que puede obtenerse tanto el tiempo de ruptura como la capacidad de adsorción.

No obstante, en la bibliografía continúan apareciendo numerosos trabajos que utilizan modelos simplificados para representar el comportamiento de sistema. Entre estos modelos cabe destacar el modelo de Bohart-Adams (1920) y el modelo de Thomas (1944).

2.4.2.1 Modelo de Bohart-Adams

El modelo de Bohart-Adams o modelo BDST (*Bed Depth-Service Time*) asume que la velocidad del fluido y la capacidad de retención del lecho son constantes a lo largo de la columna, y por tanto el frente de adsorción se desplaza a velocidad constante. El modelo no tiene en cuenta las resistencias a la transferencia externa e interna, desprecia el efecto de la dispersión axial y supone que el adsorbato se adsorbe directamente sobre la superficie del sólido. La ecuación de velocidad que completa el modelo es la siguiente:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_{BA} C (q_0 - q) \quad (2.14)$$

siendo K_{BA} la constante de velocidad del modelo ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{s}^{-1}$) y q_0 la capacidad de adsorción del lecho (mgg^{-1}). Este tipo de ecuación de velocidad implica que en el equilibrio ($\partial q / \partial t = 0$), la ecuación (2.14) se reduce a una relación de equilibrio rectangular ($q = q_0$). La solución analítica del sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones (2.13) y (2.14) es la siguiente:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(A)}{\exp(A) + \exp(B) - 1} \quad (2.15)$$

donde

$$A = K_{BA} C_0 \left(t - \frac{h}{u_i} \right) \quad (2.16)$$

$$B = \frac{K_{BA} \rho q_0 h}{u_i \theta} \quad (2.17)$$

siendo h la altura de lecho (cm). La ecuación (2.15) puede convertirse en la ecuación más habitual del modelo Bohart-Adams mediante la realización de las siguientes simplificaciones:

- Los términos $\exp(A)$ y $\exp(B)$ son muy superiores a la unidad.
- El tiempo que el soluto tarda en recorrer la columna es mayor que el tiempo de residencia del líquido en el interior de la columna ($t \gg h/u_i$).

Teniendo en cuenta estas suposiciones, la ecuación resultante aplicada en el punto de ruptura es la siguiente:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_R} - 1\right) = \frac{K_{BA} N_0 h}{u} - K_{BA} C_0 t_R \quad (2.18)$$

donde N_0 es la capacidad de adsorción del lecho por unidad de volumen de lecho (mgdm^{-3} ; $N_0 = \rho q_0$), u es la velocidad superficial (ms^{-1} , $u = u_i \Theta$), t_R es el tiempo de ruptura (s) y C_R es la concentración de soluto en el punto de ruptura (mgdm^{-3}). La ecuación (2.18) es la expresión del modelo de Bohart-Adams más ampliamente utilizada. Este modelo muestra una relación lineal entre la altura de lecho y el tiempo de ruptura, razón por la cual también se conoce con el nombre de modelo BDST. La obtención de los parámetros del modelo, N_0 y K_{BA} , se realiza mediante un ajuste lineal de los datos obtenidos en experimentos realizados con diversas alturas de lecho.

Se trata de un modelo de fácil resolución que proporciona una evaluación simple y rápida del rendimiento de la bioadsorción en columna, pero su validez está restringida porque solo es aplicable a las condiciones concretas en las que se obtuvieron los parámetros. Sus principales desventajas son que las curvas de ruptura obtenidas con este modelo son simétricas y que no tiene en cuenta la difusión por el interior de las partículas del sólido. Ejemplos de la aplicación de este modelo son los publicados por Fiol y col. (2006) y Sankararamakrishnan y col. (2008).

2.4.2.2 Modelo de Thomas

El modelo de Thomas describe la cinética de la adsorción con la siguiente ecuación de velocidad de reacción de segundo orden:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_{T1} C (q_0 - q) - K_{T2} q \quad (2.19)$$

siendo K_{T1} la constante de velocidad de segundo orden de la reacción directa ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{s}^{-1}$) y K_{T2} la constante de velocidad de primer orden inversa (s^{-1}). Esta expresión es conocida como ecuación cinética de Langmuir porque se convierte en la isoterma de Langmuir (ecuación (2.4)) en la situación de equilibrio ($\partial q / \partial t = 0$), con la constante de Langmuir como $b = K_{T1} / K_{T2}$. Despreciando la dispersión axial, la solución del sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones (2.13) y (2.19) es una ecuación con la forma clásica del modelo de Thomas (1944), que fue generalizada por Hiester y Vermeulen (1952) en la siguiente expresión:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{J((n/r), nT)}{J((n/r), nT) + [1 - J(n, (nT/r))] \exp[(1-(1/r))(n - nt)]} \quad (2.20)$$

siendo

$$r = 1 + b C_0 \quad (2.21)$$

$$n = \frac{\rho q_0 K_{T1} h}{\theta u_i} \quad (2.22)$$

$$T = \frac{\theta ((1/b) + C_0)}{\rho q_c} \left(\frac{u_i t}{h} - 1 \right) \quad (2.23)$$

Y la función J se calcula con la siguiente ecuación:

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x \exp(-y - \tau) I_0(2\sqrt{y\tau}) d\tau \quad (2.24)$$

donde I_0 es la función Bessel de primera clase y orden cero.

El modelo de Thomas se reduce al modelo de Bohart-Adams, cuando la isoterma de adsorción es muy favorable. Por tanto, el modelo Bohart-Adams puede entenderse como un límite del modelo de Thomas (Chu, 2010).

Sin embargo, en los trabajo de bioadsorción la expresión nombrada como modelo de Thomas es la correspondiente a la ecuación (2.25) (Seo y col., 2008; Apiratikul y Pavasant, 2008a).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[K_{TH} (q_0 m / Q - C_0 t)]} \quad (2.25)$$

siendo K_{TH} la constante de equilibrio del modelo ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{s}^{-1}$). En un artículo recientemente publicado por Chu (2010), éste argumenta que la expresión (2.25) es erróneamente llamada modelo de Thomas, aunque demuestra que esta ecuación y la correspondiente del modelo de Bohart-Adams (ecuación (2.18)) son matemáticamente idénticas y sus parámetros intercambiables, si la ecuación (2.25) se escribe de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_R} - 1\right) = \frac{K_{TH} q_0 m}{Q} - K_{TH} C_0 t_R \quad (2.26)$$

2.4.2.3 Modelos basados en la resolución numérica del sistema de ecuaciones en derivadas parciales

Como se ha comentado anteriormente, con la mejora de la capacidad de cálculo, el empleo de modelos basados en la resolución numérica del balance de materia en derivadas parciales permite una descripción matemática de la bioadsorción dinámica más rigurosa. Los modelos de bioadsorción en columna de lecho fijo recogidos en la bibliografía se diferencian fundamentalmente en la ecuación utilizada para describir el equilibrio de adsorción y en la etapa limitante del proceso global que, a su vez, condiciona la ecuación de velocidad de adsorción empleada, así como la forma de calcular o estimar los parámetros del modelo.

La forma más habitual de describir el equilibrio de adsorción es mediante las isothermas de Langmuir y Freundlich; tal es el caso de los modelos publicados por Vilar y col. (2008b) y Barros y col. (2004), respectivamente. En cambio, Naja y Volesky (2006) desarrollaron un modelo de equilibrio basado en procesos de intercambio iónico entre los iones presentes en la disolución y en la superficie del material adsorbente, teniendo en cuenta que éste ha sido identificado como el principal mecanismo de retención de metales por biomasa orgánica. Los modelos no solo se diferencian en el tipo de ecuación de equilibrio utilizado, sino también en la forma de obtener los parámetros de dichas ecuaciones. En la mayor parte de los casos, los parámetros de las ecuaciones de equilibrio de adsorción se obtienen a partir de experimentos en discontinuo, pero, tal y como se ha comentado anteriormente, la capacidad de retención de los bioadsorbentes puede variar según el tipo de contacto.

Por lo que respecta a la etapa limitante del proceso, la mayoría de los modelos asumen que las etapas de transferencia de materia externa o interna limitan el proceso. En ambos casos, la forma más habitual de expresar la ecuación de velocidad de adsorción es mediante una expresión cinética con una fuerza impulsora lineal. La forma de expresarla depende de la etapa de transferencia de materia que se considere como limitante:

- Transferencia de materia externa:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_f (C - C^*) \quad (2.27)$$

- Transferencia de materia interna:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_p (q^* - q) \quad (2.28)$$

donde K_f ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$) y K_p (s^{-1}) son los coeficientes de primer orden de transferencia de materia en la interfase sólido-líquido e intrapartícula, respectivamente. C^* (mgdm^{-3}) representa la concentración de soluto en la interfase que se encuentra en equilibrio con la fase adsorbida y q^* (mgg^{-1}) la concentración de soluto adsorbido en la superficie externa del adsorbente en equilibrio con la disolución, y se calculan con la ecuación de equilibrio de adsorción correspondiente. Ejemplos de la utilización de la aproximación de fuera impulsora lineal se encuentran en los trabajos publicados por Yoshida y Takemori (1997), Gabaldón y col. (2000), Barros y col. (2004), Naja y Volesky (2006) y Vilar y col. (2008b).

La combinación de las ecuaciones de velocidad y del balance de materia representado por la ecuación (2.13) da lugar a un sistema de ecuaciones que requiere de una potente herramienta matemática para su resolución numérica por métodos de diferencias finitas o de elementos finitos. La obtención de los parámetros del modelo, coeficiente de dispersión hidrodinámica y coeficiente de transferencia de materia, en su caso, se realiza mediante el ajuste de los datos experimentales y los resultados del modelo, y minimizando el error relativo entre ellos (Gabaldón y col., 2006; Naja y Volesky, 2006). Sin embargo, Levan y col. (1997) recomiendan la determinación experimental del coeficiente de dispersión hidrodinámica para cada tipo de sistema de contacto. La determinación experimental del coeficiente de dispersión hidrodinámica suele realizarse mediante métodos de estímulo-respuesta, que consisten en la inyección de un trazador en el interior de la columna y el análisis del cambio de alguna propiedad en el efluente de la columna. La inyección del trazador puede ser continua (Inglezakis y col., 2001), de manera que la variación de la propiedad a la salida de la columna da lugar a una curva de ruptura, o en forma de impulso (Crittenden y col., 2005), obteniéndose un máximo en la propiedad a la salida de la columna cuya magnitud depende del coeficiente de dispersión hidrodinámica.

3 OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis doctoral es el estudio de la bioadsorción como tecnología para el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con metales pesados utilizando *Posidonia oceanica* y turba como bioadsorbentes. Para ello se ha implementado una metodología dirigida al desarrollo de una herramienta de predicción del proceso de bioadsorción en lecho fijo y a la evaluación de la potencial aplicación del proceso a nivel industrial.

El objetivo general se ha concretado en los siguientes objetivos parciales:

1. Estudio experimental de la bioadsorción de cobre, como contaminante modelo de aguas residuales industriales, sobre *Posidonia oceanica* y turba, mediante la realización de experimentos en discontinuo y en columnas de lecho fijo, con el fin de determinar las capacidades de bioadsorción y los mecanismos de interacción, así como para obtener información experimental para el desarrollo de un modelo matemático de bioadsorción en columna de lecho fijo.
2. Desarrollo, calibración y modelación de un modelo matemático de bioadsorción en columna de lecho fijo que permita la aplicación en tareas de diseño y de predicción de la operación en continuo.
3. Evaluación de la potencial aplicación de la *Posidonia oceanica* y la turba para el tratamiento de aguas residuales industriales que contienen cobre y níquel por comparación con distintos adsorbentes y bioadsorbentes comerciales.

Los objetivos parciales se desglosan en los objetivos específicos descritos a continuación, y que conforman el plan de trabajo realizado.

El **estudio experimental de la bioadsorción de cobre** comprende:

- Caracterización de las propiedades físico-químicas de la *Posidonia oceanica* y la turba y de los mecanismos de interacción involucrados en el proceso de bioadsorción de cobre.
- Estudio de la influencia del pH sobre el equilibrio de adsorción.
- Determinación experimental del coeficiente de dispersión hidrodinámica a través de lechos de *Posidonia oceanica* y de turba.

- Estudio de la influencia de la concentración de cobre y del caudal de alimentación en la bioadsorción en columna de lecho fijo.
- Análisis de la influencia de la presencia de EDTA, agente complejante habitual en los efluentes industriales, en la bioadsorción de cobre en columnas de lecho fijo.
- Evaluación de la viabilidad de la reutilización de los bioadsorbentes en ciclos sucesivos de adsorción-desorción.

El **desarrollo del modelo matemático** se desglosa en los siguientes puntos:

- Desarrollo de un modelo dinámico para la predicción de la bioadsorción en columna de lecho fijo basado en la descripción de los principales procesos involucrados: transferencia de materia externa e interna y reacción química.
- Calibración de los parámetros del modelo a partir de los resultados experimentales del estudio de la influencia de la concentración de cobre en la bioadsorción en columna de lecho fijo de *Posidonia oceanica* y turba.
- Validación del modelo a partir de los datos experimentales obtenidos en el estudio de la influencia del caudal sobre el proceso de bioadsorción en columnas de lecho fijo.

La **evaluación de la potencial aplicación** de estos materiales para el tratamiento de afino de aguas residuales industriales incluye:

- Estudio comparativo del rendimiento de eliminación de cobre y níquel sobre diversos adsorbentes para la obtención de las capacidades de eliminación en columna de lecho fijo en ausencia y en presencia de EDTA.
- Evaluación del rendimiento del proceso con un agua residual procedente de una industria de tratamiento de superficies metálicas.
- Estudio de configuraciones de tratamiento alternativas para la eliminación de cobre en presencia de EDTA mediante la disposición de columnas de lecho fijo en serie.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 DESCRIPCIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES

Los bioadsorbentes estudiados en el trabajo de tesis doctoral son la *Posidonia oceanica* y la turba. Asimismo, se emplearon los siguientes adsorbentes comerciales: chitín, chitosan y dos carbones activados que se distinguirán por su marca comercial (carbón activado Scharlau y carbón activado Darco). En este apartado se realiza una descripción de los materiales y de los distintos procedimientos de preparación a los que se sometieron para su utilización.

4.1.1 *Posidonia oceanica*

La *Posidonia oceanica* es una planta fanerógama endémica del Mar Mediterráneo que pertenece a la familia de las *Posidoniaceae*. Forma praderas submarinas y se encuentra cerca de la costa en fondos arenosos y profundidades que pueden oscilar desde prácticamente la superficie hasta los 40 m. Las praderas de *Posidonia oceanica* se encuentran en regresión desde hace algunos años, fundamentalmente por la presión antrópica. Entre las causas que están generando esta regresión destacan la presencia de agentes contaminantes en el agua, la pesca de arrastre, la práctica de deportes náuticos, los emisarios submarinos cuyos vertidos pueden aumentar la turbidez dificultando la fotosíntesis, y la eutrofización. Además, la liberación accidental de dos algas tropicales de crecimiento rápido (*Caulerpa taxifolia* y *Caulerpa racemosa*) está generando problemas adicionales por suplantación de parte de las praderas de *Posidonia oceanica*.

Como consecuencia del arrastre de las mareas y el oleaje, las hojas de esta planta aparecen a lo largo de las playas de la costa mediterránea. La empresa Denia Compost S.A. se encarga de recoger estos residuos de hojas de *Posidonia oceanica* de las playas de las costas valencianas para su transformación en compost, y fue la empresa suministradora de dicho material para la realización de este estudio.

Para utilizarla como bioadsorbente, la *Posidonia oceanica* fresca se sometió a lavado para eliminar las impurezas y reducir la salinidad. Para ello se realizaron lavados sucesivos con agua de red hasta alcanzar una conductividad del

agua de lavado constante, y finalmente se lavó con agua destilada. Posteriormente, se secó en la estufa a 105 °C, se trituró y se tamizó reservando la porción con tamaño de partícula comprendido entre 0.5–2 mm para la realización de los ensayos. Se almacenó en desecador para su posterior utilización.

4.1.2 Turba

La turba es un material orgánico generalmente de color pardo oscuro y rico en carbono, resultado de la degradación microbiana de la biomasa vegetal presente en el suelo en condiciones húmedas. Puede presentar grados de descomposición muy diversos según su origen, dependiendo de las condiciones topográficas y climatológicas de la localización donde se forma. Las propiedades físico-químicas de la turba están en gran medida relacionadas con su grado de mineralización. En las clasificaciones de suelos, los suelos de turba son aquellos que poseen un contenido en materia orgánica superior al 65%. Su aplicación más conocida es como enmienda del suelo en agricultura y jardinería, aunque también se utiliza en aplicaciones industriales como en el tratamiento de aguas residuales.

La turba empleada en este estudio fue suministrada por la empresa Infertosa y procede de un depósito localizado en Torreblanca (Castellón). La turba de dicho depósito presenta una mineralización elevada y es mezclada con nutrientes por la empresa para su uso como enmienda de suelo. En este estudio se utilizó el producto triturado y tamizado para separar la fracción de tamaño de partícula entre 0.5–2 mm. Antes de su uso el material se secó en estufa a 105 °C y se almacenó en desecador.

4.1.3 Chitín

El chitín (Poli(N-acetil-1,4-β-D-glucopiranosamina) es un polímero de cadena larga de N-acetilglucosamina, un derivado de la celulosa, que se encuentra en la naturaleza de forma abundante formando parte de las paredes celulares de hongos, en los esqueletos de artrópodos como crustáceos (cangrejos, langostas y gambas) e insectos (hormigas, escarabajos y mariposas), en la rábula de los moluscos y en los picos de los cefalópodos. Algunas aplicaciones importantes del chitín son como agente inmovilizador de enzimas utilizados en la industria

alimentaria, como adhesivo en el proceso de fabricación de papel y en la fabricación de apósitos textiles en la industria farmacéutica (Rinaudo, 2006).

El quitín empleado en este trabajo es un material sólido natural obtenido a partir de caparazones de cangrejos que se presenta en forma de escamas. Se empleó en la forma comercial suministrada por Sigma-Aldrich Química S.A. (España).

4.1.4 Chitosan

El chitosan es un polisacárido lineal compuesto de D-glucosamina y N-acetil-glucosamina. Se produce a partir de la deacetilación del quitín. El grado de deacetilación puede determinarse por Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Las aplicaciones más importantes del chitosan se encuentran en la fabricación de productos cosméticos para la piel y el cabello, y en la industria farmacéutica y biomédica, para la fabricación de suturas quirúrgicas, piel artificial, huesos reconstruidos y lentes de contacto (Rinaudo, 2006).

El chitosan empleado en este estudio se adquirió en forma de polvo y se fabrica a partir de caparazones de cangrejos. Presenta un grado de deacetilación entre el 75 y el 85%, y fue suministrado por Sigma-Aldrich. El chitosan comercial requirió una mayor preparación debido al reducido tamaño de partícula del material original que imposibilitó su utilización en columna por la dificultad de circulación del fluido a través del lecho y la elevada pérdida de presión. Para conseguir partículas con un tamaño mayor se desarrolló un procedimiento de inmovilización del chitosan en partículas esféricas de alginato cálcico, según el procedimiento descrito por Blandino y col. (1999). Una suspensión de 10 g de chitosan en 150 cm³ de agua destilada se mezcló con 50 cm³ de una disolución de 25 g dm⁻³ de alginato sódico ((C₆H₇NaO₆)_n). La solución resultante se vertió en forma de gotas sobre una disolución agitada de 25 g dm⁻³ de cloruro cálcico (CaCl₂). Las partículas esféricas formadas por la gelificación del alginato cálcico se mantuvieron en la disolución de CaCl₂. Tras 24 horas de contacto, las partículas se lavaron con agua destilada, se deshidrataron en la estufa a 105 °C, se trituraron y se tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula entre 0.5–2 mm.

4.1.5 Carbones activados

El carbón activado (CA) es un producto fabricado a partir de materiales orgánicos ricos en carbono como madera, huesos, cáscaras de fruta, turba y coque, entre otros. Es un material de elevada porosidad y alta superficie interna propiedades que le proporcionan unas buenas características adsorbentes, que son utilizadas en muchas aplicaciones tanto en fase gas como en fase líquida. Este material puede presentarse en una gran variedad de conformaciones: polvo, granular, extrusionado, fibras, fieltros e incluso tela.

En este estudio se utilizaron dos carbones activados comerciales, el carbón activado Scharlau 346 y el carbón activado Darco 12–20 mesh, ambos de tipo granular, suministrados por Scharlab S.L. (España) y por Sigma-Aldrich Química S.A. (España), respectivamente. Ambos fueron utilizados en la forma comercial.

En la Figura 4.1 se muestran fotografías de los materiales utilizados tras ser sometidos a los respectivos procesos de preparación.



Figura 4.1 Fotografía de los materiales adsorbentes.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de los adsorbentes. Dicha caracterización comprende la determinación de: la composición elemental, la pérdida por calcinación, el pH_{ZPC} , la superficie específica, la densidad aparente, la distribución del tamaño de partícula, el intercambio protónico y las observaciones al microscopio electrónico de barrido. Una parte importante de la caracterización de la *Posidonia oceanica* y de la turba ha sido realizada bajo la dirección de la Dra. Castaldi en las instalaciones del Dipartimento di Scienze ambientali agrarie e biotecnologie agro-alimentari de la Università degli Studi di Sassari (Italia). Se determinaron la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y la composición en ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF) de los materiales, así como las interacciones del Cu con la *Posidonia oceanica* y la turba en el proceso de bioadsorción, aplicando un procedimiento de extracción

secuencial del Cu retenido y empleando las técnicas instrumentales de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier y de Análisis térmico.

4.2.1 Análisis elemental

El análisis elemental se realizó mediante un Analizador Elemental EA 1110 (CE Instruments, Italia), perteneciente al Servei Central de Suport a la Investigació de la Universitat de València, y proporcionó el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en las muestras. La técnica está basada en la oxidación completa de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión se separan y se analizan posteriormente mediante un detector de conductividad térmica.

4.2.2 Pérdida por calcinación

La pérdida por calcinación corresponde al porcentaje en peso de la muestra eliminado tras la calcinación de los sólidos a una temperatura de 550 °C. Se utilizó un horno eléctrico Gallur MC-3 (Gallur, España), aplicando un programa de calcinación con una rampa inicial de 18 °Cmin⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 550 °C, valor en el cual se mantuvo la temperatura durante 2 horas para conseguir pérdida de peso constante. Se utilizaron aproximadamente 7.0 g de adsorbente, previamente deshidratado en la estufa. Tras la calcinación, se adicionó carbonato amónico ((NH₄)₂CO₃) a las muestras calcinadas para regenerar los posibles carbonatos perdidos. Posteriormente, se deshidrataron las muestras antes de obtener la masa final.

4.2.3 pH_{ZPC}

El pH_{ZPC} se determinó mediante el método de valoración másica descrito por Bourikas y col. (2003). Los experimentos se realizaron en erlenmeyers Pyrex de 100 cm³ de capacidad en los cuales se introdujeron 50 cm³ de una disolución de CaCl₂ 0.001 M, y cantidades crecientes de sólido adsorbente para conseguir concentraciones de sólido comprendidas entre 2.5 y 50 g dm⁻³. Las disoluciones se mantuvieron bajo agitación en un incubador orbital G25KC (New Brunswick Scientific, EEUU) durante 24 horas, momento en el cual se midió el pH de la

muestras utilizando un pHmetro/conductímetro 340i (WTW, Alemania). El pH_{ZPC} es el valor al que tiende asintóticamente el pH de las disoluciones al aumentar la concentración de sólido.

4.2.4 Intercambio protónico

Los ensayos consistieron en la determinación de la variación del pH con el tiempo en suspensiones de bioadsorbente, *Posidonia oceanica* o turba, en agua a distintas concentraciones de sólido y diversas fuerzas iónicas. Se realizaron ensayos con dos concentraciones de sólido diferentes, 5 y 10 gdm^{-3} , y se utilizaron disoluciones iniciales con fuerzas iónicas de 0.01, 0.05 y 0.20 M de NaCl. El volumen de disolución fue, en todos los casos, de 50 cm^3 . Las suspensiones se mantuvieron en agitación continua con el fin de asegurar mezcla perfecta y desprestigiar la resistencia a la transferencia de materia externa. La monitorización de la variación de pH con el tiempo se realizó a través de un programa informático de registro de datos conectado a un pHmetro/conductímetro 340i (WTW, Alemania).

4.2.5 Superficie específica

La superficie específica de los adsorbentes se obtuvo a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, empleando un Analizador de Superficie BET ASAP 2010 (Micrometrics Instrument Co., EEUU), perteneciente al Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València. La superficie específica se obtuvo mediante la aplicación del modelo BET.

4.2.6 Densidad aparente

La densidad aparente se determinó por pesada en balanza analítica de la cantidad de sólido necesaria para ocupar un volumen final de 30 cm^3 , con el sólido homogéneamente distribuido (Método adaptado del método TMECC 3.01-C (TMECC, 2002)).

4.2.7 Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico de la *Posidonia oceanica* y de la turba se determinó con el método del cloruro de bario-trietanolamina, según el procedimiento descrito en el manual *Metodi di analisi chimica del suolo* (MiPAF, 2000). Este método consiste en la saturación de los materiales con cloruro de bario, seguida de la sustitución de los iones de Ba^{2+} adsorbidos por iones Mg^{2+} al poner en contacto el material saturado con sulfato de magnesio. Para ello, 0.5 g de adsorbente se pusieron en contacto con 25 cm³ de una disolución de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M tamponada a pH=8.2 con trietanolamina al 98% ($(\text{CH}_2\text{OHCH}_2)_3\text{N}$), manteniendo agitación continua durante 2 horas en un agitador orbital Universal 709 (ASAL Srl., Italia). Para asegurar la máxima saturación de Ba, esta operación se repitió 6 veces sucesivas renovando la disolución de BaCl_2 . Después de la etapa de saturación, el exceso de Ba se eliminó lavando los materiales con agua destilada; se centrifugaron las muestras a 18000 rpm en una centrífuga Beckman-221 (Beckman Coulter Inc., EEUU). A continuación, las muestras se trataron en 5 lavados sucesivos de 2 horas de duración cada uno con 25 cm³ de una disolución de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M. El sobrenadante de los lavados, recuperado mediante centrifugación de las muestras, se introdujo en matraces aforados completándose el volumen de 250 cm³. El exceso de Mg se determinó mediante valoración complexométrica con EDTA utilizando negro de eriocromo como indicador.

4.2.8 Contenido en ácidos húmicos y fúlvicos

El contenido en ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF) de la *Posidonia oceanica* y de la turba se determinó mediante un proceso de extracción y purificación, según el método descrito por Castaldi y col. (2005). La extracción se realizó con una disolución de hidróxido sódico y pirofosfato sódico ($\text{NaOH}/\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 0.1 M. Se añadieron 2.0 g de bioadsorbente a 100 cm³ de la disolución en un baño termostático a 65 °C y 80 rpm en atmósfera inerte de N_2 durante 48 horas. Las muestras se centrifugaron a 4000 rpm durante 30 minutos en una centrífuga ALC 4239R (ALC, Italia), los sobrenadantes se filtraron a través de un filtro de 0.8 µm Millipore (Millipore GTBP, EEUU) y se almacenaron en atmósfera de N_2 a 4 °C. Se tomaron alícuotas de 25 cm³ de la solución de extracción, a los que se añadieron 0.5 cm³ de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 50% (pH<2) para precipitar los ácidos húmicos de la disolución. Los ácidos húmicos se

recuperaron por centrifugación y solubilización con NaOH 0.1 M. El sobrenadante de la precipitación que contenía los ácidos fúlvicos se purificó mediante adsorción en una columna de polivinilpirrolidona (PVP) y posterior resolubilización con NaOH 0.1 M.

El contenido en carbono orgánico de los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos se determinó mediante oxidación de 10 cm³ de muestra con 5 cm³ de una disolución de dicromato potásico (K₂Cr₂O₇) 2.0 meqdm⁻³ en presencia de 20 cm³ de H₂SO₄ al 98% durante 1 hora. El carbono orgánico se analizó por colorimetría (586 nm) utilizando un espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary 50 (Varian Inc, EEUU). La recta de calibrado se obtuvo con disoluciones patrón preparadas con glucosa (C₆H₁₂O₆) siguiendo el mismo procedimiento, en el intervalo de concentraciones de 0 a 0.3 g C dm⁻³.

4.2.9 Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula se obtuvo mediante tamizado sucesivo de muestras de cada adsorbente utilizando tamices con pasos de luz de 0.10, 0.25, 0.50, 0.63, 0.75, 0.85, 1.00, 1.25, 1.60 y 2.00 mm, según el método descrito por (Snow y col., 1997). La cantidad de muestra correspondiente a cada fracción se obtuvo por pesada en balanza analítica. Los resultados se utilizaron para determinar el diámetro de partícula medio (\bar{d} , mm) a partir de la curva de porcentaje de muestra acumulado frente al diámetro de partícula.

4.2.10 Observación de los materiales mediante microscopía electrónica de barrido

La observación de la superficie de los materiales se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido S-4100 (Hitachi Ltd., Japón) a un voltaje de 11 kV perteneciente al Servei Central de Suport a la Investigació Experimental de la Universitat de València. El microscopio está equipado con un cañón de emisión de campo, un detector BSE AUTRATA y un detector de rayos X RÖNTEC, que permitió la realización del microanálisis de las muestras. El equipo cuenta con el software QUANTAX 200 que integra la adquisición de imágenes y de espectros de rayos X.

El tratamiento aplicado a las muestras para la observación al microscopio consistió en un secado de las muestras a 105 °C durante 24 horas. La muestra se

fijó en una placa metálica y se recubrió con una fina capa de oro-paladio en atmósfera inerte de argón.

Se realizaron observaciones al microscopio electrónico de barrido y análisis de rayos X de la superficie de los bioadsorbentes sin saturar y saturados con Cu a un valor de pH de equilibrio de 5.0. Para saturar los materiales con Cu, se pusieron en contacto 0.75 g de bioadsorbente con 150 cm³ de una disolución de 800 mgdm⁻³ de Cu, utilizando cloruro sódico (NaCl) como electrolito de fondo con una concentración de 0.01 M. Tras 24 horas de contacto, se midió el pH de las muestras y se ajustó al valor correspondiente mediante la adición de cantidades despreciables de HCl 0.1 M o de NaOH 0.01 M. Con el fin de asegurar el establecimiento del equilibrio a pH = 5, se mantuvieron las muestras en agitación durante 24 horas desde la última corrección de pH. Los sobrenadantes de las suspensiones se filtraron con un filtro Whatman nº 4 (Whatman International Ltd., Reino Unido) y se acidificaron con ácido nítrico concentrado (HNO₃), para el posterior análisis de la concentración de metal y la determinación del porcentaje de cobre retenido.

4.2.11 Estudio de la interacción del cobre con los bioadsorbentes mediante un procedimiento de extracción secuencial de cobre retenido

Con el fin de evaluar el grado interacción entre el Cu y los bioadsorbentes (*Posidonia oceanica* y turba) se aplicó un procedimiento de extracción secuencial del cobre retenido sobre ambos materiales

El procedimiento experimental utilizado es el descrito por Santona y col. (2006), que se emplea frecuentemente para determinar la biodisponibilidad de los contaminantes retenidos sobre un suelo contaminado. Consiste en una extracción secuencial del Cu retenido en diversas muestras de los bioadsorbentes previamente saturados con dicho metal a pH=5, utilizando disoluciones con capacidad de extracción creciente. El procedimiento de saturación de los bioadsorbentes se ha descrito en el apartado anterior.

Las soluciones de extracción empleadas fueron las siguientes:

- Agua destilada a pH = 6.5, para extraer la fase soluble.

- Disolución de nitrato cálcico ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 0.05 M, con la que se extrae la fase intercambiable con los iones Ca^{2+} .
- Disolución de EDTA 0.02 M, con el fin de desadsorber los cationes fuertemente retenidos al bioadsorbente que constituyen la fase de menor biodisponibilidad.

El procedimiento consistió en tratar 0.5 g de bioadsorbente con 12.5 cm³ de la disolución correspondiente durante 2 horas bajo agitación constante. Tras cada etapa de extracción, las suspensiones se centrifugaron y los sobrenadantes se filtraron con filtro Whatman nº 4 y se acidificaron con HNO_3 . El análisis de la concentración de Cu se realizó con un espectrofotómetro de absorción atómica de llama Perkin Elmer 3300 (Perkin Elmer Inc., EEUU), perteneciente al Dipartimento di Scienze ambientali agrarie e biotecnologie agro-alimentari de la Università degli Studi di Sassari (Italia). Se utilizó una disolución patrón de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 1000 mgdm⁻³ para absorción atómica (Carlo Erba Reagenti, Italia) para la preparación de los estándares de calibración en el intervalo 0-3 mgdm⁻³ de Cu. Se realizaron sendas pruebas en blanco de la *Posidonia oceanica* y la turba sin saturar.

4.2.12 Caracterización de los grupos funcionales mediante Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

Para la caracterización de los grupos funcionales presentes en la superficie de la *Posidonia oceanica* y la turba, se utilizó la técnica instrumental de Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier. Los espectros de IRTF se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro IRTF Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientifics, EEUU), equipado con el software Ez Omnic, en el rango de números de onda comprendido entre 400 y 4000 cm⁻¹ con una resolución de 64 escaneos del espectro, perteneciente al Dipartimento di Scienze ambientali agrarie e biotecnologie agro-alimentari de la Università degli Studi di Sassari (Italia). Se utilizó bromuro de potasio (KBr) para la preparación de las muestras: se mezclaron 4 mg de bioadsorbente con 196 mg de KBr y se trituraron con un mortero de ágata hasta conseguir un tamaño de partícula muy fino. Los sólidos se deshidrataron en la estufa a 105°C para reducir las posibles interferencias ocasionadas por el agua retenida. Se obtuvieron los espectros de IRTF de los bioadsorbentes sin saturar, tratados con HCl en discontinuo y con agitación constante hasta alcanzar un pH de 5.5 y saturados de Cu a un valor de pH de equilibrio de 5.0.

4.2.13 Caracterización de los materiales mediante análisis térmico

Se realizaron análisis termogravimétricos utilizando un equipo formado por una termobalanza Mettler TG20 conectada a un controlador TA 3000 (Mettler-Toledo Intl. Inc., Suiza), del Dipartimento di Scienze ambientali agrarie e biotecnologie agro-alimentari de la Università degli Studi di Sassari (Italia). El equipo permite el registro de la pérdida de peso de la muestra con la temperatura. En cada análisis, se pesaron 12 mg de *Posidonia oceanica* ó 20 mg de turba en crisoles de alúmina de 50 μL de capacidad. Los materiales fueron finamente triturados con el fin de optimizar la transferencia de calor al interior de las partículas y de facilitar la liberación de los gases durante la operación. El calentamiento se produjo desde 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$ con una rampa de temperatura de 10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, y en atmósfera oxidante mediante aporte de aire con un caudal de 10 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$.

Se realizaron análisis termogravimétricos de los bioadsorbentes sin saturar, tratados con HCl hasta alcanzar un pH de 5.5 y saturados con Cu a un valor de pH de equilibrio de 5.0. El tratamiento ácido consistió en poner en contacto 0.5 gramos de *Posidonia oceanica* con 25 mL de una disolución de HCl 0.03 M y 1.0 gramos de turba con 25 mL de una disolución de HCl 0.07 M, durante 24 horas bajo condiciones de agitación constante. Asimismo, se analizaron muestras de bioadsorbentes tras el procedimiento de extracción del Cu retenido y tras una desorción con HCl realizada en discontinuo, tratando de reproducir la desorción ácida realizada en las columnas de lecho fijo. Esta desorción ácida se realizó como se describe a continuación: se pusieron en contacto 0.1 gramos de *Posidonia oceanica* saturada con 25 mL de HCl 0.05M durante un tiempo total de 5 horas, renovando la disolución ácida para asegurar la desorción completa. Para la turba, se pusieron en contacto 0.2 gramos de material saturado de Cu con 16 mL de HCl 0.05M durante 8 horas, renovando la disolución ácida tres veces para asegurar la desorción completa.

4.3 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Los experimentos de equilibrio de adsorción de Cu sobre *Posidonia oceanica* y turba se llevaron a cabo poniendo en contacto 50 cm^3 de disolución de Cu con concentraciones de 50 ó 100 mgdm^{-3} , con cantidades de bioadsorbente

crecientes, a distintos valores de pH de equilibrio. Se empleó NaCl como electrolito de fondo con una concentración de 0.01 M. Las suspensiones se mantuvieron en agitación continua en un agitador orbital con control de temperatura (New Brunswick Scientific, EEUU). La temperatura se mantuvo constante en 22.0 ± 0.5 °C para simular la temperatura del laboratorio. El ajuste del pH de las suspensiones se realizó mediante la adición de cantidades despreciables de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. Tras la última adición, las suspensiones se mantuvieron en agitación al menos 24 horas para asegurar el establecimiento del equilibrio al pH deseado. Alcanzado el equilibrio, se midió el pH y se filtraron los sobrenadantes de la suspensiones con un filtro Millipore de 1.2 μm y se acidificaron con HNO_3 reservando las muestras para el análisis posterior. La concentración de metal se determinó empleando un espectrofotómetro de absorción atómica de llama Thermo S4 (Thermo Fisher Scientifics, EEUU). Se utilizó una disolución patrón para absorción atómica de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de 1000 mg dm^{-3} (Sigma-Aldrich Química S.A, España) para la preparación de los estándares de calibración en el intervalo $0\text{--}3 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu.

4.4 ENSAYOS DE BIOADSORCIÓN EN CONTINUO

4.4.1 Montaje experimental

Los experimentos en columna de lecho fijo se realizaron en columnas de vidrio Pyrex de 35.0 cm de longitud y 1.0 cm de diámetro interno. La preparación de las columnas se llevó a cabo como se describe a continuación. La parte inferior de la columna se rellenó con bolas de vidrio de 2.0 mm de diámetro. A continuación se introdujo el adsorbente en forma de suspensión acuosa, agitando con una varilla de vidrio para compactar el lecho y eliminar el aire atrapado, hasta la altura de lecho correspondiente a cada experimento. Finalmente, se rellenó la parte superior de la columna con bolas de vidrio para evitar la flotación del lecho y la pérdida de material. La operación del sistema se realizó con flujo ascendente a fin de evitar la formación de caminos preferenciales y cortocircuitos. La alimentación de las columnas se realizó a temperatura ambiente (22.0 ± 1.0 °C) utilizando bombas peristálticas Watson-Marlow 101 U/R (Watson-Marlow Pumps Group, EEUU) con velocidad de giro ajustable para fijar el caudal al valor deseado. Se colocó una trampa de aire previa a la columna para evitar su entrada a la misma. El montaje experimental contaba con un colector de muestras automático

que permitió la toma de muestras del efluente de las columnas a intervalos de tiempo prefijados.

El montaje experimental de columnas en serie consistió en la conexión de 2 columnas con lechos adsorbentes de diferentes materiales. El efluente de la primera columna se alimentó a la segunda de manera continua. La toma de muestras del efluente de la primera columna se realizó manualmente disponiendo para ello de una llave de tres vías situada entre ambas columnas, mientras que las muestras del efluente de la segunda se recogieron con el colector de muestras automatizado.

En la siguiente figura se presenta un esquema del montaje experimental.

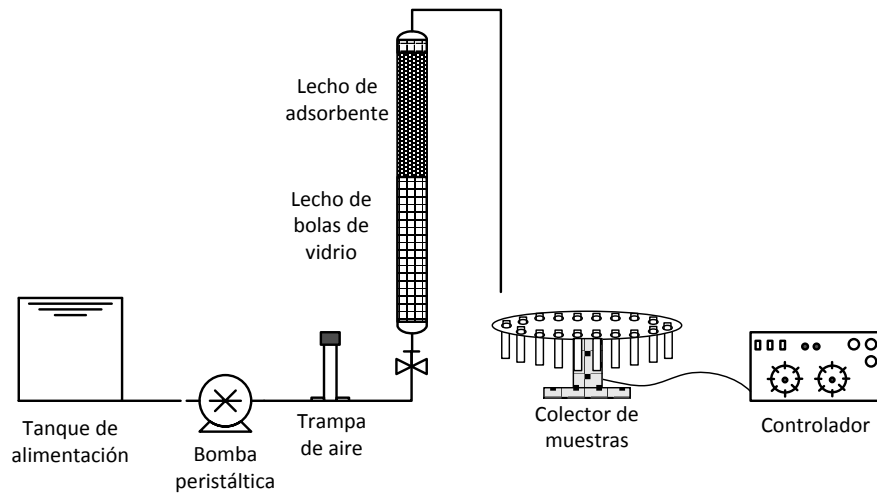


Figura 4.2 Esquema del montaje experimental utilizado en el estudio de la bioadsorción en continuo.

A continuación se muestran una foto general del montaje experimental utilizado donde se pueden observar todos los elementos descritos en el esquema anterior, y una foto de las columnas conectadas en serie.

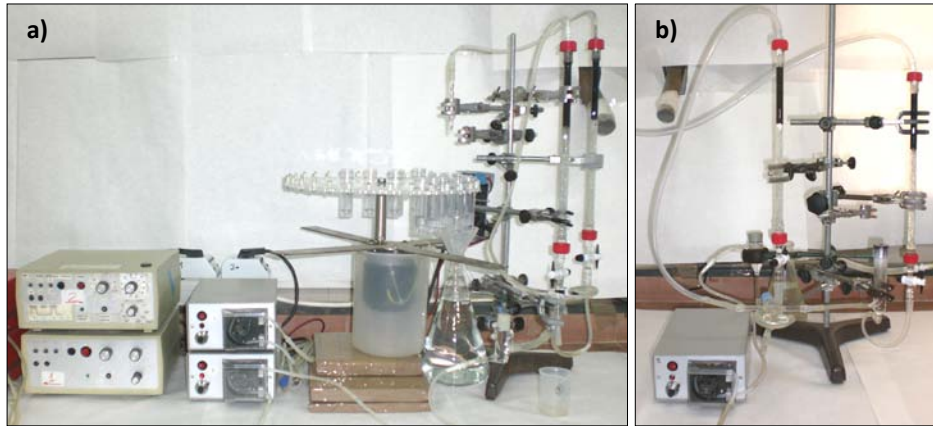


Figura 4.3 Fotografías del montaje experimental utilizado en el estudio de la bioadsorción en continuo: a) General y b) Columnas conectadas en serie.

La **determinación de la porosidad del lecho** adsorbente se realizó al finalizar cada ensayo por un método gravimétrico. El procedimiento consistió en pesar la columna antes y después de su vaciado para obtener el contenido en agua del interior de la columna, que es equivalente al volumen de agua considerando la densidad de la disolución igual a 1 g cm^{-3} . La cantidad de agua retenida en el lecho se obtuvo teniendo en cuenta la retención de agua en el lecho de bolas de vidrio, que se estimó en $0.32 \pm 0.02 \text{ g agua g}^{-1}$ bolas de vidrio en ensayos previos realizados con la columna llena únicamente con bolas de vidrio y agua. Con los datos obtenidos se determinó la masa de agua asociada al lecho de adsorbente (m_w , g) y su porosidad (θ), según la ecuación:

$$\theta = \frac{m_w}{\pi/4 d^2 h} \quad (4.1)$$

donde d es el diámetro de la columna (cm) y h es la altura del lecho de bioadsorbente (cm).

4.4.2 Determinación del coeficiente de dispersión hidrodinámica

La determinación del coeficiente de dispersión hidrodinámica en los lechos de *Posidonia oceanica* y turba se realizó en las mismas columnas de lecho fijo en las que se realizaron los experimentos de bioadsorción en continuo, utilizando una técnica de estímulo-respuesta con cloruro de litio (LiCl) como trazador. La técnica consistió en la alimentación a la columna de una disolución de LiCl 0.04 M. Con el fin de evitar la adsorción de Li, los bioadsorbentes se saturaron en dicho componente antes de ser introducidos en la columna, poniendo en contacto los bioadsorbentes con 100 cm³ de una disolución de LiCl 1.0 M durante 24 horas bajo condiciones de agitación constante. Los bioadsorbentes se lavaron con agua destilada para eliminar el exceso de LiCl y se introdujeron en la columna de vidrio Pyrex siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Todos los experimentos se realizaron por duplicado para alturas de lecho de 10 y 27 cm. Se realizaron experimentos en el intervalo de caudales 10–100 cm³h⁻¹.

El parámetro utilizado para monitorizar la operación fue la conductividad de la disolución, habiéndose demostrado previamente la linealidad entre la concentración de Li y la conductividad de la disolución, como puede observarse en la Figura 4.4. Los experimentos se prolongaron hasta que se alcanzó una conductividad en el efluente igual a la conductividad del alimento.

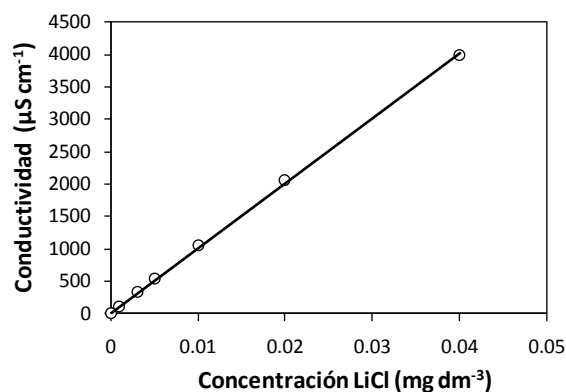


Figura 4.4 Relación entre la concentración de LiCl y la conductividad de la disolución.

4.4.3 Ensayos de bioadsorción en columna de lecho fijo

Las disoluciones se prepararon disolviendo las cantidades correspondientes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada, utilizando un electrolito de fondo, NaCl o CaCl_2 , para proporcionar fuerza iónica constante a la disolución. Además, se utilizaron muestras de agua residual procedente de una empresa del sector de tratamiento de superficies metálicas. En los experimentos realizados para evaluar el efecto de la presencia de agentes complejantes, se añadió a la disolución alimento la cantidad correspondiente de sal disódica de EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Diariamente, se controló el caudal y el pH de la disolución alimentada a las columnas para mantenerlos constantes. Una vez saturadas las columnas se desorbieron por tratamiento ácido con HCl 0.05 M. Se seleccionó este método de mayor aplicabilidad industrial en comparación con la desorción mediante el uso de agentes complejantes.

Las muestras del efluente se recogieron cada dos o cuatro horas, dependiendo de la capacidad de adsorción del material ensayado, empleando un colector de muestras temporizado. En los ensayos de bioadsorción en columnas en serie, la toma de muestras del efluente de la primera columna se realizó manualmente. Las muestras se recogieron en viales de plástico de 30 cm^3 , se midió su pH, se acidificaron con HNO_3 y se almacenaron en nevera a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ para el posterior análisis de la concentración de metal por absorción atómica de llama.

5 EVALUACIÓN DE LA *POSIDONIA OCEANICA* Y DE LA TURBA COMO BIOADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE COBRE EN AGUAS

Parte de este capítulo se ha publicado en:

Izquierdo, M., Gabaldón, C., Marzal, P., Álvarez-Hornos, F.J., 2010. Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanica*. *Bioresour. Technol.* 101, 510–517.

Izquierdo, M., Gabaldón, C., Marzal, P., Sempere, F., 2010. Sorption of copper by a highly mineralized peat in batch and packed-bed systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 165–172.

El gran aumento de la actividad industrial en las últimas décadas ha dado lugar a la emisión al medio natural de cantidades de metales pesados sin precedentes. El cobre es uno de los metales más frecuentes en las emisiones de industrias del sector de tratamiento de superficies, del sector energético y de la producción y transformación de metales. En ocasiones, los tratamientos habituales se muestran ineficaces para alcanzar los límites de vertido marcados por la legislación, que son cada vez más estrictos, o pueden presentar costes de operación elevados y ocasionar problemas secundarios como la generación de fangos con elevado contenido en metales. La bioadsorción se muestra como una alternativa de tratamiento atractiva debido a sus reducidos costes, especialmente por el bajo coste del material adsorbente que suele ser un residuo, y eficaz ya que permite el tratamiento de grandes volúmenes de agua con niveles de emisión final de metales muy reducidos. En los últimos años, la investigación de la bioadsorción de cobre y otros metales pesados ha aumentado considerablemente, en especial en lo referente a la determinación de la capacidad de adsorción de una gran cantidad de materiales, de los mecanismos de la bioadsorción y de los factores que afectan al proceso. Algunas de las conclusiones de estas investigaciones se han indicado en la revisión bibliográfica incluida en el capítulo 2. El objetivo del presente capítulo es el estudio de la bioadsorción como tecnología para el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con cobre, utilizando *Posidonia oceanica* y la turba como bioadsorbentes, iniciando el estudio con la caracterización de ambos bioadsorbentes.

Se han determinado, en primer lugar, las propiedades físico-químicas de la *Posidonia oceanica* y de la turba, así como los mecanismos de interacción de cobre con ambos bioadsorbentes. Seguidamente, se ha caracterizado el equilibrio de adsorción de Cu sobre ambos materiales mediante ensayos en discontinuo a tres valores de pH diferentes, para así evaluar la influencia ejercida por este parámetro sobre la bioadsorción. El estudio experimental en columnas de lecho fijo tuvo como objetivo principal el de establecer un procedimiento metodológico de caracterización del proceso a fin de desarrollar un modelo matemático. Para ello, se siguió una planificación en tres etapas que incluyó: la caracterización de las condiciones hidrodinámicas del lecho, y la determinación de las capacidades de eliminación a varias concentraciones de metal, así como la evaluación de la influencia del caudal en el proceso de retención del metal. A fin de analizar la

aplicación industrial de la tecnología, por último se ha evaluado la influencia de la presencia de EDTA en la corriente influente sobre la capacidad de retención del lecho y la posible reutilización de los bioadsorbentes en ciclos de adsorción-desorción sucesivos.

Los bioadsorbentes utilizados, *Posidonia oceanica* y turba, las técnicas analíticas, y los procedimientos y montaje experimental han sido descritos en el capítulo 4, Materiales y métodos, de la presente memoria.

5.1 PLAN DE TRABAJO

A continuación se describe el plan de trabajo seguido en el estudio de la *Posidonia oceanica* y de la turba como bioadsorbentes para la eliminación de Cu en aguas.

5.1.1 Caracterización de los bioadsorbentes

Se determinaron las siguientes propiedades físico-químicas de la *Posidonia oceanica* y de la turba:

- Análisis elemental (C, H, N y S).
- Pérdida por calcinación.
- pH_{ZPC} .
- Intercambio protónico.
- Superficie específica.
- Densidad aparente.
- Capacidad de intercambio catiónico (CIC).
- Contenido en ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF).
- Distribución del tamaño de partícula y diámetro medio de partícula.
- Observación de los materiales adsorbentes mediante microscopía electrónica de barrido.

Asimismo, se llevaron a cabo procedimientos experimentales y se aplicaron diversas técnicas analíticas que permitieron caracterizar los centros activos de los bioadsorbentes, así como evaluar la interacción entre los bioadsorbentes y el Cu durante el proceso de adsorción-desorción. Las técnicas enumeradas a continuación, junto con la determinación de la capacidad de intercambio catiónico y del contenido en ácidos húmicos y fúlvicos, se han realizado bajo la dirección de la Dra. Castaldi en las instalaciones del Dipartimento di Scienze ambientali agrarie e biotecnologie agro-alimentari de la Università degli Studi di Sassari (Italia). Estas determinaciones fueron las siguientes:

- Evaluación de la interacción del Cu con los bioadsorbentes mediante un procedimiento de extracción secuencial del Cu previamente retenido.
- Caracterización de los grupos funcionales presentes en la superficie de los bioadsorbentes, así como de aquellos implicados en la bioadsorción de Cu por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.
- Caracterización de los materiales mediante análisis térmico y evaluación de los efectos de la bioadsorción de Cu en el comportamiento térmico de los materiales.

5.1.2 Equilibrio de adsorción

Los experimentos de equilibrio se llevaron a cabo poniendo en contacto 50 cm³ de disolución de Cu con cantidades crecientes de bioadsorbente comprendidas entre 0.03 y 0.25 g para la *Posidonia oceanica*, y entre 0.04 y 1.5 g para la turba. Se utilizaron disoluciones de Cu con concentraciones de 50 ó 100 mg dm⁻³ para la *Posidonia oceanica* y de 100 mg dm⁻³ para la turba. Se realizaron 3 series de experimentos con valores de pH de equilibrio de 4, 5 y 6, empleando NaCl como electrolito de fondo con una concentración 0.01 M para asegurar una fuerza iónica constante en la disolución.

5.1.3 Estudio experimental en columna de lecho fijo

5.1.3.1 Determinación del coeficiente de dispersión hidrodinámica

Los experimentos para la obtención del coeficiente de dispersión hidrodinámica se realizaron utilizando una disolución de LiCl 0.04 M como trazado. Este trazador ya fue utilizado previamente por Inglezakis y col. (2001) para determinar la dispersión axial en lechos de zeolitas. Los bioadsorbentes se saturaron con LiCl como paso previo al empaquetamiento del lecho para evitar su adsorción durante los experimentos. Se llevaron a cabo ensayos con dos alturas de lecho y con caudales comprendidos entre 10 y 100 $\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$, como se resume en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Planificación de los experimentos para la determinación del coeficiente de dispersión hidrodinámica en lechos de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

<i>a) Posidonia oceanica</i>		<i>b) Turba</i>	
h (cm)	Q ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)	h (cm)	Q ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)
10	10	10	10
	20		20
	40		40
	80		55
	90		80
27	10	27	10
	20		15
	40		20
	55		40
	80		80
	100		100

5.1.3.2 Estudio de la influencia de la concentración de cobre en el influente

Para estudiar la influencia de la concentración de Cu en el rendimiento de la bioadsorción en columna de lecho fijo, se realizaron experimentos en el intervalo de concentración de Cu en el influente entre 1 y 40 mg dm⁻³ para la *Posidonia oceanica* y entre 1 y 60 mg dm⁻³ para la turba. De este modo, y realizando un balance de materia al sistema, se puede caracterizar el equilibrio de adsorción en un entorno de elevada concentración de adsorbente. El caudal de alimentación se mantuvo constante en 40 cm³ h⁻¹. Se añadió NaCl a las disoluciones alimentadas a las columnas como electrolito de fondo con una concentración 0.01 M, con el fin de asegurar una fuerza iónica constante en la columna. El pH de las disoluciones alimentadas se mantuvo constante en un valor de 6 para todos los experimentos excepto en el realizado con concentración de Cu de 60 mg dm⁻³ utilizando turba como bioadsorbente, en el que se mantuvo en un valor de 5.4 para evitar la precipitación de Cu. En el caso de la turba, se realizaron experimentos a dos alturas de lecho, 5 y 10 cm, debido a que la elevada capacidad de eliminación de los lechos de turba prolongaba excesivamente la duración de los experimentos con menor concentración de metal. Los ensayos realizados se presentan en la Tabla 5.2.

Previamente al empaquetado de las columnas se acondicionó el pH de los bioadsorbentes. Para ello se añadió la cantidad necesaria de HCl 1.0 M a una suspensión del bioadsorbente con la cantidad de sólido precisada para empaquetar el lecho hasta la altura deseada. Esta disolución se mantuvo bajo agitación continua durante 24 horas, hasta conseguir un valor de pH próximo a 6. Los valores de pH se encontraron entre 5.8 y 6.0 para la *Posidonia oceanica*, y entre 5.4 y 5.8 para la turba.

Con el fin de cuantificar la reversibilidad de la adsorción de Cu, tras la etapa de adsorción todas las columnas se regeneraron con una disolución de HCl 0.05 M alimentada a la columna con un caudal de alrededor de 40 cm³ h⁻¹.

Tabla 5.2 Planificación de los experimentos para el estudio de la influencia de la concentración de Cu en el influente en la bioadsorción en columna de lecho fijo sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

a) <i>Posidonia oceanica</i>			
C_o (mg dm^{-3})	pH influyente	Q ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)	h (cm)
1	6	40	10
2	6	40	10
10	6	40	10
20	6	40	10
40	6	40	10

b) Turba			
C_o (mg dm^{-3})	pH influyente	Q ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)	h (cm)
1	6	40	5
5	6	40	5
10	6	40	10
20	6	40	10
40	6	40	10
60	5.4	40	10

5.1.3.3 Estudio de la influencia del caudal volumétrico

A fin de disponer de datos experimentales de bioadsorción en lechos sometidos a diferentes condiciones de flujo, se evaluó la influencia del caudal volumétrico de alimentación a las columnas mediante la realización de experimentos con una concentración de Cu en el influente de 20 mg dm^{-3} y caudales de 20, 40 y $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, como se resume en la Tabla 5.3. Se utilizó NaCl como electrolito de fondo con una concentración 0.01 M. El empaquetamiento de las columnas se realizó tras acondicionar el pH de los bioadsorbentes, como se ha descrito anteriormente, a valores próximos a 6 (5.7–6.0 para la *Posidonia oceanica*, y 5.7–5.9 para la turba).

Tabla 5.3 Planificación de los experimentos para el estudio de la influencia del caudal volumétrico en la bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

a) <i>Posidonia oceanica</i>			
C_o (mg dm^{-3})	pH influyente	Q ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)	h (cm)
20	6	20	10
20	6	40	10
20	6	80	10

b) Turba			
C_o (mg dm^{-3})	pH influyente	Q ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)	h (cm)
20	6	20	10
20	6	40	10
20	6	80	10

5.1.3.4 Estudio de la influencia de la presencia de EDTA

Con el fin de evaluar la interferencia que el EDTA, seleccionado como agente complejante modelo, ejerce sobre el proceso de bioadsorción, se estudió la influencia de la presencia de EDTA en el agua a tratar mediante la realización de experimentos en columna de lecho fijo con concentraciones de Cu en el influente de 5 y 20 mg dm^{-3} . En los ensayos de 5 mg dm^{-3} de Cu, se utilizaron relaciones másicas Cu:EDTA de 1:1 y 1:2; y en los ensayos de 20 mg dm^{-3} de Cu, se empleó una relación másica Cu:EDTA de 1:0.5. Se añadió NaCl a las disoluciones alimentadas a las columnas como electrolito de fondo con una concentración 0.01 M. Se acondicionó el pH de los bioadsorbentes en valores comprendidos entre 5.6 y 6.0 para la *Posidonia oceanica*, y entre 5.6 y 5.8 para la turba. La altura de lecho se fijó en 10 cm excepto en los experimentos realizados con turba y con concentración de Cu en el influente de 5 mg dm^{-3} , en los que se utilizó una altura de lecho de 5 cm. Las condiciones experimentales ensayadas se resumen en la Tabla 5.4. Para complementar el estudio de la influencia de la presencia de EDTA, se realizaron 2 series de experimentos adicionales en discontinuo con relaciones

másicas Cu:EDTA de 1:1 y 1:0.5, y concentraciones de sólido comprendidas entre 1 y 5 g dm⁻³ para la *Posidonia oceanica*, y entre 10 y 30 g dm⁻³ para la turba.

Tabla 5.4 Planificación de los experimentos para el estudio de la influencia de la presencia de EDTA en el influente en la bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

a) <i>Posidonia oceanica</i>				
C ₀ (mg dm ⁻³)	Cu:EDTA (mg mg ⁻¹)	pH influyente	Q (cm ³ h ⁻¹)	h (cm)
5	–	6	40	10
5	1:1	6	40	10
5	1:2	6	40	10
20	–	6	40	10
20	1:0.5	6	40	10

b) Turba				
C ₀ (mg dm ⁻³)	Cu:EDTA (mg mg ⁻¹)	pH influyente	Q (cm ³ h ⁻¹)	h (cm)
5	–	6	40	5
5	1:1	6	40	5
5	1:2	6	40	5
20	–	6	40	10
20	1:0.5	6	40	10

5.1.3.5 Estudio de la reutilización de los materiales en ciclos de adsorción-desorción

La operación en ciclos de adsorción-desorción sucesivos es la forma de operación de los sistemas de adsorción en columna de lecho fijo más favorable tanto económica como medioambientalmente. Se realizaron sendos estudios de viabilidad de la reutilización de la *Posidonia oceanica* y la turba que consistieron en la operación de dos columnas de lecho fijo de 10 cm de altura en el caso de la *Posidonia oceanica* y de 5 cm en el caso de la turba, en 5 ciclos de adsorción-desorción sucesivos. Las concentraciones de Cu en el influente durante la etapa de adsorción fueron de 20 mg dm⁻³ para la *Posidonia oceanica* y de 60 mg dm⁻³ para la turba. El pH de los alimentos a las columnas en los ciclos de adsorción se ajustó a 6

para la *Posidonia oceanica* y a 5.4 para la turba para evitar la precipitación del Cu. Se utilizó NaCl como electrolito de fondo con una concentración 0.01 M.

El pH de los materiales se ajustó antes de ser introducidos en las columnas con una disolución de HCl 1.0 M en valores de 5.9 y 5.4 para la *Posidonia oceanica* y la turba, respectivamente.

Los ciclos de adsorción se prolongaron hasta la saturación total del lecho. La regeneración se llevó a cabo con una disolución de HCl 0.05 M de pH 1.4. Tras cada ciclo de adsorción, el pH de los lechos se ajustó a valores comprendidos entre 5.8 y 6.0 para la *Posidonia oceanica* y entre 6.0 y 6.2 para la turba, haciendo circular una disolución de NaCl 0.01 M con un pH de 8 durante 12–16 horas aproximadamente.

La planificación de estos ensayos se resume en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5 Planificación de los experimentos del estudio de reutilización en columna de lecho fijo en ciclos de adsorción-desorción de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

a) *Posidonia oceanica*

h (cm)	Núm. Ciclos	Etapa de adsorción			Etapa de regeneración	
		C _o (mg dm ⁻³)	pH influyente	Q (cm ³ h ⁻¹)	pH influyente	Q _{reg} (cm ³ h ⁻¹)
10	5	20	6	40	1.4	40

b) Turba

h (cm)	Núm. Ciclos	Etapa de adsorción			Etapa de regeneración	
		C _o (mg dm ⁻³)	pH influyente	Q (cm ³ h ⁻¹)	pH influyente	Q _{reg} (cm ³ h ⁻¹)
5	5	60	5.4	40	1.4	40

5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2.1 Caracterización de los bioadsorbentes

Las propiedades físico-químicas de los bioadsorbentes se resumen en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6 Propiedades físico-químicas de la *Posidonia oceanica* y de la turba.

		<i>Posidonia oceanica</i>	Turba
Análisis elemental, %	C	33.89	17.36
	H	4.68	1.89
	N	0.93	1.03
	S	0.18	1.10
Pérdida por calcinación, %		83.6 ± 0.5	29.8 ± 0.1
pH _{ZPC}		8.2 ± 0.3	6.8 ± 0.1
Superficie específica, m ² g ⁻¹		8.4 ± 0.9	1.3 ± 0.2
Densidad aparente, g dm ⁻³		137.1 ± 3.0	807.0 ± 14.5
Capacidad de intercambio catiónico, meq Kg ⁻¹		1620.1 ± 85.8	433.2 ± 1.7
Ácidos húmicos, % C g ⁻¹ sólido		10.4 ± 0.7	16.9 ± 0.7
Ácidos fúlvicos, % C g ⁻¹ sólido		2.2 ± 0.1	1.2 ± 0.2
Distribución del tamaño de partícula			
	Tamaño de partícula, mm	% inferior al tamaño de partícula	
	0.50	0.0	0.0
	0.63	22.0	4.8
	0.75	37.3	11.6
	0.85	45.2	16.1
	1.00	62.4	25.0
	1.25	88.0	45.4
	1.60	98.8	75.3
	2.00	100.0	100.0
	Diámetro medio de partícula, mm	0.89 ± 0.04	1.30 ± 0.05

A continuación se realiza una descripción de las propiedades físico-químicas de los bioadsorbentes.

5.2.1.1 *Análisis elemental*

El elemento mayoritario entre los analizados es el C, como cabía esperar de este tipo de materiales de procedencia orgánica. El contenido en C e H de la *Posidonia oceanica* es superior al de la turba, mientras que el porcentaje de N y S de la turba es mayor. En la Tabla 5.7 se muestra la composición elemental de diversos materiales encontrados en la bibliografía de naturaleza similar a la de los bioadsorbentes estudiados en esta tesis, junto con tres carbones activados, ejemplo de adsorbentes convencionales.

Tabla 5.7 Análisis elemental de diversos materiales recogidos en la bibliografía.

Material	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Referencia
Alga <i>Fucus Serratus</i>	39.95	4.97	41.53	2.03	0.45	Ahmady-Asbchin y col. (2008)
Alga <i>Spirogyra sp.</i>	36.00	---	---	5.02	0.57	Gupta y Rastogi (2008)
Turba de pantano	43.2–52.8	5.8–6.6	---	---	---	Cocozza y col. (2003)
Turba	57.5	---	---	1.9	---	Cooke y col. (2008)
Suelo Ranker	40.6	---	---	2.7	---	Cooke y col. (2008)
Suelo Podsol	44.8	---	---	1.5	---	Cooke y col. (2008)
CA comercial	82.1	0.9	16.0	1.0	---	Rivera-Utrilla y col. (2003)
CA comercial	90.80	0.87	7.89	0.46	---	Krishnan y col. (2003)
CA de serrín	88.9	0.81	9.39	0.94	---	Krishnan y col. (2003)

El contenido en C, H y S de la *Posidonia oceanica* es comparable al del alga *Fucus Serratus* procedente de la costa atlántica francesa (Ahmady-Asbchin y col., 2008) y al del alga *Spirogyra sp* procedente de un pantano de Roorkee en India (Gupta y Rastogi, 2008). En cambio, la *Posidonia oceanica* tiene un bajo contenido en N, en comparación con estas algas.

En general, el contenido en C, H y O de las turbas varía según la composición botánica y el grado de descomposición (humidificación). Los valores típicos se suelen encontrar en el intervalo del 50% al 60% de C, del 5% al 6% de H y del 30% al 40% de O. El contenido en C e H normalmente tiende a aumentar con

el grado de descomposición, mientras que el contenido en O tiende a disminuir (Cocozza y col., 2003). La turba utilizada en este estudio presenta un contenido en C e H muy inferior al habitual, así como al presente en la turba estudiada por Cooke y col. (2008), y al obtenido por Cocozza y col. (2003) al estudiar la variación de las propiedades físico-químicas de turba de pantano con la profundidad, desde la superficie hasta 100 cm. Asimismo, la turba utilizada también presenta un menor contenido en C que los suelos caracterizados por Cooke y col. (2008). Este hecho está asociado probablemente al alto nivel de mineralización y al particular contenido inorgánico de esta turba, como puede deducirse de su menor pérdida por calcinación (29.8%), frente al 93.1- 98.6% de la turba pantanosa de Cocozza y col. (2003) y el 97% de la turba de Cooke y col. (2008). El porcentaje de N de la turba estudiada en esta tesis es similar al de la turba estudiada por Cooke y col. (2008).

Los carbones activados están formados mayoritariamente por C ya que son productos de procesos de combustión en ausencia de oxígeno, presentando un contenido en C muy superior al de todos los materiales de la Tabla 5.7 y también al de la *Posidonia oceanica* y al de la turba. El contenido en H de los bioadsorbentes es superior al de los carbones activados y el de N es muy similar.

5.2.1.2 Pérdida por calcinación

La pérdida por calcinación suele utilizarse como parámetro indicativo del contenido en materia orgánica de un material.

La pérdida por calcinación de la *Posidonia oceanica* (83.6%) es elevada, reflejando un elevado contenido en materia orgánica, similar al 88% del alga *Fucus Serratus* (Ahmady-Asbchin y col., 2008).

Como se ha comentado anteriormente, la pérdida por calcinación de la turba es reducida, por su elevado grado de mineralización y su particular contenido de naturaleza inorgánica.

5.2.1.3 pH_{ZPC}

Los resultados de las valoraciones másicas de la *Posidonia oceanica* y de la turba realizadas para la obtención del pH_{ZPC} utilizando una disolución de $CaCl_2$ 0.001 M como electrolito de fondo se muestran en la Figura 5.1.

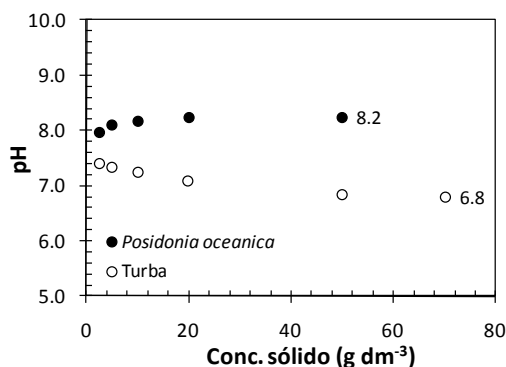


Figura 5.1 Valoraciones másicas de la *Posidonia oceanica* y de la turba para la determinación del pH_{ZPC} .

El pH_{ZPC} de la *Posidonia oceanica* es de 8.2, superior al de la turba que resultó de 6.8. Como puede observarse en la Figura 5.1, el comportamiento de ambos materiales en la valoración másica fue diferente. En el caso de la *Posidonia oceanica*, el aumento de la concentración de sólido dio lugar a un aumento del pH de equilibrio, y a partir de una concentración de sólido de 10 g dm^{-3} el valor del pH de equilibrio alcanzó prácticamente el pH_{ZPC} . En el caso de la turba, el pH de equilibrio disminuyó al incrementarse la cantidad de sólido, y se precisaron concentraciones de sólido superiores a 50 g dm^{-3} para alcanzar el pH_{ZPC} .

5.2.1.4 Intercambio protónico

Se estudió el efecto de la fuerza iónica y de la concentración de sólido sobre la evolución del intercambio protónico entre el bioadsorbente y la disolución. Se realizaron experimentos a tres fuerzas iónicas diferentes, obtenidas con disoluciones de NaCl de concentración 0.01 M, 0.05 M y 0.20 M, y con concentraciones de sólidos de 5 y 10 g dm^{-3} para la *Posidonia oceanica*, y de 10 y 50 g dm^{-3} para la turba.

En la Figura 5.2 se presentan los resultados experimentales en forma de curvas de variación del pH de la disolución con el tiempo, durante las 24 horas de duración del experimento, y en forma ampliada durante los primeros 30 minutos, obtenidos para la *Posidonia oceanica*. Esta información se presenta en la Figura 5.3 para la turba. Se observa como el pH de la disolución experimenta un rápido aumento desde el valor inicial de 5.8 hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual el pH presenta una suave disminución hacia el pH de equilibrio. Este máximo se produce para un tiempo inferior a 30 y a 10 minutos, para la *Posidonia oceanica* y para la turba, respectivamente.

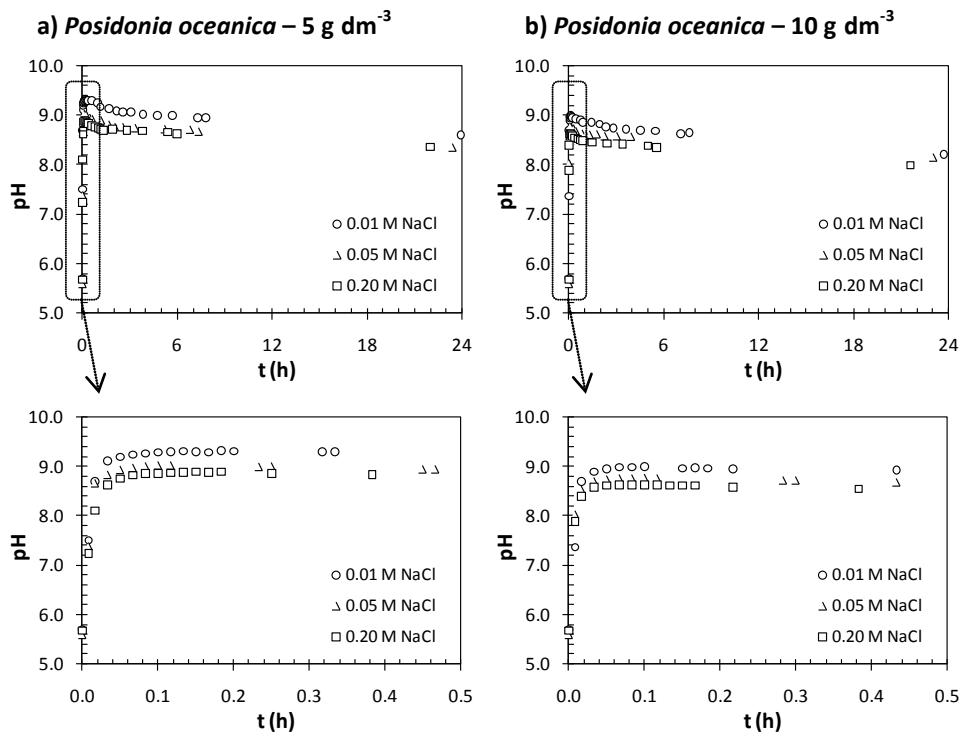


Figura 5.2 Evolución con el tiempo del intercambio protónico de la *Posidonia oceanica* obtenida a tres fuerzas iónicas para concentraciones de sólido de a) 5 g dm^{-3} y b) 10 g dm^{-3} .

La fuerza iónica de la disolución afecta de forma distinta a la evolución del pH con los dos bioadsorbentes, aunque en ambos casos los resultados obtenidos con concentraciones de NaCl de 0.05 y 0.2 M no muestran diferencias significativas entre sí. En el caso de la *Posidonia oceanica*, el valor máximo de pH fue superior para valores de fuerza iónica inferiores. El tiempo requerido para conseguir el descenso del pH hasta alcanzar el pH de equilibrio fue mayor cuanto menor fue la fuerza iónica. En el experimento realizado con una concentración de *Posidonia oceanica* de 5.0 g dm^{-3} , tras 2 horas de contacto el pH de la suspensión fue de 9.14, 8.75 y 8.71, para valores de fuerza iónica de 0.01, 0.05 y 0.2 M, respectivamente. El pH de equilibrio a esa concentración de sólido fue de 8.09, y los valores alcanzados a las 2 horas son del 87%, 93% y 94% del valor de equilibrio para las fuerzas iónicas de 0.01, 0.05 y 0.2 M, respectivamente. La misma tendencia se reprodujo en los ensayos con concentración de sólido de 10 g dm^{-3} , con valores alcanzados tras 2 horas de contacto al 92%, 95% y 97% del valor de equilibrio, respectivamente.

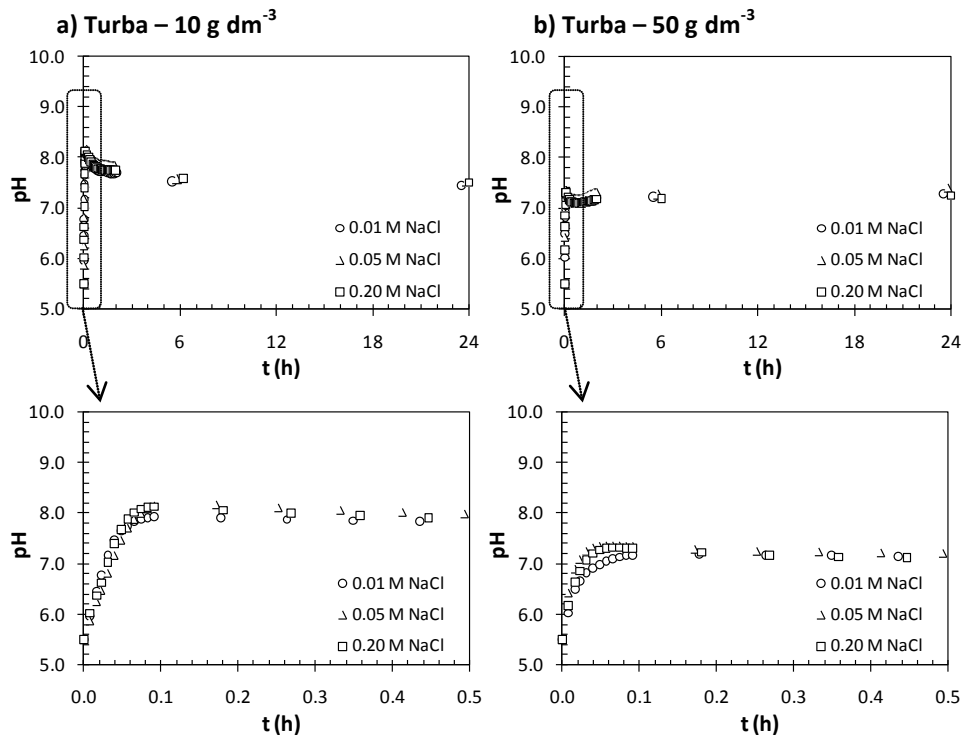


Figura 5.3 Evolución con el tiempo del intercambio protónico de la turba obtenida a tres fuerzas iónicas para concentraciones de sólido de a) 10 g dm^{-3} y b) 50 g dm^{-3} .

En el caso de la turba, el efecto de la fuerza iónica es menos apreciable. Como ya se ha dicho, prácticamente no existen diferencias entre los resultados obtenidos con valores de fuerza iónica 0.05 y 0.2 M. El máximo valor de pH registrado fue menor cuanto menor fue la fuerza iónica, al contrario de lo que sucedió con la *Posidonia oceanica*. Las diferencias en el tiempo requerido para alcanzar el pH de equilibrio en función de la fuerza iónica son prácticamente despreciables. Tras 2 horas de contacto, el pH alcanzado con 10 g dm^{-3} de turba fue del 87% y del 85% del pH de equilibrio a esa concentración, mientras que con 50 g dm^{-3} de turba se alcanzó un 95% y un 93% del pH_{ZPC} .

La concentración de sólido afecta tanto a la evolución del pH con el tiempo y al pH final de equilibrio, como al tiempo requerido para que se alcance el

equilibrio. Para ambos bioadsorbentes, los valores máximos de pH en los ensayos realizados con menor concentración de sólido fueron superiores a los obtenidos con la concentración de sólido más elevada, siendo la diferencia mucho más importante en el caso de la turba. El efecto más significativo producido por el aumento de la concentración de sólido es la disminución del tiempo de equilibrio. En el caso de la *Posidonia oceanica*, tras 24 horas de contacto, el pH de las suspensiones de concentración 5 gdm^{-3} alcanzó valores comprendidos entre un 98% y un 93% del pH de equilibrio, mientras que para concentraciones de sólido de 10 gdm^{-3} , el pH tras 24 horas difería únicamente entre un 0.1% y un 1.2% del pH_{ZPC} . En el caso de la turba, tras 24 horas de contacto, el pH de las suspensiones de concentración 10 gdm^{-3} alcanzó valores próximos al 97% y al 96% del pH de equilibrio. Sin embargo, cuando la concentración de sólido fue de 50 gdm^{-3} , el pH tras 24 horas fue muy similar al pH registrado a las 2 horas, lo que sugiere que para concentraciones superiores a 50 gdm^{-3} de turba fue suficiente un periodo de 2 horas para alcanzar el equilibrio.

Cabe destacar que el pH de equilibrio obtenido con 50 gdm^{-3} coincide con el obtenido en la valoración másica a esa misma concentración si bien difiere de su pH_{ZPC} , ya que para la turba fue necesario trabajar a concentraciones de sólido superiores para completar la curva de valoración másica hasta el pH_{ZPC} .

5.2.1.5 Superficie específica

Una de las características más importantes que debe presentar un material adsorbente es una elevada superficie específica, que permita tener un mayor número de centros activos disponibles para interaccionar con el soluto. Los valores de la superficie específica de la *Posidonia oceanica* y de la turba son 8.4 y $1.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. En la Tabla 5.8 se muestran las superficies de diversos materiales que se han utilizado como adsorbentes: materiales de origen natural como son distintos tipos de algas y turbas, y adsorbentes convencionales como son las zeolitas y los carbones activados.

Tabla 5.8 Superficie específica de diversos materiales empleados como adsorbentes recogidos en la bibliografía.

Adsorbente	Superficie específica (m ² g ⁻¹)	Referencia
Alga <i>Fucus Vesiculosus</i>	0.2	Cochrane y col. (2006)
Alga <i>Fucus Serratus</i>	0.2	Ahmady-Asbchin y col. (2008)
Alga <i>Spirogyra sp.</i>	1.3	Gupta y Rastogi (2008)
Turba	32.5	Cochrane y col. (2006)
Turba	203.4	Gupta y col. (2009)
Zeolita de laboratorio	490.0	Terdkiatburana y col. (2008)
Zeolita de cenizas volantes	344.0	Apiratikul y Pavasant (2008b)
CA de bagazo	960.0	Mohan y Singh (2002)
CA comercial	1089.0	Rivera-Utrilla y col. (2003)
CA comercial	780.0	Cochrane y col. (2006)
CA comercial	972.0	Terdkiatburana y col. (2008)

Los materiales utilizados en este trabajo presentan superficies específicas reducidas, en comparación con las zeolitas y los carbones activados. No obstante, la *Posidonia oceanica* presenta una superficie específica superior a la reseñada en la bibliografía para distintos tipos de algas, mientras que la turba posee una superficie muy inferior a la de otras turbas, aunque del mismo orden que la de las algas.

Los resultados obtenidos en este estudio demostrarán que, a pesar de ser una propiedad importante, el hecho de que un adsorbente posea una mayor superficie específica no supone una mayor capacidad de adsorción de metales pesados.

5.2.1.6 Densidad aparente

La densidad aparente es una medida del grado de empaquetamiento de un sólido en el interior de un recipiente. Las densidades aparentes de la *Posidonia oceanica* y de la turba son 137.1 y 807.0 gdm⁻³, respectivamente. Como puede observarse, la densidad de la turba es muy superior a la de la *Posidonia oceanica*, hecho muy positivo para su utilización en columna de lecho fijo, ya que permite el empaquetamiento de una cantidad de sólido muy elevada en un volumen

relativamente pequeño. En la Tabla 5.9 se muestran las densidades aparentes de diversos materiales encontrados en la bibliografía.

Tabla 5.9 Densidad aparente de diversos materiales recogidos en la bibliografía.

Material	Densidad aparente (gdm ⁻³)	Referencia
Huesos de animales carbonizados	640.0	Ko y col. (2001)
CA comercial	970.0	Krishnan y col. (2003)
CA de serrín	1020.0	Krishnan y col. (2003)
Horizonte H hístico y fábriico	190.0	Gondar y col. (2005)
Horizonte H hístico y sáprico	340.0	Gondar y col. (2005)
Alga <i>Fucus Serratus</i>	820.0	Ahmady-Asbchin y col. (2008)
Cenizas volantes de carbón	2240.0	Apiratikul y Pavasant (2008b)
Zeolita de cenizas volantes	2100.0	Apiratikul y Pavasant (2008b)
Residuo de uva	909.3	Escudero y col. (2008)
Residuo de café	426.0	Escudero y col. (2008)
Sedimento del río Mississipi	900.0	Seo y col. (2008)
Hojas de lechuguilla	652.0	Romero-González y col. (2009)

La *Posidonia oceanica* tiene una densidad aparente reducida, inferior a la del resto de materiales recopilados en la tabla anterior. Sin embargo, el valor de la densidad aparente de la turba es del mismo orden que la de los materiales mostrados, excepto para las cenizas volantes y la zeolita obtenida a partir de éstas (Apiratikul y Pavasant, 2008b), y para el carbón activado obtenido a partir de serrín (Krishnan y col., 2003), con valores superiores.

5.2.1.7 Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico es una característica importante de los materiales utilizados como adsorbentes, ya que en gran medida determinará la capacidad de retención de metales como el Cu y el Ni que forman cationes Cu²⁺ y Ni²⁺ cuando se encuentran en la disolución acuosa. Las capacidades de intercambio catiónico obtenidas con el método cloruro de bario-trietanolamina de la *Posidonia oceanica* y de la turba son 1620.1 y 733.2 meqKg⁻¹, respectivamente. Así, la *Posidonia oceanica* presenta una capacidad de intercambio catiónico que es

más de un 50% superior a la de la turba. En la Tabla 5.10 se muestran las capacidades de intercambio catiónico de algunos materiales encontrados en la bibliografía.

Tabla 5.10 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de diversos materiales recogidos en la bibliografía.

Material	CIC (meq Kg ⁻¹)	Referencia
CA comercial	2820	Krishnan y col. (2003)
CA de serrín	3160	Krishnan y col. (2003)
Zeolita NaX	5960	Barros y col. (2004)
Turba	450	Fine y col. (2005)
Turba tratada con NaOH	1350	Fine y col. (2005)
Residuo de hueso de aceituna	304	Fiol y col. (2006)
Cenizas volantes de carbón	60–70	Apiratikul y Pavasant (2008b)
Zeolita de cenizas volantes	1400	Apiratikul y Pavasant (2008b)
Caolinita Kga-1b	113	Bhattacharyya y Gupta (2008)
Montmorillonita SWy-2	1530	Bhattacharyya y Gupta (2008)
Fango rojo	107	Castaldi y col. (2008)
Lignina	239	Guo y col. (2008)
Suelo industrial contaminado	123	Jean y col. (2008)
Piel de pomelo	1315	Iqbal y col. (2009)
Muestra de suelo	112	Wang y col. (2009)

La *Posidonia oceanica* presenta una capacidad de intercambio catiónico elevada, superada únicamente por la zeolita NaX (Barros y col., 2004) y por los carbones activados utilizados por Krishnan y col. (2003), mientras que la turba posee una capacidad de intercambio catiónico similar a la de la turba estudiada por Fine y col. (2005), aunque se trata de un valor reducido en comparación con el del resto de adsorbentes.

5.2.1.8 Contenido en ácidos húmicos y fúlvicos

El contenido en ácidos húmicos y fúlvicos es un parámetro importante en el estudio de suelos, y se utiliza para caracterizar la materia orgánica presente en los mismos. Para la *Posidonia oceanica* y la turba, se obtuvieron valores de

porcentaje de carbono húmico por gramo de sólido de 10.4% C-AH y de 16.9% C-AH, y valores de porcentaje de carbono fúlvico por gramo de sólido de 2.2% C-AF y de 1.2% C-AF, respectivamente. Como cabía esperar por la naturaleza de los materiales, el contenido en ácidos húmicos de la turba es superior al de la *Posidonia oceanica*, en cambio el porcentaje de ácidos fúlvicos de la *Posidonia oceanica* es mayor. En el caso de la turba, todo el C está en forma de ácidos húmicos y fúlvicos, lo que indica un elevado grado de mineralización de este material.

Cooke y col. (2008) determinaron el contenido en ácidos húmicos de un suelo Ranker, un suelo Podsol y una turba y obtuvieron porcentajes de carbono húmico por gramo de sólido de 12.4%, 11.6% y 15.7% C-AH, respectivamente, mientras que los porcentajes de carbono fúlvico fueron de 2.7%, 2.2% y 1.9% C-AF. Los valores son similares a los obtenidos para los materiales objeto de estudio. Cabe destacar la gran similitud entre la turba utilizada en esta tesis y la empleada en el trabajo de Cooke y col. (2008).

5.2.1.9 Distribución del tamaño de partícula y diámetro medio de partícula

Los resultados de la determinación de la distribución del tamaño de partícula mediante tamizado de la *Posidonia oceanica* y de la turba se muestran en la Figura 5.4.

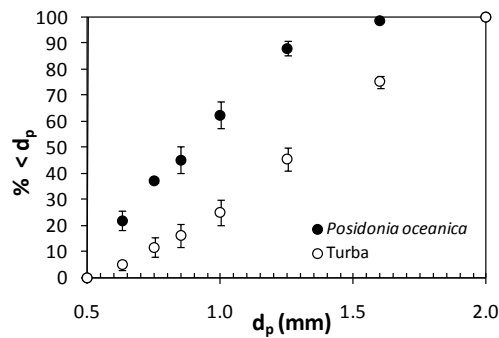


Figura 5.4 Distribución del tamaño de partícula de la *Posidonia oceanica* y de la turba.

A partir de los resultados anteriores, se determinó el diámetro medio de partícula que se define como el valor del diámetro correspondiente al 50% en peso de la muestra, obteniéndose valores de 0.89 y 1.30 mm para la *Posidonia oceanica* y para la turba, respectivamente.

5.2.1.10 Observación de los materiales adsorbentes mediante microscopía electrónica de barrido

Se captaron imágenes de la superficie de los materiales bioadsorbentes empleando un microscopio electrónico de barrido al que se acopló un detector de rayos X. El acoplamiento de estas técnicas permitió obtener fotografías del mapa de rayos X de la superficie de los bioadsorbentes y la realización de un microanálisis semicuantitativo. Se llevó a cabo la captura de imágenes de las superficies de los bioadsorbentes y el análisis de rayos X tanto de los materiales sin saturar como saturados de Cu en discontinuo a su capacidad máxima de retención a un valor de pH de equilibrio de 5.0 y con 0.01 M NaCl como electrolito de fondo.

En la Figura 5.5 a) y b), se muestran dos fotografías de la superficie de la *Posidonia oceanica* sin saturar, en las que se observa la presencia de dos morfologías superficiales diferenciadas. Existe una estructura regular en forma acanalada que se repite mayoritariamente a lo largo de la superficie de la hoja de la planta. Asimismo, se observaron zonas con morfología irregular asociadas a fracturas de la estructura regular. Comparando estas fotografías con la correspondiente al material saturado de Cu (Figura 5.5c), se observa que la estructura regular acanalada no se deteriora tras la adsorción. El mapa de rayos X de la superficie de la *Posidonia oceanica* presentado en la Figura 5.5d, en la que los puntos rojos resaltan el Cu retenido sobre el bioadsorbente, pone de manifiesto la presencia de Cu en la superficie del bioadsorbente y que la adsorción tiene lugar sobre toda la superficie. En la Figura 5.5e se presentan los microanálisis de la superficie de la *Posidonia oceanica* sin saturar y saturada de Cu. Este microanálisis proporciona una información semicuantitativa de la composición elemental de la superficie analizada. Las diferencias más significativas se deben a la presencia del pico correspondiente al Cu tras la saturación con Cu, así como a la desaparición de los picos de Ca y de Mg. Este hecho puede atribuirse al intercambio de dichos cationes de la superficie del material con el Cu presente en la disolución, poniendo de manifiesto que el intercambio catiónico es uno de los mecanismos implicados

en la retención de Cu por parte de la *Posidonia oceanica*. Asimismo, tras la adsorción se observa la aparición de picos de Na y de Cl, que se encontraban presentes en la disolución de Cu inicial, ya que se añadió NaCl como electrolito de fondo. Los picos de Au corresponden al recubrimiento de Au-Pd empleado para realizar el análisis.

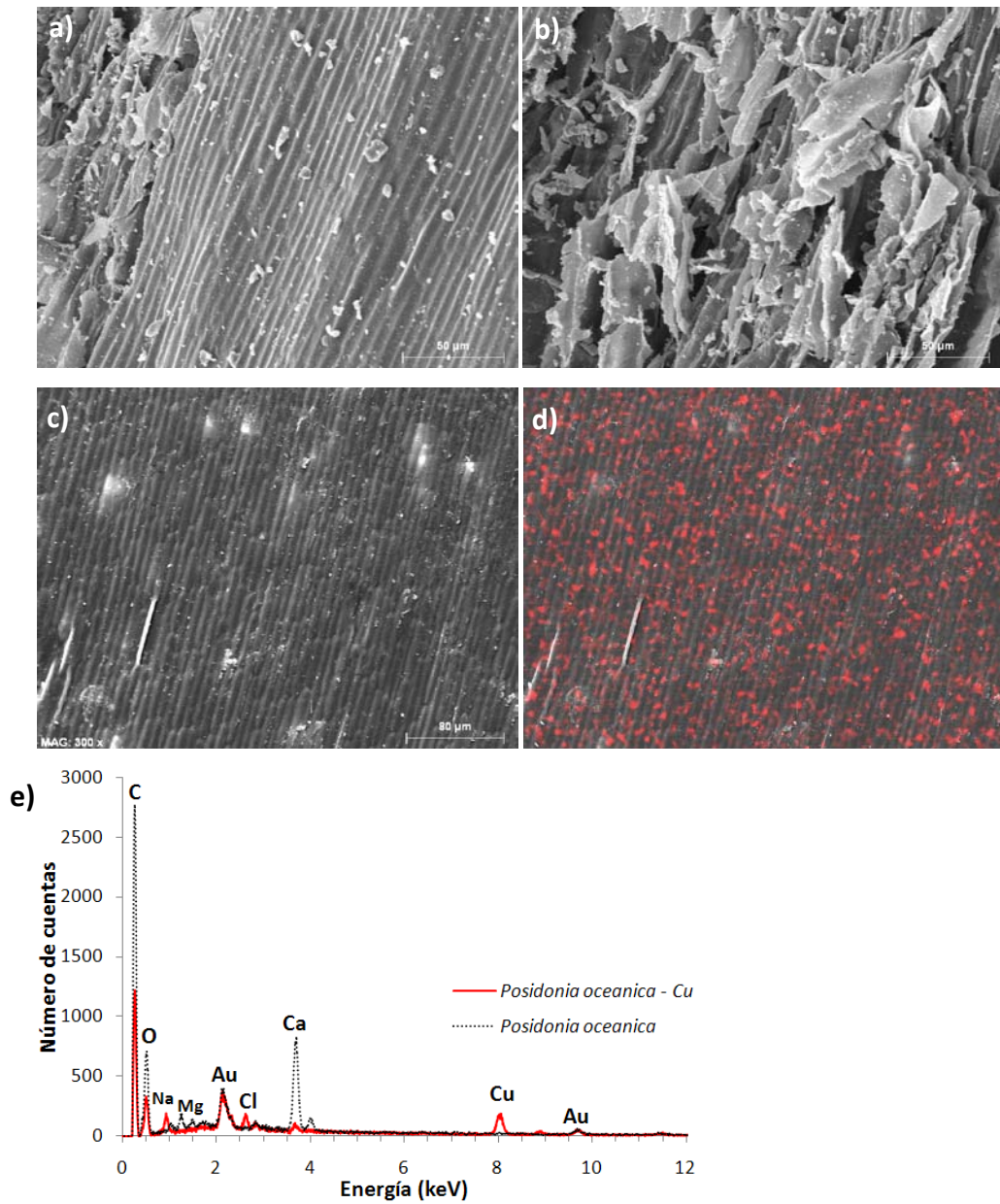


Figura 5.5 a) y b) Microscopía electrónica de barrido de la *Posidonia oceanica* sin saturar, c) microscopía electrónica de barrido de la *Posidonia oceanica*

saturada de Cu, d) mapa de rayos X de la *Posidonia oceanica* saturada de Cu, y e) espectros del microanálisis de rayos X de la *Posidonia oceanica* sin saturar y saturada de Cu.

En la Figura 5.6 a) y b), se muestran las imágenes de la superficie de la turba sin saturar. Ésta se caracteriza por presentar una morfología esponjosa, de elevada porosidad que le confiere las cavidades irregulares que se observan. De la imagen mostrada en la Figura 5.6c de la turba saturada de Cu, se puede concluir que los cambios morfológicos experimentados por el material tras el tratamiento de saturación con el metal pesado son despreciables. El mapa de rayos X de la turba (Figura 5.6d) muestra que la adsorción de Cu tiene lugar sobre la mayor parte de la superficie del bioadsorbente. Los microanálisis de rayos X de la turba sin saturar y saturada de Cu se comparan en la Figura 5.6e. El espectro de la turba presenta un pico de Si de elevada intensidad, así como un pico de Al, asociados a los aluminosilicatos presentes habitualmente en los suelos. Asimismo, también se observa la presencia de K, Ca y Fe. El pico de Au corresponde al recubrimiento de la muestra utilizado para la captación de imágenes. Tras la saturación de Cu, se observa la aparición del pico característico del metal, confirmando su presencia en el sólido, y una disminución del pico del Ca, asociada al posible intercambio catiónico Cu-Ca involucrado en el proceso de adsorción. Se detectó de nuevo la aparición del Na procedente del electrolito de fondo tras la saturación.

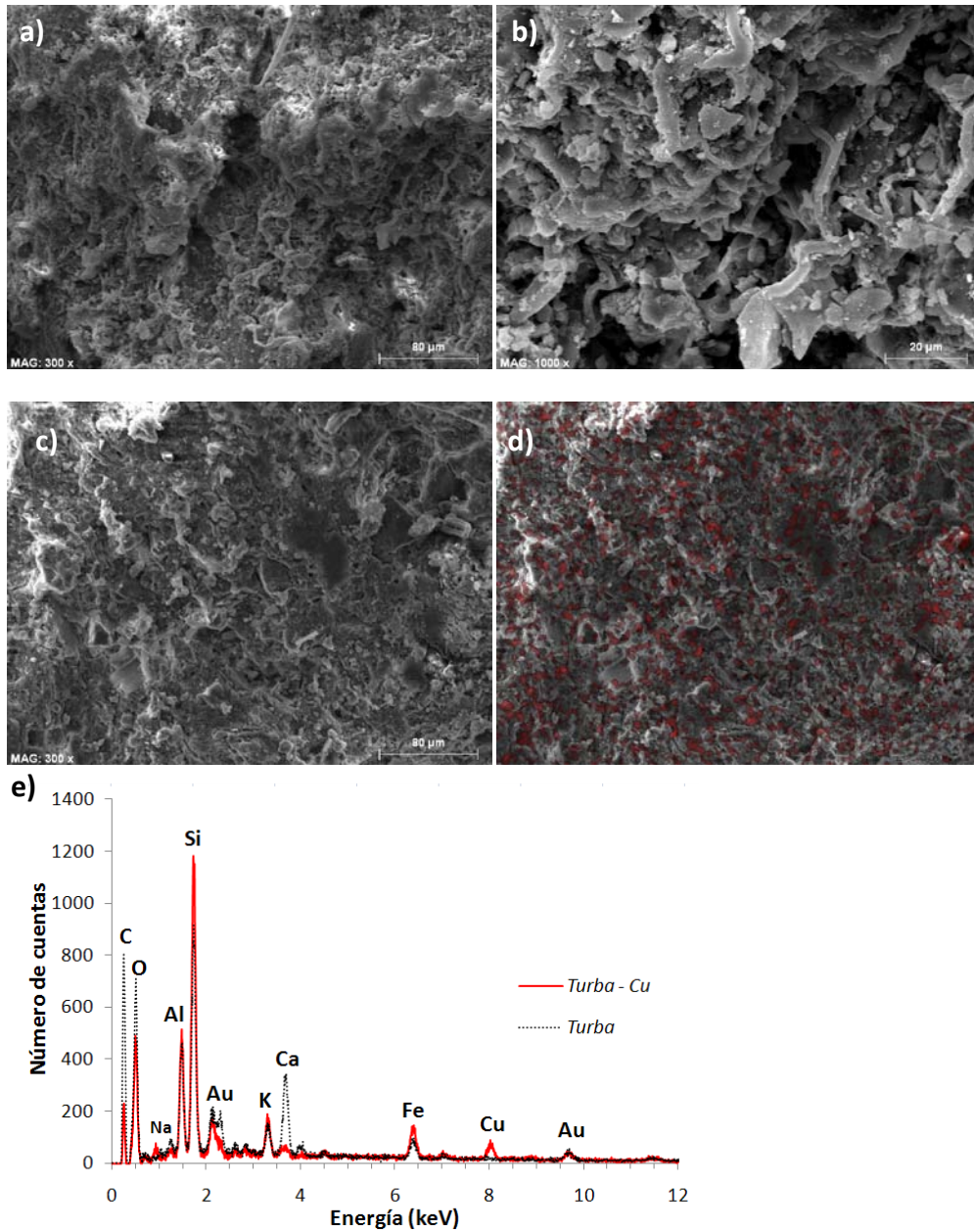


Figura 5.6 a) y b) Microscopía electrónica de barrido de la turba sin saturar, c) microscopía electrónica de barrido de la turba saturada de Cu, d) mapa

de rayos X de la turba saturada de Cu, y e) espectros del microanálisis de rayos X.

5.2.1.11 Estudio de la interacción del cobre con los bioadsorbentes mediante un procedimiento de extracción secuencial del cobre retenido

El procedimiento consistió en el tratamiento de diversas muestras de *Posidonia oceanica* y turba, previamente saturadas a su máxima capacidad de retención de Cu a un valor de pH de 5.0, con 3 disoluciones con una capacidad de extracción de cationes creciente, con el objetivo de estudiar los mecanismos de interacción metal-sólido. Las disoluciones de extracción fueron, como se ha indicado en el capítulo 4, Materiales y métodos, agua destilada, una disolución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.05 M y una disolución de EDTA 0.02M. Las cantidades de Cu retenido en el equilibrio a pH 5.0 fueron de $51.99 \pm 1.19 \text{ mg g}^{-1}$ y de $35.48 \pm 2.39 \text{ mg g}^{-1}$, para la *Posidonia oceanica* y la turba, respectivamente. Los porcentajes de Cu extraídos en cada etapa respecto del Cu total retenido se presentan en la Figura 5.7. Tras las tres etapas de extracción se consiguió desorber más del 98% del Cu retenido sobre la *Posidonia oceanica* y del 90% del Cu retenido en la turba, mostrando la reversibilidad de la bioadsorción de Cu sobre estos materiales. La fracción soluble en agua del Cu retenido por la *Posidonia oceanica* es poco importante en comparación con el desorbido en el resto de etapas. En cambio, la fracción soluble en agua es significativa en el caso de la turba, siendo muy similar a la fase intercambiable con Ca^{2+} , con valores en torno al 10%. El porcentaje total del Cu soluble e intercambiable se encuentra alrededor del 33% para la *Posidonia oceanica* y del 21% la turba, lo que sugiere que las fuerzas de atracción y los enlaces que mantienen retenido parte del Cu sobre la superficie de los bioadsorbentes son más débiles en el caso de la *Posidonia oceanica* que en el de la turba. La proporción del Cu extraído con EDTA es muy similar para ambos bioadsorbentes y se encuentra entre el 65% y el 69% del Cu retenido, siendo la fracción extraída más importante. Un elevado porcentaje del Cu se encuentra retenido mediante enlaces relativamente fuertes, aunque reversibles por complejación con un complejante fuerte como el EDTA, o por tratamiento ácido como en el caso de las desorciones ácidas realizadas en las columnas de lecho fijo, como se verá posteriormente.

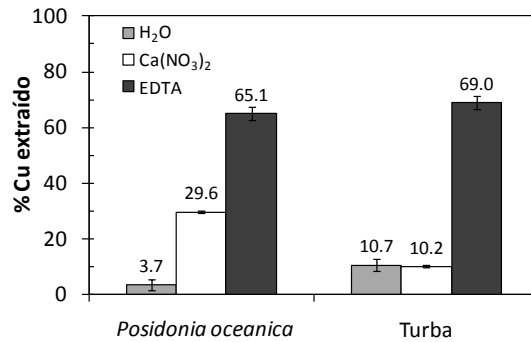


Figura 5.7 Porcentaje de Cu extraído de la *Posidonia oceanica* y de la turba en cada etapa del procedimiento de extracción secuencial.

5.2.1.12 Caracterización de los grupos funcionales mediante Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

Con el fin de conocer los grupos funcionales presentes en los centros activos de la *Posidonia oceanica* y de la turba, y establecer cuáles de ellos intervienen en el proceso de bioadsorción de Cu, se obtuvieron los espectros IRTF de los bioadsorbentes sin tratamiento, saturados de Cu a un valor de pH de equilibrio de 5.0 y tratados hasta alcanzar un pH de 5.5 con HCl. Los resultados experimentales se presentan en la Figura 5.8.

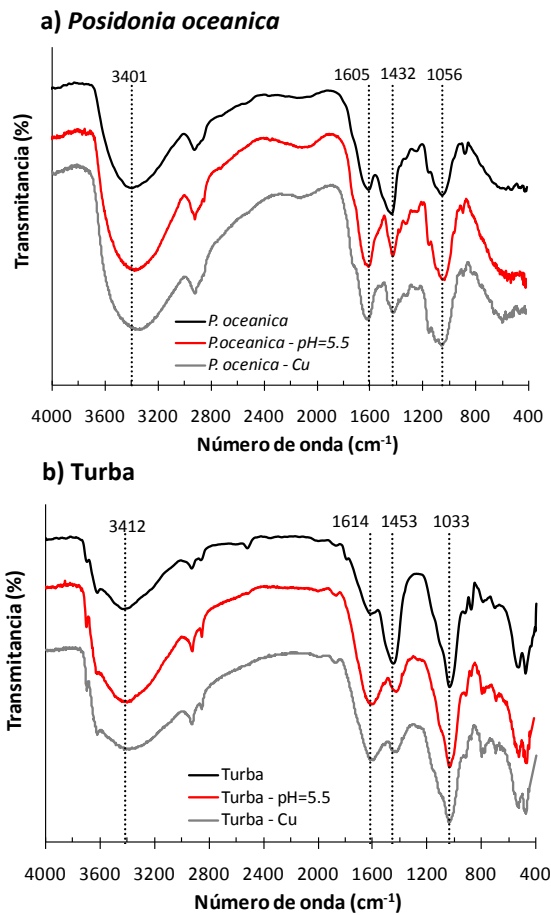


Figura 5.8 Espectros de espectroscopia IRTF de las muestras sin tratamiento, saturadas con Cu y tratadas con ácido hasta pH de 5.5 de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

El espectro de la *Posidonia oceanica* presenta una banda de gran amplitud a 3400 cm^{-1} que puede atribuirse a las vibraciones ocasionadas por el estiramiento del enlace O-H de los grupos aromáticos y alifáticos, y dos picos a 2918 y 2852 cm^{-1} debidos, probablemente, a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-H de las estructuras alifáticas de los grupos tales como CH, CH₂ y CH₃ (Pagnanelli y col., 2008). Las dos bandas observadas a 1605 y 1432 cm^{-1}

pueden atribuirse al estiramiento asimétrico y simétrico del carboxilato (COO^-), respectivamente. El pico de 1605 cm^{-1} puede también incluir el estiramiento del enlace $\text{C}=\text{C}$ de las estructuras aromáticas, mientras que el pico observado a 1432 cm^{-1} puede incluir el estiramiento y deformación del $\text{C}=\text{O}$ de los grupos carboxílicos (COOH). Por tanto, estas bandas espectrales indicativas de los carboxilatos pueden incluir contribuciones procedentes de las vibraciones de los carboxilatos tanto alifáticos como aromáticos, y/o de estructuras aromáticas insaturadas ($\text{C}=\text{C}$) (Artz y col., 2008). Los picos de menor tamaño observados a 1249 y 1153 cm^{-1} , y el pico amplio a 1056 cm^{-1} puede ser debido a las vibraciones del estiramiento del enlace $\text{C}-\text{O}$; en particular, el pico a 1056 cm^{-1} ha sido atribuido a las vibraciones de los grupo $\text{C}-\text{O}$ asociados a las estructuras de los polisacáridos (Grube y col., 2006; Droussi y col., 2009). El pico registrado a 898 cm^{-1} puede atribuirse al estiramiento asimétrico de los anillos fuera de fase, que junto con los picos a 1153 cm^{-1} y 1056 cm^{-1} son característicos de la celulosa (Zaccheo y col., 2002).

Como se ha comentado anteriormente, la turba estudiada presenta un considerable contenido inorgánico, de manera que el espectro infrarrojo del material sin tratamiento muestra bandas de adsorción típicas tanto de materiales orgánicos como inorgánicos. Las picos más importantes del espectro de la turba en el intervalo $1000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ se observan a 3412 , 2920 , 2851 , 1614 , 1453 , y 1033 cm^{-1} , cuyas atribuciones se han analizado al describir el espectro de la *Posidonia oceanica*, indicando la presencia del grupo OH en aromáticos y alifáticos, grupos CH , CH_2 y CH_3 de estructuras alifáticas, grupos COO^- y COOH y estructuras aromáticas insaturadas. Las diferencias más significativas entre los espectros obtenidos para la *Posidonia oceanica* y la turba se encuentran en la aparición de los picos observados a 3695 y 3617 cm^{-1} , así como en las bandas observadas en la región comprendida entre 400 y 1100 cm^{-1} . Los picos observados a 3695 y 3617 cm^{-1} fueron relacionados por McKissock y col. (2003) con el contenido en mineral caolinita presente en un suelo. El alargamiento del enlace $\text{Si}-\text{O}$ da lugar a picos de absorbancia en el intervalo $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, mientras que las vibraciones de la curvatura del enlace $\text{Si}-\text{O}$ se detectan en la región entre 150 y 600 cm^{-1} (Farmer, 1974). Esta zona del espectro de la turba presenta un conjunto de picos que podrían atribuirse al las vibraciones del grupo $\text{Si}-\text{O}$, cuya fuerte intensidad podría superponerse a otros picos característicos de esa región propios de las moléculas

orgánicas como los polisacáridos cuyas bandas de adsorción se observan en el intervalo de 1170 a 950 cm^{-1} (Madari y col. 2006). Simkovic y col. (2008) obtuvieron resultados similares al registrar el espectro infrarrojo de una muestra de suelo.

Los cambios observados en el espectro infrarrojo de ambos materiales al saturarlos de Cu indican que los grupos carboxílicos juegan un papel fundamental en la eliminación del Cu. El cambio más significativo se observa en la inversión de la intensidad relativa de los picos correspondientes al alargamiento asimétrico y simétrico del carboxilato (región 1400-1600 cm^{-1}). Este cambio se observa de manera significativa tras el tratamiento ácido, si bien es también apreciable un ligero cambio en la intensidad relativa de estos picos entre el espectro del material tras el tratamiento ácido y el material saturado de Cu. Asimismo, el pico registrado a 1056 cm^{-1} y a 1033 cm^{-1} para la *Posidonia oceanica* y la turba, respectivamente, que hace referencia a las vibraciones del enlace C-O de diferentes grupos como carboxílicos, fenólicos y éteres, aumenta su intensidad, y cambia la intensidad relativa respecto del pico registrado alrededor de 1600 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones asimétricas del carboxilato. Pagnanelli y col. (2008) atribuyeron esta inversión de la intensidad relativa de los picos a la interacción entre los metales y los grupos carboxílicos. En el caso de la *Posidonia oceanica*, esta interacción se confirma con el desplazamiento del pico observado a 1605 cm^{-1} hasta un valor de 1609 cm^{-1} tras el tratamiento ácido y hasta 1622 cm^{-1} tras la saturación de Cu, que ha sido observado por otros autores (Figueira y col., 1999; Mata y col., 2009). En el caso de la turba, también se observa este desplazamiento desde 1614 cm^{-1} , hasta 1613 y 1596 cm^{-1} con el tratamiento ácido y la saturación de Cu, respectivamente.

Para ambos bioadsorbentes, también se observa una modificación de la posición de la banda correspondiente a las vibraciones del alargamiento del enlace O-H, desde 3401 a 3337 cm^{-1} para la *Posidonia oceanica* y desde 3412 a 3385 cm^{-1} para la turba, tras el proceso de saturación con Cu. Este desplazamiento sugiere que los grupos hidroxilo también juegan un papel importante en la retención de Cu sobre *Posidonia oceanica* y turba.

5.2.1.13 Caracterización de los materiales mediante análisis térmico

Se realizaron análisis termogravimétricos de diversas muestras de *Posidonia oceanica* y de turba en el intervalo de temperatura 250 °C. Se analizaron muestras de los bioadsorbentes sin tratamiento, saturados de Cu en discontinuo a un valor de pH de equilibrio de 5.0 y tras un tratamiento con HCl en discontinuo hasta alcanzar un valor de pH de 5.5.

Los resultados se presentan en la Figura 5.9, en la que se ha representado la velocidad de pérdida de peso frente a la temperatura, conocido por sus siglas en inglés DTG (*Derivative Thermogravimetry*), obtenida a partir de los datos registrados en la termogravimetría. En la Tabla 5.11 se muestran las pérdidas de peso correspondientes a los picos principales registrados durante el análisis termogravimétrico, calculadas como el porcentaje en peso de la muestra perdido en cada intervalo de temperatura, así como las temperaturas a las que se alcanza el valor mínimo de la velocidad de pérdida de peso en cada intervalo de temperatura.

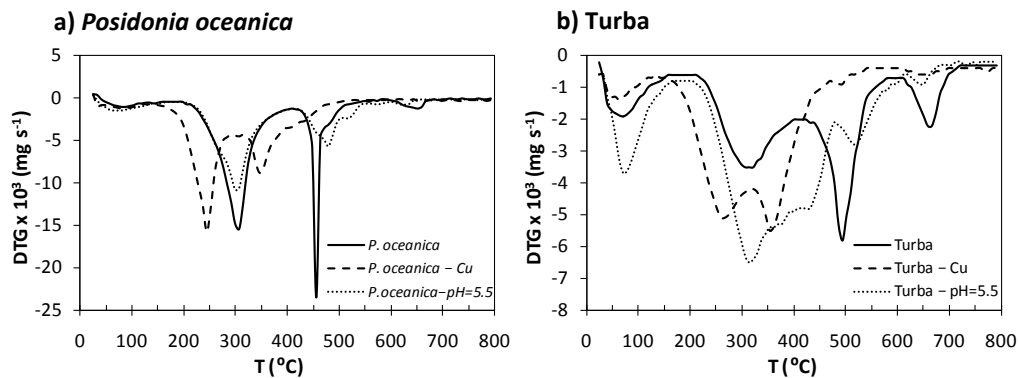


Figura 5.9 Termogravimetría derivativa (DTG) de las muestras sin tratamiento, saturadas de Cu y tratadas hasta pH = 5.5 de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

Tabla 5.11 Pérdidas de peso registradas en el análisis térmico de las muestras sin tratar, saturadas de Cu y tratadas a pH = 5.5 de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.**a) *Posidonia oceanica***

Sin tratamiento			Saturada con Cu a pH = 5.0			Tratada a pH = 5.5		
Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso	Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso	Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso
25–166	87.7	-4.9	25–135	79.8	-4.5	25–166	72.0	-9.3
205–410	307.0	-62.5	150–284	244.3	-40.3	205–410	299.2	-61.9
425–550	448.0	-69.4	315–385	346.2	-41.1	425–550	479.3	-67.3
604–667	651.7	-33.3	–	–	–	604–667	628.3	-29.6

a) Turba

Sin tratamiento			Saturada con Cu a pH = 5.0			Tratada a pH = 5.5		
Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso	Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso	Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso
25–150	72.0	-4.6	25–119	64.2	-3.0	25–150	72.0	-6.6
205–393	314.8	-13.4	158–315	260.0	-17.1	205–479	314.8	-31.0
417–581	495.0	-15.6	323–464	354.0	-18.2	487–597	518.5	-8.2
597–714	659.5	-6.0	613–699	651.7	-2.3	620–706	643.8	-2.1

Como puede observarse en la Figura 5.9, los termogramas de los bioadsorbentes sin tratar muestran cuatro importantes pérdidas de peso que se producen a diferentes temperaturas para ambos bioadsorbentes. La primera pérdida de peso se registró en el intervalo de temperatura de 25 a 166 °C, con un pico a 87.7 °C para la *Posidonia oceanica*, y en el intervalo de 25 a 150 °C con un pico a 72.0 °C para la turba. Esta pérdida de peso está asociada a las reacciones de deshidratación (Francioso y col., 2003). Las pérdidas de peso más importantes se registraron en el intervalo de temperaturas de 200 a 600 °C, en el que se produce la degradación térmica de componentes orgánicos de estabilidad térmica creciente. En este amplio intervalo de temperatura, se observan dos pérdidas de peso significativas, de mayor magnitud en el caso de la *Posidonia oceanica*. La

primera de ellas, en el intervalo de 200 a 400 °C con un pico de temperatura a 307.0 °C para la *Posidonia oceanica* y a 314.8 °C para la turba, se encuentra asociada a la degradación térmica de los polisacáridos, a la descarboxilación de los grupos ácidos y a la deshidratación de las estructuras alifáticas (Sheppard y Forgeron, 1987; Dell'Abate y col., 2002). Desde 400 °C hasta alrededor de 550–600 °C, la pérdida de peso podría asociarse a la degradación térmica de las estructuras aromáticas (Provenzano y Senesi, 1999; Melis y Castaldi, 2004). En este intervalo, se observan picos de temperatura a 448.0 °C para la *Posidonia oceanica* y a 495.0 °C para la turba. Finalmente, se observa una pérdida de peso menor en el tramo final del termograma a temperaturas superiores a 600 °C que puede atribuirse a la degradación térmica de los carbonatos (Atanasov y Rustshev, 1985), con picos a 651.7 y 659.5 °C para la *Posidonia oceanica* y la turba, respectivamente. Así pues, el análisis termogravimétrico de los bioadsorbentes, en consonancia con el análisis de los espectros IRTF, sugiere la presencia de grupos funcionales carboxílicos y de estructuras aromáticas.

Se observan diferencias importantes en el comportamiento térmico de los materiales antes y después de la saturación con Cu. El segundo y el tercer pico de temperatura se desplazan considerablemente hacia valores de temperatura inferiores. En el caso de la *Posidonia oceanica*, el segundo pico se desplaza desde valores de temperatura de 307.0 °C hasta 244.3 °C, y el tercer pico desde 448.0 °C hasta 346.2 °C. En el caso de la turba, el desplazamiento se registró desde 314.8 °C hasta 260.0 °C para el segundo pico y desde 495 °C hasta 354.0 °C para el tercer pico. Este hecho podría atribuirse al debilitamiento de la estructura de los bioadsorbentes como consecuencia del enlace del Cu con los centros activos del material. Denisova y col. (2006) obtuvieron un desplazamiento de un pico de temperatura desde 630 a 540 °C tras la adsorción de Cu sobre adsorbentes de organosilicio que atribuyeron a la introducción de los iones Cu en la estructura del adsorbente, catalizando el proceso de polarización del enlace Si–C y provocando la disminución en la temperatura máxima de descomposición. Barros y col. (2006) obtuvieron un desplazamiento de los picos hacia valores de temperatura inferiores tras el proceso de adsorción de Cr y Zn sobre fango activado y sobre un residuo agrícola, que atribuyeron a las interacciones del metal con los adsorbentes.

Observando la Tabla 5.11, cabe destacar el descenso en la pérdida de peso correspondiente al segundo y al tercer pico de temperatura experimentado por la

Posidonia oceanica tras la saturación con Cu. El segundo pico pasó de una pérdida de peso del -62.5% al -40.3%, mientras que el tercer pico se redujo del -69.4% al -41.1%, como consecuencia de la interacción del Cu con el material. En el caso de la turba, las variaciones en las pérdidas de peso de estos picos fueron menores: desde -13.4% hasta -17.1% para el segundo pico, y un aumento en la pérdida de peso asociada al tercer pico desde -15.6% hasta -18.2% al saturar el material de Cu.

Con el fin de determinar el efecto del cambio de pH en el comportamiento térmico del material, se realizaron análisis de muestras acondicionadas a pH 5.5. Las principales diferencias en los termogramas de la *Posidonia oceanica* se observan en la forma del termograma (Figura 5.9), ya que el cambio en la temperatura de los picos y en las pérdidas de peso no son tan significativos como en el caso de la saturación del material con Cu. El acondicionamiento de pH dio lugar a un ligero desplazamiento del tercer pico hacia temperaturas superiores, desde 448.0 a 479.3 °C, así como una disminución de su intensidad. Por todo ello, comparando los resultados de las 3 muestras, sin tratamiento, saturada de Cu y acondiciona a pH 5.5, el cambio en la forma del termograma podría atribuirse al efecto de variación del pH, mientras que el desplazamiento de los picos podría atribuirse a la saturación con Cu. En el caso de la turba, se produjeron cambios significativos en la forma del termograma tras el acondicionamiento de pH, que se tradujo en una variación en las pérdidas de peso asociadas a los picos de temperatura, especialmente para el pico de 314.8 °C. Se registró un ligero desplazamiento del tercer pico de temperatura hacia valores de temperatura superiores, de 495.0 °C a 518.5 °C. Se puede concluir, por tanto, que para ambos materiales el acondicionamiento de pH no desplaza los picos hacia temperaturas inferiores, por lo que dicho desplazamiento debe atribuirse a la adsorción de Cu y no a la modificación del pH.

Se evaluó el efecto de la desorción del Cu retenido sobre las características de los materiales mediante la realización de análisis térmicos de dos muestras sometidas a diferentes procesos de desorción mediante una extracción secuencial en tres etapas, como se ha descrito en la sección anterior, y mediante un proceso de desorción ácida con HCl 0.05 M en discontinuo. Con éste último se pretendió simular las condiciones de desorción aplicadas a las columnas de lecho fijo. La eliminación de Cu alcanzada en las muestras de *Posidonia oceanica* y de turba tras

la extracción secuencial fue del 98% y del 90%, respectivamente, mientras que en la desorción ácida se obtuvo una recuperación del metal superior al 98% en ambos casos. Los termogramas obtenidos de las muestras desorbidas se comparan en la Figura 5.10 con aquellos de los bioadsorbentes saturados.

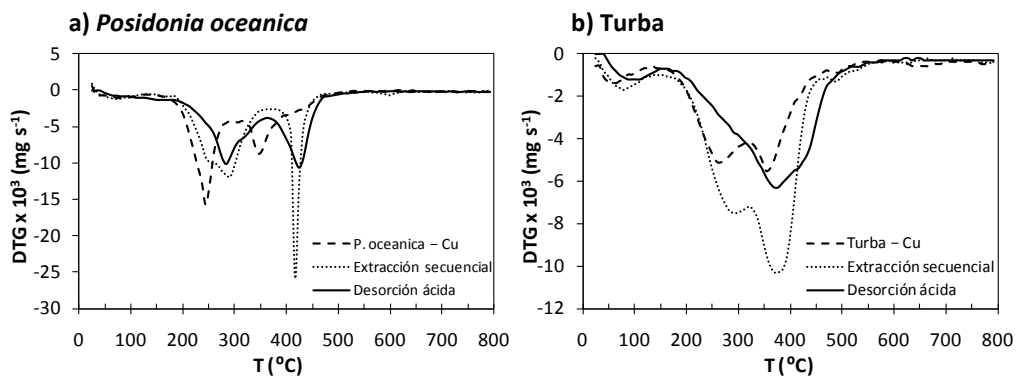


Figura 5.10 Termogravimetría derivativa (DTG) de las muestras saturadas de Cu, tras la extracción secuencial y tras la desorción ácida del Cu retenido de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

En la Tabla 5.12 se muestran las pérdidas de peso y las temperaturas correspondientes a los picos principales registrados durante el análisis termogravimétrico de los bioadsorbentes saturados de Cu, tras la extracción secuencial y tras la desorción ácida, expresadas como porcentaje en peso de la muestra perdido en cada intervalo de temperatura.

Tabla 5.12 Pérdidas de peso registradas en el análisis térmico de las muestras saturadas de Cu, tras la extracción secuencial y tras la desorción ácida del Cu retenido de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.**a) *Posidonia oceanica***

Saturada con Cu a pH = 5.0			Extracción secuencial			Desorción ácida		
Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso	Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso	Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso
25-135	79.8	-4.5	25-166	72.0	-4.8	25-166	79.8	-6.4
150-284	244.3	-40.3	205-410	291.3	-67.8	174-354	283.5	-57.7
315-385	346.2	-41.1	425-550	416.7	-56.3	362-464	424.5	-98.9
-	-	-	-	-	-	-	-	-

a) Turba

Saturada con Cu a pH = 5.0			Extracción secuencial			Desorción ácida		
Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso	Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso	Intervalo de T (°C)	Pico de T (°C)	% pérdida de peso
25-119	64.2	-3.0	25-119	79.8	-2.6	25-150	95.5	-2.7
158-315	260.0	-17.1	158-315	291.3	-16.3	166-510	377.5	-33.8
323-464	354.0	-18.2	323-464	369.7	-27.2	-	-	-
613-699	651.7	-2.3	-	-	-	-	-	-

En el caso de la *Posidonia oceanica*, se observaron cambios importantes en los termogramas, con un desplazamiento del segundo y tercer pico de temperatura hacia mayores valores de temperatura respecto de los correspondientes al material saturado de Cu, aproximándose a los valores obtenidos en las muestras sin tratamiento. Las temperaturas del segundo y tercer pico fueron, respectivamente, de 291.3 °C y 416.7 °C, tras la extracción secuencial, y de 283.5 °C y 424.5 °C tras la desorción ácida para el segundo y tercer pico. Las pérdidas de peso de las muestras sometidas a la extracción secuencial aumentaron, resultando más próximas a las obtenidas en las muestras sin tratamiento. Asimismo, las pérdidas de peso de las muestras desorbidas en medio ácido se incrementaron, destacando la elevada pérdida del tercer pico (98.9%) que

puede atribuirse a la eliminación de la materia inorgánica en el tratamiento ácido que dio lugar a una pérdida total del material tras el tratamiento térmico a una temperatura de 470 °C. La tendencia de los materiales desorbidos a presentar termogramas más próximos a los del bioadsorbente no tratado pone de manifiesto que el desplazamiento de los picos de temperatura asociados a la segunda y tercera pérdida de peso es indicativo de la desorción del Cu retenido sobre *Posidonia oceanica*.

Cabe destacar la similitud entre el termograma de la *Posidonia oceanica* sin tratamiento y tras la extracción secuencial, especialmente en lo que respecta a la recuperación de la intensidad del tercer pico del termograma. Este hecho puede atribuirse a que la desorción con EDTA no altera de manera tan significativa al material como en el caso de la desorción ácida.

En el caso de la turba, el desplazamiento experimentado por los picos de temperatura del termograma tras la extracción secuencial no es tan evidente como para la *Posidonia oceanica*; únicamente se observa un ligero desplazamiento del segundo y tercer pico que alcanzan valores de 291.3 °C y 369.7 °C. El termograma obtenido tras la desorción ácida muestra una mayor alteración del material apareciendo un pico de gran amplitud en el intervalo de temperatura 170–500 °C.

5.2.2 Equilibrio de adsorción

Los experimentos de bioadsorción de Cu sobre *Posidonia oceanica* y turba en discontinuo se llevaron a cabo a tres valores de pH de equilibrio: 4.0, 5.0 y 6.0. Se emplearon disoluciones de Cu con concentración de 50 ó 100 mgdm⁻³. Las concentraciones de sólido utilizadas se encontraron comprendidas entre 0.6 y 5.0 g dm⁻³, y entre 0.8 y 30.0 g dm⁻³ para la *Posidonia oceanica* y para la turba, respectivamente. Una vez alcanzado el equilibrio, la cantidad de metal retenida por el adsorbente se determinó aplicando el balance de materia al sistema, según la ecuación (2.2). Los resultados experimentales se muestran en la Figura 5.11.

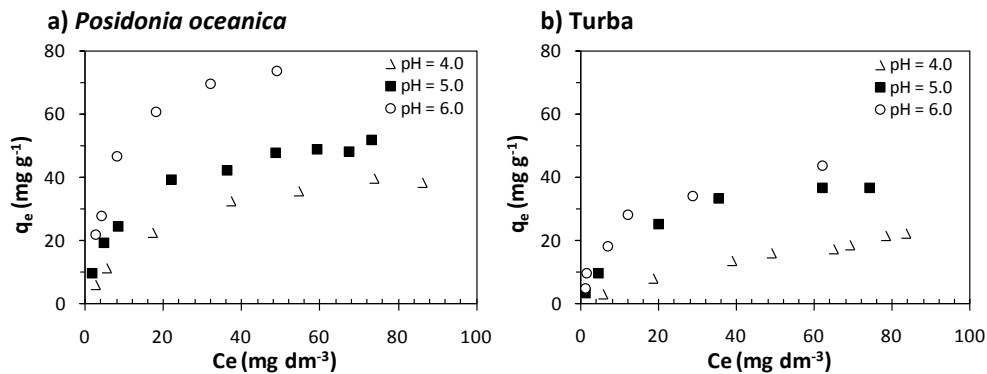


Figura 5.11 Isothermas de adsorción de Cu a valores de pH de 4.0, 5.0 y 6.0 de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

Como puede observarse, la eliminación de Cu es fuertemente dependiente del pH, con un aumento en la capacidad de eliminación con el incremento del pH. Las capacidades máximas de eliminación experimentales (q_{exp} , mg g⁻¹) de la *Posidonia oceanica* a los tres valores de pH ensayados fueron de 38.14, 51.74 y 73.39 mg g⁻¹, mientras que para la turba se obtuvieron valores de 22.03, 36.40 y 43.74 mg g⁻¹. Por lo tanto, la *Posidonia oceanica* posee una capacidad de retención de Cu muy superior a la turba para todos los valores de pH estudiados. La diferencia es máxima a pH 6.0, con un valor de 29.65 mg g⁻¹.

Si bien en ambos materiales se observó una mayor capacidad de retención de Cu al aumentar el pH, en el caso de la *Posidonia oceanica*, el incremento en la capacidad de eliminación máxima más importante se produjo al aumentar el pH de 5.0 a 6.0, con un incremento del 42%. En el caso de la turba, el mayor aumento tuvo lugar al pasar de pH 4.0 a 5.0, con un incremento del 65%, mientras que la diferencia entre la capacidad máxima a pH 5.0 y 6.0 fue únicamente del 20%. Esta diferencia en el comportamiento de los bioadsorbentes con el aumento del pH podría estar relacionada con el diferente pH_{ZPC} de ambos materiales, 6.8 para la turba y 8.2 para la *Posidonia oceanica*.

Las capacidades de eliminación de ambos bioadsorbentes se comparan en la Tabla 5.13 con datos obtenidos por otros autores para la adsorción de Cu a valores de pH similares. La *Posidonia oceanica* presenta una elevada capacidad de eliminación, siendo únicamente superada por el caparazón de cangrejo y el alga

Fucus Vesiculosus (Cochrane y col., 2006) a pH 4.0, y por el alga *Fucus Vesiculosus* (Rincón y col., 2005), el alga *Serratus* (Ahmady-Asbchin y col., 2008) y la zeolita de cenizas (Apiratikul y Pavasant, 2008b) a pH 5.0. La capacidad de eliminación de la turba es asimismo superada sólo ligeramente por la biomasa de turba (Ma y Tobin, 2003) a pH 4.0, y por la zeolita de laboratorio (Terdkiatburana y col., 2008) a pH 5.0. Así pues, los dos bioadsorbentes del presente estudio muestran, en general, capacidades de eliminación superiores a las del resto de materiales recogidos en la Tabla 5.13, indicando el gran potencial que la *Posidonia oceanica* y la turba tienen para la eliminación de Cu en aguas.

Tabla 5.13 Capacidades máximas de eliminación de Cu de diversos bioadsorbentes obtenidas en ensayos en discontinuo.

Bioadsorbente	pH	q _{exp} (mg g ⁻¹)	Referencia
<i>Posidonia oceanica</i>	4.0	38.14	Esta tesis
<i>Posidonia oceanica</i>	5.0	51.74	Esta tesis
<i>Posidonia oceanica</i>	6.0	73.39	Esta tesis
Turba	4.0	22.03	Esta tesis
Turba	5.0	36.40	Esta tesis
Turba	6.0	43.74	Esta tesis
Pulpa de remolacha azucarera	4.0	16.0	Gérente y col. (2000)
Biomasa de turba	4.0	25.4	Ma y Tobin (2003)
Residuo seco de aceituna	4.0	3.9	Pagnanelli y col. (2005)
Caparazón de cangrejo	4.2	75.0	Cochrane y col. (2006)
Alga <i>Fucus vesiculosus</i>	4.2	70.0	Cochrane y col. (2006)
Turba	4.5	17.6	Gupta y col. (2009)
Residuo seco de aceituna	5.0	9.0	Pagnanelli y col. (2005)
Cáscara de judía urad	5.0	28.0	Saeed y col. (2005)
Alga <i>Fucus vesiculosus</i>	5.0	57.0	Rincón y col. (2005)
Alga <i>Fucus Serratus</i>	5.0	79.4	Ahmady-Asbchin y col. (2008)
Zeolita de cenizas volantes	5.0	63.5	Apiratikul y Pavasant (2008b)
CA comercial	5.0	20.0	Terdkiatburana y col. (2008)
Zeolita de laboratorio	5.0	39.0	Terdkiatburana y col. (2008)
Residuo de uva	5.2	32.0	Escudero y col. (2008)
Residuo de café	5.2	11.0	Escudero y col. (2008)
Pulpa de remolacha azucarera	5.5	17.2	Reddad y col. (2002)
Pulpa de remolacha azucarera saponificada	5.5	32.4	Reddad y col. (2002)
Residuo de hueso de aceituna	5.5	2.03	Fiol y col. (2006)
Alga <i>Fucus vesiculosus</i>	5.5	22.5	Grimm y col. (2008)
Musgo terrestre <i>Pleurozium schreberi</i>	5.5	12.7	Grimm y col. (2008)
Serrín de madera de abedul <i>Betula sp.</i>	5.5	1.0	Grimm y col. (2008)
Lignina	5.5	22.2	Guo y col. (2008)
Cas de piel de granada	5.8	17.0–21.0	El-Ashtoukhy y col. (2008)
Pulpa de remolacha azucarera	6.0	17.0	Gérente y col. (2000)
Sedimento del río Mississippi	6.0	2.6	Seo y col. (2008)

Se aplicó el modelo de Langmuir (ecuación (2.4)) a los datos experimentales de la bioadsorción de Cu sobre *Posidonia oceanica* y turba. El ajuste se realizó a partir de la ecuación de Langmuir linealizada en la forma de la ecuación (5.1):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (5.1)$$

obteniéndose los valores de los parámetros presentados en la Tabla 5.14, con valores de R^2 superiores a 0.95. Los datos experimentales junto con la predicción del modelo de Langmuir se muestran en la Figura 5.12, donde puede observarse que el modelo de Langmuir reproduce satisfactoriamente los datos experimentales.

Tabla 5.14 Parámetros del modelo de Langmuir de las isotermas de adsorción de Cu en discontinuo sobre *Posidonia oceanica* y turba a valores de pH 4.0, 5.0 y 6.0.

a) <i>Posidonia oceanica</i>			
pH	b (dm ³ mg ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	R ²
4.0	0.06 ± 0.01	47.20 ± 1.50	0.996
5.0	0.10 ± 0.01	56.92 ± 1.30	0.996
6.0	0.13 ± 0.01	85.78 ± 1.59	0.997
b) Turba			
pH	b (dm ³ mg ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	R ²
4.0	0.014 ± 0.002	39.38 ± 3.56	0.953
5.0	0.07 ± 0.01	44.92 ± 1.33	0.997
6.0	0.10 ± 0.02	49.69 ± 2.61	0.990

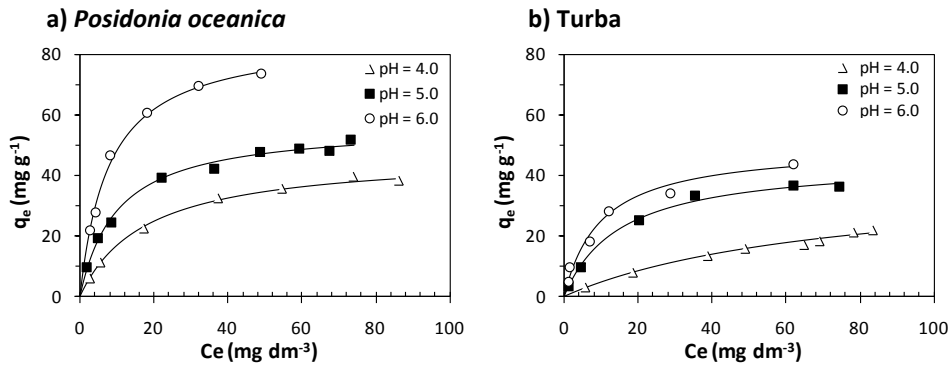


Figura 5.12 Modelo de Langmuir de las isothermas de adsorción de Cu en discontinuo a valores de pH de 4.0, 5.0 y 6.0 de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

Observando los valores obtenidos para los parámetros del modelo de Langmuir para ambos materiales, se aprecia que la constante de Langmuir, b , que cuantifica la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, aumenta con el pH, tendencia que concuerda con el aumento en la capacidad de retención de los bioadsorbentes. La relación entre los parámetros de Langmuir y el pH de equilibrio se muestra gráficamente en la Figura 5.13.

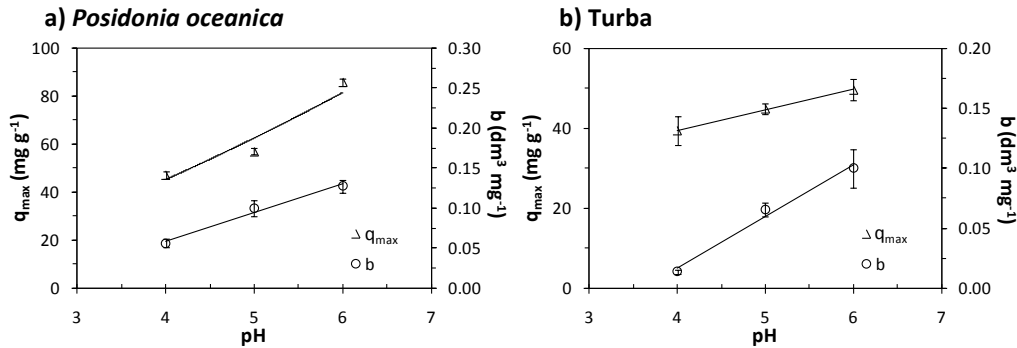


Figura 5.13 Representación de los parámetros del modelo de Langmuir, q_{max} y b , de la bioadsorción de Cu en discontinuo en función del pH de equilibrio de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

La relación de la constante b con el pH es lineal tanto para la *Posidonia oceanica* como para la turba, con valores de R^2 de 0.984 y 0.986, respectivamente. La capacidad de retención máxima, q_{max} , de la turba muestra una relación lineal con el pH con un valor de R^2 de 0.998; la tendencia de la q_{max} de la *Posidonia oceanica* con el pH es de tipo potencial, con un valor de R^2 de 0.923. Cabe destacar que en estos ajustes se han obtenido coeficientes de correlación superiores a 0.98 para todos los parámetros, excepto para la q_{max} de la *Posidonia oceanica*.

A la vista de la relación entre los parámetros del modelo de Langmuir y el pH, se aplicó un modelo de equilibrio tipo Langmuir multicomponente (Vilar y col. 2008b), con el fin de incluir el efecto del pH en el modelo de equilibrio. Este modelo asume un único tipo de centros activos y la aparición de efectos competitivos entre los iones metálicos y los protones. Recordando la ecuación del modelo mencionado:

$$q_e = \frac{Q_{max} K_M C_e}{1 + K_H C_H + K_M C_e} \quad (2.9)$$

siendo Q_{max} (mg g⁻¹) la cantidad máxima de centros activos y K_M y K_H (dm³ mg⁻¹) las constantes de equilibrio aparentes de la reacción de adsorción del catión y del protón, respectivamente, que cuantitativamente reflejan la afinidad entre el sólido y el catión, y entre el sólido y el protón. Los parámetros del modelo obtenidos mediante regresión no lineal se muestran en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15 Parámetros del modelo de equilibrio tipo Langmuir multicomponente de la bioadsorción de Cu en discontinuo sobre *Posidonia oceanica* y turba.

	K_M ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$)	K_H ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$)	Q_{\max} (mg g^{-1})	R^2
<i>Posidonia oceanica</i>	0.25 ± 0.09	118.33 ± 49.94	63.82 ± 4.40	0.854
Turba	0.12 ± 0.02	120.48 ± 15.39	47.51 ± 1.68	0.988

El ajuste de los datos experimentales de bioadsorción sobre la turba al modelo de Langmuir multicomponente es adecuado, con un valor de R^2 de 0.988. En cambio, el ajuste de los datos experimentales de la *Posidonia oceanica* proporcionó un valor menor de R^2 . Los datos experimentales junto con la predicción del modelo de equilibrio se muestran en el gráfico tridimensional presentado en la Figura 5.14.

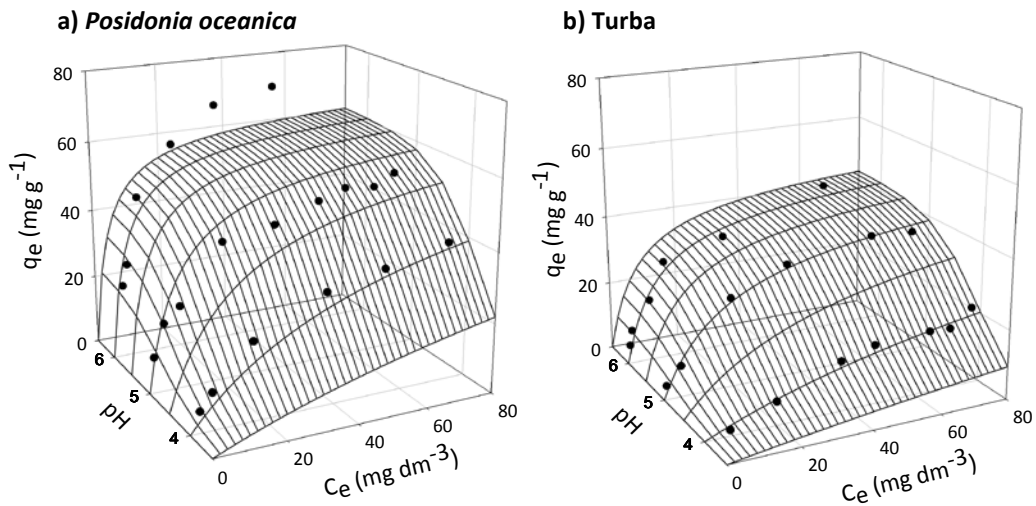


Figura 5.14 Modelo de Langmuir multicomponente aplicado a los datos de bioadsorción de Cu en discontinuo sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

El modelo utilizado reproduce satisfactoriamente los datos de la adsorción de Cu en discontinuo sobre turba. Sin embargo, el modelo no reproduce de forma tan precisa los valores experimentales obtenidos para la *Posidonia oceanica*. Como

puede apreciarse en la Figura 5.14, la discrepancia entre los valores experimentales y los predichos por el modelo se manifiesta en los valores de las cantidades retenidas a pH 5 y 6. Consecuentemente, se obtuvieron diferencias apreciables entre la capacidad máxima del modelo Langmuir multicomponente (Q_{\max}) que resultó de 63.82 mg g^{-1} frente al valor experimental (73.39 mg g^{-1}) a pH 6.0 y la q_{\max} predicha por el modelo clásico de Langmuir (85.78 mg g^{-1}).

Comparando los parámetros del modelo de Langmuir multicomponente con el modelo clásico de Langmuir para la turba, se observa que la constante b obtenida a pH 6.0 y la constante K_M tienen valores muy similares y la capacidad máxima predicha por ambos modelos difiere en menos de un 5%.

Puede concluirse que el modelo de equilibrio tipo Langmuir multicomponente representa satisfactoriamente la adsorción de Cu sobre turba a diferentes valores de pH en el intervalo 4.0–6.0, mientras que la aplicación de este modelo para predecir la adsorción de Cu sobre *Posidonia oceanica* presenta mayores limitaciones, especialmente en lo relativo a la estimación de la capacidad máxima.

5.2.3 Estudio experimental de la bioadsorción en columnas de lecho fijo

5.2.3.1 *Determinación experimental del coeficiente de dispersión hidrodinámica*

Con el fin de determinar el coeficiente de dispersión hidrodinámica en las columnas de lecho fijo de ambos bioadsorbentes, se realizaron un total de 11 experimentos para cada bioadsorbente en los que se varió la longitud del lecho y el caudal de alimentación a las columnas de lecho fijo. En la Tabla 5.16 se muestran las condiciones experimentales en las que se realizaron los ensayos de estímulo-respuesta.

Tabla 5.16 Condiciones experimentales de los ensayos de determinación del coeficiente de dispersión hidrodinámica en columna de lecho fijo para a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

a) <i>Posidonia oceanica</i>					b) Turba				
h (cm)	m (g)	θ	Q (cm ³ h ⁻¹)	$u_i \times 10^4$ (m s ⁻¹)	h (cm)	m (g)	θ	Q (cm ³ h ⁻¹)	$u_i \times 10^4$ (m s ⁻¹)
10.0	0.8801	0.871	11.5 ± 0.1	0.47 ± 0.01	10.0	3.8990	0.601	10.6 ± 0.1	0.62 ± 0.01
			19.0 ± 0.1	0.77 ± 0.01				19.5 ± 0.1	1.14 ± 0.01
			39.8 ± 0.1	1.62 ± 0.02				39.7 ± 0.1	2.34 ± 0.01
			78.8 ± 0.5	3.20 ± 0.02				57.0 ± 0.5	3.35 ± 0.03
			86.7 ± 0.1	3.52 ± 0.01				81.0 ± 0.1	4.76 ± 0.01
27.0	1.7919	0.927	10.5 ± 0.1	0.40 ± 0.01	27.5	7.7757	0.696	11.0 ± 0.1	0.56 ± 0.01
			19.7 ± 0.3	0.75 ± 0.01				19.2 ± 0.1	0.98 ± 0.01
			40.6 ± 0.1	1.55 ± 0.01				21.2 ± 0.1	1.06 ± 0.01
			52.9 ± 0.2	2.02 ± 0.01				38.9 ± 0.2	1.97 ± 0.01
			79.8 ± 0.2	3.04 ± 0.01				79.4 ± 0.1	4.04 ± 0.01
			99.4 ± 0.1	3.79 ± 0.01				99.0 ± 0.1	5.03 ± 0.01

En estos experimentos, la alimentación del trazador (LiCl) y el registro de datos se detuvieron cuando se alcanzó una conductividad en el efluente de las columnas igual a la conductividad del alimento, lo que permitió obtener la curva de ruptura. Al finalizar cada experimento, se realizó el balance de materia total de LiCl y se comprobó que no se había producido adsorción del mismo, hecho que produciría la subestimación del coeficiente de dispersión.

La estimación del coeficiente de dispersión hidrodinámica (D) se realizó resolviendo la ecuación del balance de materia en la columna de lecho fijo asumiendo que no se produce reacción química. El modelo incluye en la ecuación los términos de transporte convectivo-dispersivo, asumiendo transporte en la dirección axial (z) con caudal constante. Teniendo en cuenta la existencia de una relación lineal entre la concentración de LiCl y la conductividad, la ecuación del balance de materia puede escribirse de la siguiente forma:

$$\theta \frac{\partial K}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 K}{\partial z^2} - \theta u_i \frac{\partial K}{\partial z} \quad (5.2)$$

siendo Θ la porosidad del lecho de bioadsorbente, D el coeficiente de dispersión hidrodinámica ($m^2 s^{-1}$), y u_i la velocidad media del líquido a través de los poros o velocidad intersticial (ms^{-1}). La resolución numérica de esta ecuación proporciona la variación con el tiempo de la conductividad del efluente de la columna. Para cada experimento, el coeficiente de dispersión hidrodinámica se estimó minimizando el error relativo entre los datos experimentales y los predichos por el modelo del balance de materia aplicado hasta que la concentración en el efluente se hace igual a la concentración en la corriente alimento (C_0), es decir, $C/C_0 = 1.0$.

En la Figura 5.15 se muestran las curvas de ruptura experimentales y las resultantes de la resolución del modelo de los experimentos realizados a diferentes caudales, utilizando *Posidonia oceanica* y turba con una altura de lecho de 10 y 27 cm. Las curvas de ruptura se han representado como la conductividad del efluente normalizada respecto a la conductividad del alimento (K/K_0) frente al tiempo. Las curvas de ruptura muestran la típica forma de S. Se observó una disminución del tiempo de ruptura y un aumento en la pendiente de las curvas al aumentar el caudal. Las curvas de ruptura simuladas se ajustaron de forma adecuada a los datos experimentales, con un error en el balance de materia inferior al 4.5% para la *Posidonia oceanica*, y entre el 3.0 y el 6.0% para la turba. Los mayores errores obtenidos con la turba se pueden asociar tanto a su mayor heterogeneidad como al uso de una columna de menor longitud y menor velocidad de flujo.

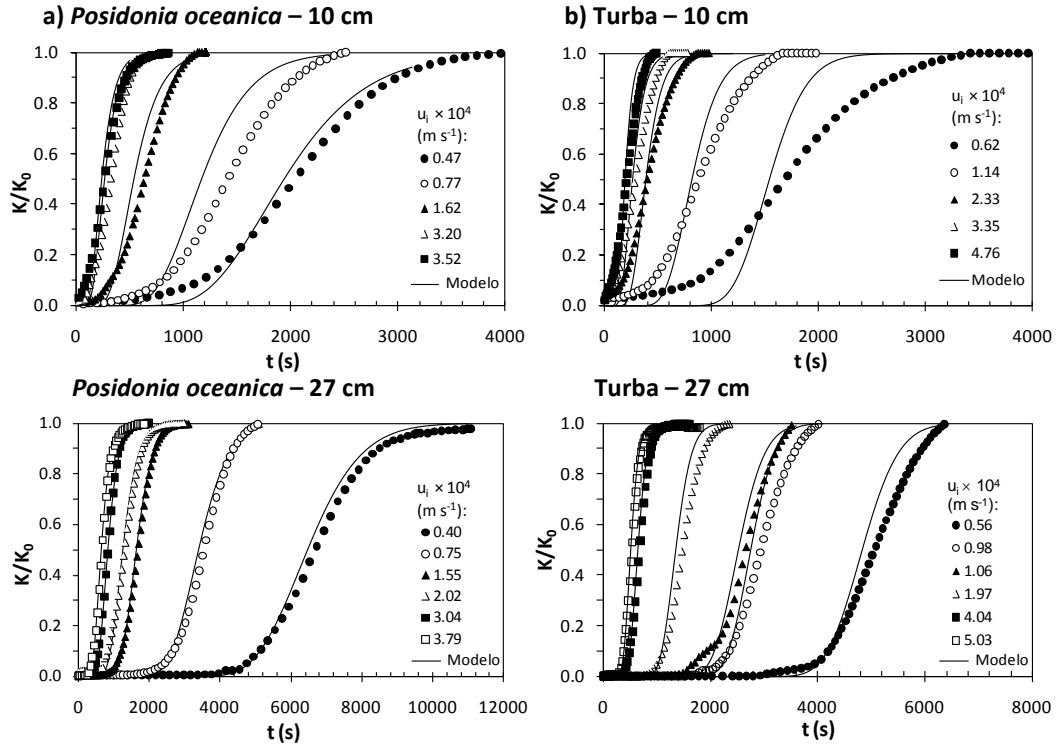


Figura 5.15 Curvas de ruptura de los experimentos de estímulo-respuesta a diferentes velocidades intersticiales (u_i) y alturas de lecho de 10 y 27 cm para a) *Posidonia oceanica* y para b) turba.

Los coeficientes de dispersión hidrodinámica obtenidos para las distintas velocidades y alturas de lecho se presentan en la Tabla 5.17.

Tabla 5.17 Coeficientes de dispersión hidrodinámica estimados para distintas velocidades de flujo y alturas de lecho de a) *Posidonia oceanica* y de b) turba.

a) <i>Posidonia oceanica</i>			b) Turba		
h (cm)	$u_i \times 10^4$ (m s ⁻¹)	$D \times 10^6$ (m ² s ⁻¹)	h (cm)	$u_i \times 10^4$ (m s ⁻¹)	$D \times 10^6$ (m ² s ⁻¹)
10.0	0.47 ± 0.01	0.20 ± 0.05	10.0	0.62 ± 0.01	0.07 ± 0.01
	0.77 ± 0.01	0.34 ± 0.03		1.14 ± 0.01	0.30 ± 0.07
	1.62 ± 0.02	0.83 ± 0.15		2.34 ± 0.01	1.00 ± 0.11
	3.20 ± 0.02	2.50 ± 0.14		3.35 ± 0.03	2.00 ± 0.35
	3.52 ± 0.01	3.00 ± 0.35		4.76 ± 0.01	2.00 ± 0.55
27.0	0.40 ± 0.01	0.13 ± 0.02	27.5	0.56 ± 0.01	0.05 ± 0.01
	0.75 ± 0.01	0.31 ± 0.01		0.98 ± 0.01	0.10 ± 0.03
	1.55 ± 0.01	0.80 ± 0.05		1.06 ± 0.01	0.20 ± 0.07
	2.02 ± 0.01	1.70 ± 0.35		1.97 ± 0.01	0.55 ± 0.04
	3.04 ± 0.01	2.90 ± 0.14		4.04 ± 0.01	2.00 ± 0.15
	3.79 ± 0.01	4.50 ± 1.60		5.03 ± 0.01	2.95 ± 0.07

Los coeficientes de dispersión hidrodinámica determinados para los lechos de *Posidonia oceanica* son comparables a los obtenidos por Xiu y Li (2000) para la adsorción de Pb sobre fibras de carbón activado, quienes determinaron coeficientes de dispersión de 3.0×10^{-6} y 3.6×10^{-6} m² s⁻¹ para velocidades de 4.94×10^{-4} y 6.11×10^{-4} m s⁻¹, respectivamente. Los coeficientes obtenidos para los lechos de turba son ligeramente superiores a los publicados por otros autores. Gabaldón y col. (2006) obtuvieron valores de coeficiente de dispersión de 1.25×10^{-6} y 2.50×10^{-6} m² s⁻¹ para velocidades de 2.03×10^{-4} y 4.19×10^{-4} m s⁻¹, en su estudio de adsorción de Cd sobre esta misma turba.

Con el fin de obtener una ecuación que relacione la velocidad intersticial del líquido en el interior del lecho con el coeficiente de dispersión hidrodinámica,

los datos experimentales mostrados en la Tabla 5.17 se ajustaron a una ecuación potencial de la siguiente forma:

$$D = \alpha u_i^\beta \quad (5.3)$$

siendo α y β los parámetros de ajuste. Este tipo de ecuación ha sido utilizado previamente por Yoshida y Takemori (1997) e Inglezakis y Pouloupoulos (2005) para representar el flujo dispersivo por el interior de columnas de lecho fijo. Los valores de los parámetros α y β se muestran en la Tabla 5.18. Los datos experimentales junto con la aplicación de la ecuación (5.3) se muestran en la Figura 5.16.

Tabla 5.18 Parámetros de ajuste, α y β , de las ecuaciones potenciales que relacionan el coeficiente de dispersión hidrodinámica con la velocidad intersticial de fluido por el interior del lecho de a) *Posidonia oceanica* y de b) turba.

	α	β	R^2
<i>Posidonia oceanica</i>	0.404 ± 0.223	1.476 ± 0.062	0.984
Turba	3.311 ± 3.011	1.827 ± 0.105	0.971

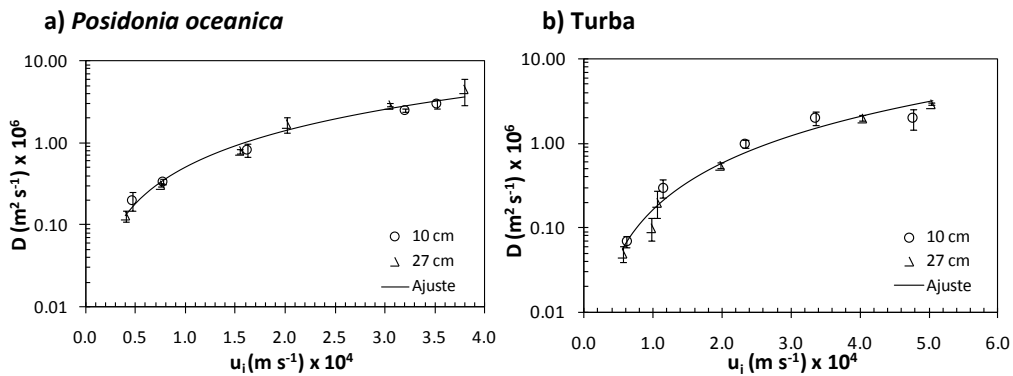


Figura 5.16 Coeficiente de dispersión hidrodinámica frente a la velocidad intersticial del fluido para a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

5.2.3.2 Estudio de la influencia de la concentración de cobre en el influente

La influencia de la concentración de Cu en el influente sobre el proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo se estudió mediante la realización de ensayos con caudal de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ y concentraciones de Cu en el influente en el intervalo de 1.0 a 40.0 mg dm^{-3} para la *Posidonia oceanica* y de 1.0 a 60.0 mg dm^{-3} para la turba. Las condiciones experimentales de cada ensayo se muestran en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19 Condiciones experimentales utilizadas para la bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo con distintas concentraciones de metal en el influente sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

a) <i>Posidonia oceanica</i>						
C_0 (mgdm^{-3})	pH influyente	Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	h (cm)	m (g)	θ	V_p (cm^3)
1.02 ± 0.02	6.0	41.3 ± 0.1	10.0	0.8984	0.881	6.92
1.98 ± 0.03	6.0	40.5 ± 0.1	9.8	0.9565	0.901	6.93
10.62 ± 0.11	6.0	40.7 ± 0.1	9.9	0.9962	0.936	7.26
20.07 ± 0.08	6.0	39.5 ± 0.1	10.1	0.9654	0.900	7.14
41.40 ± 0.39	6.0	39.4 ± 0.1	10.0	0.8693	0.890	6.99
b) Turba						
C_0 (mgdm^{-3})	pH influyente	Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	h (cm)	m (g)	θ	V_p (cm^3)
1.03 ± 0.02	6.0	40.8 ± 1.1	5.0	2.1597	0.661	2.59
5.02 ± 0.04	6.0	40.3 ± 0.3	4.8	2.1404	0.623	2.35
10.38 ± 0.08	6.0	40.0 ± 0.7	10.2	4.8834	0.652	5.23
20.90 ± 0.05	6.0	40.7 ± 0.1	10.0	4.8282	0.627	4.92
40.20 ± 0.71	6.0	40.0 ± 0.3	9.8	4.6978	0.637	4.90
59.95 ± 0.50	5.4	39.7 ± 0.6	10.1	4.4652	0.667	5.29

Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 5.17, en la que se han representado las curvas de ruptura a diferentes valores de concentración de Cu en el influente expresadas en forma normalizada: concentración de Cu en el efluente respecto a la concentración de entrada (C/C_0) frente al número de volúmenes de poro de agua tratada. En esta figura también se incluyen los datos de pH del efluente registrados durante la operación. Para la *Posidonia oceanica*, las curvas presentan una forma típica de S, con un incremento suave y aproximadamente simétrico hasta la saturación. En cambio, en el caso de la turba, se observa un cambio en la pendiente de la curva, con un alargamiento de la zona final a partir de valores de C/C_0 entre 0.6 y 0.8, dependiendo de la concentración de Cu en el influente. Esta ralentización en la aproximación a la

saturación del lecho puede ser debida a la presencia de centros activos de diferente afinidad.

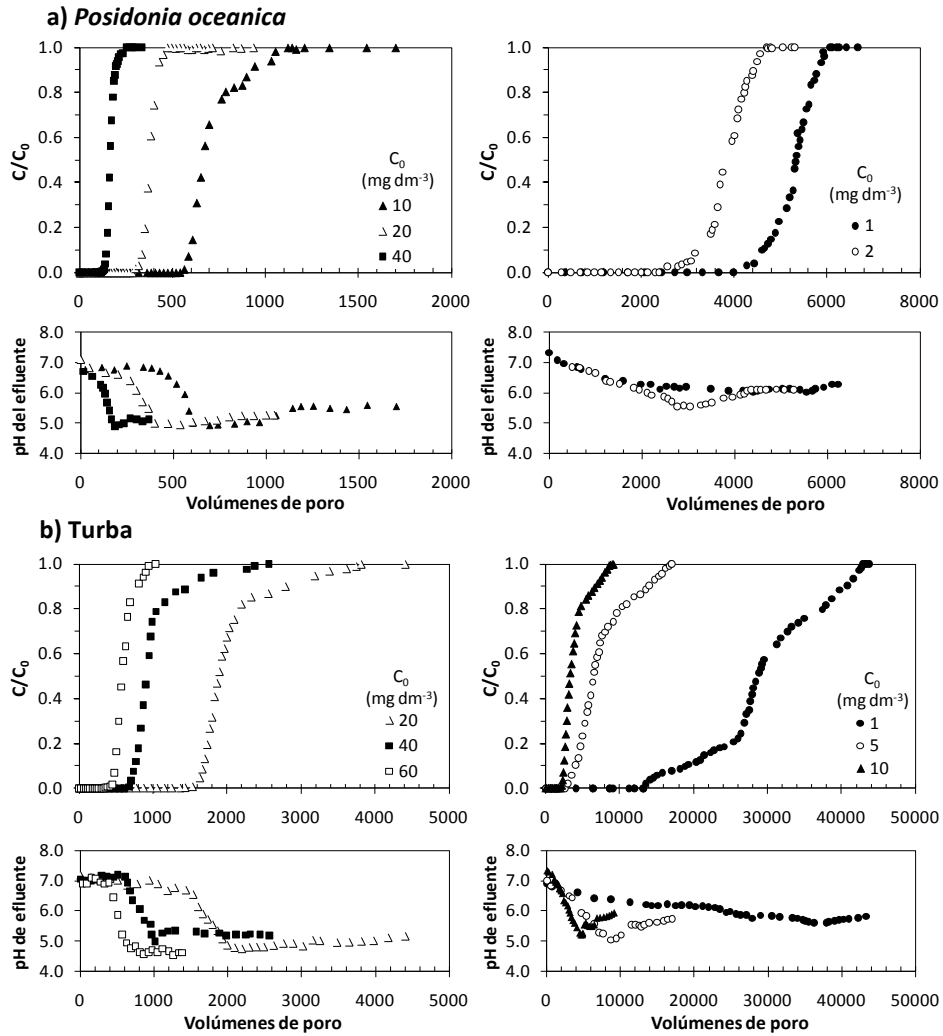


Figura 5.17 Curvas de ruptura y de variación de pH en el efluente obtenidas en la bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo a diferentes concentraciones de metal en el influente sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

La cantidad de metal retenido por el bioadsorbente en la columna (q_c , mg g^{-1}) depende de la concentración de metal en el influente y puede calcularse

mediante la determinación del área sobre la curva de ruptura. La cantidad de Cu retenido junto con el número de volúmenes de poro de agua tratada en el punto de ruptura, que en este trabajo se ha asumido como $C/C_0 = 0.05$, y hasta la saturación completa ($C/C_0 = 1.0$) se presentan en la Tabla 5.20.

Tabla 5.20 Cantidad de Cu retenido por la *Posidonia oceanica* y por la turba y número de volúmenes de poro de agua tratada en los experimentos con distintas concentraciones de metal en el influente ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

a) <i>Posidonia oceanica</i>				
C_0 (mg dm^{-3})	$C/C_0 = 0.05$		$C/C_0 = 1.0$	
	q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro	q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro
1.02	34.95	4471.4	41.50	6062.9
1.98	35.61	3063.2	44.83	4702.3
10.62	44.61	575.7	55.17	1121.0
20.07	47.68	322.7	56.25	471.4
41.40	46.75	141.0	56.02	251.9

b) Turba				
C_0 (mg dm^{-3})	$C/C_0 = 0.05$		$C/C_0 = 1.0$	
	q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro	q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro
1.03	18.08	14669.9	36.51	42844.4
5.02	19.06	3478.3	41.81	17044.0
10.38	25.84	2331.7	42.79	8840.9
20.90	34.69	1631.9	43.36	4405.8
40.20	30.01	717.1	42.51	2565.6
59.95	33.02	466.6	43.37	1026.2

Para ambos bioadsorbentes, la cantidad de Cu retenido en la columna aumenta al incrementar la concentración del mismo en el influente. En el caso de la *Posidonia oceanica*, para valores de concentración en el influente inferiores a 10 mg dm^{-3} la cantidad de metal retenido, tanto hasta el punto de ruptura como hasta la saturación, se incrementa bruscamente con la concentración de Cu. A mayores concentraciones, la capacidad de eliminación total tiende a un valor máximo

alrededor de 56 mg g^{-1} . Para la turba, la retención de Cu hasta el punto de ruptura prácticamente no cambia al incrementar la concentración del mismo de 1 a 5 mg dm^{-3} ; el valor máximo alcanzado a concentraciones superiores se encuentra alrededor de 32 mg g^{-1} . En el punto de saturación completa, el mayor incremento se produce a concentraciones inferiores a 5 mg dm^{-3} , valor a partir del cual se alcanza la capacidad máxima en valores en torno a 43 mg g^{-1} .

Ambos bioadsorbentes presentan una gran capacidad de eliminación, permitiendo la operación de las columnas durante largos periodos. En particular, en los ensayos de *Posidonia oceanica*, los volúmenes de poro de agua contaminada tratada sin detectar el metal pesado en el efluente variaron entre 4470 y 141 para concentraciones de Cu de 1 y 40 mg dm^{-3} , respectivamente, que corresponden a 750 y 24 horas de operación con un rendimiento de eliminación superior al 95% . En los experimentos de turba, los volúmenes de poro variaron entre 42822 y 1026 para concentraciones entre 1 y 60 mg dm^{-3} , correspondientes a 2725 y 137 horas de operación. Cabe destacar como el número de volúmenes de poros de agua tratada en los ensayos realizados con turba son superiores a los correspondientes a la *Posidonia oceanica*, a pesar de la menor capacidad de eliminación de Cu por unidad de masa de adsorbente observada para la turba. Esto se debe a la mayor densidad de aparente de la turba, 807.0 g dm^{-3} frente a 137.1 g dm^{-3} de la *Posidonia oceanica*, que permitió introducir más cantidad de material en el mismo volumen de lecho, como queda reflejado en la Tabla 5.19. Este hecho pone de manifiesto que la elección de un bioadsorbente para la aplicación industrial debe realizarse en base tanto a su capacidad de eliminación como a sus propiedades físicas, que pueden ser claves para una correcta transferencia industrial de la tecnología.

Cabe destacar la variación de pH en el efluente con el tiempo de operación. El pH de los bioadsorbentes se acondicionó con HCl hasta un valor próximo a 6 previamente al empaquetamiento del lecho. Una vez iniciada la operación de las columnas, el pH en el efluente de todas ellas aumentó hasta valores comprendidos entre 6.9 y 7.3 al inicio de la operación. A partir de este punto, el pH evolucionó conforme avanzó la operación, disminuyendo progresivamente hasta un valor mínimo y aumentando a partir de la saturación ($C/C_0 = 1.0$) en el caso de la *Posidonia oceanica*, y a partir de $C/C_0 > 0.8$ en el caso de la turba, tendiendo lentamente hacia el pH del influente. Este comportamiento

ha sido observado previamente por Vilar y col. (2008b) en un estudio de bioadsorción de Cu sobre alga marina *Gelidium* y sobre un material compuesto procedente de la industria de fabricación de agar. La variación de pH en el efluente observada en este estudio sugiere que se produce un intercambio entre los iones metálicos y los protones. Esta observación concuerda con la indicada por Schiewer y Volesky (1995), quienes concluyeron que el intercambio iónico es el mecanismo principal de retención de metales sobre biomasa protonada.

Como se observa en la Figura 5.17, el descenso acusado del pH hasta valores mínimos comprendidos entre 4.5 y 5.0 y su posterior aumento son indicativos de que se ha superado el punto de ruptura y se ha alcanzado la saturación, y se hacen especialmente patentes en los ensayos realizados con concentraciones de Cu iguales o superiores a 10 mg dm^{-3} para la *Posidonia oceanica* y a 20 mg dm^{-3} para la turba. Este resultado sugiere que el control de la operación de este tipo de sistemas, al menos a escala de laboratorio, puede realizarse mediante la medida del pH en el efluente cuando se emplean concentraciones elevadas de Cu. En los experimentos realizados con concentraciones de Cu inferiores a las indicadas, el descenso del pH en las primeras fases de la operación se produjo de forma más suave, no permitiendo la detección clara del punto de ruptura a partir de su seguimiento. Además, en los ensayos realizados a menor concentración de metal se alcanzaron valores de pH mínimos ligeramente superiores a los observados en el resto de experimentos. Estos efectos pueden atribuirse a la menor eliminación de Cu en términos absolutos y al mayor tiempo de operación que determina un menor intercambio metal-protón y por tanto una menor influencia sobre el pH en el efluente. Vilar y col. (2008b) también propusieron el seguimiento del pH del efluente como un método sencillo de control del funcionamiento de las columnas. Sin embargo, su aplicación a escala industrial debe evaluarse cuidadosamente, ya que cuando se alcanza el punto de ruptura, momento de la finalización de la operación a nivel industrial, puede que la disminución del pH del efluente no haya sido suficientemente acusada para permitir la correcta detección.

Asumiendo que la bioadsorción es el único mecanismo implicado en la retención del metal pesado en el lecho, los valores experimentales de la cantidad de Cu retenido hasta la saturación de las columnas ($C/C_0 = 1.0$) se pueden utilizar para obtener las isotermas de adsorción de ambos materiales en condiciones de

operación continua o isothermas dinámicas. Estas isothermas se muestran en la Figura 5.18, en la que se ha representado la cantidad total de metal retenido en cada columna frente a la concentración de metal en la fase líquida, que en el punto de saturación coincide con la concentración en la disolución alimentada a la columna. La forma de las isothermas dinámicas muestra una gran afinidad entre los centros activos de ambos bioadsorbentes y los iones de Cu, ya que la capacidad de retención máxima se alcanza para concentraciones de metal iguales o superiores a 10 mg dm^{-3} para la *Posidonia oceanica* y a 5 mg dm^{-3} para la turba. El modelo de Langmuir (ecuación (2.4)) se aplicó a los datos experimentales de retención de Cu en columna y el resultado de su aplicación se muestra en la Figura 5.18 junto con los datos experimentales.

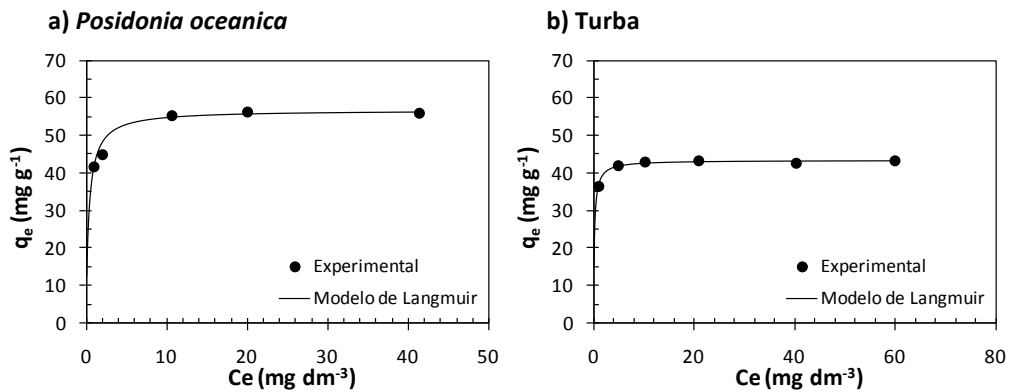


Figura 5.18 Isotherma de adsorción dinámica para la adsorción de Cu sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

Los parámetros del modelo resultantes del ajuste se muestran en la Tabla 5.21. El modelo reproduce satisfactoriamente los datos experimentales de bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo para ambos bioadsorbentes, siendo las isothermas prácticamente de tipo rectangular.

Tabla 5.21 Parámetros del modelo de Langmuir de la isoterma de adsorción de Cu sobre *Posidonia oceanica* y turba en condiciones dinámicas.

	b (dm³ mg⁻¹)	q_{max} (mg g⁻¹)	R²
<i>Posidonia oceanica</i>	2.77 ± 0.84	56.70 ± 0.30	0.999
Turba	5.47 ± 0.51	43.29 ± 0.23	0.999

Si se comparan las isotermas obtenidas en condiciones dinámicas con las isotermas determinadas en los ensayos en discontinuo, se observan grandes diferencias, especialmente en las capacidades de retención a bajas concentraciones. Dicha comparación puede apreciarse en la Figura 5.19 en la que se muestran las isotermas dinámicas y las isotermas obtenidas en discontinuo a pHs de equilibrio de 5.0 y 6.0. Dada la influencia del pH sobre la retención de Cu en ambos bioadsorbentes, el análisis comparativo entre las isotermas en discontinuo y dinámicas debe realizarse teniendo en cuenta el valor del pH en el efluente de las columnas una vez alcanzada la saturación.

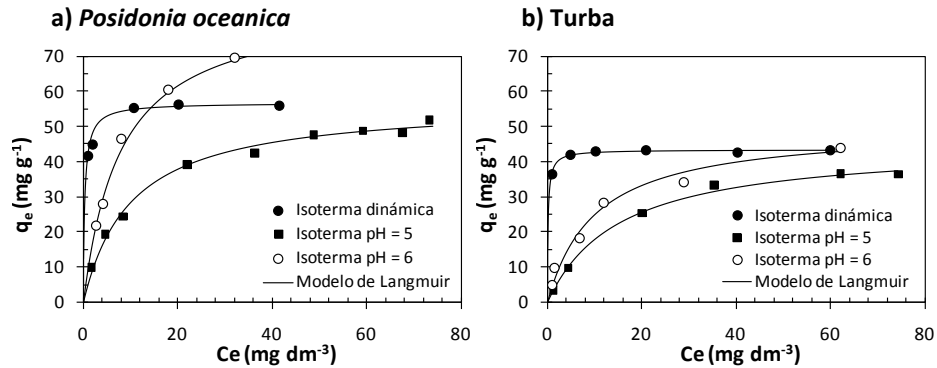


Figura 5.19 Comparación de la isoterma dinámica de adsorción de Cu y de las isothermas obtenidas en discontinuo as pH 5.0 y 6.0 sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

En el caso de la *Posidonia oceanica*, el valor del pH final en los ensayos realizados con concentraciones de Cu en el influente inferiores a 10 mg dm⁻³ fue próximo a 6.0, por lo que la comparación de las cantidades retenidas en la columna con las correspondientes a la isoterma en discontinuo a pH 6.0 refleja la mayor retención de Cu en los ensayos en el sistema continuo. Para concentraciones de Cu en el influente superiores a 10 mg dm⁻³, el pH final en el efluente resultó entre 5.0 y 5.5. En este caso, la isoterma obtenida en condiciones dinámicas se encuentra comprendida entre las isothermas en discontinuo a pH 5.0 y 6.0, y la capacidad máxima de retención de la isoterma dinámica a la obtenida en discontinuo a pH 5.0.

En el caso de la turba, el pH en el efluente quedó en el intervalo comprendido entre 4.5 y 6.0, con los mayores valores para las menores concentraciones de Cu en el influente. En este caso, la capacidad de retención en la columna en todo el intervalo de concentraciones de Cu estudiado fue superior a la observada en condiciones discontinuas, siendo más importante la diferencia para las concentraciones de Cu inferiores a 10 mg dm⁻³.

Esta diferente capacidad de retención en los sistemas continuos frente a los discontinuos ya ha sido observada previamente por otros autores (Gabaldón y col., 2000; Palma y col. 2003; Barros y col., 2004; Bhatnagar y col., 2008) y puede ser atribuida a la mayor relación másica bioadsorbente/adsorbato existente en las

columna de lecho fijo, que proporciona una mayor cantidad de centros activos de alta afinidad que en los sistemas discontinuos. Estos resultados ponen de manifiesto que la aplicación de los parámetros del modelo de Langmuir obtenidos en discontinuo para predecir el comportamiento de los bioadsorbentes en columna de lecho fijo, puede dar lugar a una estimación incorrecta tanto del punto de ruptura como de la capacidad de eliminación del sistema; corroborando la importancia de implementar un procedimiento como el utilizado en este trabajo a fin de disponer de información adecuada para abordar la modelación matemática del proceso.

Una vez finalizada la fase de bioadsorción en las columnas de lecho fijo, se procedió a la regeneración de los bioadsorbentes saturados para comprobar la reversibilidad del proceso y evaluar la posible recuperación del metal retenido. Esta regeneración se llevó a cabo alimentando de forma continua a la columna una disolución de HCl 0.05 M con un caudal de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Las curvas de elución junto con la variación del pH en el efluente se muestran en la Figura 5.20 para la *Posidonia oceanica* y en la Figura 5.21 para la turba. Las curvas presentan una forma típica, con un máximo en la concentración de Cu en el efluente seguido de una progresiva disminución en la concentración de metal. El valor de pH del efluente se estabiliza en un valor mínimo cuando la mayor parte del metal ha sido eluido.

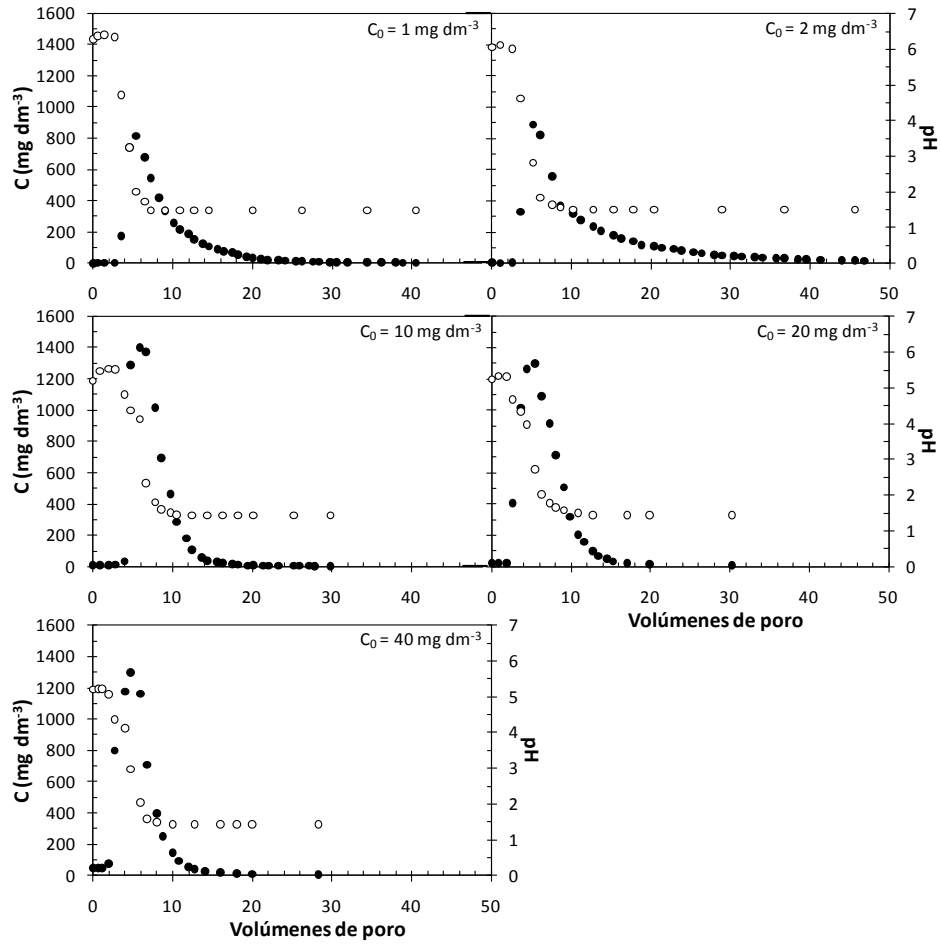


Figura 5.20 Curvas de elución de Cu (●) y de variación de pH en el efluente (○) de las regeneraciones ácidas de los ensayos de bioadsorción con distintas concentraciones de metal en el influente de la *Posidonia oceanica* ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

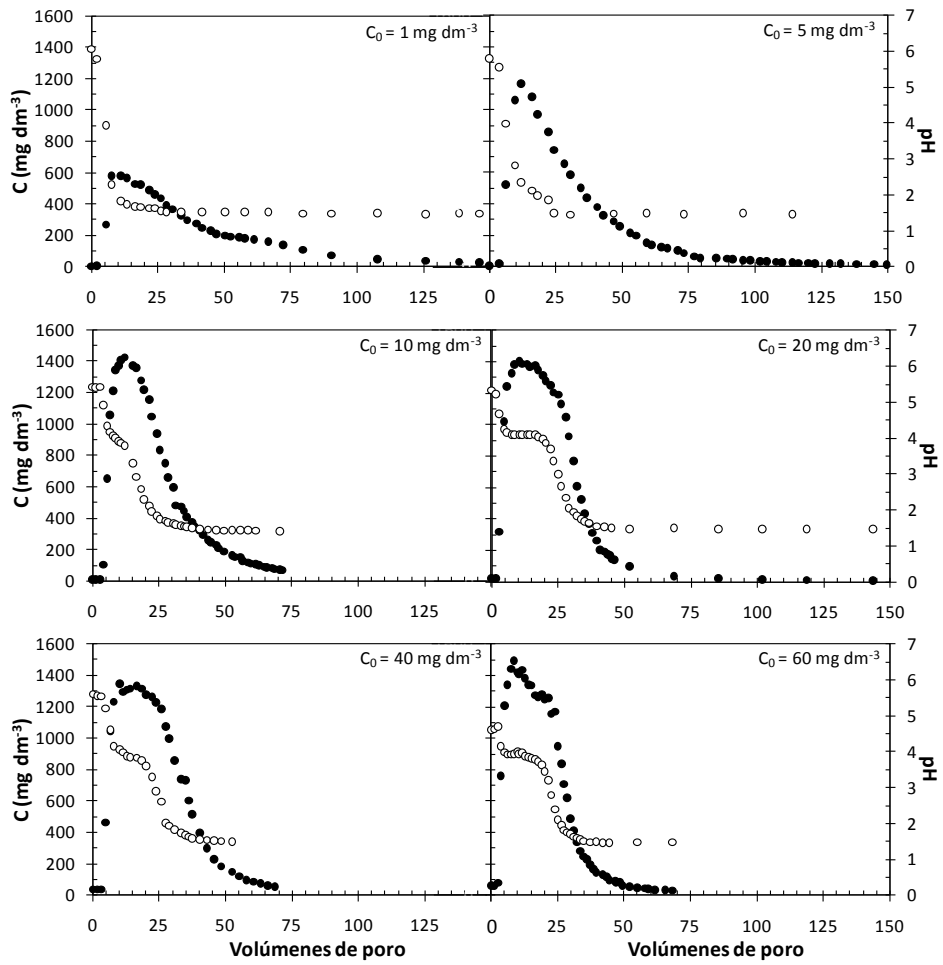


Figura 5.21 Curvas de elución de Cu (●) y de variación de pH en el efluente (○) de las regeneraciones ácidas de los ensayos de bioadsorción con distintas concentraciones de metal en el influente de la turba ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

La cantidad de Cu desorbido en la regeneración (q_D , mg g^{-1}) se puede calcular a partir del área bajo la curva de elución según la ecuación (2.12). En la Tabla 5.22 se muestran las cantidades de Cu recuperadas en cada regeneración junto con el volumen de HCl consumido, así como los datos de volumen de agua tratada y la cantidad de metal retenido durante la etapa de adsorción. En todos los casos, se consiguieron recuperaciones de metal elevadas, superiores al 90%, demostrándose la reversibilidad de la operación. Además, los volúmenes de ácido utilizados en la regeneración fueron muy inferiores al volumen de agua tratada en la etapa de adsorción, consiguiéndose asimismo el objetivo de concentrar el metal en una disolución de menor volumen.

Tabla 5.22 Cantidad de Cu recuperado tras la regeneración ácida de los ensayos de bioadsorción con distintas concentraciones de metal en el influente para a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

a) <i>Posidonia oceanica</i>					
Etapa de adsorción			Etapa de regeneración		Recuperación %
C_0 (mg dm^{-3})	Vol. Tratado (dm^3)	q_c (mg g^{-1})	Vol. HCl (dm^3)	q_D (mg g^{-1})	
1.02	41.96	41.50	0.21	37.75	91.0
1.98	32.59	44.83	0.26	41.98	93.6
10.62	8.14	55.17	0.22	50.36	91.3
20.07	3.35	56.25	0.22	56.09	99.7
41.40	1.76	56.02	0.21	52.19	93.2

b) Turba					
Etapa de adsorción			Etapa de regeneración		Recuperación %
C_0 (mg dm^{-3})	Vol. Tratado (dm^3)	q_c (mg g^{-1})	Vol. HCl (dm^3)	q_D (mg g^{-1})	
1.03	110.97	36.51	0.40	33.00	90.4
5.02	40.05	41.81	0.37	41.73	99.8
10.38	46.24	42.79	0.37	40.16	93.9
20.90	21.68	43.36	0.38	43.20	99.6
40.20	12.57	42.51	0.35	42.40	99.7
59.95	5.43	43.37	0.37	43.01	99.2

5.2.3.3 Estudio de la influencia del caudal volumétrico

Se estudió la influencia del caudal de alimentación en la bioadsorción de Cu sobre *Posidonia oceanica* y turba en columna de lecho fijo mediante la realización de ensayos con concentración de Cu en el influente de 20 mg dm^{-3} y caudales de 20 , 40 y $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Las condiciones experimentales de cada ensayo se presentan en la Tabla 5.23.

Tabla 5.23 Condiciones experimentales utilizadas para la bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo con diferentes caudales de alimentación sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($C_0 = 20 \text{ mg dm}^{-3}$).

a) <i>Posidonia oceanica</i>						
C_0 (mg dm^{-3})	pH influyente	Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	h (cm)	m (g)	θ	V_p (cm^3)
21.30 ± 0.28	6.0	19.9 ± 0.1	9.9	0.9668	0.823	6.40
20.07 ± 0.08	6.0	39.5 ± 0.1	10.1	0.9654	0.900	7.14
21.30 ± 0.28	6.0	79.2 ± 0.1	10.1	1.0566	0.840	6.66
b) Turba						
C_0 (mg dm^{-3})	pH influyente	Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	h (cm)	m (g)	θ	V_p (cm^3)
21.37 ± 0.49	6.0	18.7 ± 0.4	10.3	5.2078	0.647	5.23
20.90 ± 0.05	6.0	40.7 ± 0.1	10.0	4.8282	0.627	4.92
21.75 ± 0.21	6.0	80.7 ± 0.1	10.0	5.2296	0.683	5.36

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.22, en la que se han representado las curvas de ruptura como la concentración de Cu en el efluente normalizada respecto a la concentración en el influente (C/C_0) en función del tiempo de operación, así como las curvas de variación del pH del efluente. Las curvas presentan la típica forma de S, característica del transporte en condiciones de no idealidad. Como cabía esperar, el tiempo al que se produce la ruptura aumenta al disminuir el caudal, como consecuencia de la menor carga másica de adsorbato alimentada. La evolución del pH del efluente es análoga a la observada en los ensayos de bioadsorción con diferentes concentraciones de Cu en el influente: aumento del pH en el efluente en los primeros instantes de la operación, disminución del pH hasta un valor mínimo en el instante en que el lecho alcanza la saturación en el caso de la *Posidonia oceanica*, o un valor de C/C_0 próximo a 0.8, en el caso de la turba, y una tendencia a aumentar a partir de este momento. Se observaron pequeñas diferencias en los pH registrados en los inicios de los experimentos. En los experimentos realizados con *Posidonia oceanica* este pH se encontró entre 6.5 y 6.9, mientras que con las columnas de la turba fue entre 7.2 y 7.4. Cabe destacar que el pH del efluente del ensayo de *Posidonia oceanica* con un

caudal de $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, experimentó un aumento tras la saturación total del lecho más acusado que en el resto de ensayos, lo que puede relacionarse con la mayor velocidad del líquido en el interior de la columna que provoca una renovación más rápida de la solución en el interior de la columna y consecuentemente una evolución más rápida hacia las condiciones de la alimentación.

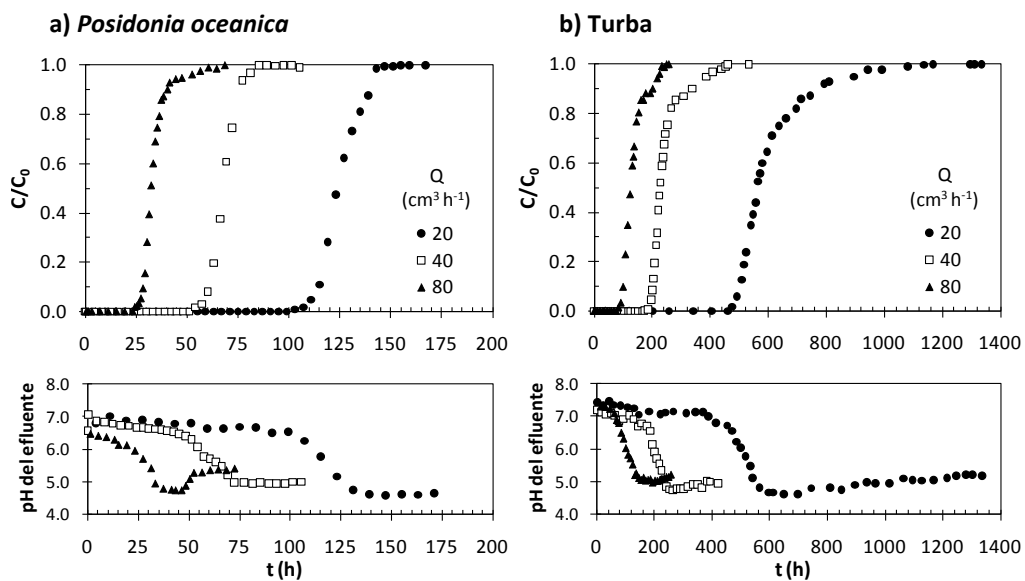


Figura 5.22 Curvas de ruptura y de variación de pH en el efluente obtenidas en la bioadsorción de Cu a diferentes caudales sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($C_0 = 20 \text{ mg dm}^{-3}$).

Las cantidades de Cu retenido por los bioadsorbentes en la columna se determinaron hasta el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$) y hasta la saturación ($C/C_0 = 1.0$). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5.24, junto con los correspondientes tiempos de operación.

Tabla 5.24 Cantidad de Cu retenido y tiempo de operación de los experimentos con distintos caudales de alimentación de a) *Posidonia oceanica* y de b) turba ($C_0 = 20 \text{ mg dm}^{-3}$).

a) <i>Posidonia oceanica</i>				
Q (cm³ h⁻¹)	C/C₀ = 0.05		C/C₀ = 1.0	
	q_c (mg g⁻¹)	t (h)	q_c (mg g⁻¹)	t (h)
19.9	48.65	111	54.90	155
39.5	47.68	58	56.25	85
79.2	43.13	27	53.80	68

b) Turba				
Q (cm³ h⁻¹)	C/C₀ = 0.05		C/C₀ = 1.0	
	q_c (mg g⁻¹)	t (h)	q_c (mg g⁻¹)	t (h)
18.7	37.44	489	46.40	1167
40.7	34.69	197	43.36	461
80.7	31.50	94	45.20	250

Los valores de cantidad de Cu retenido hasta la saturación para los tres caudales ensayados son muy similares para ambos bioadsorbentes. Las pequeñas diferencias observadas se encuentran dentro del error experimental asociado a este tipo de ensayos. La capacidad media de eliminación de los bioadsorbentes en los experimentos realizados con caudales de 20, 40 y 80 cm³ h⁻¹ y una concentración de Cu en el influente de 20 mg dm⁻³, fue de 54.98 ± 1.23 mg g⁻¹ para la *Posidonia oceanica* y de 44.99 ± 1.53 mg g⁻¹ para la turba. Las curvas de ruptura representadas en función del número de volúmenes de poro de agua tratada prácticamente se solapan (Figura 5.23) para ambos bioadsorbentes, lo que sugiere que la variación de caudal únicamente afectó al tiempo requerido para establecer el equilibrio entre el sólido y el soluto en la disolución, y que en este sistema, para las condiciones de caudal ensayadas, no existe influencia del caudal sobre la limitación a la transferencia de materia, lo que indica que los coeficientes de transferencia de materia obtenidos bajo unas condiciones de flujo determinadas

podrían ser representativos para todo el intervalo de caudales ensayados. Resultados similares han sido publicados por Vilar y col. (2008a), quienes obtuvieron el solapamiento de las curvas de ruptura expresadas en volúmenes de poro de agua tratada en un estudio de bioadsorción de Pb sobre el alga *Gelidium* para valores de caudal de 4, 8 y 11 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$: la capacidad de retención de Pb de este material se encontró en un valor alrededor de 37.4 mg g^{-1} para los tres valores de caudal.

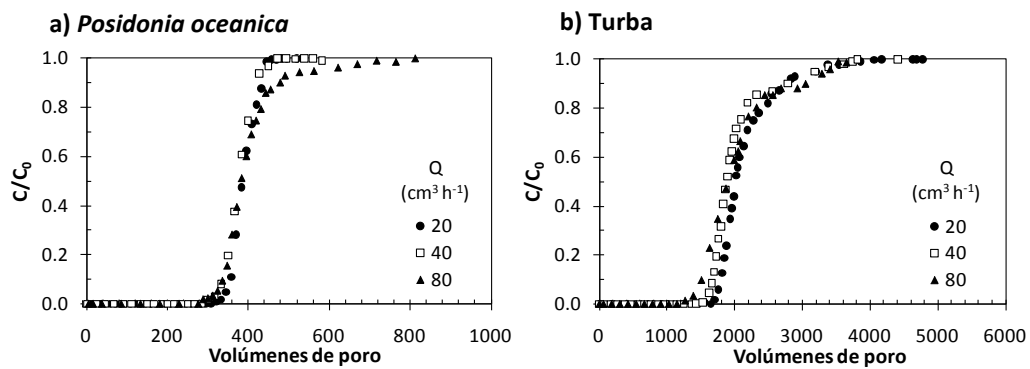


Figura 5.23 Curvas de ruptura obtenidas en la bioadsorción de Cu a diferentes caudales de alimentación representadas en número de volúmenes de poro de agua tratada de a) *Posidonia oceanica* y de b) turba ($C_0 = 20 \text{ mg dm}^{-3}$).

5.2.3.4 Estudio de la influencia de la presencia de EDTA en el influente

Las condiciones experimentales en las que se realizaron los ensayos relativos al estudio de la influencia de la presencia de EDTA en el influente se detallan en la Tabla 5.25.

Tabla 5.25 Condiciones experimentales utilizadas en la bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo en ausencia y en presencia de EDTA sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

a) <i>Posidonia oceanica</i>							
C_o (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	pH influyente	Q (cm^3h^{-1})	h (cm)	m (g)	θ	V_p (cm^3)
5.19 ± 0.05	1:0	6.0	38.9 ± 0.1	9.8	0.9612	0.792	6.10
5.29 ± 0.06	1:1	6.0	40.5 ± 0.1	10.3	0.9358	0.755	6.11
5.25 ± 0.08	1:2	6.0	40.1 ± 0.1	10.0	0.9362	0.799	6.28
20.07 ± 0.08	1:0	6.0	39.5 ± 0.1	10.1	0.9654	0.900	7.14
21.19 ± 0.14	1:0.5	6.0	39.7 ± 0.1	9.6	0.9148	0.770	5.80
b) Turba							
C_o (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	pH influyente	Q (cm^3h^{-1})	h (cm)	m (g)	θ	V_p (cm^3)
5.02 ± 0.04	1:0	6.0	40.3 ± 0.3	4.8	2.1404	0.623	2.35
5.43 ± 0.14	1:1	6.0	39.9 ± 0.1	5.1	2.5151	0.622	2.49
5.40 ± 0.08	1:2	6.0	40.1 ± 0.1	4.8	2.6040	0.609	2.30
20.90 ± 0.05	1:0	6.0	40.7 ± 0.1	10.0	4.8282	0.627	4.92
21.12 ± 0.27	1:0.5	6.0	39.5 ± 0.1	10.2	5.5058	0.660	5.29

En la Figura 5.24 se muestran los resultados del estudio de la influencia de la presencia de EDTA realizados con una concentración de Cu en el influente de 5 mg dm^{-3} y relaciones másicas Cu:EDTA de 1:0, 1:1 y 1:2, en forma de curva de ruptura expresada en función del número de volúmenes de poro de agua tratada. La figura también incluye la variación de pH en el efluente a lo largo de la operación.

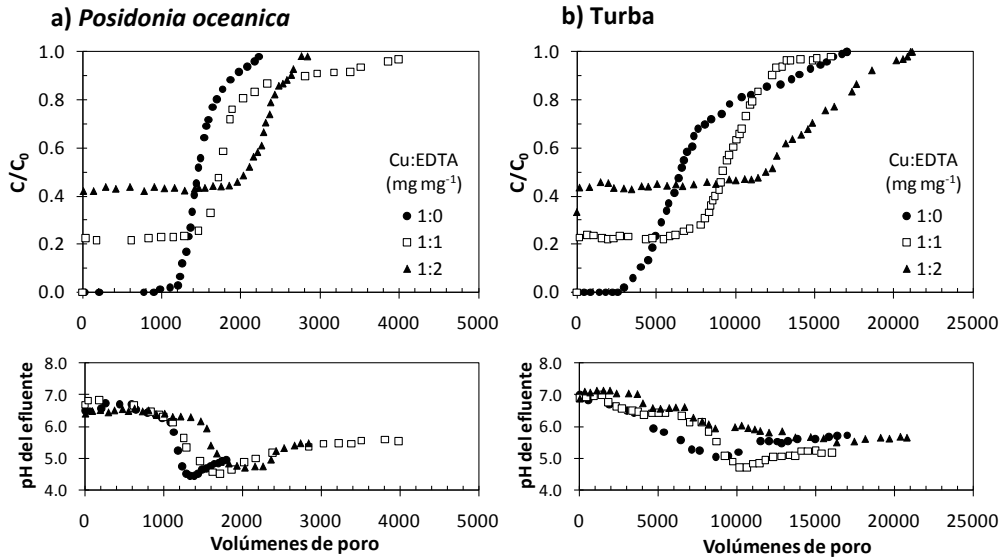


Figura 5.24 Curvas de ruptura y de variación de pH en el efluente obtenidas en la bioadsorción de Cu con una concentración de metal en el influente de 5 mg dm^{-3} en ausencia y en presencia de EDTA sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

Ambos bioadsorbentes presentan un comportamiento similar ante la existencia de EDTA en el influente. En presencia de EDTA, se detectó Cu en el efluente desde los primeros instantes de la operación. La concentración de Cu en el efluente se mantuvo prácticamente constante, describiendo una línea horizontal en la curva de ruptura durante 1290 y 1851 volúmenes de poro de agua tratada para la *Posidonia oceanica*, equivalentes a 195 y 290 horas de operación, para las relaciones másicas Cu:EDTA de 1:1 y 1:2, respectivamente. En el caso de la turba, estos valores fueron de 5456 y 10987 volúmenes de poro de agua tratada, equivalentes a 341 y 630 horas de operación. Esta concentración inicial de Cu no adsorbido se ve incrementada al aumentar la proporción de EDTA en el influente, lo que sugiere que el Cu detectado en el efluente podría estar relacionado con la fracción de metal en forma de complejo presente en la disolución alimentada.

A partir de la composición y del pH de las disoluciones utilizadas en los ensayos como alimento a las columnas, se estimó la distribución de especies químicas en todas las disoluciones realizando simulaciones con el programa de

cálculo del equilibrio químico en disolución Visual MINTEQ versión 2.61 (Gustafsson, 2009), basado en el programa MINTEQA2 versión 4.0 (Allison y col., 1991). Los resultados de la distribución de especies químicas de Cu presentes en los alimentos con concentraciones de Cu de 5 mg dm^{-3} y relaciones másicas Cu:EDTA de 1:1 y 1:2 a un valor de pH de 6.0 se muestran en la Tabla 5.26, expresados como el porcentaje del Cu total en la disolución presente en cada forma química.

Tabla 5.26 Distribución de especies químicas de Cu en las disoluciones alimento utilizadas en los ensayos de bioadsorción en columna de lecho fijo con de 5 mg dm^{-3} de Cu en ausencia y en presencia de EDTA.

Disolución inicial:			
Cu:EDTA (mg mg^{-1})	1:0	1:1	1:2
Conc. Cu (mg dm^{-3})	5	5	5
Conc. EDTA (mg dm^{-3})	0	5	10
Conc. Na^+ (mg dm^{-3})	230.0	230.8	231.6
Conc. Cl^- (mg dm^{-3})	354.5	354.5	354.5
Conc. SO_4^{2-} (mg dm^{-3})	7.56	7.56	7.56
Espece en disolución*	% Cu total*		
Cu^{2+}	95.50	74.50	53.46
CuOH^+	2.22	1.73	1.24
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	0.30	0.18	0.10
CuCl^+	1.25	0.97	0.70
$\text{CuSO}_4(\text{aq})$	0.71	0.56	0.40
CuEDTA^{2-}	–	21.99	43.99
CuHEDTA^-	–	0.05	0.11
% Cu-compl. Total	4.49	25.50	46.54
Conc. Cu-compl. (mg dm^{-3})	0.22	1.28	2.33
% Cu-EDTA	–	22.05	44.10
Conc. Cu-EDTA (mg dm^{-3})	–	1.10	2.20

* Visual MINTEQ

Los resultados indicaron que la especie química mayoritaria en todos los casos es el Cu^{2+} , siendo mayor en la disolución con 5 mg dm^{-3} totales en ausencia de EDTA con un valor del 95%. La simulación dio como resultado la presencia de dos especies de Cu complejado con EDTA, CuEDTA^{2-} y CuHEDTA^- , si bien la cantidad de complejo CuHEDTA^- es prácticamente despreciable. Conforme aumenta la cantidad de EDTA en la disolución, el porcentaje de la especie Cu^{2+} disminuye a favor de las especies de Cu complejado con EDTA. Así, cuando se aumenta la proporción másica Cu:EDTA de 1:1 a 1:2, el porcentaje de Cu complejado con EDTA aumenta del 22.05% al 44.10%. La distribución de especies de las disoluciones alimentadas se completa con otros complejos de Cu: dos complejos hidroxílicos del Cu, CuOH^+ y $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, un complejo con el SO_4^{2-} presente en la disolución procedente de la sal de Cu utilizada para la preparación de los alimentos de las columnas, $\text{CuSO}_4(\text{aq})$, y un complejo con el Cl^- añadido en forma de NaCl como electrolito de fondo, CuCl^+ . De estos complejos, el CuOH^+ y el CuCl^+ son las especies mayoritarias, si bien se encuentran en proporciones muy pequeñas respecto al Cu^{2+} y a los complejos de Cu con EDTA. En la tabla también se muestra el porcentaje y la concentración de Cu presente como especies complejadas en cada disolución, que incluye todas las especies excepto el Cu^{2+} , y el porcentaje y la concentración de Cu complejado con EDTA, que incluye las especies CuEDTA^{2-} y CuHEDTA^- .

Las concentraciones experimentales de Cu en el efluente de las columnas en los instantes iniciales de la operación se comparan en la Tabla 5.27 con las concentraciones de Cu complejado con EDTA en el influente, predichas por el programa Visual MINTEQ.

Tabla 5.27 Comparación de la concentración de Cu complejoado presente en el influente de las columnas y la concentración de Cu en el efluente de los experimentos alimentados con 5 mg dm^{-3} de Cu en presencia de EDTA.

a) Posidonia oceanica				
Influente				Efluente
C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	Conc. Cu compl. (mg dm^{-3})*	Conc. Cu-EDTA (mg dm^{-3})*	Conc. Cu (mg dm^{-3})
5.29 ± 0.06	1:1	1.35 ± 0.02	1.17 ± 0.01	1.19 ± 0.03
5.25 ± 0.08	1:2	2.44 ± 0.03	2.32 ± 0.04	2.27 ± 0.04

b) Turba				
Influente				Efluente
C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	Conc. Cu compl. (mg dm^{-3})*	Conc. Cu-EDTA (mg dm^{-3})*	Conc. Cu (mg dm^{-3})
5.43 ± 0.14	1:1	1.38 ± 0.02	1.20 ± 0.03	1.23 ± 0.03
5.40 ± 0.08	1:2	2.51 ± 0.03	2.38 ± 0.04	2.42 ± 0.05

* Visual MINTEQ

Como puede observarse, la concentración de Cu en el efluente de las columnas durante el periodo en que ésta se mantuvo constante, coincide prácticamente con la concentración de Cu complejoado con EDTA predicha por el programa Visual MINTEQ para las disoluciones alimento utilizadas, indicando que la *Posidonia oceanica* y la turba no son capaces de retener las especies de Cu complejoadas con EDTA y, por lo tanto, en el tratamiento de agua residual en la que se encuentra presente el agente complejante se obtendrá una concentración de Cu residual en el efluente del orden de la concentración de complejos de Cu con EDTA.

Las cantidades de Cu retenido y el número de volúmenes de poro hasta una concentración de Cu en el efluente igual al 50% de la concentración en el influente ($C/C_0 = 0.5$) y hasta la saturación completa ($C/C_0 = 1.0$) se muestran en Tabla 5.28. En lo que respecta a las cantidades de metal retenido, no se observa una tendencia clara entre los valores obtenidos en ausencia de EDTA y con concentraciones crecientes de agente complejante. Cabría esperar que al disminuir la concentración de Cu libre en la disolución con el aumento de la concentración de EDTA, disminuyera la cantidad de Cu retenida. Este efecto se

aprecia en los ensayos realizados con una relación másica Cu:EDTA de 1:2, no así en los experimentos con una relación 1:1, si bien las diferencias pueden atribuirse a la propia dispersión de los resultados experimentales.

Tabla 5.28 Cantidad de Cu retenido y número de volúmenes de poro de agua tratada utilizando una concentración de Cu de 5 mg dm^{-3} en ausencia y en presencia de EDTA en el influente de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

a) *Posidonia oceanica*

C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	$C/C_0 = 0.5$		$C/C_0 = 1.0$	
		q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro	q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro
5.19	1:0	45.88	1457.4	50.09	2228.7
5.29	1:1	45.28	1728.4	54.79	3988.8
5.25	1:2	41.07	2061.4	47.01	2840.5

b) Turba

C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	$C/C_0 = 0.5$		$C/C_0 = 1.0$	
		q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro	q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro
5.02	1:0	31.85	6566.9	41.81	17044.0
5.43	1:1	37.01	9209.8	42.27	16021.2
5.40	1:2	31.06	11895.1	40.39	21007.2

El número de volúmenes de poro de agua tratada hasta $C/C_0 = 0.5$ aumenta con la concentración de EDTA en el influente para ambos bioadsorbentes. Como se ha descrito anteriormente, ambos bioadsorbentes únicamente son capaces de retener la fracción de Cu no complejada con EDTA. Dicha fracción disminuye al aumentar la concentración de complejante en el influente. En consecuencia, la concentración de Cu que interviene directamente en la saturación de los centros activos de los bioadsorbentes es menor para concentraciones crecientes de EDTA. En el estudio de la influencia de la concentración de Cu en el influente, se ha demostrado que cuanto menor es la concentración de Cu, mayor es el tiempo requerido para alcanzar tanto el punto de ruptura como la saturación completa. Por tanto, los datos de número de volúmenes de poro de agua tratada hasta $C/C_0 = 0.5$ concuerdan con la presencia

de una menor concentración de Cu disponible para la adsorción conforme aumenta la concentración de complejante en el influente. Esta tendencia no se observa en el número de volúmenes de poro de agua tratada hasta la saturación del lecho, si bien en este caso, los resultados se ven afectados por la distorsión de algunas curvas de ruptura a partir de valores de concentración en el efluente del 80% de la concentración en el influente, con una tendencia suave hasta la saturación a partir de este punto.

La evolución experimentada por el pH en el efluente fue similar a la observada en los experimentos anteriores, con un descenso del pH desde los primeros instantes de la operación de las columnas y un incremento posterior tendiendo hacia el pH del influente. En ausencia de EDTA el pH en el efluente de la columna de *Posidonia oceanica*, partiendo de un valor inicial en torno a 6.5, experimentó un brusco descenso coincidiendo aproximadamente con la llegada del frente de adsorción a la salida del lecho. En presencia de EDTA, el instante en que se alcanzó el valor de pH mínimo se retrasó, como cabría esperar de la menor concentración de Cu libre en la disolución, coincidiendo prácticamente con el despunte de la curva de ruptura.

El pH del efluente de las columnas de turba evolucionó paulatinamente desde un valor inicial alrededor de 7.0. En el ensayo con relación másica Cu:EDTA 1:1 se observa una caída de pH ligeramente más acusada que en el resto de experimentos hasta un valor mínimo de 4.7 seguida de un posterior incremento hacia el pH del alimento. El pH del efluente de la columna con relación másica Cu:EDTA 1:2 en el influente disminuye lentamente desde el inicio de la operación hasta un valor de 5.7. En este caso, el valor mínimo de pH se alcanzó aproximadamente en el momento en que la concentración de Cu en el efluente fue del 80% del valor del influente.

Los resultados del estudio de la influencia de la presencia de EDTA realizados con una concentración de Cu en el influente de 20 mg dm^{-3} y relaciones másicas Cu:EDTA 1:0 y 1:0.5 se muestran en la Figura 5.25, en la que se presentan las curvas de ruptura y de variación de pH en el efluente en función del número de volúmenes de poro de agua tratada.

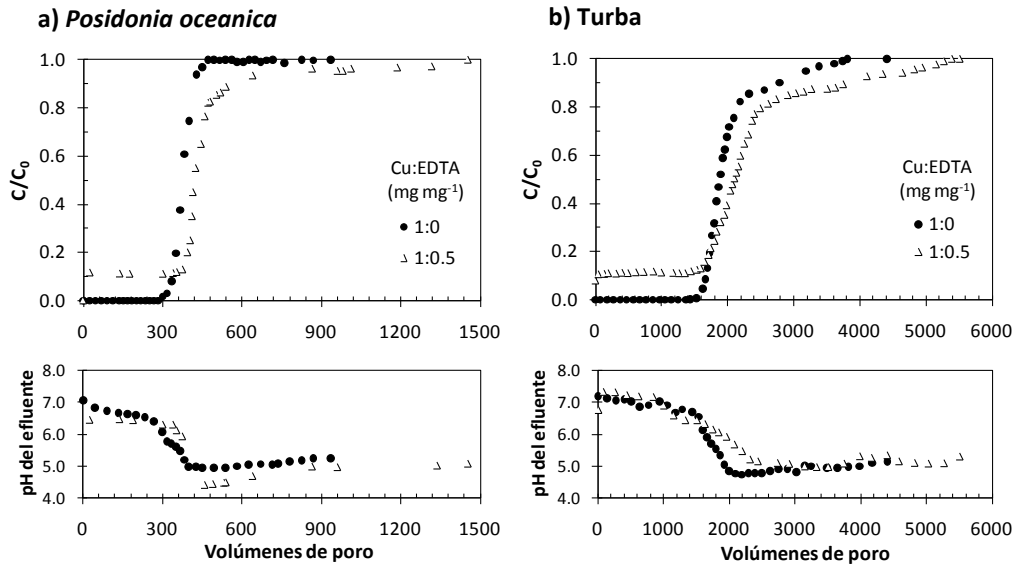


Figura 5.25 Curvas de ruptura y de variación de pH en el efluente obtenidas en la bioadsorción de Cu con una concentración de metal en el influente de 20 mg dm^{-3} en ausencia y en presencia de EDTA sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

Los resultados observados en estos experimentos corroboran el comportamiento mostrado en los ensayos realizados con una concentración de Cu en el influente de 5 mg dm^{-3} y con EDTA. También en este caso, se detectó Cu en el efluente desde los primeros instantes de la operación, describiendo una línea horizontal que correspondía previsiblemente a la fracción de Cu complejada con EDTA. La aplicación del programa Visual MINTEQ para la simulación del equilibrio químico en la disolución alimento con 20 mg dm^{-3} de Cu y relaciones másicas Cu:EDTA 1:0 y 1:0.5 a un valor de pH de 6.0 dio como resultado la distribución de especies que se muestra en la Tabla 5.29. Como se observa, la especie química de Cu mayoritaria en ambas disoluciones es el Cu^{2+} , que disminuye de un 93% a un 83% del Cu total al introducir EDTA en proporción másica Cu:EDTA 1:0.5. En presencia de EDTA, el 17% del Cu se encuentra en forma de complejo, correspondiendo el 11% a complejos con EDTA, detectándose de nuevo la presencia de dos complejos de Cu con EDTA, CuEDTA^{2-} y CuHEDTA^- , siendo mayoritario el complejo CuEDTA^{2-} . Los complejos hidroxílicos de Cu obtenidos en

la estimación del equilibrio químico son CuOH^+ , $\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ y $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$, si bien el complejo $\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$ no se encuentra presente en la disolución con 20 mg dm^{-3} de Cu y EDTA. El porcentaje total de complejos de Cu del 7.13% en la disolución en ausencia de EDTA y del 17.27% en presencia de EDTA, se completa con los porcentajes de Cu presente en forma de complejos CuCl^+ y $\text{CuSO}_4(\text{aq})$.

Tabla 5.29 Distribución de especies químicas de Cu en las disoluciones alimento utilizadas en los ensayos de bioadsorción en columna de lecho fijo de 20 mg dm^{-3} de Cu en ausencia y en presencia de EDTA.

Disolución inicial:		
<u>Cu:EDTA (mg mg^{-1})</u>	1:0	1:0.5
Conc. Cu (mg dm^{-3})	20	20
Conc. EDTA (mg dm^{-3})	0	10
Conc. Na^+ (mg dm^{-3})	230.0	231.6
Conc. Cl^- (mg dm^{-3})	354.5	354.5
Conc. SO_4^{2-} (mg dm^{-3})	30.23	30.23
<u>Especie en disolución*</u>	<u>% Cu total*</u>	
Cu^{2+}	92.87	82.73
CuOH^+	2.14	1.90
$\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$	0.01	–
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	1.13	0.90
$\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$	0.02	0.01
CuCl^+	1.20	1.07
$\text{CuSO}_4(\text{aq})$	2.64	2.36
CuEDTA^{2-}	–	11.00
CuHEDTA^-	–	0.03
% Cu-compl. Total	7.13	17.27
Conc. Cu-compl. (mg dm^{-3})	1.43	3.45
% Cu-EDTA	–	11.03
Conc. Cu-EDTA (mg dm^{-3})	–	2.20

* Visual MINTEQ

En la Tabla 5.30 se comparan las concentraciones de Cu complejoado con EDTA en el influente con la concentración de Cu en los instantes iniciales de la operación para ambos bioadsorbentes, mostrando de nuevo como ambos materiales no retienen las especies de Cu complejoadas con EDTA.

Tabla 5.30 Comparación de la concentración de Cu complejoado presente en el influente de las columnas y la concentración de Cu en el efluente de los experimentos alimentados con 20 mg dm^{-3} de Cu en presencia EDTA.

	Influente				Efluente
	C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	Conc. Cu compl. (mg dm^{-3})*	Conc. Cu-EDTA (mg dm^{-3})*	Conc. Cu (mg dm^{-3})
<i>Posidonia oceanica</i>	21.19 ± 0.14	1:0.5	3.66 ± 0.02	2.34 ± 0.02	2.39 ± 0.05
Turba	21.12 ± 0.27	1:0.5	3.65 ± 0.05	2.33 ± 0.03	2.40 ± 0.07

* Visual MINTEQ

Las capacidades de eliminación y el número de volúmenes de poro hasta una concentración de Cu en el efluente igual al 50% de la concentración en el influente ($C/C_0 = 0.5$) y hasta la saturación completa ($C/C_0 = 1.0$) se muestran en la Tabla 5.31.

Tabla 5.31 Cantidad de Cu retenido y número de volúmenes de poro de agua tratada utilizando una concentración de Cu de 20 mg dm^{-3} en ausencia y en presencia de EDTA en el influente de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

a) *Posidonia oceanica*

C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	$C/C_0 = 0.5$		$C/C_0 = 1.0$	
		q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro	q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro
20.07	1:0	53.22	375.2	56.25	471.4
21.19	1:0.5	49.15	418.7	57.90	1451.5

b) Turba

C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	$C/C_0 = 0.5$		$C/C_0 = 1.0$	
		q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro	q_c (mg g^{-1})	Volúmenes de poro
20.90	1:0	38.59	1879.6	43.36	4405.8
21.12	1:0.5	35.89	2103.1	43.91	5391.4

El número de volúmenes de poro de agua tratada hasta $C/C_0 = 0.5$ y hasta $C/C_0 = 1.0$ aumenta con la presencia de EDTA en el influente. Las capacidades de eliminación hasta $C/C_0 = 1.0$ obtenidas en ausencia y en presencia de EDTA fueron muy similares entre sí, sin apreciarse grandes diferencias. Cabe resaltar que una concentración de Cu en el influente de 20 mg dm^{-3} corresponde a la zona de la isoterma de adsorción en condiciones dinámicas en la que la capacidad de adsorción ha alcanzado prácticamente el valor máximo.

El pH en el efluente de las columnas de *Posidonia oceanica* muestra una evolución similar en ausencia y en presencia de EDTA, con la diferencia de que en presencia de EDTA el pH inicial fue ligeramente inferior y, en consecuencia, el pH mínimo alcanzado tras la llegada del frente de adsorción al efluente de la columna también lo fue. En las columnas de turba, la principal diferencia existente entre la evolución del pH en el efluente en ausencia y en presencia de EDTA es la disminución más paulatina del pH en presencia de EDTA, mientras que los valores mínimo e inicial de pH registrados coincidieron.

Con el fin de analizar en mayor profundidad el efecto de la presencia de EDTA y de determinar cuales de las especies de Cu presentes en la disolución

pueden ser retenidas por la *Posidonia oceanica* y la turba, se realizaron experimentos de bioadsorción de Cu en presencia de EDTA en discontinuo con diferentes relaciones másicas Cu:EDTA y diferentes concentraciones de sólido a un valor de pH de equilibrio de 6.0. Se utilizaron concentraciones de Cu de 25, 50 y 100 mgdm⁻³, y relaciones másicas Cu:EDTA de 1:0.5 y 1:2. La distribución de especies químicas de Cu en las disoluciones iniciales obtenida con el programa Visual MINTEQ se muestra en la Tabla 5.32, expresados como el porcentaje del Cu total en la disolución presente en cada forma química. La especie química mayoritaria en todos los casos es el Cu²⁺, seguido de la especie CuEDTA²⁻ que es el complejo de EDTA más abundante. Otra especie importante es el CuSO₄(aq), que se encuentra en cantidades superiores a los complejos hidroxílicos del Cu, que por orden de abundancia son Cu₂(OH)₂²⁺, CuOH⁺, Cu₃(OH)₄²⁺ y Cu₂OH³⁺. Como se aprecia en la Tabla 5.32, para una relación másica Cu:EDTA de 1:0.5 más del 18% del Cu presente se encuentra en forma de complejo, correspondiendo un 11% a complejos con EDTA. Al aumentar la proporción de EDTA en la disolución, aumenta la cantidad de Cu complejado hasta el 50%, correspondiendo este incremento a la mayor proporción de complejos de Cu con EDTA que alcanza el 44%.

Tabla 5.32 Distribución de especies químicas de Cu en las disoluciones iniciales utilizadas en los ensayos de bioadsorción de Cu en presencia de EDTA en discontinuo.

Disolución inicial:					
Cu:EDTA (mg mg⁻¹)	1:0.5	1:0.5	1:0.5	1:2	1:2
Conc. Cu (mgdm⁻³)	25	50	100	50	100
Conc. EDTA (mgdm⁻³)	12.5	25	50	100	200
Conc. Na⁺ (mgdm⁻³)	232.0	233.9	237.9	245.7	261.5
Conc. Cl⁻ (mg dm⁻³)	354.5	354.5	354.5	354.5	354.5
Conc. SO₄²⁻ (mgdm⁻³)	37.8	75.6	151.2	75.6	151.2
Especie en disolución*	% Cu total*				
Cu²⁺	82.04	78.98	74.23	50.04	47.33
CuOH⁺	1.88	1.78	1.62	1.12	1.03
Cu₂OH³⁺	0.01	0.02	0.04	–	0.02
Cu₂(OH)₂²⁺	1.10	1.98	3.37	0.79	1.36
Cu₃(OH)₄²⁺	0.02	0.06	0.18	0.02	0.05
CuCl⁺	1.05	0.99	0.89	0.62	0.56
CuSO₄ (aq)	2.87	5.16	8.64	3.30	5.57
CuEDTA²⁻	11.00	11.00	11.00	43.99	44.00
CuHEDTA⁻	0.03	0.03	0.03	0.11	0.10
% Cu-compl. Total	17.95	21.02	25.77	49.94	52.67
Conc. Cu-compl. (mgdm⁻³)	4.49	10.51	25.77	24.97	52.67
% Cu-EDTA	11.02	11.02	11.02	44.10	44.10
Conc. Cu-EDTA (mgdm⁻³)	2.76	5.51	11.02	22.05	44.10

* Visual MINTEQ

Las condiciones experimentales de los ensayos de bioadsorción de Cu en presencia de EDTA en discontinuo y las concentraciones de equilibrio obtenidas tras al menos 24 horas de contacto entre el sólido y la disolución tras la última corrección de pH se presentan en la Tabla 5.33. Se incluyen en esta tabla también las concentraciones de Cu en forma de complejo presentes en las disoluciones iniciales, así como las concentraciones de Cu complejado con EDTA estimadas con el programa Visual MINTEQ.

Tabla 5.33 Bioadsorción de Cu en presencia de EDTA en ensayos realizados en discontinuo sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba.**a) *Posidonia oceanica***

Conc. Cu (mg dm ⁻³)	Cu:EDTA (mg mg ⁻¹)	Conc. Sólido (g dm ⁻³)	Ce (mg dm ⁻³)	Conc. Cu-compl. (mgdm ⁻³)*	Conc. Cu-EDTA (mgdm ⁻³)*
25.93 ± 0.05	1:0.5	1.00 ± 0.01	5.04 ± 0.07	4.65 ± 0.01	2.86 ± 0.01
52.29 ± 0.07	1:0.5	1.01 ± 0.01	11.29 ± 0.68	10.99 ± 0.01	5.76 ± 0.01
52.57 ± 0.08	1:0.5	1.63 ± 0.01	10.97 ± 0.54	11.04 ± 0.02	5.79 ± 0.01
52.29 ± 0.07	1:0.5	2.01 ± 0.01	11.42 ± 0.37	10.99 ± 0.01	5.76 ± 0.01
52.57 ± 0.08	1:0.5	4.07 ± 0.02	10.81 ± 0.61	11.04 ± 0.02	5.79 ± 0.01
103.29 ± 0.56	1:0.5	2.00 ± 0.01	21.68 ± 0.70	26.61 ± 0.14	11.38 ± 0.06
103.29 ± 0.56	1:0.5	3.97 ± 0.01	20.11 ± 0.52	26.61 ± 0.14	11.38 ± 0.06
101.41 ± 0.32	1:0.5	4.71 ± 0.02	20.04 ± 0.21	26.12 ± 0.08	11.18 ± 0.04
52.30 ± 0.40	1:2	1.01 ± 0.01	25.42 ± 0.12	26.12 ± 0.20	23.06 ± 0.18
52.30 ± 0.40	1:2	2.01 ± 0.01	25.33 ± 0.63	26.12 ± 0.20	23.06 ± 0.18
101.71 ± 0.43	1:2	2.00 ± 0.01	51.07 ± 0.35	53.57 ± 0.23	44.85 ± 0.19
101.71 ± 0.43	1:2	3.96 ± 0.01	48.31 ± 0.09	53.57 ± 0.23	44.85 ± 0.19

b) Turba

Conc. Cu (mg dm ⁻³)	Conc. EDTA (mg dm ⁻³)	Conc. Sólido (g dm ⁻³)	Ce (mg dm ⁻³)	Conc. Cu-compl. (mgdm ⁻³)	Conc. Cu-EDTA (mgdm ⁻³)
51.08 ± 0.12	1:0.5	19.30 ± 0.02	5.36 ± 0.45	10.73 ± 0.03	5.63 ± 0.01
51.08 ± 0.12	1:0.5	28.37 ± 0.03	4.68 ± 0.51	10.73 ± 0.03	5.63 ± 0.01
103.56 ± 0.34	1:0.5	9.83 ± 0.01	12.90 ± 0.34	26.68 ± 0.09	11.41 ± 0.04
103.56 ± 0.34	1:0.5	19.82 ± 0.02	11.43 ± 0.27	26.68 ± 0.09	11.41 ± 0.04
103.56 ± 0.34	1:0.5	28.59 ± 0.02	12.58 ± 0.36	26.68 ± 0.09	11.41 ± 0.04

* Visual MINTEQ

En los ensayos realizados con una misma disolución inicial y concentraciones crecientes de sólido bioadsorbente, se detectó un mismo valor de la concentración residual de Cu en el equilibrio, a pesar de haber aumentado la concentración de sólido. Este hecho sugiere la incapacidad de ambos bioadsorbentes para retener una fracción del Cu presente. Como puede observarse, esta concentración de Cu en el equilibrio se encuentra muy próxima y en ocasiones coincide con la concentración total de Cu en forma de complejo en el caso de la *Posidonia oceanica*, mientras que en el caso de la turba, la

concentración de Cu residual en el equilibrio es del orden de la concentración del Cu complejado con EDTA.

Estos resultados parecen indicar que la *Posidonia oceanica* únicamente es capaz de retener la especie Cu^{2+} , mientras que la turba habría retenido todas las especies químicas de la disolución excepto los complejos de Cu con EDTA. En el caso de la *Posidonia oceanica*, las diferencias más apreciables entre la concentración Cu residual en el equilibrio y la concentración de complejos de Cu estimada se observaron con 100 mgdm^{-3} de Cu y 50 mgdm^{-3} de EDTA, siendo algo inferior la concentración de Cu residual en el equilibrio que la de Cu complejado. Con el fin de confirmar esta tendencia se realizaron los experimentos con 100 mgdm^{-3} de Cu y 200 mgdm^{-3} de EDTA, correspondiendo a una menor relación molar Cu:EDTA, observándose también una concentración de Cu residual en el equilibrio algo inferior a la concentración estimada para los complejos de Cu. A la vista de los resultados, puede concluirse que con concentraciones elevadas de Cu, la *Posidonia oceanica* sería capaz de retener, además del Cu libre, una parte de los complejos presentes en la disolución.

El comportamiento mostrado por la *Posidonia oceanica* en ensayos en discontinuo difiere del observado en las columnas de lecho fijo, en las que se mostró que los complejos de Cu con EDTA fueron las únicas especies no retenidas. Este hecho pone de manifiesto la existencia de mecanismos de interacción diferentes entre los adsorbentes y las especies químicas de la disolución en las columnas de lecho fijo, frente a los que tienen lugar en los sistemas en discontinuo. En el caso de la turba, la realización de estos ensayos en discontinuo ha permitido confirmar que este bioadsorbente no es capaz de retener Cu complejado con EDTA.

A pesar de la importancia de los agentes complejantes en la especiación química de los metales pesados en disolución, el número de trabajos basados en el estudio de las interacciones metal-sólido y en la evaluación de la eficacia de los adsorbentes en la eliminación de metales pesados en presencia de agentes complejantes es escaso. Diversos autores han observado variaciones en la cantidad retenida por los bioadsorbentes como consecuencia de cambios en la especiación del metal en disolución. Villaescusa y col. (2004) observaron una disminución drástica del porcentaje de metal eliminado al aumentar la concentración de NaCl en la disolución, tanto para la adsorción de Ni como de Cu,

atribuyendo esta disminución al efecto competitivo del Na^+ y a la formación de complejos iónicos con el cloruro (Cl^-) del medio, que reducen la cantidad de iones metálicos libres en la disolución. En su estudio de la bioadsorción de Pb sobre piel de naranja, Schiewer y Balaria (2009) observaron un aumento del 30% al 90% de Pb eliminado al incrementar la concentración NaNO_3 de 10^{-4} M a 10^{-1} M, respectivamente, para una concentración de adsorbente de 0.1 gdm^{-3} , es decir, cuando el número de centros activos era limitado. Este aumento se atribuyó a un cambio en la especiación del metal en disolución, como consecuencia de la disminución de la especie Pb^{2+} a favor de un aumento de la especie PbNO_3^+ . Escudero y col. (2008) estudiaron el efecto de la presencia de EDTA en la adsorción de Cu y Ni sobre residuo de uva y residuo de café tanto en discontinuo como en columna de lecho fijo, concluyendo que la presencia del agente complejante afectó negativamente la capacidad de retención de Cu y Ni de ambos bioadsorbentes, si bien la capacidad de retención de metales del residuo de café resultó afectada en menor medida. En los experimentos realizados con residuo de uva en columna de lecho fijo, obtuvieron una concentración de metal en el efluente desde el inicio de la operación que relacionaron con la concentración de metal complejado que no fue capaz de retener el adsorbente.

5.2.3.5 Estudio de la viabilidad de la reutilización de los materiales

Con el fin de estudiar la reutilización de los bioadsorbentes en columna de lecho fijo, se operaron dos columnas en 5 ciclos de adsorción-desorción sucesivos utilizando HCl 0.05 M como agente regenerante. Las etapas de adsorción se realizaron con una concentración de Cu en el influente de 20 mg dm^{-3} para la *Posidonia oceanica* y de 60 mg dm^{-3} para la turba, y caudales en torno a $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Las condiciones experimentales de cada ensayo se detallan en la Tabla 5.34.

Tabla 5.34 Condiciones experimentales utilizadas en los ciclos sucesivos de adsorción-desorción de Cu en columna de lecho fijo sobre a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

a) *Posidonia oceanica*

h (cm)	m (g)	θ	V_{p_3} (cm ³)	Núm. Ciclo	Etapa de adsorción			Etapa de regeneración	
					C_o (mg dm ⁻³)	pH influyente	Q (cm ³ h ⁻¹)	pH influyente	Q_{reg} (cm ³ h ⁻¹)
9.7	0.9498	0.875	6.67	1	21.15 ± 0.21	6.0	40.1 ± 0.1	1.4	40.0 ± 0.1
				2	21.50 ± 0.28	6.0	39.9 ± 0.1	1.4	40.1 ± 0.1
				3	21.50 ± 0.30	6.0	40.5 ± 0.1	1.4	40.0 ± 0.1
				4	21.50 ± 0.31	6.0	40.4 ± 0.1	1.4	40.0 ± 0.1
				5	21.20 ± 0.14	6.0	40.7 ± 0.1	1.4	41.0 ± 0.1

b) Turba

h (cm)	m (g)	θ	V_{p_3} (cm ³)	Núm. Ciclo	Etapa de adsorción			Etapa de regeneración	
					C_o (mg dm ⁻³)	pH influyente	Q (cm ³ h ⁻¹)	pH influyente	Q_{reg} (cm ³ h ⁻¹)
5.0	2.7259	0.680	2.67	1	66.18 ± 0.26	5.4	40.4 ± 0.1	1.4	41.4 ± 0.1
				2	64.03 ± 0.33	5.4	40.5 ± 0.1	1.4	40.5 ± 0.1
				3	65.16 ± 0.69	5.4	40.8 ± 0.1	1.4	40.9 ± 0.1
				4	64.84 ± 0.23	5.4	40.5 ± 0.1	1.4	41.4 ± 0.1
				5	67.16 ± 0.23	5.4	40.8 ± 0.1	1.4	40.7 ± 0.1

Las curvas de ruptura y de variación de pH en el efluente se muestran en la Figura 5.26, representadas en función del número de volúmenes de poro de agua tratada.

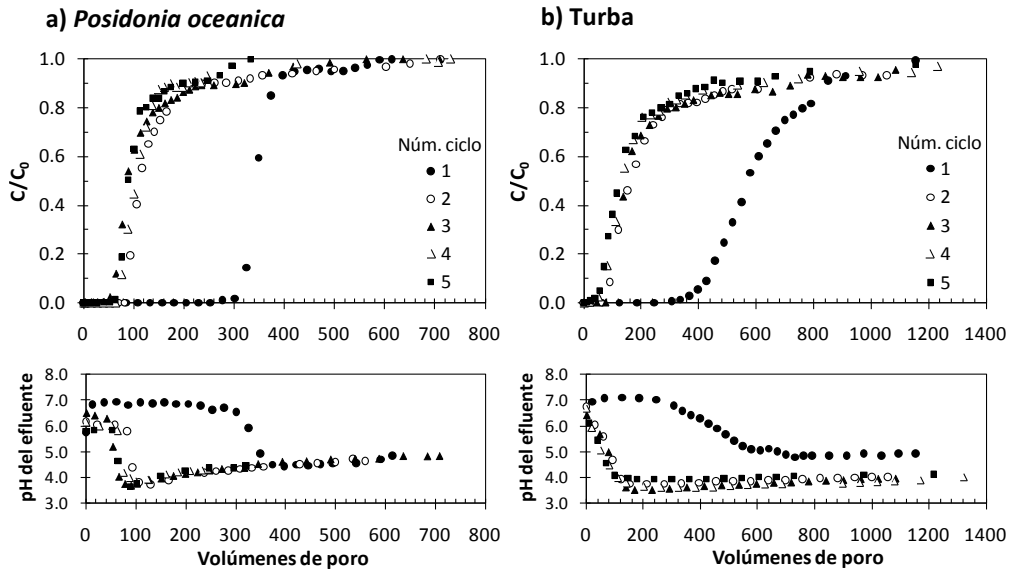


Figura 5.26 Curvas de ruptura y de variación de pH en el efluente obtenidas en los ciclos sucesivos de adsorción de Cu tras la regeneración ácida sobre a) *Posidonia oceanica* ($C_0 = 20 \text{ mg dm}^{-3}$) y b) turba ($C_0 = 60 \text{ mg dm}^{-3}$).

Para ambos bioadsorbentes, se observa una drástica disminución del número de volúmenes de poro de agua tratada hasta el punto de ruptura tras el primer ciclo de adsorción-desorción, como consecuencia de la disminución en la capacidad de retención de los bioadsorbentes. En la Tabla 5.35 se presentan las cantidades de Cu retenido hasta el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$) y hasta la saturación completa ($C/C_0 = 1.0$), así como el correspondiente número de volúmenes de poro de agua tratada. Dado que en los ensayos de regeneración presentados en la sección 5.2.3.2 se obtuvo una recuperación del Cu previamente retenido en un porcentaje superior al 90% en todos los casos, la pérdida de capacidad de los materiales debe atribuirse a un deterioro de los centros activos de los bioadsorbentes responsables de la retención del Cu provocado por el tratamiento ácido. El efecto de la desorción ácida sobre las propiedades de los materiales ha sido analizado en la sección 5.2.1.13 en la que se han presentado los resultados del análisis termogravimétrico realizado sobre las muestras de ambos bioadsorbentes sometidas a desorción con HCl 0.05 M en discontinuo. Se observó un cambio significativo en el termograma de los bioadsorbentes sometidos a

regeneración ácida, con un aumento en las pérdidas de peso de los distintos picos, y en particular en la asociada al tercer pico, especialmente destacable en el caso de la turba.

Tras el primer ciclo de adsorción-desorción, las regeneraciones en los ciclos sucesivos ya no parecen afectar a las propiedades del material y las curvas de ruptura del resto de ciclos de adsorción prácticamente se solapan. La cantidad de Cu retenido de la *Posidonia oceanica* hasta la saturación completa experimentó una disminución superior al 50% en el segundo ciclo, desde un valor de 52.74 mg g⁻¹ hasta un valor de 23.73 mg g⁻¹, para mantenerse prácticamente constante entre el tercer y el cuarto ciclo en un valor en torno a 19 mg g⁻¹, y experimentar de nuevo una ligera disminución en el quinto ciclo hasta un valor de 16.72 mg g⁻¹. En el caso de la turba, la disminución entre el primer y el segundo ciclo fue también superior al 50%, alcanzándose una cantidad de Cu retenido de 16.56 mg g⁻¹ que se mantuvo constante en el tercer ciclo, disminuyendo ligeramente en el cuarto y quinto ciclo hasta un valor de 14.65 mg g⁻¹.

Tabla 5.35 Cantidad de Cu retenido y número de volúmenes de poro de agua tratada en los ciclos sucesivos de adsorción tras la desorción ácida de a) *Posidonia oceanica* y b) turba.

a) <i>Posidonia oceanica</i>				
Núm. Ciclo	$C/C_0 = 0.05$		$C/C_0 = 1.0$	
	q_c ($mg\ g^{-1}$)	Volúmenes de poro	q_c ($mg\ g^{-1}$)	Volúmenes de poro
1	45.55	307.4	52.74	613.9
2	12.76	84.6	23.73	710.2
3	8.50	56.6	19.32	709.1
4	10.32	68.5	19.21	682.8
5	9.88	66.6	16.72	332.5

b) Turba				
Núm. Ciclo	$C/C_0 = 0.05$		$C/C_0 = 1.0$	
	q_c ($mg\ g^{-1}$)	Volúmenes de poro	q_c ($mg\ g^{-1}$)	Volúmenes de poro
1	25.20	390.5	39.77	1153.6
2	4.88	78.2	16.56	1054.7
3	5.31	83.3	16.65	1083.3
4	3.43	54.8	15.12	1411.7
5	3.55	54.8	14.65	1704.9

La evolución de pH en el efluente fue similar a la comentada anteriormente, con un descenso acusado del pH asociado a la llegada del frente de adsorción al extremos de las columnas, que se observa considerablemente adelantado tras el segundo ciclo de adsorción, como consecuencia de la pérdida de capacidad de eliminación comentada. Cabe destacar que el valor mínimo de pH registrado en el efluente de las columnas en los ciclos de adsorción posteriores a la primera regeneración fue inferior al alcanzado en el primer ciclo. Esta diferencia fue más significativa en el caso de la turba, alcanzando valores entre 1.0 y 1.5 unidades de pH, frente a 0.5 unidades de pH para la *Posidonia oceanica*. Asimismo, es destacable que el pH del efluente de la columna de *Posidonia oceanica* tendió finalmente hacia el mismo valor en todos los ciclos de adsorción, mientras que en

el caso de la turba, el pH final de los ciclos en el intervalo 2–5 fue inferior al del primer ciclo.

En la Figura 5.27 se muestran las curvas de elución de Cu y de variación de pH en el efluente para la *Posidonia oceanica*. La Figura 5.28 contiene la información relativa a la turba. La variación de la concentración de Cu en el efluente presenta un máximo de concentración típico de este tipo de curvas que coincide con el descenso acusado de pH en el efluente. La concentración máxima de metal y la amplitud de dicha curva de elución fueron mayores en el primer ciclo tanto para la *Posidonia oceanica* como para la turba, ya que la cantidad adsorbida y, por tanto, desorbida en esta etapa fue mayor.

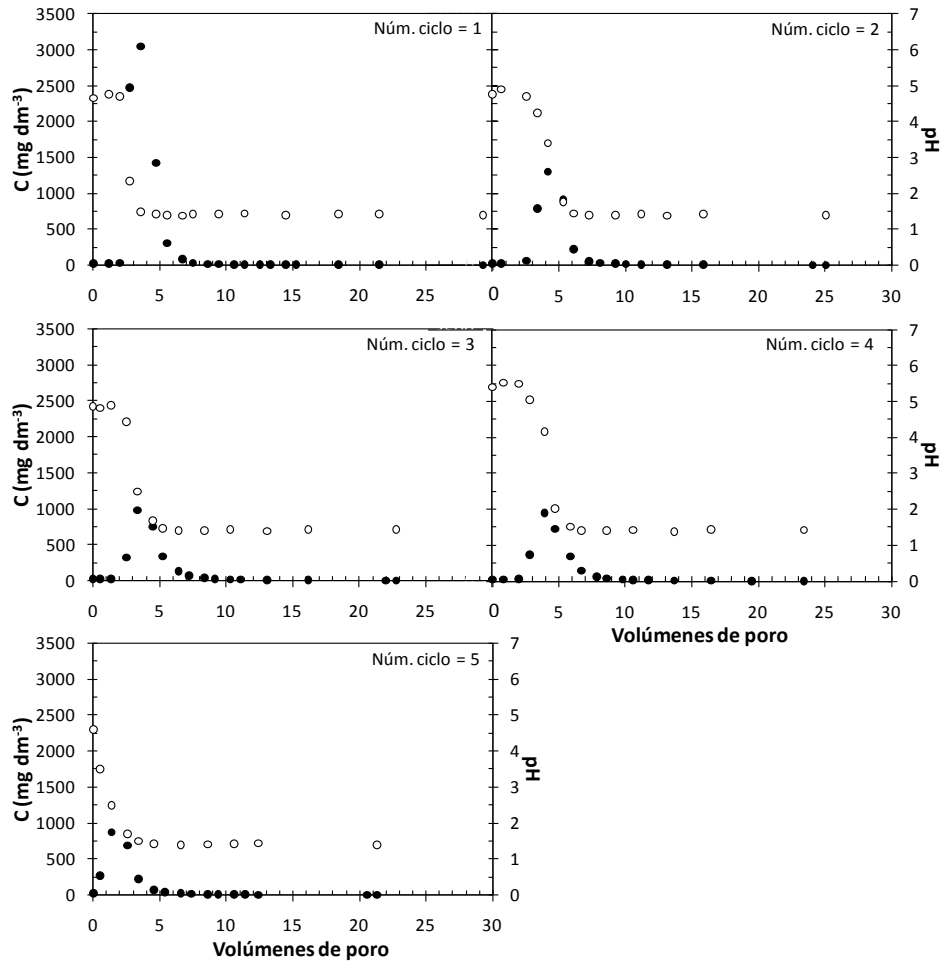


Figura 5.27 Curvas de elución de Cu (●) y de variación de pH en el efluente (○) de las regeneraciones ácidas tras los ciclos sucesivos de adsorción Cu sobre *Posidonia oceanica* ($C_0 = 20 \text{ mg dm}^{-3}$).

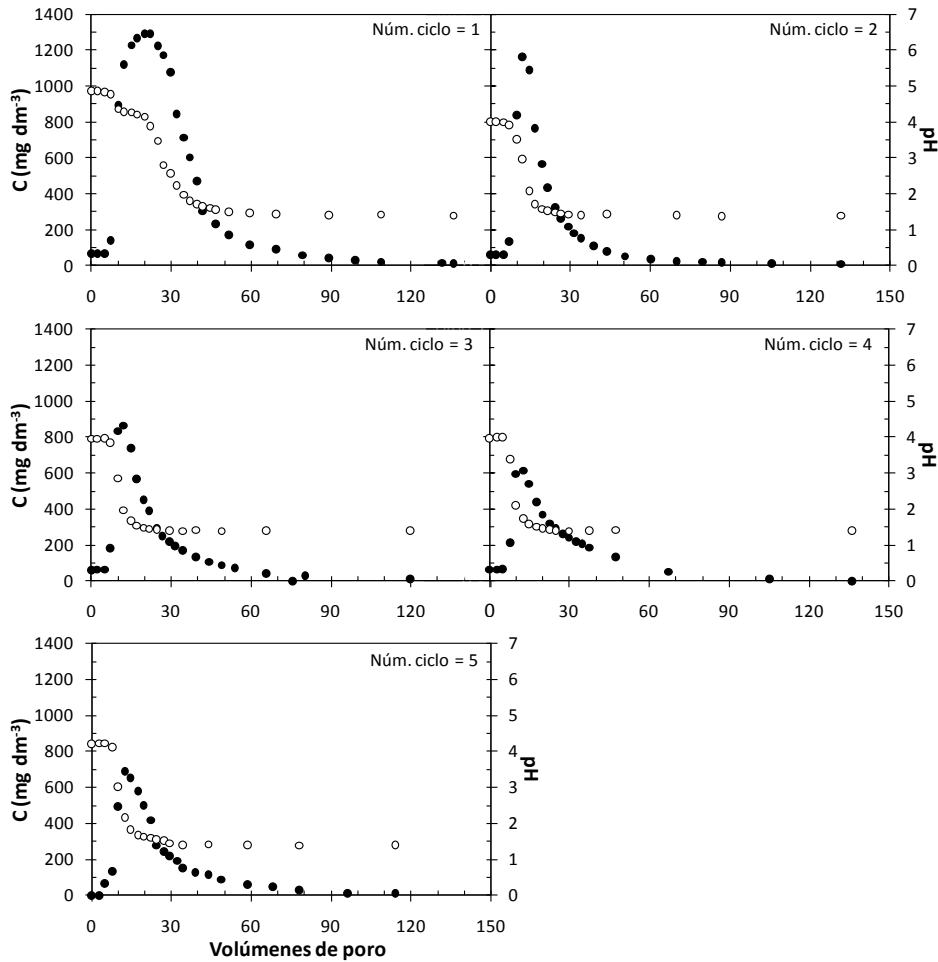


Figura 5.28 Curvas de elución de Cu (●) y de variación de pH en el efluente (○) de las regeneraciones ácidas tras los ciclos sucesivos de adsorción Cu sobre turba ($C_0 = 60 \text{ mg dm}^{-3}$).

Las cantidades de Cu desorbido por unidad de masa de adsorbente (q_D), así como los porcentajes de Cu recuperado en cada regeneración se muestran en la Tabla 5.36, en la que se puede observar como en todos los ciclos se consiguieron recuperaciones de metal elevadas, superiores al 93% para la *Posidonia oceanica* y

al 97% para la turba. En todos los casos, se extrajo del lecho el metal en un volumen de disolución de HCl muy inferior al volumen de agua tratado en cada ciclo de adsorción, lográndose el objetivo de concentrar el metal en un menor volumen.

Tabla 5.36 Cantidad de Cu recuperado en cada ciclo de regeneración ácida sucesivo en columna de lecho fijo de a) *Posidonia oceanica* y de b) turba.

a) *Posidonia oceanica*

Núm. Ciclo	Etapa de adsorción		Etapa de regeneración		Recuperación %
	Vol. Tratado (dm ³)	q _c (mg g ⁻¹)	Vol. HCl (dm ³)	q _D (mg g ⁻¹)	
1	4.09	52.74	0.20	49.12	93.1
2	4.73	23.73	0.16	23.45	98.8
3	4.72	19.32	0.15	19.07	98.7
4	4.54	19.21	0.16	19.07	99.2
5	2.22	16.72	0.14	15.57	93.1

b) Turba

Núm. Ciclo	Etapa de adsorción		Etapa de regeneración		Recuperación %
	Vol. Tratado (dm ³)	q _c (mg g ⁻¹)	Vol. HCl (cm ³)	q _D (mg g ⁻¹)	
1	3.08	39.77	0.36	39.04	98.2
2	2.82	16.56	0.36	17.11	103.3
3	2.90	16.65	0.32	16.12	96.9
4	3.77	15.12	0.36	15.11	100.0
5	4.56	14.65	0.31	14.77	100.8

5.3 CONCLUSIONES

Los experimentos presentados en este capítulo han consistido en la caracterización de la *Posidonia oceanica* y la turba para su uso como bioadsorbentes de metales pesados en agua, incluyendo el estudio de los mecanismos de interacción en el proceso de retención de Cu. Se han realizado experimentos tanto en discontinuo como en columna de lecho fijo, determinando la influencia de los principales parámetros del proceso. Las conclusiones que se pueden extraer de este estudio experimental se exponen a continuación.

La *Posidonia oceanica* y la turba son materiales adecuados para la bioadsorción de Cu tal y como se ha demostrado a través del estudio de la caracterización de los materiales y de la interacción metal-sólido, con elevadas capacidades de intercambio catiónico, especialmente en el caso de la *Posidonia oceanica*. De los datos de densidad aparente de ambos materiales se infiere que la turba presenta propiedades más adecuadas que la *Posidonia oceanica* para su empaquetamiento en columna de lecho fijo y por lo tanto para la aplicación de la tecnología. El procedimiento de extracción secuencial ha demostrado la reversibilidad del proceso de retención de Cu sobre *Posidonia oceanica* y turba. Se ha identificado la participación de los grupos carboxílicos e hidroxílicos en la bioadsorción de Cu mediante Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier. Los resultados de los análisis termogravimétricos han señalado que tanto el proceso de adsorción como el de desorción de Cu provocan modificaciones significativas en los centros activos de los materiales. Los cambios observados en los análisis térmicos de la turba evidenciaron una pérdida significativa de las características del material tras la desorción ácida, hecho corroborado al someter los materiales a ciclos sucesivos de adsorción-desorción en columnas de lecho fijo.

La capacidad de retención de Cu de ambos bioadsorbentes, determinada en ensayos en discontinuo, aumenta con el incremento del pH en el intervalo de 4 a 6, con valores de 38.14, 51.74 y 73.39 mg g⁻¹ para la *Posidonia oceanica* y de 22.03, 36.40 y 43.74 mg g⁻¹ para la turba a pH de 4, 5 y 6, respectivamente, indicando el potencial de estos materiales en comparación con otros bioadsorbentes recogidos en la bibliografía. Se aplicó con éxito el modelo de Langmuir para la adsorción de Cu sobre *Posidonia oceanica* para cada uno de los valores de pH ensayados, y un modelo tipo Langmuir multicomponente, que tiene

en cuenta los efectos competitivos entre los protones y el metal, en el caso de la turba.

Se han realizado ensayos en columna de lecho fijo con el objetivo de estudiar las condiciones hidrodinámicas del lecho y la influencia de la concentración de Cu en el influente de la columna sobre el proceso, desarrollándose una metodología para la determinación de los parámetros fundamentales para la modelación matemática del sistema. Los experimentos de estímulo respuesta con LiCl como trazador a distintas velocidades de fluido, correspondientes a caudales de alimentación comprendidos entre 10 y 100 $\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$, han permitido correlacionar, mediante ecuaciones de tipo potencial, la dependencia del coeficiente de dispersión hidrodinámica con la velocidad intersticial del fluido en el interior de la columna para ambos materiales. En el intervalo de velocidades intersticiales de fluido ensayado, el coeficiente de dispersión hidrodinámica resultó en valores comprendidos entre 0.13×10^{-6} y $4.50 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para los lechos de *Posidonia oceanica* y entre 5.00×10^{-8} y $2.95 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para los de turba.

El estudio de la influencia de la concentración de Cu en el influente de la columna de lecho fijo ha permitido obtener la isoterma de adsorción dinámica a partir de las capacidades máximas de adsorción hasta la saturación completa de los lechos. El modelo de Langmuir se aplicó con éxito a los resultados experimentales, resultando valores de la capacidad máxima de adsorción de 56.70 mg g^{-1} para la *Posidonia oceanica* y de 43.29 mg g^{-1} para la turba. La diferencia observada en la forma de la isoterma dinámica y de la isoterma de adsorción obtenida en discontinuo ha puesto de manifiesto la dificultad de predecir la operación en columnas de lecho fijo a partir de las isothermas obtenidas en discontinuo. El análisis del pH del efluente confirmó la participación del intercambio iónico con los protones en la retención de Cu en columna de lecho fijo. Se demostró la reversibilidad del proceso de adsorción del Cu retenido mediante un procedimiento de desorción ácida, con valores de recuperación de metal superiores al 90% en todos los casos.

De los resultados del estudio de la influencia del caudal volumétrico alimentado a las columnas se ha comprobado que el tiempo al que se alcanza el punto de ruptura disminuye al aumentar el caudal, como consecuencia del incremento del caudal másico de metal alimentado a la columna. Las curvas de

ruptura expresadas en volúmenes de poro de agua tratada se solaparon indicando que, en el intervalo de caudales de trabajo, la variación de caudal únicamente afectó al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre el sólido y el soluto en la disolución, sin que exista influencia del caudal sobre las limitaciones difusionales a la transferencia de materia. Las capacidades de retención de Cu hasta la saturación completa de los lechos resultaron independientes del caudal.

El estudio de la influencia ejercida por la presencia de EDTA en el influente de las columnas de lecho fijo ha señalado la aparición de Cu en el efluente de las columnas desde los primeros instantes de la operación, describiendo una línea horizontal en la curva de ruptura a una concentración que prácticamente coincide con la concentración de Cu en forma de complejo con EDTA en la disolución alimentada a las columnas. Este resultado ha puesto de manifiesto la incapacidad de la *Posidonia oceanica* y de la turba para retener el Cu complejado con EDTA en la operación en columna de lecho fijo.

La operación de los bioadsorbentes en ciclos sucesivos de adsorción-desorción demostró la posibilidad de la recuperación del metal adsorbido y de la reutilización de los adsorbentes desde el punto de vista estructural del lecho en al menos 5 ciclos consecutivos.

6 MODELACIÓN MATEMÁTICA DEL PROCESO DE BIOADSORCIÓN EN COLUMNA DE LECHO FIJO

Parte de este capítulo se ha publicado en:

Izquierdo, M., Gabaldón, C., Marzal, P., Álvarez-Hornos, F.J., 2010. Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanica*. *Bioresour. Technol.* 101, 510–517.

Izquierdo, M., Gabaldón, C., Marzal, P., Sempere, F., 2010. Sorption of copper by a highly mineralized peat in batch and packed-bed systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 165–172.

El conocimiento del proceso de bioadsorción ha aumentado considerablemente en los últimos años, especialmente en lo relativo a la evaluación de las capacidades de eliminación de los bioadsorbentes así como al estudio de los factores que afectan al proceso y de los mecanismos involucrados en el mismo. El desarrollo de modelos matemáticos que permitan la predicción de las curvas de ruptura e incluso del efecto de las fluctuaciones en las condiciones operacionales y del influente, como cambios en el caudal, en el pH o en la presencia de otros metales, es una tarea importante para disponer de herramientas fiables tanto para el diseño como para el seguimiento y evaluación de la operación de este tipo de sistemas. En este contexto, Gadd (2009) propone que el futuro de la investigación en el campo de la bioadsorción debe incluir una mayor profundización en la modelación matemática de los procesos en continuo. En el capítulo 2 de la presente tesis, se ha realizado una descripción de los modelos matemáticos utilizados en este campo de estudio.

En este capítulo se presenta un modelo matemático para la predicción del funcionamiento de un sistema de bioadsorción de metales pesados en columna de lecho fijo. Es un modelo basado en la resolución numérica del sistema de ecuaciones en derivadas parciales formado por el balance de materia y la ecuación de velocidad de retención del adsorbato. El modelo se ha aplicado a la bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo utilizando *Posidonia oceanica* y turba como bioadsorbentes. Los datos experimentales para la calibración y aplicación del modelo se han presentado en el capítulo anterior. La calibración del modelo se llevó a cabo con los datos experimentales resultantes de los ensayos de bioadsorción de Cu con caudal de alimentación de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ y concentraciones de metal en el influente comprendidas entre 1 y 40 mg dm^{-3} para la *Posidonia oceanica*, y entre 1 y 60 mg dm^{-3} para la turba. En una primera etapa, el modelo desarrollado se resolvió asumiendo que la adsorción se produce en condiciones de equilibrio descritas por el modelo de Langmuir obtenido en condiciones dinámicas. En una segunda etapa, se resolvió asumiendo que la velocidad de retención del adsorbato está controlada por la difusión a través de los poros, ya que la resistencia a la transferencia de materia más importante tiene lugar en la fase sólida. El coeficiente de dispersión hidrodinámica para un caudal de alimentación de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ se estimó utilizando las expresiones empíricas presentadas en el capítulo anterior que relacionan dicho coeficiente con la velocidad intersticial de

fluido en el interior de la columna, obtenidas de los experimentos independientes de estímulo-respuesta con un trazador.

Una vez calibrado el modelo se procedió a su validación utilizando los resultados experimentales correspondientes al estudio de la influencia del caudal de alimentación en un intervalo de variación de 20 a 80 cm^3h^{-1} y con una concentración de Cu en el influente de 20 mg dm^{-3} .

6.1 DESCRIPCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

El modelo se ha desarrollado con el fin de obtener una herramienta matemática que pueda ser utilizada en el diseño y en la predicción del funcionamiento de los sistemas de bioadsorción de metales pesados en columna de lecho fijo. El modelo tiene en cuenta el transporte convectivo-dispersivo del metal en la columna, la transferencia del adsorbato por el interior de las partículas sólidas y la bioadsorción que da lugar a la retención del adsorbato. Las hipótesis de partida asumidas en el planteamiento del modelo son las siguientes:

1. El sistema está formado por una única fase acuosa móvil y una fase sólida inmóvil. El balance de materia se plantea a todo el sistema en su conjunto.
2. El modelo asume condiciones isotermas y propiedades físico-químicas de la corriente de alimentación constantes.
3. El proceso de retención de metal puede tener lugar bajo condiciones de equilibrio de adsorción o puede estar controlado por la transferencia de materia interna, considerándose despreciable la resistencia a la transferencia de materia externa.
4. Si el proceso está controlada por el equilibrio de adsorción, la isoterma de equilibrio determina directamente la concentración de metal en la fase acuosa y en la fase sólida.
5. En los procesos controlados por la transferencia de materia, la limitación difusional a la transferencia determina la ausencia de equilibrio entre el adsorbato en la fase acuosa y en la fase sólida. Por lo tanto, la concentración de la especie adsorbida sobre la superficie del sólido no se encuentra en equilibrio con la concentración de adsorbato en el seno de la disolución y es

necesario considerar una relación adicional que cuantifique la transferencia de materia entre las fases.

6. Debido a las diferencias observadas entre el equilibrio de adsorción obtenido en ensayos realizados en discontinuo y en columna de lecho fijo, éste viene representado por la isoterma de Langmuir obtenida en condiciones dinámicas que reproduce adecuadamente el comportamiento de bioadsorción en columna de lecho fijo.
7. La dispersión radial se supone despreciable, mientras que la dispersión axial se evalúa a través de la relación entre el coeficiente de dispersión hidrodinámica y la velocidad intersticial de la fase líquida por el interior de la columna. Estas relaciones se han obtenido experimentalmente en ensayos independientes basados en la técnica de estímulo-respuesta.

En los siguientes apartados se formulan las ecuaciones que componen el modelo y se describe la resolución numérica del mismo.

6.1.1 Balance de materia de componente

El balance de materia en estado no estacionario aplicado al metal pesado establece que la variación de la concentración de adsorbato en la disolución viene determinada por el transporte convectivo y dispersivo, así como por la retención de metal sobre la fase sólida. El balance de materia del adsorbato se representa con la ecuación:

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta u_i \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.13)$$

donde C es la concentración de metal en la fase líquida (mg dm^{-3}), q es la concentración de metal en la fase sólida (mg g^{-1}), θ es la porosidad del lecho de bioadsorbente, ρ es la densidad del medio poroso en el interior de la columna (g dm^{-3}), D es coeficiente de dispersión hidrodinámica ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), u_i es la velocidad media del líquido a través del lecho o velocidad intersticial (m s^{-1}), t es el tiempo (s) y z es la coordenada axial de la columna (m).

Esta ecuación está asociada a las siguientes condiciones de contorno:

$$z = 0 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = 0, \text{ es decir, } C(0, t) = C_0$$

$$z = h \rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

y a las siguientes condiciones iniciales:

$$t = 0 \text{ y } 0 < z < h \rightarrow C(z, 0) = 0$$

$$q(z, 0) = 0$$

siendo h la longitud del lecho.

6.1.2 Proceso controlado por el equilibrio

En una primera etapa, el modelo se resolvió suponiendo que la adsorción tiene lugar bajo condiciones de equilibrio y consecuentemente la concentración de metal en el seno de la disolución y la concentración en la superficie del sólido están relacionadas mediante la isoterma de equilibrio. En este caso, el equilibrio de adsorción se evaluó con la isoterma de Langmuir obtenida en condiciones dinámicas. La ecuación que representa el equilibrio de adsorción es:

$$q = \frac{q_{\max} b C}{1 + b C} \quad (2.4)$$

6.1.3 Proceso controlado por la transferencia de materia

En una segunda etapa, el modelo se resolvió suponiendo que la etapa limitante del proceso se encuentra en la transferencia de materia en el interior de los poros del bioadsorbente. Se utilizó una expresión cinética basada en una fuerza impulsora lineal entre la concentración de soluto adsorbido en la superficie externa del adsorbente, q^* (mg g^{-1}), y la concentración de adsorbato en el sólido, q (mg g^{-1}):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_p (q^* - q) \quad (2.28)$$

siendo K_p (s^{-1}) el coeficiente de primer orden de transferencia de materia intrapartícula. Admitiendo que la concentración de adsorbato en la superficie externa del adsorbente, q^* , se encuentra en equilibrio con la concentración de

adsorbato en el seno de la disolución, C (mg dm^{-3}), q^* se evalúa aplicando el modelo de equilibrio de Langmuir obtenido bajo condiciones dinámicas.

La ecuación (2.28) está asociada a las siguientes condiciones de iniciales:

$$t = 0 \text{ y } 0 < z < h \rightarrow C(z, 0) = 0$$

$$q(z, 0) = 0$$

siendo h la longitud del lecho.

6.1.4 Resolución numérica del modelo

Una vez definido el modelo mediante el sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, el siguiente paso es su resolución matemática. Para ello se ha empleado un método de aproximación de derivadas mediante diferencias finitas aplicado en su forma explícita.

El método de diferencias finitas requiere de la creación de un mallado uniforme, resultado de la discretización de cada una de las variables independientes del modelo: el tiempo (t) y la altura de lecho (h), con sus correspondientes intervalos Δt e Δz , respectivamente. En la Figura 6.1 se presenta un esquema de la discretización de la altura del lecho de bioadsorbente para un instante temporal t_n .

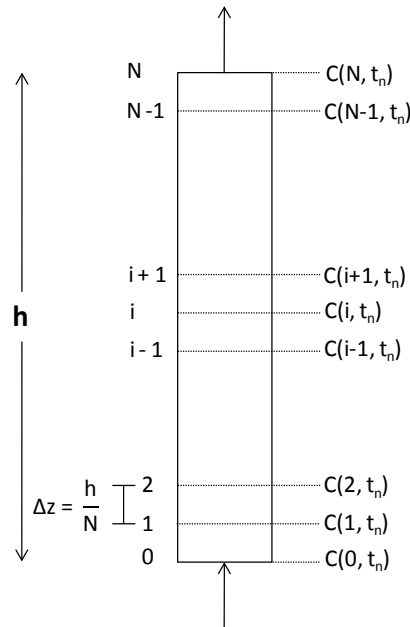


Figura 6.1 Esquema de la discretización de la altura de lecho para un instante temporal t_n .

La discretización de las variables independientes del modelo permite aproximar las derivadas parciales que aparecen en las ecuaciones (2.13) y (2.28) a expresiones en diferencias finitas, transformándose en ecuaciones algebraicas en las que aparecen los intervalos Δt e Δz y las incógnitas del problema, que en este caso son la concentración de metal en la fase líquida, C , y en la fase sólida, q . La ecuación del balance de materia del adsorbato queda de la siguiente manera:

$$\theta \frac{C(i, t_{n+1}) - C(i, t_n)}{\Delta t} + \rho \frac{q(i, t_{n+1}) - q(i, t_n)}{\Delta t} = \quad (6.1)$$

$$= \theta D \frac{C(i-1, t_n) - 2C(i, t_n) + C(i+1, t_n)}{\Delta z^2} - \theta u_i \frac{C(i, t_n) - C(i-1, t_n)}{\Delta z}$$

Las ecuaciones que evalúan la concentración de metal retenida en la fase sólida quedan de la siguiente forma:

- Si el proceso está controlado por el equilibrio de adsorción:

$$q(i, t_{n+1}) = \frac{q_{\max} b C(i, t_{n+1})}{1 + b C(i, t_{n+1})} \quad (6.2)$$

- Si el proceso está controlado por la transferencia de materia:

$$\frac{q(i, t_{n+1}) - q(i, t_n)}{\Delta t} = K_p \left(\frac{q_{\max} b C(i, t_{n+1})}{1 + b C(i, t_{n+1})} - q(i, t_{n+1}) \right) \quad (6.3)$$

La ecuación (6.1) está asociada a las siguientes condiciones de contorno:

$$i = 0 \rightarrow C(0, t_n) = C_0 \quad C(0, t_{n+1}) = C_0$$

$$i = N \rightarrow C(i+1, t_n) = C(i, t_n)$$

La integración temporal se realiza aplicando las siguientes condiciones iniciales:

$$t = 0 \text{ y } 0 < i \leq N \rightarrow C(i, 0) = 0$$

$$q(i, 0) = 0$$

siendo N el número de celdas en las cuales se discretiza el lecho de bioadsorbente.

La resolución del sistema de ecuaciones algebraicas resultante proporciona la variación con el tiempo de la concentración de metal pesado en el efluente de la columna, es decir, la curva de ruptura de bioadsorción. La integración temporal del sistema de ecuaciones se llevó a cabo mediante un programa informático de diseño propio desarrollado con el software MATLAB® 7.0. Las concentraciones de metal tanto en la fase líquida como en el sólido en el paso de tiempo que se está calculando, t_{n+1} , se calculan utilizando los resultados del paso de tiempo anterior, t_n . El sistema de ecuaciones no lineales que se genera se resuelve utilizando la función matemática FSOLVE de la librería de MATLAB basada en el método de Newton. Esta herramienta utiliza una estrategia de región de confianza aplicada al método de Newton. Los detalles concretos del algoritmo

de cálculo pueden consultarse en la documentación de MATLAB (*Optimization Toolbox, Nonlinear Systems of Equations, Trust-Region Dogleg Method*).

La discretización de las variables independientes, tiempo y altura de lecho, juega un papel muy importante en la resolución del modelo, ya que la solución numérica se aproxima más al valor real cuando los intervalos del mallado disminuyen (Δt e Δz). Sin embargo, su disminución provoca un aumento en el tiempo de cálculo necesario para la resolución del modelo. Así pues, deben realizarse pruebas previas de resolución del modelo a fin de determinar el valor óptimo de las discretizaciones, escogiendo valores de número de celdas N y de incremento de paso de tiempo (Δt) tales que los resultados obtenidos no se vean afectados por la discretización. En la aplicación del modelo presentado en esta tesis, en el caso de las simulaciones bajo condiciones de equilibrio, el valor óptimo de N fue de 100, y el de Δt fue de 0.5 y 2.5 s. En el caso de las simulaciones teniendo en cuenta la resistencia a la transferencia de materia, se redujo el número de celdas, N , a valores comprendidos entre 40 y 60.

La resolución del modelo bajo condiciones de equilibrio no requiere la estimación de ningún parámetro, ya que tanto los parámetros del modelo de Langmuir como el coeficiente de dispersión hidrodinámica se estimaron a partir de los resultados experimentales presentados en el capítulo 5. Sin embargo, la resolución del modelo teniendo en cuenta la resistencia a la transferencia de materia requiere de la estimación del coeficiente de transferencia de materia, K_p .

6.1.5 Estimación del coeficiente de transferencia de materia interna

Todo modelo matemático debe ser calibrado y validado como pasos previos a su posible utilización. La etapa de calibración consiste en estimar los valores de los parámetros del modelo que permiten la reproducción más adecuada de los datos experimentales. La calibración se realizó ajustando el valor del coeficiente de transferencia de materia interna con el fin de minimizar el error relativo entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales relativos a la capacidad de eliminación de metal en el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$), que a efectos prácticos se puede considerar el punto final de la operación industrial:

$$E_r (\%) = \frac{ABS(q_{cal} - q_c)}{q_c} 100 \quad (6.4)$$

siendo q_{cal} (mg g^{-1}) la cantidad de metal retenido calculada a partir del área sobre la curva de ruptura obtenida tras la resolución del modelo y q_c (mg g^{-1}) la cantidad de metal retenido en la columna calculada a partir de los datos experimentales.

6.2 CALIBRACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MODELO

6.2.1 Datos experimentales

Los datos experimentales utilizados para la calibración y la validación del modelo matemático fueron los obtenidos previamente en el estudio de la influencia de la concentración de Cu en la corriente influente y del caudal volumétrico en la bioadsorción sobre *Posidonia oceanica* y turba en columna de lecho fijo. El estudio de la influencia de concentración de Cu comprende una serie de ensayos realizados con caudales de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ y con concentraciones de Cu en la disolución alimentada en el intervalo comprendido entre 1 y 40 mg dm^{-3} para la *Posidonia oceanica*, y entre 1 y 60 mg dm^{-3} para la turba. En la Tabla 6.1 se recogen los datos experimentales utilizados, que incluyen las concentraciones de Cu en el influente, el caudal volumétrico, la masa de bioadsorbente, la altura y la porosidad del lecho, así como las cantidades de Cu retenido en la columna y el número de volúmenes de poro de agua tratada hasta el punto de ruptura y hasta la saturación completa. El estudio de la influencia del caudal se realizó fijando la concentración de Cu en el influente en un valor de 20 mg dm^{-3} , y con tres valores de caudal: 20, 40 y $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Los datos experimentales se recogen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.1 Datos experimentales utilizados en la aplicación del modelo matemático. Resultados correspondientes a los ensayos de bioadsorción de Cu con distintas concentraciones de Cu en el influente y un caudal de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$.

a) *Posidonia oceanica*

C_0 (mg dm^{-3})	Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	h (cm)	m (g)	θ	$C/C_0 = 0.05$		$C/C_0 = 1.0$	
					q_c (mg g^{-1})	Vol. poro	q_c (mg g^{-1})	Vol. poro
1.02 ± 0.02	41.3 ± 0.1	10.0	0.8984	0.881	34.95	4471.4	41.50	6062.9
1.98 ± 0.03	40.5 ± 0.1	9.8	0.9565	0.901	35.61	3063.2	44.83	4702.3
10.62 ± 0.11	40.7 ± 0.1	9.9	0.9962	0.936	44.61	575.7	55.17	1121.0
20.07 ± 0.08	39.5 ± 0.1	10.1	0.9654	0.900	47.68	322.7	56.25	471.4
41.40 ± 0.39	39.4 ± 0.1	10.0	0.8693	0.890	46.75	141.0	56.02	251.9

b) Turba

C_0 (mg dm^{-3})	Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	h (cm)	m (g)	θ	$C/C_0 = 0.05$		$C/C_0 = 1.0$	
					q_c (mg g^{-1})	Vol. poro	q_c (mg g^{-1})	Vol. poro
1.03 ± 0.02	40.8 ± 1.1	5.0	2.1597	0.661	18.08	14669.9	36.51	42844.4
5.02 ± 0.04	40.3 ± 0.3	4.8	2.1404	0.623	19.06	3478.3	41.81	17044.0
10.38 ± 0.08	40.0 ± 0.7	10.2	4.8834	0.652	25.84	2331.7	42.79	8840.9
20.90 ± 0.05	40.7 ± 0.1	10.0	4.8282	0.627	34.69	1631.9	43.36	4405.8
40.20 ± 0.71	39.9 ± 0.3	9.8	4.6978	0.637	30.01	717.1	42.51	2565.6
59.95 ± 0.50	39.7 ± 0.6	10.1	4.4652	0.667	33.02	466.6	43.37	1026.2

Tabla 6.2 Datos experimentales utilizados en la aplicación del modelo matemático. Resultados correspondientes a los ensayos de bioadsorción de Cu con distintas caudales volumétricos y una concentración de Cu en el influente de 20 mgdm^{-3} .

a) *Posidonia oceanica*

C_0 (mgdm^{-3})	Q (cm^3h^{-1})	h (cm)	m (g)	θ	$C/C_0 = 0.05$		$C/C_0 = 1.0$	
					q_c (mg g^{-1})	t (h)	q_c (mg g^{-1})	t (h)
21.30 ± 0.28	19.9 ± 0.1	9.9	0.9668	0.823	48.65	111	54.90	155
20.07 ± 0.08	39.5 ± 0.1	10.1	0.9654	0.900	47.68	58	56.25	85
21.30 ± 0.28	79.2 ± 0.1	10.1	1.0566	0.840	43.13	27	53.80	68

b) Turba

C_0 (mgdm^{-3})	Q (cm^3h^{-1})	h (cm)	m (g)	θ	$C/C_0 = 0.05$		$C/C_0 = 1.0$	
					q_c (mg g^{-1})	t (h)	q_c (mg g^{-1})	t (h)
21.37 ± 0.49	18.7 ± 0.1	10.3	5.2078	0.647	37.44	489	46.40	1167
20.90 ± 0.05	40.7 ± 0.1	10.0	4.8282	0.627	34.69	197	43.36	461
21.75 ± 0.21	80.7 ± 0.1	10.0	5.2296	0.683	31.50	94	45.20	250

6.2.2 Constantes del modelo

6.2.2.1 Parámetros del modelo de Langmuir

Debido a las discrepancias existentes entre los modelos de equilibrio obtenidos en discontinuo y en condiciones dinámicas, en la resolución del modelo tanto bajo condiciones de equilibrio como considerando la resistencia a la transferencia de materia, la concentración de metal en la fase sólida se evaluó con el modelo de Langmuir obtenido en condiciones dinámicas en los experimentos de bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo con concentraciones de Cu en el influente comprendidas entre 1 y 40 mgdm^{-3} para la *Posidonia oceanica* y entre 1 y 60 mgdm^{-3} para la turba, y con caudales alrededor de $40 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}$. Los parámetros del modelo de equilibrio de Langmuir para la adsorción de Cu, b y q_{max} , se presentan en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Parámetros del modelo de Langmuir de la isoterma de adsorción de Cu sobre *Posidonia oceanica* y turba en condiciones dinámicas.

	b (dm ³ mg ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)
<i>Posidonia oceanica</i>	2.77 ± 0.84	56.70 ± 0.30
Turba	5.47 ± 0.51	43.29 ± 0.23

6.2.2.2 Coeficiente de dispersión hidrodinámica

El coeficiente de dispersión hidrodinámica se determinó mediante las ecuaciones empíricas obtenidas en los ensayos de estímulo-respuesta, que relacionan el coeficiente con la velocidad del fluido por el interior del lecho de bioadsorbente, a partir de los datos de caudal y de velocidad particulares de cada experimento simulado. Las ecuaciones empíricas obtenidas fueron:

$$\textit{Posidonia oceanica:} \quad D = 0.404 u_i^{1.476} \quad (6.5)$$

$$\textit{Turba:} \quad D = 3.311 u_i^{1.827} \quad (6.6)$$

siendo D el coeficiente de dispersión hidrodinámica (m² s⁻¹) y u_i la velocidad intersticial (m s⁻¹).

6.2.3 Aplicación del modelo bajo condiciones de equilibrio

Como paso previo a la calibración del modelo de transporte, se aplicó el modelo a los experimentos de bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo sobre *Posidonia oceanica* y turba con diferentes concentraciones de metal en el influente y un caudal de 40 cm³h⁻¹, suponiendo que no existe resistencia a la transferencia de materia y, por tanto, que la adsorción tiene lugar en condiciones de equilibrio. Las curvas de ruptura experimentales se utilizaron no sólo para el cálculo del balance de materia, sino también para compararlas gráficamente con las curvas de ruptura obtenidas tras la resolución del modelo. Las curvas de ruptura simuladas, junto con las curvas experimentales, se presentan en la Figura 6.2.

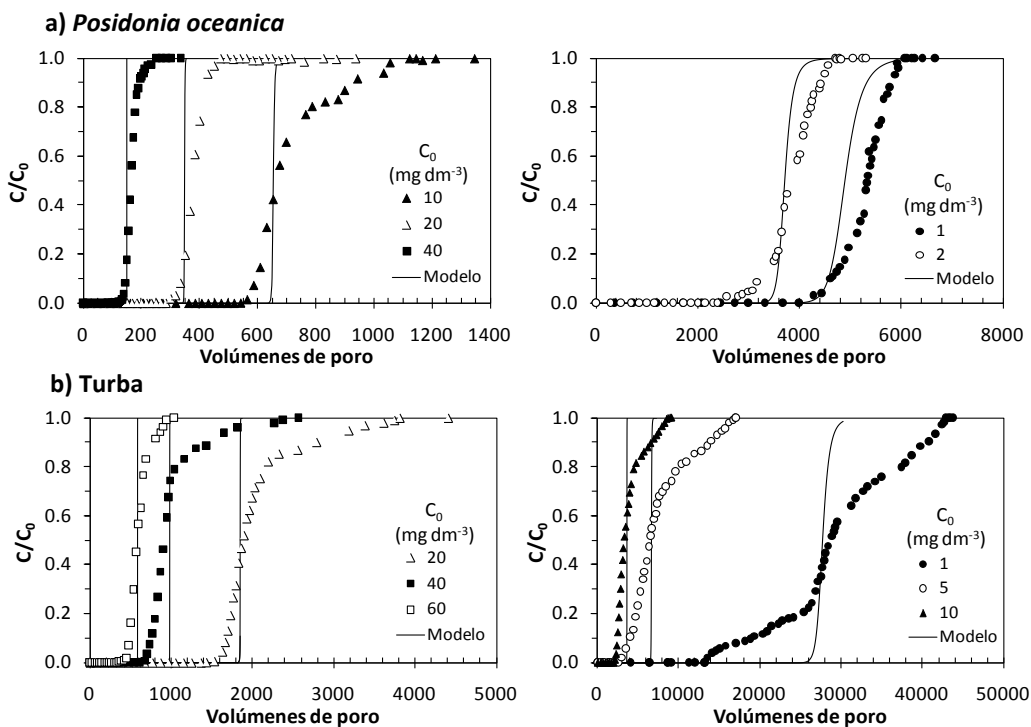


Figura 6.2 Curvas de ruptura experimentales y simuladas bajo condiciones de equilibrio a diferentes concentraciones de Cu en el influente de a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

En el caso de la *Posidonia oceanica*, todas las curvas simuladas excepto aquellas con concentraciones de Cu en el influente de 1 y 2 mg dm^{-3} presentan un pendiente muy acusada, indicativa de un frente de adsorción de poco espesor, propio de los sistemas ideales sin resistencia a la transferencia de materia. En consecuencia, estas curvas no representan adecuadamente la forma de las curvas de ruptura experimentales. La simulación correspondiente al ensayo de bioadsorción con una concentración de Cu en el influente de 2 mg dm^{-3} presenta una pendiente menos acusada, aunque la curva simulada muestra un punto de ruptura retrasado respecto a la curva experimental intersectándola en un valor de C/C_0 alrededor de 0.3 . Sin embargo, la simulación del ensayo con 1 mg dm^{-3} de Cu en el influente bajo condiciones de equilibrio dio como resultado una curva con una adecuada predicción del punto de ruptura, y una parte final de la curva que, si

bien se encuentra ligeramente adelantada respecto a la experimental, es paralela a ésta, reproduciéndose satisfactoriamente la tendencia definida por los datos experimentales. En el caso de la turba, las simulaciones dieron lugar a curvas de ruptura que no reproducen ni la forma de la curva ni el punto de ruptura.

En la Tabla 6.4 se comparan los resultados de las simulaciones con los datos experimentales según los errores relativos calculados con la ecuación (6.4). Se han incluido los coeficientes de dispersión hidrodinámica. Se presenta el número de volúmenes de poro de agua tratada y las cantidades de Cu retenido hasta el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$), así como las capacidades de retención de Cu hasta la saturación completa ($C/C_0 = 1.0$).

Tabla 6.4 Resultados de la simulación bajo condiciones de equilibrio y errores relativos hasta el punto de ruptura y hasta la saturación para diferentes concentraciones de Cu en el influente de a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

a) *Posidonia oceanica*

C_0 (mg dm^{-3})	$D \times 10^6$ ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	$C/C_0 = 0.05$						$C/C_0 = 1.0$		
		Vol. poro Exp.	Vol. Poro Calculado	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)
1.02	1.07	4471.4	4459.5	0.27	34.95	34.99	0.11	41.50	38.69	6.78
1.98	1.00	3063.2	3497.7	14.18	35.61	40.94	14.99	44.83	43.63	2.68
10.62	0.95	575.7	648.0	12.55	44.61	50.34	12.85	55.17	50.86	7.80
20.07	0.97	322.7	346.7	7.46	47.68	51.47	7.94	56.25	51.78	7.95
41.40	0.98	141.0	156.7	11.20	46.75	52.19	11.63	56.02	52.37	6.52

b) Turba

C_0 (mg dm^{-3})	$D \times 10^6$ ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	$C/C_0 = 0.05$						$C/C_0 = 1.0$		
		Vol. poro Exp.	Vol. Poro Calculado	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)
1.03	0.68	14669.9	26573.8	81.15	18.08	32.79	81.36	36.51	34.27	6.13
5.02	0.74	3478.3	6626.8	90.52	19.06	36.55	91.75	41.81	38.75	7.31
10.38	0.67	2331.7	3671.7	57.47	25.84	40.79	57.85	42.79	40.94	4.33
20.90	0.75	1631.9	1849.9	13.36	34.69	41.13	13.62	43.36	41.22	4.94
40.20	0.70	717.1	986.8	37.60	30.01	41.45	38.12	42.51	41.40	2.61
59.95	0.64	466.6	584.9	25.35	33.02	41.87	26.81	43.37	41.91	3.37

En el caso de la *Posidonia oceanica*, el error en la predicción del punto de ruptura de las curvas simuladas de los ensayos con concentraciones de Cu comprendidas entre 2 y 40 mgdm⁻³ se encuentra entre el 7 y el 15%, mientras que el error correspondiente al ensayo de 1 mgdm⁻³ de Cu en el influente fue inferior al 0.5%. Estos errores corroboran las tendencias observadas en los gráficos, y ponen de manifiesto que el modelo resuelto bajo condiciones de equilibrio predice adecuadamente el punto de ruptura cuando la concentración de Cu en el influente es de 1 mgdm⁻³, mientras que esta predicción es menos precisa para valores de concentraciones superiores. En el caso de la turba, observando la Tabla 6.4, los errores en el punto de ruptura alcanzan valores comprendidos entre el 13 y el 92%, muy superiores a los obtenidos con la *Posidonia oceanica*.

El error del balance de materia calculado hasta la saturación completa es inferior al 8% en todos los casos. Si bien los errores en el balance de materia total podrían considerarse dentro de límites aceptables, las diferencias observadas en la forma de las curvas, junto con los elevados errores en la predicción del punto de ruptura, suponen que este modelo no reproduce satisfactoriamente la adsorción de Cu en columna de lecho fijo sobre *Posidonia oceanica* en el intervalo de concentraciones de Cu entre 2 y 40 mgdm⁻³ y sobre turba en el intervalo entre 1 y 60 mgdm⁻³. La resolución del modelo en condiciones de equilibrio ha proporcionado buenos resultados con una concentración de Cu en el influente de 1 mgdm⁻³ sobre *Posidonia oceanica*, lo que podría indicar que a bajas concentraciones de metal se produce la saturación utilizando centros activos situados en los poros más accesibles del material y que al aumentar la concentración de metal la retención tiene lugar en los poros de más difícil acceso, apareciendo las limitaciones difusionales.

6.2.4 Aplicación del modelo bajo condiciones de proceso controlado por la transferencia de materia

La comprobación del modelo matemático se ha realizado en dos etapas. En primer lugar, la calibración del modelo se llevó a cabo a partir del conjunto de datos experimentales correspondientes al estudio de la influencia de la concentración de Cu en el influente. En una segunda etapa, se utilizaron los datos experimentales de los ensayos realizados con diferentes caudales volumétricos para corroborar la validez del modelo matemático.

6.2.4.1 *Calibración del modelo*

La calibración del modelo matemático consistió en estimar el coeficiente de transferencia de materia interna para cada valor de concentración de Cu en el influente, minimizando el error relativo entre las predicciones del modelo y los datos experimentales de la cantidad de metal retenido en el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$), que a efectos prácticos es el punto final de la operación industrial. Las curvas de ruptura resultantes de la calibración, junto con los datos experimentales, se muestran en la Figura 6.3. Como puede observarse, el modelo matemático reproduce satisfactoriamente el punto de ruptura en todos los casos y razonablemente la forma de las curvas. Cabe destacar que las simulaciones realizadas con una concentración de Cu en el influente de 1 mgdm^{-3} utilizando *Posidonia oceanica* como bioadsorbente, no mejoraron los resultados obtenidos bajo condiciones de equilibrio, que, como ya se ha indicado, proporcionaba resultados satisfactorios, especialmente en la predicción del punto de ruptura. Así, la curva simulada mostrada en la Figura 6.3 para este experimento corresponde a la resolución del modelo en condiciones de equilibrio.

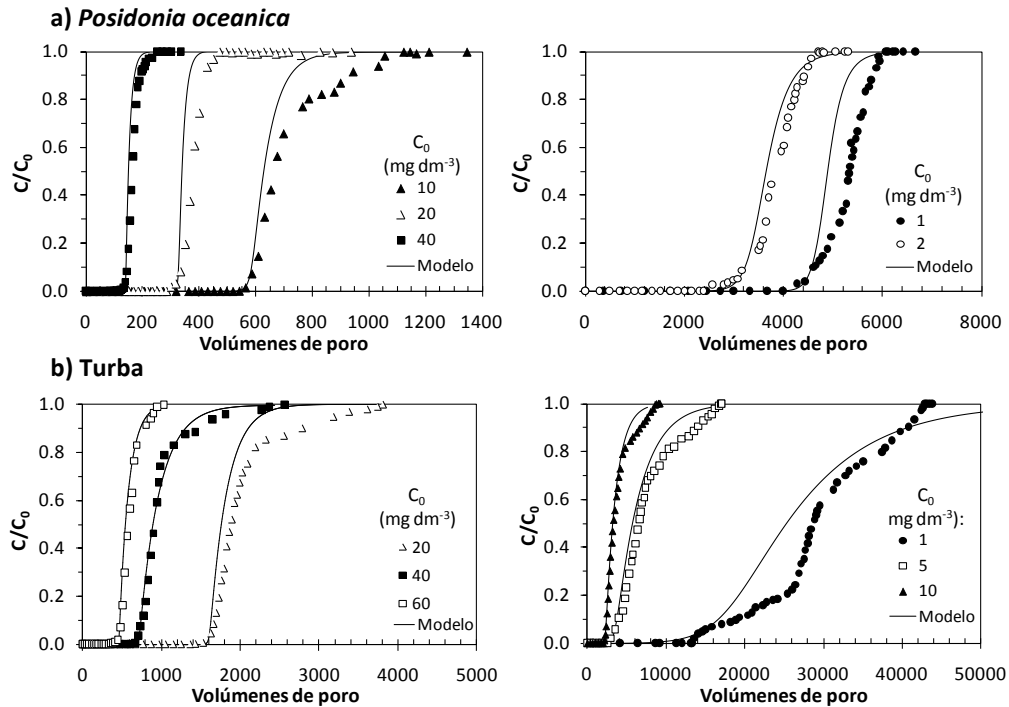


Figura 6.3 Curvas de ruptura experimentales y simuladas suponiendo resistencia a la transferencia de materia interna para diferentes concentraciones de Cu en el influente de a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

Los errores relativos obtenidos al comparar el número de volúmenes de poro de agua tratada y el balance de materia hasta el punto de ruptura, y el balance de materia hasta la saturación se presentan en la Tabla 6.5. En esta tabla también se han incluido los coeficientes de dispersión hidrodinámica calculados con las ecuaciones (6.5) y (6.6) y los coeficientes de transferencia de materia interna obtenidos en esta fase de calibración. En el caso de la *Posidonia oceanica*, las curvas simuladas predicen el punto de ruptura con un error relativo inferior al 0.7%, valor muy inferior al obtenido con las simulaciones bajo condiciones de equilibrio para concentraciones de Cu en el influente superiores a 2 mg dm^{-3} . El balance de materia hasta el punto de ruptura se cumple con desviaciones inferiores al 1.25%, mientras que el balance de materia total se cumple con desviaciones inferiores al 10%. En el caso de la turba, el modelo matemático predice correctamente el punto de ruptura con desviaciones inferiores al 1.5%. Los

errores del balance de materia total son inferiores al 10%, excepto para los resultados obtenidos con una concentración de Cu en el influente de 5 mg dm^{-3} . Estos resultados confirman que el modelo matemático reproduce con elevada precisión el punto de ruptura, y satisfactoriamente la forma de la curva para ambos bioadsorbentes.

Tabla 6.5 Resultados de la simulación bajo condiciones de resistencia a la transferencia de materia interna y errores hasta el punto de ruptura y hasta la saturación para diferentes concentraciones de Cu en el influente de a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($Q = 40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$).

a) *Posidonia oceanica*

C_0 (mg dm^{-3})	$D \times 10^6$ ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	$K_p \times 10^5$ (s^{-1})	$C/C_0 = 0.05$						$C/C_0 = 1.0$		
			Vol. poro Exp.	Vol. Poro Calculado	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)
1.02	1.07	*	4471.4	4459.5	0.27	34.95	34.99	0.11	41.50	38.69	6.78
1.98	1.00	1.0	3063.2	3085.8	0.74	35.61	36.05	1.25	44.83	43.29	3.44
10.62	0.95	3.0	575.7	576.9	0.21	44.61	44.78	0.39	55.17	50.04	9.29
20.07	0.97	10.0	322.7	324.3	0.50	47.68	48.11	0.91	56.25	50.94	9.44
41.40	0.98	12.0	141.0	141.0	0.06	46.75	46.94	0.41	56.02	51.52	8.05

*Datos obtenidos bajo condiciones de equilibrio

b) Turba

C_0 (mg dm^{-3})	$D \times 10^6$ ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	$K_p \times 10^5$ (s^{-1})	$C/C_0 = 0.05$						$C/C_0 = 1.0$		
			Vol. poro Exp.	Vol. Poro Calculado	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)
1.03	0.68	0.06	14669.9	14503.9	1.13	18.08	17.82	1.43	36.51	33.48	8.28
5.02	0.74	0.17	3478.3	3469.7	0.25	19.06	19.03	0.16	41.81	36.15	13.54
10.38	0.67	0.17	2331.7	2348.9	0.74	25.84	26.03	0.71	42.79	40.07	6.35
20.90	0.75	1.10	1631.9	1611.4	1.25	34.69	34.37	0.92	43.36	38.88	10.35
40.20	0.70	0.90	717.1	728.0	1.52	30.01	30.52	1.70	42.51	40.79	4.04
59.95	0.64	1.80	466.6	464.7	0.41	33.02	33.23	0.65	43.37	41.08	5.28

Los coeficientes de transferencia de materia interna estimados se encuentran comprendidos entre 1.0×10^{-5} y $12.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para la *Posidonia oceanica*, y entre 0.06×10^{-5} y $1.80 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para la turba; observándose un incremento del coeficiente con la concentración de metal en el influente para ambos bioadsorbentes. Los coeficientes de transferencia de materia de la *Posidonia oceanica* fueron superiores a los obtenidos para la turba, hecho que

indica que la resistencia a la transferencia de materia por el interior de los poros de la *Posidonia oceanica* es menor, y que explicaría porqué a bajas concentraciones de metal ($<1 \text{ mg dm}^{-3}$) la resistencia a la transferencia de materia sólo puede considerarse despreciable para la *Posidonia oceanica*. La relación existente entre el coeficiente de transferencia de materia de primer orden (K_p) y la difusividad efectiva intrapartícula (D_s , $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) viene dada por la siguiente ecuación (LeVan y col., 1997):

$$K_p = \frac{15 D_s}{r_p^2} \quad (6.7)$$

siendo r_p el radio de partícula medio (m).

Los valores de D_s calculados con la ecuación (6.7) variaron entre 1.32×10^{-13} y $1.58 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para la *Posidonia oceanica*, y entre 1.69×10^{-14} y $5.08 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para la turba. Los valores de la *Posidonia oceanica* son comparables con los obtenidos por otros autores en condiciones similares. Por ejemplo, Valverde y col. (2005) obtuvieron un valor de D_s de $8.55 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para la adsorción de Cu en una resina de intercambio iónico. Los valores de la turba son comparables con los obtenidos por Gabaldón y col. (2006) para la adsorción de Cd sobre este mismo material que fueron de $8.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

6.2.4.2 Validación del modelo

La validación del modelo matemático propuesto se realizó utilizando los resultados obtenidos en experimentos de bioadsorción de Cu independientes a los utilizados en la fase de calibración del modelo. Concretamente, se utilizaron los datos experimentales de los ensayos de bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo realizados con caudales de alimentación de 20 y $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ y con una concentración de Cu en el influente de 20 mg dm^{-3} (Tabla 6.2).

Como en la fase de calibración del modelo, el equilibrio químico se describió empleando los parámetros correspondientes al modelo de Langmuir determinado bajo condiciones dinámicas y el coeficiente de dispersión hidrodinámica se evaluó a partir de las correlaciones empíricas (6.5) y (6.6).

El buen acoplamiento observado en las curvas de ruptura experimentales en función del número de volúmenes de poro para los diferentes caudales de alimentación ensayados indica que se puede admitir que la resistencia a la

transferencia de materia interna no se vé afectada por el caudal. Por tanto, para la simulación se han utilizado los coeficientes de transferencia de materia interna obtenidos en la fase de calibración para la misma concentración de metal en el influente y caudal de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, que fueron de $10.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para la *Posidonia oceanica* y de $1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para la turba.

Las curvas resultantes de la simulación de los datos experimentales obtenidos con caudales de 20, 40 y $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, se presentan en la Figura 6.4. El ajuste de las curvas simuladas con caudales de 20 y $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ es similar al obtenido en la etapa de calibración para el caudal de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, con una gran precisión en la predicción del punto de ruptura experimental, valor de referencia empleado en la etapa de calibración para la estimación de los coeficientes de transferencia de materia. El modelo describe la forma de las curvas de ruptura de manera satisfactora, observándose las diferencias más significativas en la parte final de las curvas.

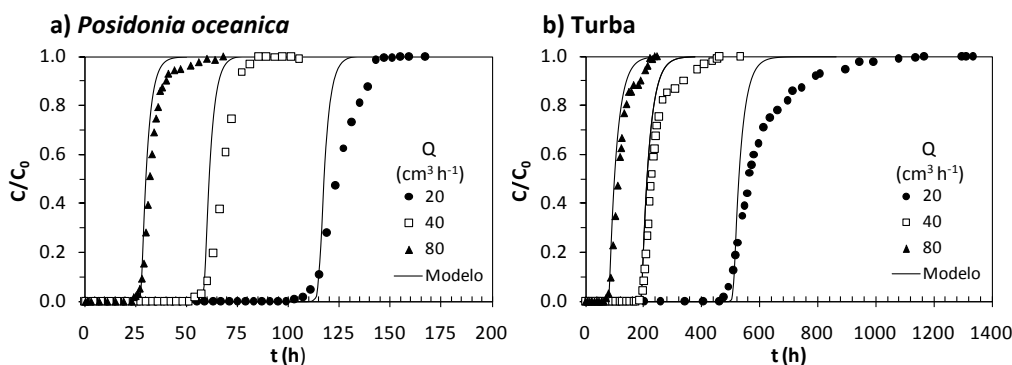


Figura 6.4 Curvas de ruptura experimentales y simuladas suponiendo resistencia a la transferencia de materia interna de a) *Posidonia oceanica* y b) turba con diferentes caudales volumétricos.

En la Tabla 6.6 se presentan los errores relativos del balance de materia hasta el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$) y hasta la saturación completa ($C/C_0 = 1.0$) obtenidos de la comparación de los resultados experimentales y simulados junto con los coeficientes de dispersión hidrodinámica y de transferencia de materia interna utilizados. Para la *Posidonia oceanica*, los errores relativos en el tiempo de ruptura fueron del 3.13% y 2.35% para los caudales de 20

y $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Estos valores fueron ligeramente superiores al valor correspondiente a la calibración realizada con el experimento de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ (0.50%). Asimismo, el balance de materia total ($C/C_0 = 1.0$) se cumple con una desviación de 5.47% y de 8.79% para los experimentos de caudal volumétrico de 20 y $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, respectivamente, valores ligeramente inferiores al obtenido en la calibración de los datos de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ que fue del 9.44%. En el caso de la turba, las desviaciones correspondientes a la predicción del punto de ruptura fueron del 4.18% y del 1.10% para caudales de 20 y $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, respectivamente, frente al 1.52% obtenido en la calibración del modelo con caudal de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. En cuanto al error relativo en el balance de materia total, éste fue ligeramente superior al obtenido en la calibración, y de nuevo se observaron desviaciones ligeramente superiores a las obtenidas con la *Posidonia oceanica*, lo que puede estar asociado a la mayor heterogeneidad en los centros activos de la turba. La elevada precisión en la predicción del punto de ruptura y la aceptable predicción del balance de materia corrobora la validez del modelo.

Tabla 6.6 Resultados de la simulación bajo condiciones de resistencia a la transferencia de materia interna y errores hasta el punto de ruptura y hasta la saturación para diferentes caudales volumétricos de a) *Posidonia oceanica* y b) turba ($C_0 = 20 \text{ mg dm}^{-3}$).

a) *Posidonia oceanica*

Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	$D \times 10^6$ ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	$K_p \times 10^5$ (s^{-1})	$C/C_0 = 0.05$						$C/C_0 = 1.0$		
			t_{exp} (h)	t_{cal} (h)	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)
19.91	0.40	10.0	111	114.6	3.13	48.65	50.24	3.28	54.90	51.89	5.47
39.48	0.97	10.0	58	58.6	0.50	47.68	48.11	0.91	56.25	50.94	9.44
79.16	2.99	10.0	27	27.8	2.35	43.13	44.26	2.61	53.80	49.39	8.79

b) Turba

Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	$D \times 10^6$ ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	$K_p \times 10^5$ (s^{-1})	$C/C_0 = 0.05$						$C/C_0 = 1.0$		
			t_{exp} (h)	t_{cal} (h)	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)	q_c (mg g^{-1})	q_{cal} (mg g^{-1})	E_r (%)
18.70	0.17	1.10	489	509.0	4.18	37.44	39.14	4.54	46.40	41.18	11.25
40.72	0.75	1.10	197	194.9	1.25	34.69	34.37	0.92	43.36	38.88	10.35
80.70	2.22	1.10	94	93	1.10	31.50	31.13	1.18	45.20	39.59	12.40

6.3 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

El análisis de sensibilidad de un modelo consiste en la determinación de la influencia de las variables presentes en el mismo sobre los resultados de las simulaciones. Para realizar el estudio de sensibilidad deben compararse los resultados de diversas simulaciones realizando modificaciones en el valor de una de las variables objeto de estudio, manteniendo constante el valor del resto de parámetros.

El análisis de sensibilidad presentado en este apartado ha consistido en la determinación de la influencia de la variación del coeficiente de dispersión hidrodinámica, D , y del coeficiente de transferencia de materia interna, K_p , sobre los resultados de las simulaciones del modelo resuelto bajo condiciones de proceso controlado por el transporte de materia interna. El análisis de sensibilidad se ha realizado utilizando los ensayos de bioadsorción de Cu con concentración de metal en el influente de 20 mgdm^{-3} y caudal de alimentación de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, tanto para la *Posidonia oceanica* como para la turba. En primer lugar, se realizaron una serie de simulaciones modificando el coeficiente de dispersión hidrodinámica tomando como referencia el valor estimado a partir de la ecuación empírica que relaciona el coeficiente de dispersión con la velocidad intersticial del fluido a través del lecho, D_{opt} , manteniendo el resto de variables constantes. En segundo lugar, se siguió un procedimiento análogo para evaluar la influencia del coeficiente de transferencia de materia interna, con valores de dicho coeficiente alrededor del valor óptimo obtenido en la fase de calibración del modelo, K_{opt} . Las diferentes curvas de ruptura simuladas se han representado conjuntamente en la Figura 6.5 para la *Posidonia oceanica* y en la Figura 6.6 para la turba.

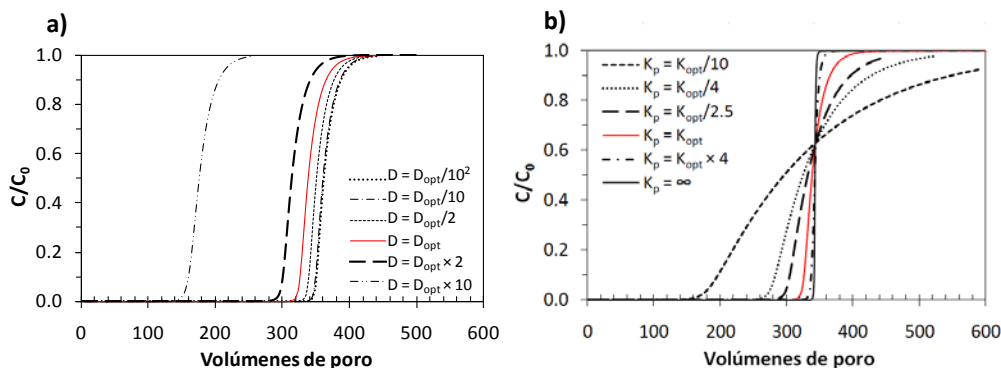


Figura 6.5 Estudio de sensibilidad del modelo. Aplicación a la simulación del ensayo de bioadsorción sobre *Posidonia oceanica* con concentración de Cu en el influente de 20 mgdm⁻³ y caudal 40 cm³ h⁻¹. a) Variación del coeficiente de dispersión hidrodinámica y b) Variación del coeficiente de transferencia de materia interna.

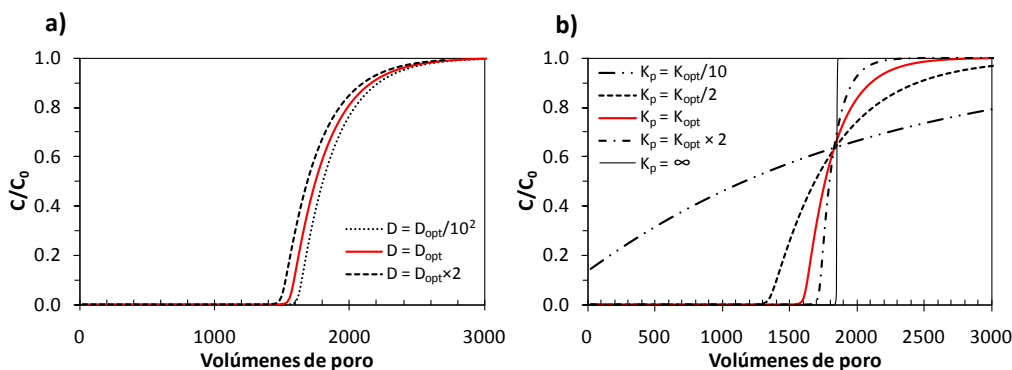


Figura 6.6 Estudio de sensibilidad del modelo. Aplicación a la simulación del ensayo de bioadsorción sobre turba con concentración de Cu en el influente de 20 mgdm⁻³ y caudal 40 cm³ h⁻¹. a) Variación del coeficiente de dispersión hidrodinámica y b) Variación del coeficiente de transferencia de materia interna.

El cambio más evidente en las curvas de ruptura simuladas con diferentes valores del coeficiente de dispersión hidrodinámica (Figura 6.5a y Figura 6.6a) es el desplazamiento prácticamente en paralelo de la curva de ruptura, adelantándose al incrementar el valor del coeficiente de dispersión y retrasándose el

mismo, lo que provoca la modificación del punto de ruptura de la curva simulada y, en consecuencia, de la cantidad predicha de metal retenido en la columna.

En el análisis de sensibilidad del coeficiente de dispersión hidrodinámica de la *Posidonia oceanica*, la reducción del valor del coeficiente a la mitad del valor óptimo ($D_{opt}/2$) se tradujo en un incremento de la cantidad total retenida de un 3.32%. La disminución del coeficiente de dispersión hidrodinámica en un orden de magnitud ($D_{opt}/10$) aumentó las diferencias en el balance de materia total respecto a la simulación óptima hasta un 6.12%. Una disminución adicional de dos ordenes de magnitud del coeficiente de dispersión ($D_{opt}/10^2$) no provocó un incremento significativo en la predicción de la cantidad retenida y las curvas de ruptura simuladas correspondientes a $D_{opt}/10$ y a $D_{opt}/10^2$ prácticamente se solaparon, indicando la existencia de un valor del coeficiente de dispersión hidrodinámica por debajo del cual se puede asumir nula la dispersión hidrodinámica en la columna de lecho fijo. En el caso de la turba, la disminución en dos órdenes de magnitud del coeficiente de dispersión hidrodinámica ($D_{opt}/10^2$) retrasó ligeramente la curva de ruptura simulada, con una cantidad retenida total superior en un 3.11% a la correspondiente al óptimo, es decir, con resultados similares a los correspondientes de la *Posidonia oceanica*.

El aumento del coeficiente de dispersión hidrodinámica provoca cambios más significativos en los resultados de la simulación. En el caso de la *Posidonia oceanica*, las simulaciones obtenidas con un coeficiente de dispersión doble del óptimo ($D_{opt}\times 2$) disminuyeron la cantidad total retenida en la columna en un 7.15% respecto del óptimo. Aumentar un orden de magnitud el coeficiente de dispersión hidrodinámica ($D_{opt}\times 10$) tuvo como consecuencia un adelantamiento muy significativo de la curva de ruptura, aumentando la diferencia en la cantidad de metal retenido total en un 47.51%. En el caso de la turba, el aumento del coeficiente al doble del óptimo ($D_{opt}\times 2$) provocó el adelantamiento de la curva con una disminución en el cantidad total retenida del 8.51%.

El análisis de sensibilidad del coeficiente de transferencia de materia interna se llevó a cabo con modificaciones del valor del coeficiente más reducidas, ya que pequeños cambios en su valor dieron lugar a cambios significativos en la pendiente de la curva de ruptura para ambos bioadsorbentes, desplazando tanto el punto de ruptura como el punto al cual se alcanza la saturación completa, si bien no se observan cambios en el balance de materia total. Los resultados se

presentan en la Figura 6.5b para la *Posidonia oceanica* y en la Figura 6.6b para la turba. La disminución del coeficiente reduce la pendiente de la curva de ruptura como consecuencia del incremento en la resistencia a la transferencia de materia interna, detectándose metal en el efluente a tiempos menores (ruptura adelantada) y prolongándose el tiempo requerido hasta la saturación del lecho (formación de colas). El incremento del coeficiente reduce la resistencia a la difusión interna y la curva de ruptura se hace más vertical tendiendo a la curva resultante de la resolución del modelo bajo condiciones de equilibrio ($K = \infty$). En el caso de la *Posidonia oceanica*, una disminución del 40% en el coeficiente de transferencia de materia resultante de la calibración ($K_{opt}/2.5$) se tradujo en un punto de ruptura adelantado en un 7.30% respecto a aquel de la curva de ruptura óptima. La disminución hasta el 25% del valor del coeficiente de transferencia de materia ($K_{opt}/4$) provocó un adelantamiento de la curva de ruptura del 14.54%, y el adelantamiento fue del 43.11% cuando se disminuyó un orden de magnitud ($K_{opt}/10$). El incremento del valor del coeficiente de transferencia de materia hasta cuatro veces el valor óptimo ($K_{opt} \times 4$) provocó la aproximación a la solución bajo condiciones de equilibrio, con una diferencia en el punto de ruptura del 3.65% respecto de la curva óptima. En el caso de la turba, la influencia en la variación del coeficiente fue mayor. La disminución a la mitad del coeficiente ($K_{opt}/2$) dio como resultado un punto de ruptura adelantado en un 15.19% y un aumento del coeficiente al doble del valor óptimo ($K_{opt} \times 2$) provocó un retraso del punto de ruptura del 6.34%, aproximándose a la simulación realizada bajo condiciones de equilibrio. La disminución de un orden de magnitud del coeficiente de transferencia de materia interna ($K_{opt}/10$), de nuevo, provocó un gran cambio en la curva simulada, tanto en la predicción del punto de ruptura como en la forma de la curva, como puede verse en la Figura 6.6b.

Con el fin de determinar la influencia del coeficiente de transferencia a de materia interna en las simulaciones a bajas concentraciones de metal, se presenta en la Figura 6.7, a modo de ejemplo, el análisis de sensibilidad realizado con los datos experimentales correspondiente al ensayo de bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo con una concentración de Cu en el influente de 2 mgdm^{-3} y caudal de alimentación de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ para la *Posidonia oceanica*.

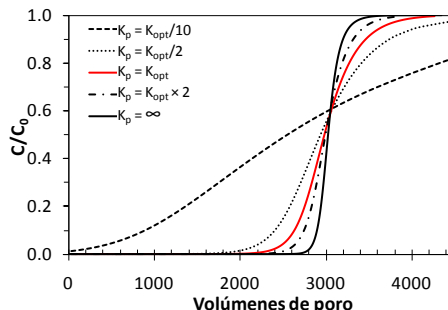


Figura 6.7 Estudio de sensibilidad asociado a la variación del coeficiente de transferencia de materia interna para la *Posidonia oceanica*. Experimento con concentración de Cu en el influente de 2 mgdm^{-3} y caudal de alimentación de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$.

A bajas concentraciones de metal en el influente, se observa una mayor influencia de la variación del coeficiente de transferencia de materia interna sobre los resultados de las simulaciones. Una disminución a la mitad del coeficiente de transferencia de materia interna respecto del óptimo ($K_{opt}/2$) provocó un adelantamiento en la curva de ruptura respecto de la simulada en condiciones óptimas de un 10.61%, frente al 7.50% de desviación que se obtuvo con una concentración de metal superior y un valor de $K_{opt}/2.5$. El incremento del coeficiente al doble del valor óptimo ($K_{opt} \times 2$) provocó un retraso en la curva de ruptura del 8.51%, aproximándose a la solución de equilibrio.

A la vista de los resultados obtenidos, el modelo resuelto bajo condiciones de proceso controlado por la transferencia de materia interna es más sensible a los cambios en el coeficiente de transferencia de materia que a los cambios en el coeficiente de dispersión hidrodinámica, ya que pequeños cambios en el valor del coeficiente de transferencia de materia se traducen en desviaciones superiores a los ocasionados por la modificación del coeficiente de dispersión hidrodinámica, poniendo de manifiesto la importancia de considerar la transferencia de materia en la modelación de los sistemas de bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo sobre *Posidonia oceanica* y turba.

6.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha presentado un modelo matemático para la predicción de la operación de un sistema de bioadsorción de metales pesados en columna de lecho fijo. El modelo se ha aplicado a la bioadsorción en columna de lecho fijo utilizando *Posidonia oceanica* y turba para el tratamiento de agua contaminada con Cu en un amplio intervalo de concentraciones de metal en el influente y de caudales volumétricos de alimentación.

El modelo se basa en la descripción matemática del transporte convectivo-dispersivo en la fase líquida, de la transferencia de materia en el interior de las partículas de bioadsorbente y de la bioadsorción que da lugar a la retención de adsorbato. Las ecuaciones características del modelo son el balance de materia diferencial aplicado a la totalidad de la columna de lecho fijo, incluyendo las fases sólida y líquida, la expresión cinética que describe las limitaciones a la transferencia de materia interna, y la relación de equilibrio de adsorción. La expresión cinética se describe mediante una fuerza impulsora lineal entre la concentración de soluto adsorbido en la superficie externa del adsorbente y la concentración de soluto en la fase sólida. El equilibrio de adsorción viene representado mediante el modelo de equilibrio de Langmuir obtenido en condiciones dinámicas. Los coeficientes de dispersión hidrodinámica se evalúan a partir de las expresiones empíricas que relacionan dicho coeficiente con la velocidad intersticial de fluido en el interior del lecho, obtenidas previamente en ensayos independientes mediante una técnica de estímulo-respuesta con un trazador.

La calibración del modelo, una vez corroborada la existencia de limitaciones difusionales a la transferencia de materia, se ha llevado a cabo utilizando los resultados experimentales correspondientes a las curvas de ruptura obtenidas en los ensayos de bioadsorción de Cu sobre *Posidonia oceanica* y sobre turba en columna de lecho fijo con diversas concentraciones de metal en el influente y un caudal de $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. En la etapa de calibración se estimó el valor del coeficiente de transferencia de materia interna, parámetro de calibración del modelo. Se determinaron valores del coeficiente de transferencia de materia interna comprendidos entre 1.0×10^{-5} y $12.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para la *Posidonia oceanica*, y entre 0.06×10^{-5} y $1.80 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para la turba, observándose un incremento del

coeficiente con la concentración de metal en el influente para ambos bioadsorbentes.

La aplicación del modelo para la predicción de las curvas de ruptura de los sistemas de bioadsorción de Cu sobre *Posidonia oceanica* y sobre turba ha permitido una buena reproducción tanto del punto de ruptura como de la forma de las curvas, con desviaciones en la predicción del punto de ruptura inferiores al 1.5% en todos los casos, y con desviaciones en el balance de materia total inferiores, en general, al 10%.

La validación del modelo se ha realizado mediante los resultados de ensayos independientes a los utilizados en la calibración del mismo. Se han simulado las curvas de ruptura experimentales obtenidas en los ensayos de bioadsorción en columna de lecho fijo de *Posidonia oceanica* y de turba realizados con caudales de 20 y de 80 cm³ h⁻¹ y una concentración de Cu en el influente de 20 mgdm⁻³. Los resultados experimentales han sido bien reproducidos con el modelo matemático desarrollado, tanto en lo que respecta a la predicción del punto de ruptura como a la forma de la curva de ruptura, corroborándose las hipótesis del modelo y la validez del mismo.

El análisis de sensibilidad ha demostrado que la resolución del modelo bajo condiciones de proceso controlado por la resistencia a la transferencia de materia interna presenta una mayor sensibilidad a la variación del coeficiente de transferencia de materia interna que a la variación del coeficiente de dispersión hidrodinámica.

7 APLICACIÓN AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DEL SECTOR METAL-MECÁNICO

Parte de este capítulo ha sido publicado en:

Gabaldón, C., Izquierdo, M., Marzal, P., Sempere, F., 2007. Evaluation of biosorbents for Cu removal from wastewater in the presence of EDTA. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82, 888–897.

Gabaldón, C., Izquierdo, M., Martín, M., Marzal, P., 2008. Fixed-bed removal of free and complexed Ni from synthetic and industrial aqueous solutions. *Sep. Sci. Technol.* 43, 1157–1173.

El empleo de agentes complejantes en los baños de tratamiento que contienen metales pesados es una práctica habitual entre las empresas de sectores que se dedican a actividades como el electrochapado, el recubrimiento de superficies metálicas y plásticas y el acabado de piezas metálicas. Las corrientes residuales de estas empresas presentan un elevado contenido en metales pesados y pueden contener cantidades variables de agentes complejantes, que ocasionan una disminución de la eficacia global del sistema tradicional de tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados, la precipitación química, al favorecer la formación de complejos metálicos altamente solubles de difícil precipitación.

El estudio experimental presentado en este capítulo se ha realizado en el marco de un proyecto de investigación aplicada, financiado por el Instituto Tecnológico Metal-Mecánico, AIMME, dentro de un Programa de Cooperación Tecnológica entre Centros de Investigación y Tecnología. El objetivo del proyecto fue evaluar tecnológicamente y económicamente la aplicación de procesos no convencionales para el tratamiento de contaminantes de difícil depuración presentes habitualmente en las aguas del sector metal-mecánico, entre los que se encuentran los metales pesados, con el fin de ofrecer alternativas viables a las empresas del sector para alcanzar los límites de vertido al menor coste posible. En este contexto, en el presente capítulo se presentan los resultados de la evaluación del uso de la tecnología de bioadsorción, bien como tratamiento sustitutivo del tratamiento físico-químico convencional de eliminación de metales pesados, bien como tratamiento de afino de corrientes residuales industriales tras el tratamiento físico-químico convencional. Para ello se ha realizado un estudio comparativo de la bioadsorción sobre *Posidonia oceanica* y turba con otros adsorbentes y bioadsorbentes comerciales, como son el el quitín, el quitosán, el carbón activado Scharlau y el carbón activado Darco.

Los metales pesados más habituales en las aguas residuales de las empresas del sector metal-mecánico son el cobre, el níquel, el zinc y el cromo. Los complejantes orgánicos presentes en los baños de desengrase, decapado, neutralizado, desmetalizado y deposición química comprenden un variado grupo de sustancias como son las polialcoholaminas como la trietanolamina, los ácidos poliaminocarboxílicos como el EDTA y el NTA y los ácidos polihidroxicarboxílicos como el ácido tartárico y el ácido glucónico. Según informaciones aportadas por el AIMME, el cobre y el níquel son los metales pesados mayoritarios y los que

mayores problemas generan en la precipitación química; el agente complejante más común es el EDTA. Así, el proyecto de investigación se dirigió, fundamentalmente, al estudio de la eliminación de cobre y níquel en presencia de EDTA. El estudio se ha centrado en la realización de experimentos en columna de lecho fijo, ya que esta es la configuración más habitual en la aplicación industrial de esta tecnología.

Las corrientes residuales de las empresas del sector se caracterizan por presentar una variabilidad significativa en su composición, en especial en las concentraciones de contaminantes presentes. No obstante, las concentraciones de cobre y níquel en la corriente influente al tratamiento físico-químico se encuentran, generalmente, en valores comprendidos entre 10 y 40 mgdm⁻³. Las concentraciones de metales pesados en las aguas procedentes de la depuración físico-química suelen encontrarse comprendidas entre 1 y 5 mgdm⁻³.

En este capítulo se presentan, en primer lugar, los resultados de ensayos de bioadsorción de cobre en columna con concentraciones de metal en el influente de 2 y 20 mgdm⁻³, representativas de las corrientes de salida y de entrada del tratamiento convencional de precipitación química en las empresas del sector metal-mecánico, y diversas relaciones másicas Cu:EDTA, utilizando lechos de *Posidonia oceanica*, chitín, chitosan, carbón activado Scharlau y carbón activado Darco. A continuación, se evaluó el rendimiento de eliminación de níquel de la *Posidonia oceanica*, la turba, el chitín, el chitosan y el carbón activado Scharlau, con una concentración en el influente de 2 mgdm⁻³ y varias relaciones másicas Ni:EDTA, con el fin de evaluar la tecnología de bioadsorción como tratamiento de afino. Asimismo, se evaluó el comportamiento de estos bioadsorbentes con un efluente industrial procedente de una empresa representativa del sector de tratamiento de superficies metálicas. Adicionalmente, se estudió la posibilidad de recuperación del metal mediante regeneración ácida de los adsorbentes. Por último, se evaluó el rendimiento global de la eliminación de cobre en presencia de EDTA en una configuración de columnas en serie, formada por un lecho de *Posidonia oceanica* o turba seguida de un lecho de carbón activado Scharlau.

7.1 PLAN DE TRABAJO

En este apartado se describe el plan de trabajo seguido para evaluar la potencialidad de la tecnología de bioadsorción para el tratamiento de efluentes industriales.

7.1.1 Caracterización de los adsorbentes

Los adsorbentes utilizados en este estudio fueron la *Posidonia oceanica*, la turba, el chitín, el chitosan, el carbón activado Darco y el carbón activado Scharlau, que se han descrito en el capítulo 2, Materiales y métodos, junto con los procedimientos y el montaje experimental utilizado. Se determinaron las siguientes propiedades físico-químicas de los adsorbentes.

- Análisis elemental (C, H, N y S)
- Pérdida por calcinación
- pH_{ZPC}
- Superficie específica
- Densidad aparente
- Distribución del tamaño de partícula y diámetro medio de partícula.

7.1.2 Eliminación de cobre en ausencia y en presencia de EDTA en el influente

Los ensayos de eliminación de Cu en ausencia y en presencia de EDTA en el influente se diseñaron con el fin de evaluar el potencial de aplicación de la bioadsorción, bien como tratamiento de afino de corrientes depuradas mediante el tratamiento convencional, bien como proceso alternativo al tratamiento físico-químico. En una primera etapa, se llevaron a cabo ensayos con concentraciones de Cu de 2 mgdm^{-3} , representativa de la concentración efluente de la depuración físico-química de metales, y relaciones másicas Cu:EDTA de 1:0, 1:1, 1:2.5 y 1:5, a un valor de pH de 5.5–6 utilizando lechos de *Posidonia oceanica*, chitín, chitosan, carbón activado Scharlau y carbón activado Darco. En una segunda etapa, se realizaron ensayos con una concentración de Cu en el influente de 20 mgdm^{-3} ,

seleccionada como concentración habitual en el influente de la depuración físico-química, y relaciones másicas Cu:EDTA de 1:0, 1:0.1, 1:0.25 y 1:0.5, que se corresponden con idénticas concentraciones de EDTA en la disolución a las ensayadas en la etapa anterior, a un valor de pH de 5.5 utilizando lechos de *Posidonia oceanica*, chitosan y carbón activado Scharlau.

En todos los ensayos, se realizó el acondicionamiento de los materiales adsorbentes previo al empaquetamiento de los lechos, que consistió en la preparación de suspensiones en agua destilada con una concentración de sólido de 50 g dm^{-3} , que se mantuvieron bajo agitación constante durante 24 horas. La altura de lecho se fijó en 10 cm y el caudal de alimentación a las columnas en un valor próximo a $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. El chitosan utilizado en este estudio fue sometido a un procedimiento de inmovilización con alginato cálcico, razón por la que se escogió el CaCl_2 como electrolito de fondo, con una concentración 0.001 M. La planificación de los experimentos se resume en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1 Planificación de los experimentos del estudio de la adsorción de Cu en ausencia y en presencia de EDTA sobre diversos adsorbentes.

Adsorbente	C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	pH	Q ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)	h (cm)
<i>Posidonia oceanica</i>	2	1:0	5.5	40	10
	2	1:1	5.5	40	10
	2	1:2.5	5.5	40	10
	2	1:5	5.5	40	10
Chitosan	2	1:0	5.5	40	10
	2	1:1	5.5	40	10
	2	1:2.5	5.5	40	10
	2	1:5	5.5	40	10
Chitín	2	1:0	5.5	40	10
	2	1:1	5.5	40	10
	2	1:2.5	5.5	40	10
	2	1:5	5.5	40	10
CA Scharlau	2	1:0	6	40	10
	2	1:1	6	40	10
	2	1:2.5	6	40	10
	2	1:5	6	40	10
CA Darco	2	1:1	6	40	10
	2	1:2.5	6	40	10
	2	1:5	6	40	10
<i>Posidonia oceanica</i>	20	1:0	5.5	40	10
	20	1:0.5	5.5	40	10
Chitosan	20	1:0	5.5	40	10
	20	1:0.1	5.5	40	10
	20	1:0.25	5.5	40	10
	20	1:0.5	5.5	40	10
CA Scharlau	20	1:0.5	5.5	40	10

7.1.3 Eliminación de níquel en ausencia y en presencia de EDTA en el influente

Tras el estudio de eliminación de Cu, se realizaron experimentos de eliminación de Ni en columna de lecho fijo utilizando los siguientes adsorbentes: *Posidonia oceanica*, turba, chitín, chitosan y carbón activado Scharlau. El objetivo, en este caso, fue evaluar la aplicación de la bioadsorción como tratamiento de afino para lo cual se obtuvieron las capacidades de eliminación de Ni y los tiempos de ruptura tanto en ausencia como en presencia de EDTA, y se estudió la viabilidad de la regeneración ácida de los adsorbentes.

Se realizaron ensayos con 2 mgdm^{-3} de Ni en el influente y relaciones másicas Ni:EDTA de 1:0, 1:2.5 y 1:5, a un valor de pH de 7 y caudales en torno a $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Previamente al empaquetado de las columnas, todos los materiales se sometieron a un acondicionamiento con agua destilada análogo al seguido en los experimentos de bioadsorción de Cu descrito en el apartado anterior. La altura de lecho se fijó en 10 cm. Se utilizó una disolución de CaCl_2 0.001 M como electrolito de fondo para asegurar una fuerza iónica constante a lo largo de todo el lecho. Los ensayos realizados se resumen en la Tabla 7.2.

Con el fin de comprobar la reversibilidad de la adsorción de Ni y comparar el comportamiento de los materiales frente al tratamiento de recuperación ácida de metales pesados, tras la etapa de adsorción las columnas correspondientes a los ensayos de retención de Ni en ausencia de EDTA se regeneraron con una disolución de HCl 0.05 M de pH 1.4, alimentada a las columnas con un caudal en torno a $100 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Tabla 7.2 Planificación de los experimentos del estudio de la adsorción de Ni en ausencia y en presencia de EDTA sobre diversos adsorbentes.

Adsorbente	C ₀ (mg dm ⁻³)	Cu:EDTA (mg mg ⁻¹)	pH	Q (cm ³ h ⁻¹)	h (cm)
<i>Posidonia oceanica</i>	2	1:0	7	40	10
	2	1:2.5	7	40	10
	2	1:5	7	40	10
Turba	2	1:0	7	40	10
	2	1:2.5	7	40	10
	2	1:5	7	40	10
Chitosan	2	1:0	7	40	10
	2	1:2.5	7	40	10
	2	1:5	7	40	10
Chitín	2	1:0	7	40	10
	2	1:2.5	7	40	10
	2	1:5	7	40	10
CA Scharlau	2	1:0	7	40	10
	2	1:2.5	7	40	10
	2	1:5	7	40	10

7.1.4 Tratamiento del agua residual de una industria del sector metal-mecánico

Se evaluó la aplicación de la tecnología de la adsorción como tratamiento primario o como tratamiento terciario de las aguas residuales del subsector de tratamiento de superficies metálicas, mediante el tratamiento del agua residual procedente de una empresa de dicho sector situada en la Comunidad Valenciana. Se realizaron experimentos en columna de lecho fijo, utilizando la *Posidonia oceanica*, la turba, el chitín, el chitosan y el carbón activado Scharlau como adsorbentes, con muestras de agua industrial procedente tanto del influente como del efluente del proceso de tratamiento físico-químico de depuración de metales pesados.

La aplicación de la adsorción como tratamiento primario se estudió sobre tres muestras de agua residual recogidas en el influente del proceso de tratamiento físico-químico de depuración de la empresa, con una columna de lecho fijo utilizando carbón activado Scharlau. En este caso, se utilizó una columna con un diámetro interno de 2.35 cm y una altura de lecho de 11 cm. El caudal se fijó en un valor en torno a $250 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ para mantener una velocidad intersticial en el interior similar a la del resto de ensayos.

La aplicación de la bioadsorción como tratamiento terciario se estudió con una muestra de agua residual del efluente del tratamiento físico-químico de depuración de aguas de la empresa. Se realizaron experimentos utilizando la *Posidonia oceanica*, la turba, el chitín, el quitosán y el carbón activado Scharlau como adsorbentes. Se utilizaron columnas de 1 cm de diámetro interno. Los materiales adsorbentes se empaquetaron hasta una altura de lecho en torno a 10 cm. Se fijó el caudal de alimentación en un valor próximo a $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Tras la etapa de adsorción los lechos adsorbentes se regeneraron con una disolución de HCl 0.05 M de pH 1.4 utilizando un caudal en torno a $100 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$.

7.1.5 Estudio de la configuración de columnas en serie para el tratamiento de aguas contaminadas con cobre en presencia de EDTA

Con el fin de aportar una solución aplicable a nivel industrial a la problemática asociada a la presencia de agentes complejantes, se estudió una configuración de dos columnas en serie para el tratamiento de aguas contaminadas con Cu en presencia de EDTA, con lechos de *Posidonia oceanica* y carbón activado Scharlau, o de turba y carbón activado Scharlau. La primera configuración de un lecho de *Posidonia oceanica* seguido de un lecho de carbón activado Scharlau se evaluó con dos disoluciones influente: la primera, con una concentración de Cu de 20 mgdm^{-3} y una relación másica Cu:EDTA de 1:0.5; y la segunda, con una concentración de Cu de 5 mgdm^{-3} y una relación másica Cu:EDTA 1:1. La configuración de un lecho de turba seguido de un lecho de carbón activado Scharlau se utilizó para el tratamiento de una disolución con una concentración de Cu en el influente de 20 mgdm^{-3} y una relación másica Cu:EDTA 1:0.5. El caudal de tratamiento se fijó $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. En todos los casos, se utilizó NaCl como electrolito

de fondo con una concentración 0.01 M. Los experimentos realizados se resumen en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3 Planificación de los experimentos del estudio de una configuración de columnas en serie para el tratamiento de disoluciones de Cu en presencia de EDTA.

Sistema de adsorbentes en serie	C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	pH	Q ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)	h (cm)
<i>Posidonia oceanica</i> + CA Scharlau	5	1:1	6	40	10
<i>Posidonia oceanica</i> + CA Scharlau	20	1:0.5	6	40	10
Turba + CA Scharlau	20	1:0.5	6	40	10

7.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.2.1 Caracterización de los adsorbentes

En la Tabla 7.4 se muestran las propiedades físico-químicas de los adsorbentes.

Tabla 7.4 Propiedades físico-químicas de los adsorbentes.

		<i>Posidonia oceanica</i>	Turba	Chitín	Chitosan*	CA Scharlau	CA Darco
Análisis elemental, %	C	33.89	17.36	42.64	35.38	80.59	72.00
	H	4.68	1.89	6.75	6.61	0.98	1.05
	N	0.93	1.03	6.57	6.01	0.56	0.67
	S	0.18	1.10	0.00	0.00	0.57	0.90
Pérdida por calcinación, %		83.6 ± 0.5	29.8 ± 0.1	97.0 ± 0.4	82.8 ± 1.8	97.5 ± 1.3	80.0 ± 0.1
pH _{ZPC}		8.2 ± 0.3	6.8 ± 0.1	6.9 ± 0.1	7.6 ± 0.2	7.7 ± 0.2	4.3 ± 0.1
Superficie específica, m ² g ⁻¹		8.4 ± 0.9	1.3 ± 0.2	3.1 ± 0.3	n.d.	820 ± 10	586 ± 4
Densidad aparente, g dm ⁻³		137.1 ± 3.0	807.0 ± 14.5	348.8 ± 0.8	296.3 ± 0.6	430.5 ± 5.8	385.9 ± 1.2
Distribución del tamaño de partícula							
Tamaño de partícula, mm		% inferior al tamaño de partícula					
	0.10	---	---	0.0	---	---	---
	0.25	---	---	1.0	---	---	---
	0.50	0.0	0.0	24.6	0.0	0.0	0.0
	0.63	22.0	4.8	38.8	3.2	0.6	0.3
	0.75	37.3	11.6	51.3	7.8	3.6	1.0
	0.85	45.2	16.1	59.5	11.4	25.9	2.6
	1.00	62.4	25.0	72.9	18.1	76.7	8.9
	1.25	88.0	45.4	87.6	34.4	95.9	35.0
	1.60	98.8	75.3	96.6	65.8	99.4	78.2
	2.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Diámetro de partícula medio, mm		0.89 ± 0.04	1.30 ± 0.05	0.74 ± 0.02	1.42 ± 0.02	0.92 ± 0.02	1.37 ± 0.01

n.d.: no detectado; *inmovilizado en alginato

Las propiedades físico-químicas de la *Posidonia oceanica* y de la turba se han presentado y descrito detalladamente en el capítulo 5. A continuación se

realiza un breve estudio comparativo de las propiedades de los distintos materiales.

7.2.1.1 Análisis elemental

El quitosán se produce a partir de la deacetilación del quitín y, en consecuencia, ambos bioadsorbentes presentan una composición elemental muy similar. Ambos materiales se caracterizan por no presentar S en su composición y por contener porcentajes de H y N muy similares, y a su vez considerablemente superiores a los del resto de materiales utilizados en el presente estudio. El contenido en C del quitín y del quitosán se encuentra comprendido entre los valores inferiores, correspondientes a la *Posidonia oceanica* y la turba, y los valores más elevados de los carbones activados. Los carbones activados poseen un elevado porcentaje de C y pequeñas cantidades de H, N y S. En la Tabla 7.5 se muestra la composición elemental de diversos materiales adsorbentes encontrados en la bibliografía de naturaleza similar a la del quitín y el quitosán, así como de tres carbones activados.

Tabla 7.5 Análisis elemental de diversos materiales adsorbentes recogidos en la bibliografía.

Adsorbente	C (%)	H (%)	N (%)	Referencia
Caparazón de larva de mosca	36.5	---	7.8	Gyliene y col. (2002)
Quitín de larva de mosca	41.3	---	6.9	Gyliene y col. (2002)
Quitosán de larva de mosca	41.8	---	7.8	Gyliene y col. (2002)
CA comercial	82.1	0.9	1.0	Rivera-Utrilla y col. (2003)
CA comercial	90.8	0.87	0.46	Krishnan y col. (2003)
CA de serrín	88.9	0.81	0.94	Krishnan y col. (2003)

El quitín y el quitosán utilizados en este estudio proceden de caparazones de cangrejos y presentan una composición muy similar a la de los materiales estudiados por Gyliene y col. (2002), a pesar de su diferente procedencia. En cuanto a los carbones activados, el carbón activado Scharlau presenta un contenido en C similar al estudiado por Rivera-Utrilla y col. (2003), si bien es inferior al de los carbones activados utilizados por Krishnan y col. (2003). El carbón

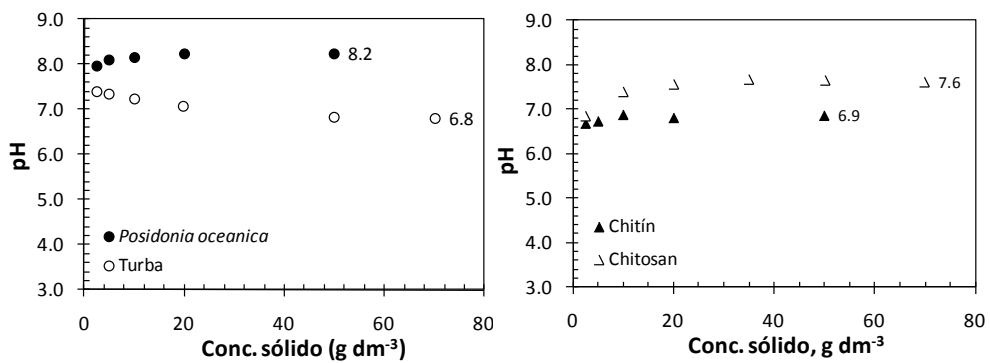
activado Darco presenta un porcentaje de C inferior al de todos los carbones mostrados en la Tabla 7.5, así como inferior al del carbón activado Scharlau.

7.2.1.2 Pérdida por calcinación

Los materiales adsorbentes con mayor pérdida por calcinación son el chitín y el carbón activado Scharlau, con valores del 97%. Las pérdidas por calcinación de la *Posidonia oceanica*, el chitosan y el carbón activado Darco son muy similares con valores del 83.6%, 82.8% y 80.0%, respectivamente. La turba es el material con un menor contenido orgánico, como se desprende de su menor pérdida por calcinación (29.8%).

7.2.1.3 pH_{ZPC}

En la Figura 7.1 se muestran los resultados de las valoraciones másicas de la *Posidonia oceanica*, la turba, el chitín, el chitosan y los carbones activados realizadas para la obtención del pH_{ZPC} utilizando una disolución de $CaCl_2$ 0.001 M como electrolito de fondo.



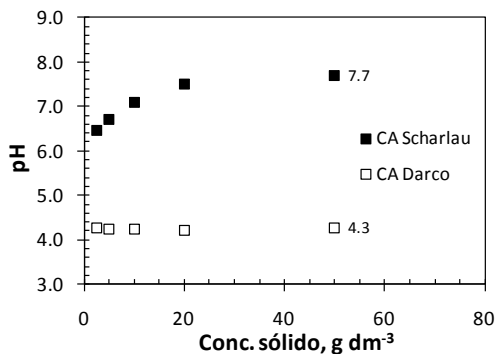


Figura 7.1 Valoraciones másicas de los adsorbentes para la determinación del pH_{ZPC} .

El material con mayor pH_{ZPC} es la *Posidonia oceanica* (8.2), seguido del carbón activado Scharlau y del quitosán que presentan valores de pH_{ZPC} muy similares, de 7.7 y 7.6, respectivamente. El quitín y la turba también presentaron valores de pH_{ZPC} muy similares entre sí, de 6.9 y 6.8, respectivamente. El carbón activado Darco mostró un pH_{ZPC} muy inferior al del resto de adsorbentes, de tan solo 4.3. Los materiales presentan un comportamiento distinto frente al aumento en la concentración de sólido en la valoración másica (Figura 7.1). En el caso de la *Posidonia oceanica*, el quitín, el quitosán y el carbón activado Scharlau, el aumento en la concentración de sólido dio lugar a un aumento del pH de equilibrio, mientras que para la turba el incremento en la concentración de sólido se tradujo en una disminución del pH. El carbón activado Darco presentó un comportamiento particular, observándose un pH de equilibrio prácticamente constante alrededor del pH_{ZPC} para todas las concentraciones de sólido ensayadas. En los ensayos con *Posidonia oceanica*, quitín y quitosán se alcanzó el pH_{ZPC} con concentraciones de sólido de 10 g dm^{-3} , mientras que para el carbón activado Scharlau se precisaron concentraciones de sólido superiores a 20 g dm^{-3} . En el caso de la turba, fueron necesarias concentraciones de sólido superiores a 50 g dm^{-3} para alcanzar el pH_{ZPC} .

7.2.1.4 Superficie específica

Los valores de la superficie específica de la *Posidonia oceanica* y de la turba son 8.4 y $1.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. El quitín presenta una superficie

específica comprendida entre la de la *Posidonia oceanica* y la de la turba, con un valor de $3.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estos valores son muy inferiores a los obtenidos para el carbón activado Scharlau y el carbón activado Darco, que fueron de 820 y $586 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. La técnica utilizada en este estudio para la determinación de la superficie específica no permitió cuantificar el valor correspondiente del quitosán. Los valores de superficie específica de la *Posidonia oceanica* y la turba se han comparado en el capítulo 5 con los de distintos tipos de algas y turbas y materiales adsorbentes convencionales. En la Tabla 7.6 se muestran las superficies específicas de diversos materiales de naturaleza similar al quitín y el quitosán y diversos materiales adsorbentes convencionales como son los carbones activados y las zeolitas.

Tabla 7.6 Superficie específica de diversos materiales empleados como adsorbentes recogidos en la bibliografía.

Adsorbente	Superficie específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Referencia
Quitín de larva de mosca	3.4	Gyliene y col. (2002)
Quitosán de larva de mosca	4.8	Gyliene y col. (2002)
Caparazón de larva de mosca	2.8	Gyliene y col. (2002)
Caparazón de cangrejo	33.4	Cochrane y col. (2006)
CA de bagazo	960.0	Mohan y Singh (2002)
CA comercial	1089.0	Rivera-Utrilla y col. (2003)
CA comercial	464.5	Krishnan y col. (2003)
CA de serrín	686.3	Krishnan y col. (2003)
CA comercial	780.0	Cochrane y col. (2006)
CA comercial	972.0	Terdkiatburana y col. (2008)
Zeolita de cenizas volantes	344.0	Apiratikul y Pavasant (2008b)
Zeolita de laboratorio	490.0	Terdkiatburana y col. (2008)

Cabe destacar la gran diferencia de magnitud entre en la superficie específica de los carbones activados y del resto de materiales. La superficie específica del quitín utilizado en este estudio es muy similar a la del quitín, a la del quitosán y a la del caparazón de larva de mosca utilizado por Gyliene y col. (2002). Otro material de naturaleza similar, el caparazón de cangrejo (Cochrane y col., 2006), presenta un superficie específica superior a la del quitín y el quitosán. Las superficies específicas de los carbones estudiados en este trabajo de tesis se

encuentran entre los habituales de los carbones activados, si bien son superiores a los de las zeolitas, especialmente la superficie específica del carbón activado Scharlau.

7.2.1.5 Densidad aparente

La densidad aparente de los materiales adsorbentes es una propiedad importante especialmente en lo relativo a su utilización en sistemas de adsorción en columna de lecho fijo, ya que esta propiedad es una medida del grado de empaquetamiento del material. La turba presentó una elevada densidad aparente (807 g dm^{-3}), siendo la mayor entre los adsorbentes utilizados en esta tesis, seguido de los carbones activados Scharlau y Darco con valores de 431 y 386 g dm^{-3} , respectivamente, y del quitín y el quitosán con valores de 349 y 296 g dm^{-3} , respectivamente. En último lugar con una densidad aparente inferior al resto de adsorbentes se encuentra la *Posidonia oceanica*, con un valor de 137 g dm^{-3} .

7.2.1.6 Distribución del tamaño de partícula y diámetro medio de partícula

Los resultados de la determinación de la distribución de tamaño de partícula mediante tamizado de los adsorbentes se muestran en la Figura 7.2.

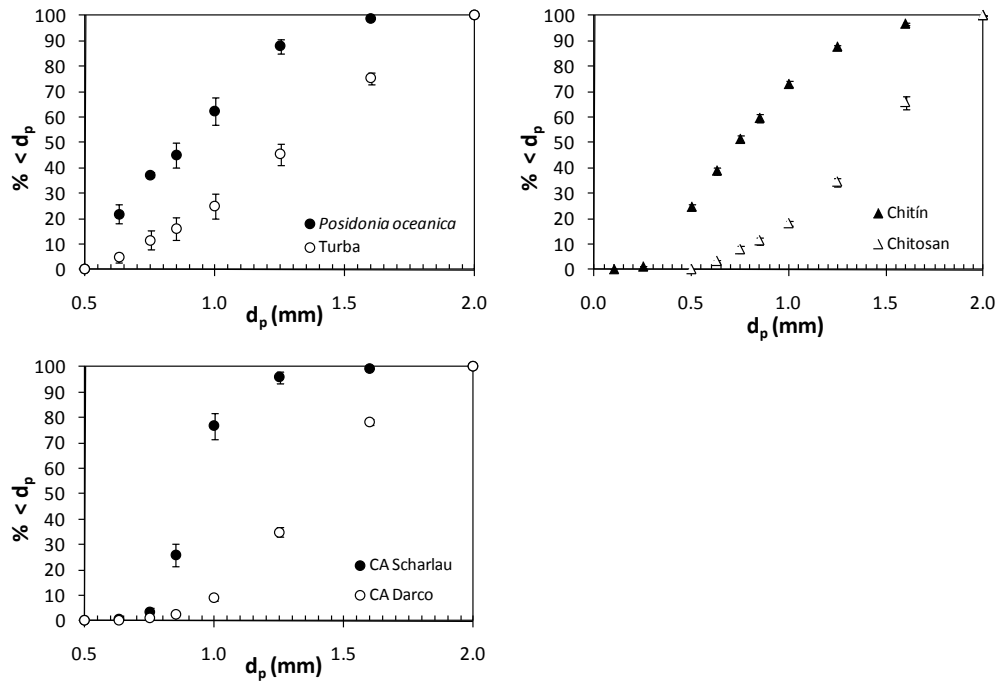


Figura 7.2 Distribución del tamaño de partícula de los materiales adsorbentes.

A partir de los resultados anteriores se determinó el diámetro medio de partícula como el valor del diámetro correspondiente al 50% en peso de la muestra, obteniéndose valores de 0.89 y 1.30 mm para la *Posidonia oceanica* y la turba, de 0.75 y 1.42 mm para el chitín y el chitosan, respectivamente, y de 0.92 y 1.37 mm para el carbón activado Scharlau y Darco, respectivamente.

7.2.2 Eliminación de cobre en ausencia y en presencia de EDTA en el influente

En este apartado se evalúa la posible utilización de la tecnología de la bioadsorción bien como tratamiento terciario posterior a la depuración físico-química convencional, o bien como tratamiento primario, sustituyendo la actual depuración físico-química. Así, se seleccionaron como concentraciones de Cu en el influente de las columnas aquellas representativas de las concentraciones típicas de entrada y salida del proceso de depuración convencional de metales pesados. Los ensayos en columna se llevaron a cabo para determinar el tiempo de ruptura, que a efectos prácticos es el punto final de la operación industrial, así como las capacidades de retención de los distintos materiales.

Para evaluar la tecnología de bioadsorción como tratamiento terciario tras el tratamiento físico-químico convencional, se realizaron ensayos en columna de lecho fijo con concentraciones de Cu en el influente de 2 mg dm^{-3} y relaciones másicas Cu:EDTA de 1:0, 1:1, 1:2.5 y 1:5, utilizando *Posidonia oceanica*, chitín, chitosan, carbón activado Scharlau y carbón activado Darco como adsorbentes. Las condiciones experimentales de los 20 experimentos realizados se muestran en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7 Condiciones experimentales de los ensayos de adsorción de Cu en ausencia y en presencia de EDTA en columna de lecho fijo con una concentración de metal en el influente de 2 mg dm^{-3} con diversos adsorbentes.

Adsorbente	C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	pH influyente	Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	h (cm)	m (g)	θ	V_p (cm^3)
<i>Posidonia oceanica</i>	2.03 ± 0.08	1:0	5.5	39.0 ± 0.3	10.1	1.2440	0.864	6.9
	2.10 ± 0.07	1:1	5.5	37.6 ± 0.2	10.1	1.1067	0.846	6.7
	2.20 ± 0.01	1:2.5	5.5	37.6 ± 0.3	10.3	0.8212	0.895	7.2
	2.31 ± 0.01	1:5	5.5	39.4 ± 0.5	9.7	1.1954	0.854	6.5
Chitosan	2.10 ± 0.01	1:0	5.5	38.9 ± 0.3	10.1	1.4285*	0.775	6.1
	2.17 ± 0.02	1:1	5.5	38.8 ± 1.0	10.0	1.4794*	0.783	6.2
	2.08 ± 0.03	1:2.5	5.5	38.0 ± 0.7	10.1	1.1778*	0.748	5.9
	2.24 ± 0.01	1:5	5.5	37.1 ± 0.2	10.0	1.3451*	0.775	6.1
Chitín	2.08 ± 0.02	1:0	5.5	37.2 ± 0.5	10.0	2.0064	0.711	5.6
	2.21 ± 0.03	1:1	5.5	37.2 ± 0.6	9.9	2.0967	0.796	6.2
	2.34 ± 0.03	1:2.5	5.5	37.8 ± 0.2	10.2	1.8769	0.804	6.4
	2.10 ± 0.05	1:5	5.5	37.8 ± 0.5	9.9	1.8043	0.797	6.2
CA Scharlau	2.05 ± 0.08	1:0	6.0	37.6 ± 0.6	10.2	3.2229	0.719	5.8
	2.42 ± 0.15	1:1	6.0	35.7 ± 0.2	10.2	3.2174	0.791	6.3
	1.88 ± 0.07	1:2.5	6.0	35.8 ± 0.2	10.3	3.1305	0.728	5.9
	2.38 ± 0.04	1:5	6.0	36.8 ± 0.2	10.2	2.7776	0.803	6.4
CA Darco	2.08 ± 0.04	1:0	6.0	39.0 ± 0.1	10.0	2.8883	0.783	6.5
	2.37 ± 0.04	1:1	6.0	36.3 ± 0.4	10.3	2.8738	0.789	6.4
	1.84 ± 0.10	1:2.5	6.0	36.1 ± 0.1	10.2	2.7498	0.820	6.6
	2.17 ± 0.03	1:5	6.0	37.4 ± 0.3	10.2	2.8063	0.848	6.8

*Masa de chitosan inmovilizado (chitosan + alginato)

El control del pH en los procesos de adsorción juega un papel fundamental en la operación, y por ello se realizó la monitorización del pH del efluente de las columnas. Se mantuvo constante el pH del influente en valores de 5.5 o 6.0 para evitar la precipitación del metal en la disolución. Los materiales adsorbentes se trataron con agua destilada durante 24 horas bajo agitación constante antes del empaquetamiento del lecho de adsorbente, de manera que este tratamiento en discontinuo afectó al pH inicial del efluente de las columnas, tendiendo hacia el

valor del pH_{ZPC} de los adsorbentes. El pH del efluente de las columnas de *Posidonia oceanica*, chitín, chitosan y carbón activado Scharlau con una concentración en el influente de 2 mg dm^{-3} evolucionó desde valores iniciales comprendidos entre 6.5 y 7.0 hasta alcanzar valores entre 6.0 y 6.5. En el caso de la columna operada con carbón activado Darco, el pH inicial fue inferior y se encontró entre 5.5 y 6.0, debido probablemente a su menor valor de pH_{ZPC} . La disminución del pH del efluente asociada al proceso de adsorción de Cu en columna de lecho fijo sobre *Posidonia oceanica* y turba se ha relacionado en el capítulo 5 con el posible intercambio del metal en disolución y los protones presentes en la superficie de los adsorbentes, poniendo de manifiesto la existencia del proceso de intercambio iónico como uno de los mecanismos involucrados en el proceso de retención de Cu.

En la Figura 7.3 se presentan para cada uno de los adsorbentes las curvas de ruptura experimentales representadas como la concentración del efluente normalizada respecto de la concentración del influente (C/C_0) frente al número de volúmenes de poro de agua tratada.

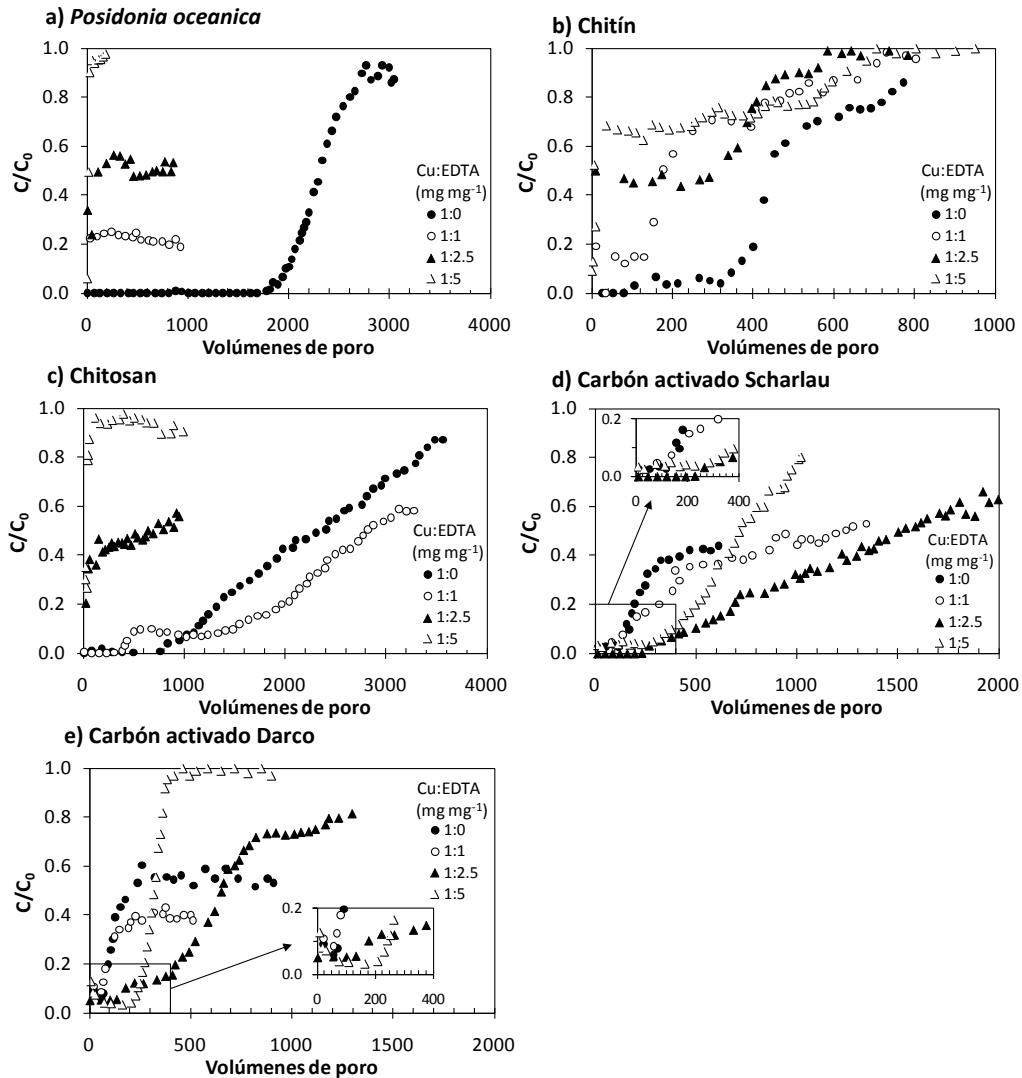


Figura 7.3 Curvas de ruptura de la adsorción de Cu en presencia de EDTA en el influente con una concentración de metal en el influente de 2 mg dm^{-3} sobre a) *Posidonia oceanica*, b) chitín, c) chitosan, d) carbón activado Scharlau y e) carbón activado Darco.

En la Figura 7.3 se observan dos comportamientos diferenciados frente a la presencia de EDTA en el influente. Por un lado, la *Posidonia oceanica*, el chitín y

el quitosán presentaron condiciones más desfavorables para la adsorción en presencia de EDTA, mientras que los carbones activados mostraron un efecto positivo de la presencia de EDTA sobre la retención de Cu. Así, para la *Posidonia oceanica*, el quitín y el quitosán (Figura 7.3a, b y c), la presencia de EDTA en el influente dio lugar a la detección de Cu en el efluente de las columnas desde los primeros instantes de la operación, describiéndose una línea prácticamente horizontal y constante en la curva de ruptura. Se observa como esta concentración de Cu no retenido detectada al inicio de la operación se incrementa al aumentar la proporción de EDTA en el influente, lo que sugiere que esta concentración de Cu residual podría estar relacionada con la especiación del metal en disolución. Este efecto ya fue observado en los ensayos de bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo en presencia de EDTA realizados utilizando *Posidonia oceanica* y turba como bioadsorbentes, cuyos resultados han sido presentados y discutidos en el capítulo 5. A la vista de aquellos resultados, la concentración inicial detectada en el efluente de las columnas tanto de *Posidonia oceanica* como de turba se relacionó con la concentración de Cu complejada con el EDTA presente en la disolución alimentada a la columna, y se concluyó que estos adsorbentes no fueron capaces de retener las especies de Cu complejadas con EDTA en la operación en columna de lecho fijo.

En cambio, para los dos carbones activados utilizados (Figura 7.3d y e) se observó un aumento en la retención de Cu en presencia de EDTA respecto a la obtenida en ausencia de EDTA. Este efecto fue especialmente evidente para el carbón activado Scharlau, detectándose un incremento del número de volúmenes de poro de agua tratada hasta una concentración de Cu en el efluente de 0.2 mg dm^{-3} ($C/C_0 = 0.1$) desde 170 en ausencia de EDTA a 200, 500 y 400 para relaciones másicas Cu:EDTA de 1:1, 1:2.5 y 1:5, respectivamente. En el caso del carbón activado Darco, también se observa una mejora del comportamiento de adsorción de Cu en presencia de EDTA con un retraso en las curvas de ruptura al aumentar la proporción de EDTA.

Con el fin de evaluar la influencia de la complejación del metal, se estimó la distribución de especies químicas en las disoluciones alimentadas a las columnas con el programa de equilibrio químico Visual MINTEQ. Los resultados de las especies químicas de Cu presentes en los alimentos con concentraciones de Cu de 2 mg dm^{-3} y las diversas relaciones másicas Cu:EDTA ensayadas a un valor de pH de

5.5 se muestran en la Tabla 7.8, expresadas como el porcentaje del Cu total en la disolución presente en cada forma química.

Tabla 7.8 Distribución de especies químicas de Cu en las disoluciones alimento utilizadas en los ensayos de adsorción en columna de lecho fijo con 2 mg dm^{-3} de metal en ausencia y en presencia de EDTA.

Disolución inicial:				
Cu:EDTA (mg mg^{-1})	1:0	1:1	1:2.5	1:5
Conc. Cu (mg dm^{-3})	2	2	2	2
Conc. EDTA (mg dm^{-3})	0	2	5	10
Conc. Na^+ (mg dm^{-3})	0	0.32	0.79	1.57
Conc. Ca^{2+} (mg dm^{-3})	40.08	40.08	40.08	40.08
Conc. Cl^- (mg dm^{-3})	70.90	70.90	70.90	70.90
Conc. SO_4^{2-} (mg dm^{-3})	3.02	3.02	3.02	3.02
Espece en disolución*	% Cu total*			
Cu^{2+}	98.47	76.76	44.20	–
CuOH^+	0.83	0.64	0.37	–
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	0.02	–	–	–
CuCl^+	0.31	0.24	0.14	–
$\text{CuSO}_4(\text{aq})$	0.38	0.30	0.17	–
CuEDTA^{2-}	–	21.85	54.63	99.12
CuHEDTA^-	–	0.20	0.49	0.88
% Cu-compl. Total	1.53	23.24	55.80	100.0
Conc. Cu-compl. (mg dm^{-3})	0.03	0.46	1.12	2.0
% Cu-EDTA	–	22.05	55.12	100.0
Conc. Cu-EDTA (mg dm^{-3})	–	0.44	1.10	2.0

* Visual MINTEQ

En la disolución con 2 mg dm^{-3} de Cu en ausencia de EDTA la especie química mayoritaria es el Cu^{2+} que representa más del 98% del Cu presente en la disolución, siendo el porcentaje de Cu en forma de complejos del 1.5%. A medida que aumenta la cantidad de EDTA en la disolución, la concentración de Cu^{2+} y de complejos de Cu, disminuye a favor de las especies de Cu complejoado con EDTA, CuEDTA^{2-} y CuHEDTA^- , siendo la especie CuEDTA^{2-} mayoritaria en todos los casos. El porcentaje de Cu complejoado con EDTA para una relación másica Cu:EDTA 1:1 es

del 22.05%, mientras que para la relación másica Cu:EDTA 1:2.5 es del 55.12%. Estos valores se encuentran ligeramente por debajo de la cantidad de Cu complejado total que es del 23.24% para una relación másica Cu:EDTA de 1:1 y del 55.80% para una relación másica Cu:EDTA 1:2.5. Para la relación másica Cu:EDTA superior (1:5) el 100% del Cu presente en la disolución se encuentra en forma de complejo con EDTA.

En la Tabla 7.9 se comparan las concentraciones iniciales detectadas en los efluentes de las columnas de *Posidonia oceanica*, chitín y chitosan en los instantes iniciales de la operación con los valores resultantes de las simulaciones realizadas con el programa Visual MINTEQ. En el caso de la *Posidonia oceanica*, se corrobora la tendencia observada en los experimentos de bioadsorción de Cu en columna de lecho fijo presentados en el capítulo 5, ya que la concentración residual detectada al inicio de cada experimento prácticamente coincide con la concentración de complejos de Cu con EDTA presente en la disolución alimentada, en especial para la relación másica Cu:EDTA 1:1. Sin embargo, para el chitín y el chitosan, la concentración de Cu detectada inicialmente en el efluente fue inferior a la concentración de complejos de Cu con EDTA en la disolución, indicando una retención parcial de complejos de Cu presentes en la disolución. En el caso del chitosan, este hecho se puede observar en la Figura 7.3c, concretamente en la curva de ruptura correspondiente al ensayo realizado con una relación másica Cu:EDTA 1:1. En este experimento, la concentración de Cu en el efluente fue nula durante al menos 500 volúmenes de poro de agua tratada, y posteriormente se mantuvo por debajo de 0.2 mg dm^{-3} durante 1000 volúmenes de poro más, definiendo la línea horizontal constante a un valor de concentración de 0.19 mg dm^{-3} , concentración inferior a la de especies de Cu complejada para esa relación Cu:EDTA.

Tabla 7.9 Comparación de la concentración de Cu complejo presente en el influente de las columnas con la concentración de Cu en el efluente de los experimentos con 2 mg dm^{-3} de metal en presencia de EDTA para la *Posidonia oceanica*, el chitín y el chitosan.

Adsorbente	Influente				Efluente
	C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	Conc. Cu compl. (mg dm^{-3})*	Conc. Cu-EDTA (mg dm^{-3})*	Conc. Cu (mg dm^{-3})
<i>Posidonia oceanica</i>	2.10 ± 0.07	1:1	0.49 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.47
	2.20 ± 0.01	1:2.5	1.23 ± 0.01	1.21 ± 0.01	1.10
	2.31 ± 0.01	1:5	–	2.31 ± 0.01	2.18
Chitosan	2.17 ± 0.02	1:1	0.50 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.19
	2.08 ± 0.03	1:2.5	1.16 ± 0.02	1.15 ± 0.02	0.93
	2.24 ± 0.01	1:5	–	2.24 ± 0.01	2.12
Chitín	2.21 ± 0.03	1:1	0.51 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.33
	2.34 ± 0.03	1:2.5	1.31 ± 0.02	1.29 ± 0.02	1.01
	2.10 ± 0.05	1:5	–	2.10 ± 0.05	1.47

* Visual MINTEQ

En el caso del carbón activado Scharlau, para todas las relaciones másicas Cu:EDTA ensayadas la concentración de Cu en el efluente durante los primeros 100 volúmenes de poro de agua tratada fue inferior a 0.05 mg dm^{-3} , considerablemente menor a la concentración de Cu complejo con EDTA presente en las disoluciones alimentadas a las columnas, indicando la capacidad de este material para retener especies complejadas. En el caso del carbón activado Darco, se detectó Cu en el efluente desde los instantes iniciales de la operación en todos los ensayos, debido a la escasa capacidad de retención de Cu de este material. No obstante, los resultados obtenidos con relaciones másicas Cu:EDTA de 1:2.5 y de 1:5 muestran concentraciones iniciales de Cu en el efluente ligeramente inferiores a las de los ensayos sin EDTA y con una relación másica 1:1, durante un mayor número de volúmenes de poro de agua tratada. En cualquier caso, estas concentraciones fueron inferiores a las concentraciones de complejos de Cu con EDTA. Cualitativamente se aprecia para ambos carbones activados una disminución de la concentración en el efluente de las columnas al aumentar la proporción de EDTA en el influente. Este efecto, totalmente contrario al observado

para el resto de materiales, parece indicar la adsorción de especies complejadas de Cu con EDTA.

El aumento de la retención de Cu de los carbones activados cuando existe EDTA en la corriente influente a las columnas puede atribuirse a la mayor afinidad de estos materiales por las moléculas orgánicas. Así, en los ensayos realizados con relaciones másicas Cu:EDTA de 1:1 y de 1:2.5, el aumento en la cantidad de Cu retenido podría atribuirse a la adsorción simultánea de la especie de Cu libre, Cu^{2+} , y de las especies de Cu complejado con EDTA presente en el influente (Tabla 7.9). Sin embargo, el incremento de la cantidad de EDTA presente en el influente hasta una relación Cu:EDTA de 1:5 provocó un aumento en la pendiente de la curva de ruptura de ambos carbones activados, tendiendo más rápidamente a la saturación, dando lugar a la disminución de la capacidad de retención de Cu respecto a aquella obtenida con una relación Cu:EDTA en el influente de 1:2.5, si bien esta seguía siendo superior a la obtenida en ausencia de EDTA. El hecho de que los carbones activados manifiesten cierta capacidad de retención de Cu cuando son sometidos a las disoluciones con una relación másica Cu:EDTA de 1:5, corrobora la capacidad de estos materiales de adsorber Cu complejado con EDTA, ya que el 100% del Cu presente en estas disoluciones se encuentra en forma complejada. El adelantamiento de la curva de ruptura y la disminución consecuente de la cantidad de Cu retenido cuando se aumentó la proporción de EDTA en el influente desde 1:2.5 a 1:5 podría atribuirse a que los carbones activados son menos eficaces en la adsorción de Cu complejado que en la adsorción simultánea de Cu libre y Cu complejado, lo que parece indicar la existencia de dos tipos de centros activos en estos materiales. Además, al aumentar la proporción de EDTA, la distribución de especies en equilibrio obtenida con el programa Visual MINTEQ detectó la presencia de una especie de complejo de Ca con EDTA que no aparece para concentraciones inferiores de EDTA, CaEDTA^{2-} , con una concentración de 0.13 mg dm^{-3} . La aparición de efectos competitivos entre los complejos de Cu y los complejos de Ca por los centros activos de los carbones activados podría también contribuir a la disminución de la capacidad retención de los complejos de Cu a relaciones Cu:EDTA 1:5.

Con el fin de comparar el rendimiento de retención de Cu de los adsorbentes estudiados, en la Figura 7.4 se han representado conjuntamente las curvas de ruptura de todos los adsorbentes para cada una de las relaciones Cu:EDTA ensayadas con una concentración de Cu en el influente de 2 mg dm^{-3} .

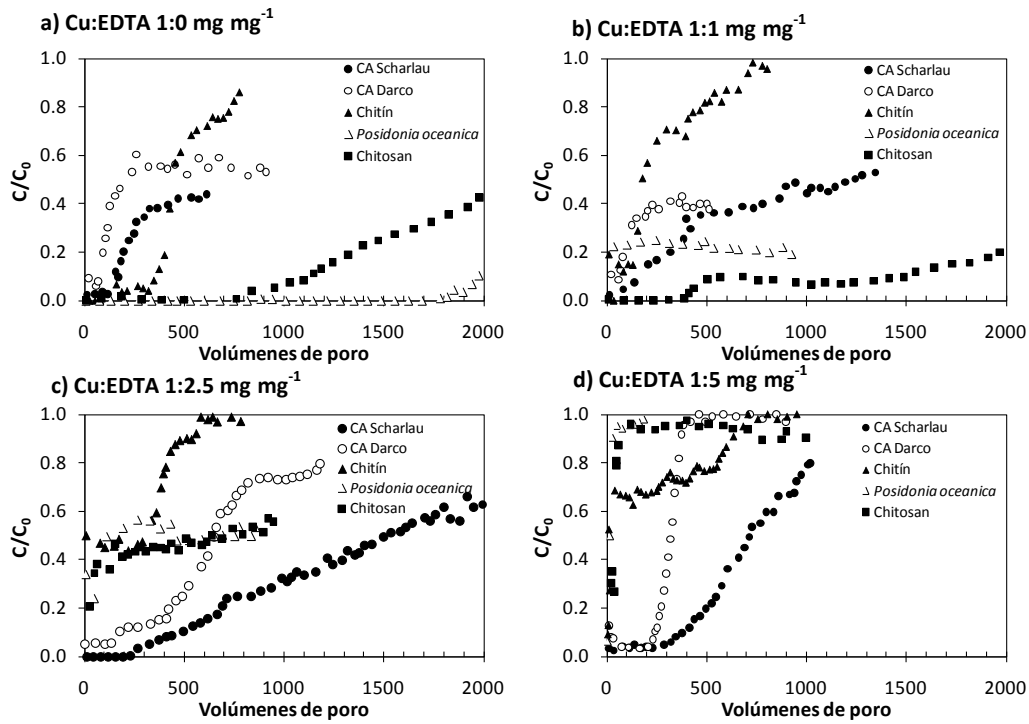


Figura 7.4 Curvas de ruptura de la adsorción de Cu en presencia de EDTA en el influente con una concentración de metal en el influente de 2 mg dm^{-3} sobre diversos adsorbentes con relaciones máscas Cu:EDTA de a) 1:0, b) 1:1, c) 1:2.5 y d) 1:5.

Para una concentración de Cu en el influente de 2 mg dm^{-3} en ausencia de EDTA (Figura 7.4a) el adsorbente que proporcionó mejores resultados, atendiendo al tiempo necesario para que se produzca la ruptura ($C/C_0 = 0.05$), fue la *Posidonia oceanica* con más de 1800 volúmenes de poro de agua tratada que corresponden a más de 300 horas de operación sin detectar Cu en el efluente de la columna. En la columna operada con chitosan como adsorbente, también se consiguió un elevado tiempo de operación con un rendimiento de adsorción superior al 95%, alcanzándose 800 volúmenes de poro de agua tratada (125 horas de operación). Cabe destacar que el chitosan utilizado en este estudio ha sido sometido a un proceso de inmovilización en alginato cálcico para permitir su uso en las columnas

de lecho fijo y que se trata de un material comercial, frente a la *Posidonia oceanica* que constituye un material residual, por lo que el material de preferencia entre los estudiados sería la *Posidonia oceanica*. Como puede observarse en la Figura 7.4a, la eliminación de Cu del chitín y de los carbones activados fue considerablemente inferior a la de la *Posidonia oceanica* y el chitosan. Atendiendo al tiempo al cual se produce la ruptura, los adsorbentes pueden clasificarse en orden decreciente de tiempo de ruptura según: *Posidonia oceanica* \approx chitosan > chitín > carbón activado Scharlau > carbón activado Darco. Cabe destacar el bajo rendimiento de eliminación de Cu de los carbones activados para una concentración de Cu en el influente de 2 mg dm^{-3} en ausencia de EDTA, en especial del carbón activado Darco para el que la detección de Cu en el efluente tuvo lugar prácticamente desde los primeros instantes de la operación de las columnas.

El chitosan se muestra como el adsorbente con un mayor rendimiento de eliminación de Cu cuando el EDTA se encuentra presente en el influente con una relación másica Cu:EDTA 1:1 (Figura 7.4b), con más de 1500 volúmenes de poro de agua tratada con una concentración en el efluente inferior a 0.2 mg dm^{-3} ($C/C_0 = 0.1$). Para las relaciones másicas 1:2.5 y 1:5 (Figura 7.4e y d), los carbones activados mostraron un rendimiento superior al del resto de adsorbentes; únicamente estos materiales fueron capaces de mantener la concentración de Cu en el efluente por debajo de 0.2 mg dm^{-3} durante al menos 200 volúmenes de poro de agua tratada, en el caso del carbón activado Darco, y durante más de 400 volúmenes de poro de agua tratada, en el caso del carbón activado Scharlau.

La cantidad de Cu retenido por los adsorbentes en la columna (q_c , mg g^{-1}) se ha obtenido realizando el balance de materia al sistema, a partir del área sobre la curva de ruptura experimental. Asimismo, se ha calculado la eficacia de eliminación de Cu en la columna (E , %), como el porcentaje de Cu retenido por el adsorbente respecto al Cu introducido, según la ecuación:

$$E(\%) = \frac{q_c m 1000}{C_0 V_p \text{ Volúmenes poro}} \times 100 \quad (7.1)$$

siendo m la masa de adsorbente en el interior de la columna (g), C_0 la concentración de metal influente a la columna (mg dm^{-3}) y V_p el volumen de poro del lecho adsorbente (cm^3). En la Tabla 7.10 se muestran las cantidades de metal retenido hasta el instante en que se alcanzaron concentraciones en el efluente del 20%, 50% y 80% de la concentración en el influente y los rendimientos de

eliminación, para los ensayos de adsorción de Cu en columna de lecho fijo con una concentración de Cu en el influente de 2 mg dm^{-3} y diversas relaciones másicas Cu:EDTA.

Tabla 7.10 Cantidad de Cu retenido y eficacias de eliminación en ausencia y en presencia de EDTA con una concentración de metal en el influente de 2 mg dm^{-3} para diversos adsorbentes.

Adsorbente	C/C ₀	Cu:EDTA (mg mg^{-1})							
		1:0		1:1		1:2.5		1:5	
		q _c (mg g^{-1})	E (%)	q _c (mg g^{-1})	E (%)	q _c (mg g^{-1})	E (%)	q _c (mg g^{-1})	E (%)
<i>Posidonia oceanica</i>	0.2	23.10	98.7	< 0.10	–	0.15	–	0.10	–
	0.5	24.25	97.6	n.ap.	n.ap.	< 1.25	–	0.18	–
	0.8	25.43	86.9	n.ap.	n.ap.	n.ap.	n.ap.	< 0.20	–
CA Scharlau	0.2	0.66	91.8	1.36	89.4	2.27	92.9	2.51	92.1
	0.5	1.60	73.2	3.17	74.1	3.75	80.4	3.25	82.8
	0.8	n.ap.	n.ap.	n.ap.	n.ap.	4.90	64.0	3.80	67.6
CA Darco	0.2	0.34	77.1	0.38	89.5	1.66	89.4	1.36	94.5
	0.5	0.73	65.5	n.ap.	n.ap.	2.31	80.7	1.51	90.5
	0.8	n.ap.	n.ap.	n.ap.	n.ap.	3.01	57.9	1.59	83.7
Chitosan	0.2	10.07	95.6	15.85	89.3	0.25	89.8	0.10	–
	0.5	15.50	80.6	20.84	81.7	2.98	55.8	0.32	–
	0.8	17.83	67.0	n.ap.	n.ap.	n.ap.	n.ap.	0.34	72.0
Chitín	0.2	1.90	94.1	0.75	85.0	0.05	–	0.03	–
	0.5	2.30	89.5	0.94	80.7	1.28	54.7	0.06	–
	0.8	2.85	66.1	1.57	49.0	1.64	49.8	1.14	28.9

n.ap: no aplicable

Las cantidades de metal retenido más elevadas fueron de 25.43 mg g^{-1} para la *Posidonia oceanica* y de 17.83 mg g^{-1} para el chitosan a $C/C_0 = 0.8$, obtenidas en ausencia de EDTA. El valor correspondiente del chitín se encontró muy por debajo de estos valores y fue de 2.85 mg g^{-1} . Los valores de cantidad de metal retenido y de eficacia de eliminación a $C/C_0 = 0.8$ de los carbones activados no se han calculado ya que la operación de las columnas se detuvo antes de que se alcanzara este punto, si bien se prolongó el tiempo suficiente para observar la escasa capacidad de retención de Cu de ambos carbones activados. La cantidad de Cu retenido hasta $C/C_0 = 0.2$ por la *Posidonia oceanica* fue de 23.10 mg g^{-1} con una

concentración de Cu de 2 mg dm^{-3} . Este valor es más del doble del correspondiente al quitosán que fue de 10.07 mg g^{-1} y muy superior a las cantidades retenidas por el quitín y los carbones activados, que fueron inferiores a 2 mg g^{-1} . Las eficacias de eliminación de la *Posidonia oceanica* se encuentran comprendidas entre el 87% para $C/C_0 = 0.8$ y el 99% para $C/C_0 = 0.2$. Estos valores son superiores a los correspondientes al quitosán que se encuentran comprendidos entre el 67% y el 96%, siendo asimismo muy similares a los del quitín (66–94%).

Para una concentración de Cu en el influente de 2 mg dm^{-3} en presencia de EDTA con una relación másica Cu:EDTA 1:1, el quitosán es el adsorbente que proporcionó mejores resultados, con una cantidad de Cu retenido hasta $C/C_0 = 0.2$ de 15.9 mg g^{-1} , valor superior a la del resto de adsorbentes. La *Posidonia oceanica* mostró una retención de metal muy reducida, inferior a 0.10 mg g^{-1} hasta $C/C_0 = 0.2$. Para relaciones Cu:EDTA 1:2.5 y 1:5, únicamente los carbones activados mostraron la capacidad de retener Cu, con valores entre 1.4 y 2.5 mg g^{-1} hasta $C/C_0 = 0.2$. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la caracterización tanto del agua residual a tratar como del proceso de adsorción en columna para una correcta selección del material adsorbente.

Para evaluar la tecnología de la bioadsorción como tratamiento primario de aguas residuales industriales, se realizaron experimentos en columna de lecho fijo con concentraciones de Cu de 20 mg dm^{-3} y diversas relaciones másicas Cu:EDTA, utilizando lechos de *Posidonia oceanica*, de quitosán y de carbón activado Scharlau, seleccionados por ser los materiales que proporcionaron mejores resultados en los ensayos con bajas concentraciones de Cu en presencia de EDTA. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 7.11.

Tabla 7.11 Condiciones experimentales de los ensayos de adsorción de Cu en ausencia y en presencia de EDTA en columna de lecho fijo con una concentración de metal de 20 mg dm^{-3} con diversos adsorbentes.

Adsorbente	C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	pH	Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	h (cm)	m (g)	θ	V_p (cm^3)
<i>Posidonia oceanica</i>	20.70 ± 0.04	1:0	5.5	39.1 ± 0.8	10.0	0.9272	0.762	6.2
	20.59 ± 0.07	1:0.5	5.5	39.8 ± 0.4	9.7	0.9274	0.708	5.4
Chitosan	23.43 ± 0.01	1:0	5.5	37.8 ± 0.7	9.9	1.8595*	0.748	5.8
	21.35 ± 1.01	1:0.1	5.5	37.1 ± 0.2	10.1	1.8321*	0.808	6.4
	20.90 ± 0.23	1:0.25	5.5	37.8 ± 0.1	10.1	1.6191*	0.734	5.8
	20.48 ± 0.44	1:0.5	5.5	37.1 ± 0.5	10.0	2.4019*	0.824	6.5
CA Scharlau	21.34 ± 0.61	1:0.5	5.5	36.7 ± 0.6	10.1	3.0778	0.811	6.4

*Masa de chitosan inmovilizado (chitosan+alginato)

Las curvas de ruptura experimentales se muestran en la Figura 7.5, en la que se han representado conjuntamente los resultados de los experimentos realizados para cada adsorbente a las diferentes relaciones másicas Cu:EDTA.

a) *Posidonia oceanica*

b) Chitosan

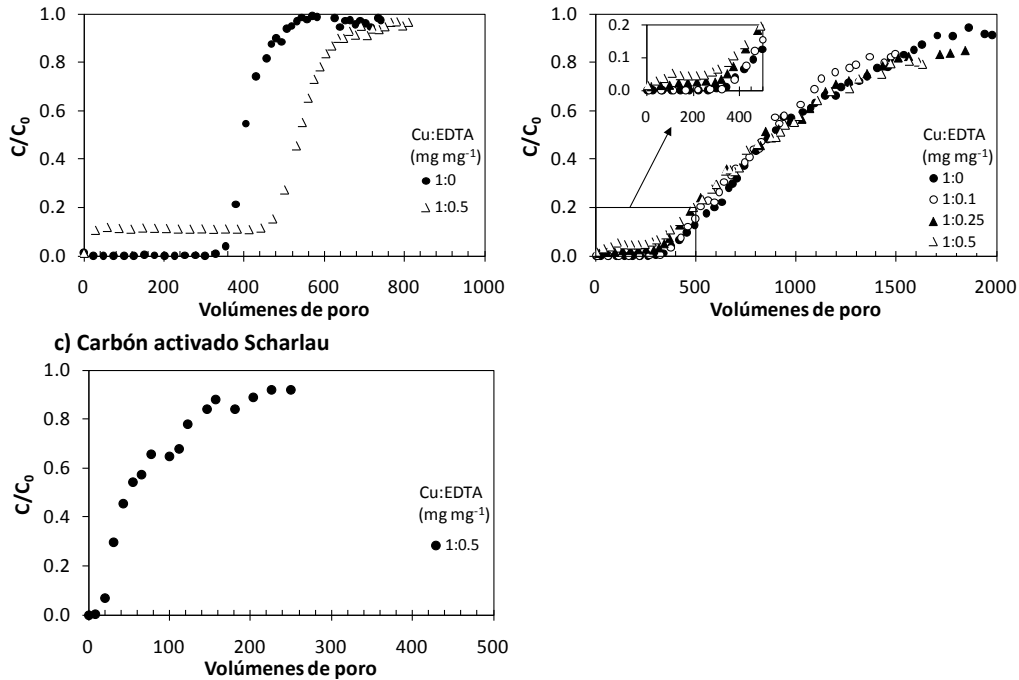


Figura 7.5 Curvas de ruptura de los ensayos de adsorción de Cu con una concentración de metal en el influente de 20 mg dm^{-3} sobre a) *Posidonia oceanica*, b) chitosan y c) carbón activado Scharlau.

En estos ensayos el pH del influente se fijó en 5.5, mientras que el pH del efluente varió desde valores iniciales comprendidos entre 7.0 y 7.5, próximos a los valores de pH_{ZPC} , hacia valores finales en el intervalo entre 5.5 y 6.0, describiendo una tendencia prácticamente lineal. Esta disminución se produjo en menos de 100 volúmenes de poro de agua tratada para la *Posidonia oceanica* y en menos de 500 volúmenes de poro de agua tratada para el chitosan, que corresponden a valores de C/C_0 entre 0.1 y 0.3. En el caso del carbón, la disminución del pH se produjo en 200 volúmenes de poro, que corresponden prácticamente con la saturación completa del lecho.

En ausencia de EDTA en el influente se obtuvieron valores del punto de ruptura muy similares para la *Posidonia oceanica* y el chitosan. En el caso de la *Posidonia oceanica*, el punto de ruptura se produjo a 355 volúmenes de poro de agua tratada correspondientes a 56 horas de operación; para el chitosan el punto

de ruptura tuvo lugar tras 399 volúmenes de poro de agua tratada (61 horas de operación). Sin embargo, la forma de las curvas de ruptura de ambos materiales fue diferente, con una pendiente acusada en el caso de la *Posidonia oceanica* y con una tendencia suave hacia la saturación a partir del punto de ruptura en el caso del quitosán.

El experimento realizado con *Posidonia oceanica* con una concentración de Cu en el influente de 20 mg dm^{-3} y una relación másica Cu:EDTA 1:0.5 corrobora los resultados observados en el capítulo 5. Se detectó una concentración residual de Cu en el efluente de la columna desde los primeros instantes de la operación, describiendo una línea horizontal en la curva de ruptura. Dicha concentración fue de 2.28 mg dm^{-3} , coincidiendo con la concentración de Cu complejoado con EDTA presente en el influente de la columna que se estimó en 2.27 mg dm^{-3} con el programa Visual MINTEQ. Este efecto se observó también en los ensayos con turba con una concentración de Cu en el influente de 20 mg dm^{-3} en presencia de EDTA presentados en el capítulo 5 (Figura 5.25b), en los que se demostró la incapacidad de la turba para retener complejos de Cu con EDTA. Por lo tanto, concentraciones de EDTA superiores a 10 mg dm^{-3} en las aguas a depurar, complica la posible sustitución del tratamiento físico-químico convencional de eliminación de metales pesados por el tratamiento de bioadsorción utilizando *Posidonia oceanica* o turba como materiales adsorbentes, ya que no evitaría la emisión del metal complejoado.

En el caso del quitosán, en los ensayos realizados con relaciones másicas Cu:EDTA de 1:0.25 y 1:0.5 se detectó una concentración de Cu residual aproximadamente constante en el efluente de las columnas en los instantes iniciales de la operación, indicando la existencia de una fracción de Cu en la disolución alimentada a la columna que el quitosán no fue capaz de retener. No obstante, las concentraciones correspondientes a la zona horizontal inicial de la curva de ruptura fueron inferiores a la del ensayos con *Posidonia oceanica*. En el ensayo realizado con una relación másica Cu:EDTA 1:0.25, la concentración residual de Cu fue de 0.41 mg dm^{-3} , mientras que para una relación Cu:EDTA de 1:0.5 dicha concentración residual fue de 0.81 mg dm^{-3} . Estos valores son inferiores a la fracción de Cu complejoado con EDTA presente en el influente de las columnas, que se estimó en 1.15 mg dm^{-3} para una relación Cu:EDTA de 1:0.25 y en 2.27 mg dm^{-3} para una relación Cu:EDTA de 1:0.5. Estos resultados indican que el quitosán presenta una cierta capacidad para retener el complejo orgánico de Cu con EDTA. En todos los ensayos realizados con quitosán en presencia de EDTA con

una concentración de Cu en el influente de 20 mg dm^{-3} , la concentración de Cu se mantuvo por debajo de 1 mg dm^{-3} ($C/C_0 = 0.05$) durante más de 400 volúmenes de poro de agua tratada que corresponden a más de 60 horas de operación. Si bien en estas condiciones se alcanzaría un nivel de depuración suficiente e incluso superior al de un tratamiento físico-químico convencional, la viabilidad de esta alternativa debe ser valorada atendiendo a la posibilidad de utilización del lecho de quitosan en ciclos sucesivos de adsorción-desorción.

El carbón activado Scharlau presentó una capacidad de retención de Cu considerablemente inferior a las mostradas por la *Posidonia oceanica* y el quitosan, con un punto de ruptura de tan solo 17 volúmenes de poro correspondientes a 3 horas de operación para una relación másica Cu:EDTA 1:0.5.

En la Tabla 7.12 se muestran las cantidades de metal retenido obtenidas aplicando el balance de materia al sistema (hasta $C/C_0 = 0.2, 0.5$ y 0.8) y las eficacias de eliminación, para los ensayos con 20 mg dm^{-3} Cu en el alimento en presencia de EDTA para la *Posidonia oceanica* y el quitosan.

Tabla 7.12 Cantidades de Cu retenido y eficacias de eliminación en ausencia y en presencia de EDTA con una concentración de metal en el influente de 20 mg dm^{-3} para *Posidonia oceanica* y quitosan.

Adsorbente	C/C ₀	Cu:EDTA (mg mg ⁻¹)							
		1:0		1:0.1		1:0.25		1:0.5	
		q _c (mg g ⁻¹)	E (%)	q _c (mg g ⁻¹)	E (%)	q _c (mg g ⁻¹)	E (%)	q _c (mg g ⁻¹)	E (%)
<i>Posidonia oceanica</i>	0.2	51.55	98.8	–	–	–	–	50.12	89.7
	0.5	53.71	96.5	–	–	–	–	56.03	86.5
	0.8	55.73	89.0	–	–	–	–	58.05	81.0
Chitosan	0.2	41.44	95.3	38.45	96.1	33.56	95.1	24.55	91.8
	0.5	55.42	84.2	53.64	83.5	49.46	82.7	37.84	78.7
	0.8	70.01	65.0	65.77	63.1	62.02	58.1	47.90	55.8

En ausencia de EDTA, la cantidad de Cu retenido hasta $C/C_0 = 0.2$ de la *Posidonia oceanica* fue de 51.55 mg g^{-1} , superior a la del quitosan que fue de 41.44 mg g^{-1} . Esta tendencia no se cumple para $C/C_0 = 0.8$, ya que la cantidad retenida por la *Posidonia oceanica* fue de 55.73 mg g^{-1} , inferior a la del quitosan que resultó en 70.01 mg g^{-1} . Cabe destacar que en la aplicación industrial de la tecnología, la

saturación completa del bioadsorbente no se alcanza en ningún caso. En este sentido, el comportamiento observado en el caso de la *Posidonia oceanica* sería más recomendable ya que la capacidad de retención es superior para valores de C/C_0 inferiores, permitiendo un mayor aprovechamiento del lecho de bioadsorbente hasta la interrupción de la operación. En cuanto a las eficacias de eliminación, se repite la tendencia observada en los ensayos de 2 mg dm^{-3} de Cu, con valores de eficacias de eliminación de la *Posidonia oceanica* superiores a los del quitosán en todos los puntos de la operación de las columnas evaluados (C/C_0 de 0.2, 0.5 y 0.8). Como puede observarse, la eficacia de eliminación disminuye al aumentar la concentración de EDTA en el influente, corroborando el peor rendimiento del proceso de retención del Cu en presencia de agentes complejantes con estos materiales.

A la vista de los resultados obtenidos en este estudio, la evaluación de los materiales para la eliminación de Ni se realizó utilizando únicamente disoluciones de 2 mg dm^{-3} , ya que los bioadsorbentes presentan un mayor potencial de aprovechamiento como tratamiento terciario, siempre y cuando, todo el metal presente no se encuentre en forma de complejos.

7.2.3 Eliminación de níquel en ausencia y en presencia de EDTA

En este apartado se presentan los resultados del estudio realizado para evaluar la tecnología de la bioadsorción para su utilización como tratamiento terciario tras la depuración físico-química convencional. El estudio de la bioadsorción de Ni en ausencia y en presencia de EDTA se realizó utilizando los siguientes adsorbentes: *Posidonia oceanica*, turba, quitín, quitosán y carbón activado Scharlau. El estudio consistió en la realización de una serie de experimentos en columna de lecho fijo con una concentración de Ni en el influente de 2 mg dm^{-3} , representativa de la concentración del efluente de un tratamiento físico-químico convencional de eliminación de metales pesados, tanto en ausencia como en presencia de EDTA. Se utilizaron relaciones másicas Cu:EDTA de 1:0, 1:2.5 y 1:5. El caudal de alimentación se fijó en $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Las condiciones experimentales de estos ensayos se muestran en la Tabla 7.13.

Tabla 7.13 Condiciones experimentales de los ensayos de bioadsorción de Ni en ausencia y en presencia de EDTA con una concentración de metal en el influente de 2 mg dm^{-3} en columna de lecho fijo con diversos adsorbentes.

Adsorbente	C_0 (mg dm^{-3})	Ni:EDTA (mg g^{-1})	pH	Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	h (cm)	m (g)	θ	V_p (cm^3)
<i>Posidonia oceanica</i>	1.97 ± 0.06	1:0	7.0	36.0 ± 0.1	10.0	1.0920	0.911	7.2
	1.87 ± 0.02	1:2.5	7.0	41.2 ± 0.4	9.5	0.8715	0.936	7.0
	2.09 ± 0.03	1:5	7.0	39.1 ± 0.4	10.0	0.9389	0.892	7.0
Turba	1.88 ± 0.17	1:0	7.0	39.3 ± 0.1	10.1	5.1120	0.688	5.5
	1.87 ± 0.02	1:2.5	7.0	39.9 ± 0.4	10.2	4.4352	0.714	5.7
	2.12 ± 0.03	1:5	7.0	39.0 ± 0.6	10.2	5.4382	0.667	5.3
Chitosan	2.08 ± 0.01	1:0	7.0	42.7 ± 0.2	10.0	1.5451*	0.856	6.7
	1.86 ± 0.02	1:2.5	7.0	41.1 ± 1.1	9.9	1.5014*	0.816	6.3
	2.09 ± 0.03	1:5	7.0	40.0 ± 0.5	10.0	1.4932*	0.812	6.4
Chitín	1.79 ± 0.01	1:0	7.0	41.0 ± 0.2	10.0	1.8925	0.776	6.0
	1.96 ± 0.01	1:2.5	7.0	42.2 ± 0.2	10.0	1.8600	0.768	6.0
	2.09 ± 0.03	1:5	7.0	40.2 ± 0.1	9.9	1.9008	0.736	5.7
CA Scharlau	1.89 ± 0.02	1:0	7.0	40.0 ± 0.2	9.9	3.0600	0.703	5.5
	1.88 ± 0.01	1:2.5	7.0	38.7 ± 1.1	10.1	3.2730	0.700	5.6
	1.97 ± 0.02	1:5	7.0	38.9 ± 1.0	10.0	3.0800	0.717	5.6

*Masa de chitosan inmovilizado (chitosan + alginato)

Los resultados de los experimentos de adsorción de Ni en ausencia de EDTA con una concentración de metal en el influente de 2 mg dm^{-3} se muestran en la Figura 7.6, en la que se han representado las curvas de ruptura para cada uno de los adsorbentes utilizados. En estos gráficos se representa la concentración de Ni en el efluente normalizada respecto a la concentración en el influente, C/C_0 , frente al número de volúmenes de poro de agua tratada.

El pH del efluente varió entre 6.4 y 7.5 para todos los experimentos, de manera que en cada experimento la variación máxima del pH del efluente fue de ± 0.4 . Los valores medios de pH de los efluentes oscilaron alrededor del valor de pH del influente para todos los experimentos, excepto para el realizado con carbón

activado Scharlau que fue ligeramente inferior. Este efecto puede atribuirse a que este material tiene mayor tendencia a su valor de pH_{ZPC} .

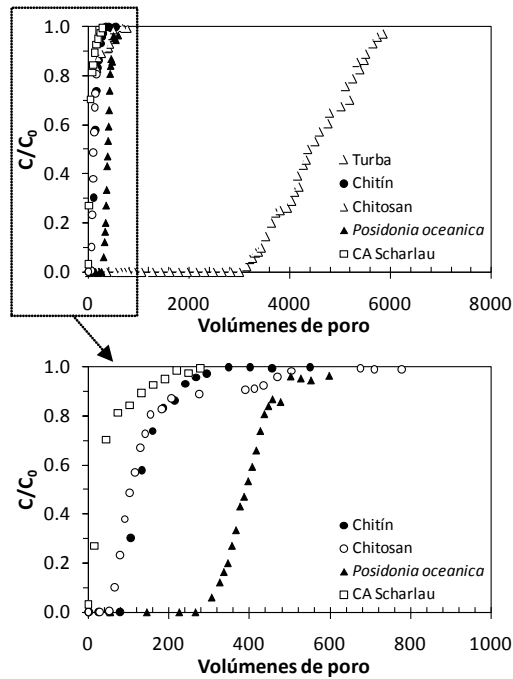


Figura 7.6 Curvas de ruptura de la adsorción de Ni en columna de lecho fijo en ausencia de EDTA con una concentración de metal en el influente de 2 mg dm^{-3} .

En ausencia de EDTA las curvas de ruptura para todos los adsorbentes, excepto para el carbón activado Scharlau, presentan una forma típica de S, con una zona previa al punto de ruptura en la que la concentración de Ni detectada en el efluente fue nula. Atendiendo al tiempo necesario para alcanzar el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$), la turba fue el bioadsorbente que mostró una mayor eliminación de Ni, dando lugar a un efluente exento de Ni durante 3200 volúmenes de poro de agua tratada que corresponden a 440 horas de operación. La duración de la operación hasta el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$) de la columna de *Posidonia oceanica* fue de 300 volúmenes de poro de agua tratada,

equivalentes a 60 horas de operación. El quitosano y el quitina presentaron puntos de ruptura más adelantados, con un número de volúmenes de poro de agua tratada inferior a 80, equivalente a 12 horas de operación. Por tanto, según el tiempo al cual se produce la ruptura, los adsorbentes pueden clasificarse en el siguiente orden: turba >> *Posidonia oceanica* > quitosano ~ quitina. El carbón activado Scharlau no se ha incluido en esta clasificación ya que, como puede observarse en la Figura 7.6, para este material se detectó Ni en el efluente desde el inicio de la operación, lo que indica su nula aplicabilidad para el tratamiento de aguas residuales con bajas concentraciones de Ni en ausencia de agentes complejantes.

La cantidad de Ni retenido en las columnas se ha determinado realizando el balance de materia al sistema, a partir de la curva de ruptura experimental para cada adsorbente, hasta el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$), hasta que se alcanza en el efluente una concentración del 50% de la concentración en el influente ($C/C_0 = 0.5$) y hasta la saturación completa del lecho ($C/C_0 = 1.0$). Los resultados se muestran en la Tabla 7.14 junto con los correspondientes volúmenes de poro de agua tratada. Dada la escasa capacidad de retención del carbón activado Scharlau sus valores no se presentan en la Tabla 7.14.

Tabla 7.14 Cantidad de Ni retenido y volúmenes de poro de agua tratada en los ensayos de adsorción en ausencia de EDTA en columna de lecho fijo.

Adsorbente	C/C ₀	q _c (mg g ⁻¹)	Volúmenes de poro
Turba	0.05	6.44	3200
	0.5	8.19	4360
	1.0	8.95	5850
<i>Posidonia oceanica</i>	0.05	3.65	305
	0.5	4.74	400
	1.0	5.10	600
Chitosan	0.05	0.55	61
	0.5	0.84	105
	1.0	1.05	675
Chitín	0.05	0.45	79
	0.5	0.62	125
	1.0	0.81	350

La turba y la *Posidonia oceanica* fueron los bioadsorbentes que presentaron capacidades de retención de Ni en ausencia de EDTA superiores, con valores de 8.95 mg g⁻¹ para la turba y de 5.10 mg g⁻¹ para la *Posidonia oceanica* hasta la saturación completa (C/C₀ = 1.0). Estos valores fueron inferiores a los obtenidos en los ensayos realizados con Cu como contaminante que se encontraron en torno a 19 mg g⁻¹ para la turba y a 35 mg g⁻¹ para la *Posidonia oceanica*. La mayor capacidad de los materiales para retener Cu frente a Ni se relaciona con la mayor electronegatividad del Cu.

Las cantidades de Ni retenido por la turba y por la *Posidonia oceanica* son entre cinco y diez veces superiores a aquellas obtenidas con chitosan y chitín. La escasa capacidad de retención de Ni mostrada por el chitosan, similar a la obtenida con el chitín, fue inesperada a la vista de los resultados obtenidos en el estudio de adsorción de Cu en ausencia de EDTA presentado en el apartado 0, en el que el chitosan presentó una apreciable capacidad para retener Cu en ausencia de EDTA (17.83 mg g⁻¹), muy superior a la del chitín, y a la vista de los resultados publicados por Gyliene y col. (2002) que indicaron capacidades de eliminación de

Ni a pH 7 de 2 y 25 mg g⁻¹ para el chitín y el quitosán, respectivamente, si bien en este caso se trató de ensayos en discontinuo y a una concentración de Ni muy superior de 580 mg dm⁻³. En cualquier caso, los resultados obtenidos en este estudio indican que el quitosán y el chitín no presentan capacidades de retención de Ni adecuadas para su uso como materiales adsorbentes para concentraciones reducidas de Ni a pH = 7 en ausencia de agentes complejantes. En cuanto a la cantidad de Ni retenido hasta el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$), la cantidad retenida por la turba (6.44 mg g⁻¹) fue aproximadamente el doble que la de la *Posidonia oceanica* (3.65 mg g⁻¹). Las cantidades de Ni retenido en ausencia de EDTA de la *Posidonia oceanica* y de la turba se comparan en la Tabla 7.15 con datos recogidos en la bibliografía para otros bioadsorbentes y carbones activados.

Tabla 7.15 Cantidades de Ni retenido en columna de lecho fijo de diversos bioadsorbentes recogidos de la bibliografía.

Adsorbente	Influente		q _c (mg g ⁻¹)			Referencia
	C ₀ (mg dm ⁻³)	pH	C/C ₀			
			0.05	0.5	1.0	
Turba	2	7.0	6.4	8.2	9.0	Esta tesis
<i>Posidonia oceanica</i>	2	7.0	3.7	4.7	5.1	Esta tesis
Biomasa inmovilizada de esponja de luffa	5	6.7	26.0	–	43.1	Akhtar y col. (2004)
<i>Sphagnum moss</i>	10	4.0	4.0	–	12.2	Zhang y col. (2006)
Residuo de té	50	4.0	1.5	–	7.3	Malkoc y col. (2006)
Biomasa <i>Sargassum wightii</i>	52	7.9	25.7	–	38.8	Vijayaraghavan y col. (2006)
CA Ceca BGP modificado por tratamiento con ácido	58.7	4.7	8.2	11.7	–	Saha y col. (2003)
CA Ceca BGP modificado por tratamiento con aire	58.7	4.7	1.8	3.5	–	Saha y col. (2003)

La disparidad de condiciones experimentales en las que se obtuvieron los valores presentados en la Tabla 7.15, en especial aquellas que hacen referencia a las diferentes concentraciones de metal y al pH en el influente, dificultan la comparación directa de las capacidades de eliminación. No obstante, los resultados presentados en este estudio se han obtenido para la menor concentración de Ni en el influente. Así, las capacidades de eliminación de Ni en

ausencia de EDTA mostradas tanto por la *Posidonia oceanica* como por la turba se pueden considerar satisfactorias para el tratamiento de afino de corrientes acuosas contaminadas con Ni a bajas concentraciones en ausencia de EDTA.

En la Figura 7.7 se muestran las curvas de ruptura de los ensayos de adsorción de Ni con una concentración en el influente de 2 mg dm^{-3} en presencia de EDTA, junto con las curvas correspondientes a los ensayos en ausencia de EDTA para cada uno de los adsorbentes utilizados, representadas como la concentración de Ni en el efluente normalizada respecto a la concentración de entrada (C/C_0) en función del número de volúmenes de poro de agua tratada. La variación de pH del efluente en estos ensayos fue similar a la observada en ausencia de EDTA.

b) *Posidonia oceanica*

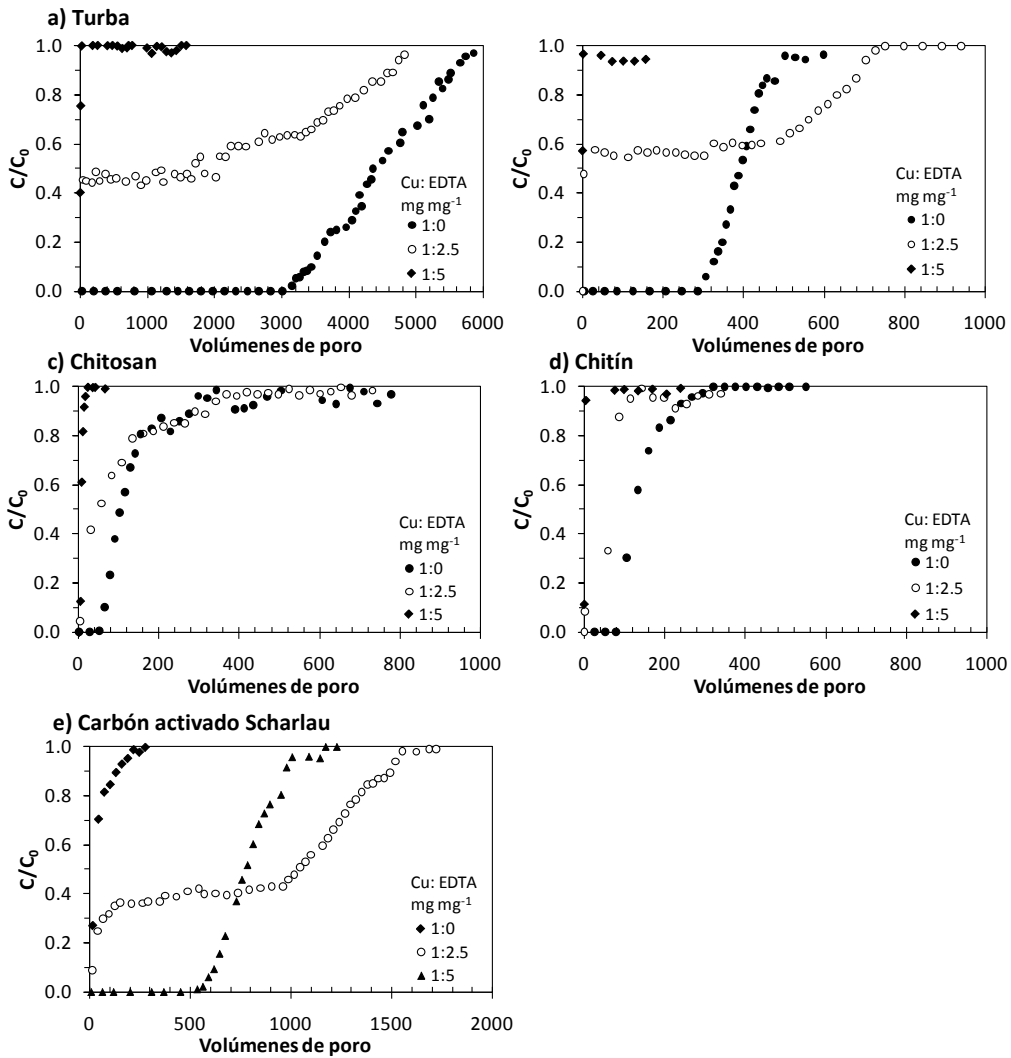


Figura 7.7 Curvas de ruptura de la adsorción de Ni en presencia de EDTA con una concentración de metal de 2 mg dm^{-3} de a) turba, b) *Posidonia oceanica*, c) chitosan, d) chitín y e) carbón activado Scharlau.

Como puede observarse en la Figura 7.7, la influencia ejercida por la presencia de EDTA en el influente sobre el comportamiento de adsorción fue diferente para los distintos materiales. En aquellos experimentos en los que la relación másica Ni:EDTA fue de 1:2.5, se detectó Ni en el efluente de las columnas

desde los primeros volúmenes de poro de agua tratada para todos los materiales. También se observó este efecto y de forma más acusada para una relación Cu:EDTA en la disolución influente a la columna de 1:5 para todos los materiales excepto para el carbón activado Scharlau. Todo ello indica la marcada influencia de la presencia de EDTA sobre la retención de Ni, debido a la influencia sobre la especiación del metal en disolución.

La distribución teórica de especies químicas en las disoluciones de Ni y EDTA alimentadas a las columnas a un valor de pH de 7 se muestra en la Tabla 7.16.

Tabla 7.16 Distribución de especies químicas de Ni en las disoluciones alimento utilizadas en los ensayos de adsorción en columna de lecho fijo con 2 mg dm⁻³ de metal en ausencia y en presencia de EDTA.

Disolución inicial:			
Ni:EDTA (mg mg⁻¹)	1:0	1:2.5	1:5
Conc. Ni (mg dm⁻³)	2	2	2
Conc. EDTA (mg dm⁻³)	0	5	10
Conc. Na⁺ (mg dm⁻³)	0	0.79	1.57
Conc. Ca²⁺ (mg dm⁻³)	40.08	40.08	40.08
Conc. Cl⁻ (mg dm⁻³)	70.90	70.90	70.90
Conc. SO₄²⁻ (mg dm⁻³)	3.27	3.27	3.27
Especie en disolución*			
	% Ni total		
Ni²⁺	99.47	48.82	-
NiOH⁺	0.11	0.05	-
NiCl⁺	0.06	0.03	-
NiSO₄ (aq)	0.36	0.18	-
NiEDTA²⁻	-	50.91	99.97
NiHEDTA⁻	-	0.01	0.03
% Ni-compl. Total	0.53	51.18	100.0
Conc. Ni-compl. (mg dm⁻³)	0.01	1.02	2.0
% Ni-EDTA	-	50.93	100.0
Conc. Ni-EDTA (mg dm⁻³)	-	1.02	2.0

* Visual MINTEQ

El Ni presente en la disolución de concentración 2 mg dm^{-3} con una relación Ni:EDTA 1:2.5 se encuentra en un 50.93% en forma de Ni complejo con EDTA, que corresponde a una concentración de Ni de 1.02 mg dm^{-3} , siendo la especie mayoritaria el NiEDTA^{2-} . La presencia de otros complejos metálicos en la disolución es prácticamente despreciable. Al aumentar la proporción de EDTA hasta una relación másica Ni:EDTA de 1:5, la totalidad del Ni presente se encuentra complejo con EDTA.

En la curva de ruptura correspondiente a la turba con una relación de Ni:EDTA en el influente de 1:2.5 (Figura 7.7a), se observa que la concentración normalizada del efluente presenta una zona prácticamente horizontal que corresponde a una concentración aproximadamente constante de Ni en el efluente alrededor de 0.91 mg dm^{-3} . Este valor es similar a la concentración de Ni en forma de complejo estimada que fue de 0.95 mg dm^{-3} (Tabla 7.17). Se observa un comportamiento similar en la Figura 7.7b, correspondiente a la *Posidonia oceanica*, con una concentración detectada en el efluente de la columna en los instantes iniciales de la operación, si bien en este caso en un valor de concentración de 1.05 mg dm^{-3} . Los ensayos de bioadsorción de Ni en presencia de EDTA de la turba y de la *Posidonia oceanica* han corroborado la incapacidad de este material de retener las especies metálicas complejadas con EDTA. En el caso del quitín y del quitosán (Figura 7.7c y Figura 7.7d), la concentración de Ni en el efluente evolucionó rápidamente hacia la saturación desde los primeros instantes de la operación de las columnas, en consonancia con la menor capacidad de estos materiales para retener Ni en forma libre previamente observado.

Tabla 7.17 Comparación de la concentración de Ni complejo presente en el influente de las columnas y la concentración de Ni en el efluente de los experimentos con 2 mg dm^{-3} de metal en presencia de EDTA en relación másica Ni:EDTA 1:2.5 para la *Posidonia oceanica* y la turba.

Adsorbente	Influente				Efluente
	C_0 (mg dm^{-3})	Ni:EDTA (mg mg^{-1})	Conc. Ni compl. (mg dm^{-3})*	Conc. Ni-EDTA (mg dm^{-3})*	Conc. Ni (mg dm^{-3})
Turba	1.87 ± 0.02	1:2.5	0.96	0.95	0.91
<i>Posidonia oceanica</i>	1.87 ± 0.02	1:2.5	0.96	0.95	1.05

* Visual MINTEQ

En la Tabla 7.18 se muestran las cantidades de Ni retenido en los distintos ensayos para concentraciones en el efluente del 5%, 50% y 100% de la

concentración de metal en el influente. Cabe destacar la drástica reducción en la cantidad de Ni retenido por la turba hasta las condiciones de saturación, desde un valor de 8.95 mg g^{-1} en ausencia de EDTA hasta un valor de 4.50 mg g^{-1} en presencia de EDTA en relación Ni:EDTA 1:2.5. En el caso de la *Posidonia oceanica*, la reducción fue menor, desde 5.1 mg g^{-1} hasta 3.95 mg g^{-1} .

Tabla 7.18 Cantidad de Ni retenido y volúmenes de poro de agua tratada en los ensayos de adsorción de metal en ausencia y en presencia de EDTA en el influente en columna de lecho fijo.

Adsorbente	C/C ₀	Ni:EDTA	Ni:EDTA	Ni:EDTA
		1:0	1:2.5	1:5
		q _c (mg g ⁻¹)	q _c (mg g ⁻¹)	q _c (mg g ⁻¹)
Turba	0.05	6.44	n.ap	n.ap
	0.5	8.19	2.70	n.ap
	1.0	8.95	4.50	n.ap
<i>Posidonia oceanica</i>	0.05	3.65	n.ap	n.ap
	0.5	4.74	n.ap	n.ap
	1.0	5.10	3.95	n.ap
Chitosan	0.05	0.55	n.ap	n.ap
	0.5	0.84	0.29	n.ap
	1.0	1.05	0.80	n.ap
Chitín	0.05	0.45	n.ap	2.10
	0.5	0.62	2.06	2.61
	1.0	0.81	2.48	2.85
CA Scharlau	0.05	—	n.ap	2.10
	0.5	—	2.06	2.61
	1.0	—	2.48	2.85

n.ap: no aplicable

En cambio, el comportamiento del carbón activado Scharlau (Figura 7.7e) siguió una tendencia diferente. En los experimentos realizados en ausencia de EDTA, se observó que el carbón activado Scharlau no retenía cantidades apreciables de metal libre; sin embargo, cuando la relación Ni:EDTA fue de 1:2.5, la capacidad de retención del carbón aumentó y se alcanzaron valores de 2.48 mg g^{-1} hasta la saturación ($C/C_0 = 1$). El incremento en la capacidad de adsorción de

metales pesados del carbón activado Scharlau se había observado en los estudios de adsorción de Cu presentados en la sección 7.2.2, y se puede atribuir a la adsorción de la especie de metal complejado. De hecho, si se observa la Figura 7.7e correspondiente al carbón activado Scharlau, la concentración de Ni en el efluente tiende a un valor constante de 0.80 mg dm^{-3} durante los 1000 primeros volúmenes de poro de agua tratada, que es un valor cercano a la concentración de Ni libre en el influente estimada por el programa Visual MINTEQ que es de 0.93 mg dm^{-3} para una relación másica Ni:EDTA de 1:2.5.

Los experimentos realizados con una relación másica Ni:EDTA 1:5 corroboraron el comportamiento de los adsorbentes observado a concentración de EDTA inferior. Con una relación másica Ni:EDTA 1:5 en el influente, el Ni está completamente complejado, siendo NiEDTA^{2-} la forma mayoritaria. Todos los bioadsorbentes, *Posidonia oceanica*, turba, chitosan y chitín, mostraron una capacidad de eliminación despreciable en estas condiciones. Sin embargo, el carbón activado Scharlau aumentó su capacidad de eliminación en presencia EDTA en una relación másica Ni:EDTA 1:5, con más de 530 volúmenes de poro de agua tratada (70 horas de operación) antes de que se detectara la presencia de Ni en el efluente, y se retuvieron 2.10 mg g^{-1} y 2.85 mg g^{-1} de Ni hasta el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$) y hasta la saturación completa ($C/C_0 = 1.0$), respectivamente.

Estos resultados, con una clara influencia de la presencia de EDTA, ponen de nuevo de manifiesto la importancia de la caracterización de la distribución entre la cantidad de metal libre y de especies complejadas del metal en el agua a tratar como paso previo al diseño y planificación del tratamiento de bioadsorción.

Tras la etapa de saturación, se llevó a cabo la regeneración ácida de varios de los lechos adsorbentes saturados de Ni en ausencia de EDTA, utilizando una disolución de HCl 0.05 M con caudales de $100 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. En la Figura 7.8 se muestran las curvas de elución obtenidas.

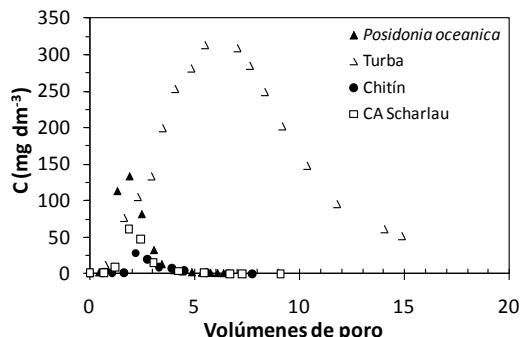


Figura 7.8 Curvas de elución de los materiales correspondientes a los ensayos de retención de Ni realizados en ausencia de EDTA.

Las curvas de elución presentan la forma típica con un pico máximo de concentración varias veces superior a la concentración de metal en el influente alimentado durante el proceso de adsorción. Al ser sometido a la disolución ácida de regeneración, el lecho de quitosán se desintegró y las pérdidas de presión en la columna aumentaron drásticamente, haciendo inviable la regeneración del material. El resto de materiales (turba, *Posidonia oceanica*, chitín y carbón activado) se regeneraron satisfactoriamente. El ensayo de regeneración ácida de la turba se detuvo prematuramente y no se consiguió la completa regeneración del lecho. En la Tabla 7.19 se comparan los volúmenes de agua tratada en la etapa de adsorción con aquellos utilizados en las respectivas regeneraciones. Asimismo se muestra el porcentaje de Ni recuperado en cada regeneración.

Tabla 7.19 Resultados de la regeneración de los lechos adsorbentes tras los ensayos de eliminación de Ni en ausencia de EDTA.

Adsorbente	Vol. Agua tratada (dm ⁻³)	Vol. HCl (dm ⁻³)	% Ni recuperado
Turba	31.0	0.22	86.3
<i>Posidonia oceanica</i>	4.3	0.13	83.8
Chitín	1.9	0.12	91.2
CA Scharlau	1.5	0.10	—

Como puede observarse, las cantidades de agua tratada durante los ciclos de adsorción son muy superiores a los volúmenes de HCl requeridos durante la regeneración y, en consecuencia, el objetivo de concentrar el metal se consiguió satisfactoriamente. En el experimento con carbón activado se alcanzó una recuperación del Ni prácticamente total, con una concentración nula de Ni en el efluente al finalizar la regeneración, aunque no fue posible evaluar con precisión el porcentaje de Ni recuperado dada la baja cantidad de Ni retenido. Para el resto de materiales, la recuperación de metal fue muy elevada. Por tanto, puede concluirse que todos los materiales estudiados, excepto el quitosán, pueden regenerarse adecuadamente con pequeños volúmenes de ácido, recuperándose la mayor parte del metal retenido.

7.2.4 Tratamiento del agua residual de una industria del sector metal-mecánico

Como parte del proyecto de investigación aplicada financiado por el Instituto Tecnológico Metal-Mecánico, se evaluó el comportamiento de los adsorbentes para la depuración de un agua residual procedente de una empresa representativa del subsector de tratamiento de superficies metálicas. Inicialmente, se realizó un ensayo de adsorción en columna de lecho fijo utilizando carbón activado Scharlau, material que mejores resultados había proporcionado en presencia de agentes complejantes, con el agua residual influente al sistema de depuración físico-químico. Para ello, se tomaron muestras de agua residual en tres días de producción distintos. Las muestras presentaron valores de pH comprendidos entre 5.5 y 6.5 y valores de conductividad entre 1.8 y 2.4 mS cm⁻¹. La concentración de metales pesados en las muestras de agua residual industrial se recoge en la Tabla 7.20.

Tabla 7.20 Concentraciones de metales pesados en el agua residual influente al tratamiento físico-químico de una empresa del sector de tratamiento de superficies metálicas.

Nº de muestra	Conc. Ni (mgdm ⁻³)	Conc. Zn (mgdm ⁻³)	Conc. Cu (mgdm ⁻³)	Conc. Cr* (mgdm ⁻³)
1	27.21 ± 0.26	4.88 ± 0.40	14.17 ± 1.72	2.38 ± 0.09
2	39.23 ± 0.15	9.67 ± 0.32	11.60 ± 0.05	3.80 ± 0.23
3	31.54 ± 0.33	5.32 ± 0.17	15.28 ± 0.45	4.71 ± 0.14

*Cr(III)

Las muestras de agua residual analizadas se caracterizaron por una apreciable variabilidad tanto de las concentraciones de metales como del pH y conductividad, parámetros con gran influencia en el proceso de adsorción. Las muestras presentadas en la Tabla 7.20 fueron alimentadas consecutivamente a una columna de laboratorio de 2.35 cm de diámetro interno utilizando carbón activado Scharlau como material adsorbente. La masa de carbón introducida en la columna fue de 23.34 g hasta alcanzar una altura de lecho de 11.6 cm con una porosidad de 0.701. El caudal de alimentación se fijó en $251.0 \pm 4.2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Las curvas de ruptura resultantes se muestran en la Figura 7.9, en la que se han representado conjuntamente las curvas de ruptura de cada metal expresadas como la concentración del efluente normalizada con la concentración influente (C/C_0) en función del número de volúmenes de poro de agua tratada, y en la que las líneas verticales indican el instante en el que se procedió al cambio de muestra de agua residual.

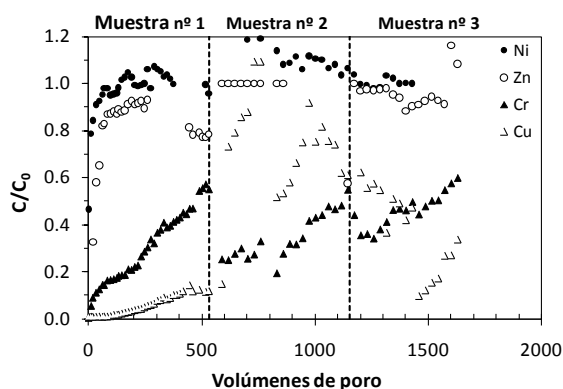


Figura 7.9 Curvas de ruptura de la adsorción de Ni, Zn, Cr y Cu presentes en un agua residual industrial sobre carbón activado Scharlau.

Como puede observarse, el rendimiento de adsorción de Cu en los instantes iniciales fue considerable, manteniéndose una concentración de Cu en el efluente inferior a 1.5 mgdm^{-3} durante todo el periodo de alimentación de la primera muestra de agua residual. La adsorción de Ni y Zn fue prácticamente despreciable durante toda la operación de la columna, y desde los instantes iniciales la concentración en el efluente alcanzó prácticamente el valor del influente. La adsorción de Cr fue superior a la de Ni y Zn e inferior a la de Cu, si

bien desde los primeros instantes de la operación se detectó Cr en el efluente. Tras el primer cambio de alimentación, la concentración de Cr disminuyó pese a la mayor concentración de este metal en la muestra número 2. La retención de Cu disminuyó drásticamente, alcanzándose valores de concentración en el efluente superiores a la concentración en el influente. Este hecho puede atribuirse al desplazamiento del Cu previamente retenido por el resto de metales presentes en la disolución. Para el Ni también se observó una elución con el cambio de alimento. Al pasar a utilizar la muestra número 3, la adsorción de Cu se vio ligeramente favorecida respecto a la de Cr, invirtiéndose de nuevo la posición de las curvas de ruptura. La retención de Ni y Zn fue de nuevo despreciable.

En cualquier caso, la variabilidad del influente, junto con la elevada concentración de contaminantes presentes en las aguas residuales de esta empresa del sector de tratamiento de superficies metálicas, ocasionaron enormes dificultades en el control de proceso de adsorción, tal y como se desprende de la inestabilidad observada en la Figura 7.9. A la vista de las dificultades de aplicación de la tecnología como alternativa al tratamiento primario en las empresas del sector de tratamiento de superficies metálicas, se decidió evaluar el uso de la tecnología como tratamiento terciario, posterior a la depuración físico-química convencional, y con el objetivo de asegurar el cumplimiento de los límites de vertido en el caso de un funcionamiento ineficaz de la precipitación química.

Con el fin de evaluar el rendimiento de la bioadsorción como tratamiento terciario, se realizó un muestreo del efluente del tratamiento físico-químico de precipitación de aguas residuales de la misma industria del sector de tratamiento de superficies metálicas. Se analizó el contenido en metales presente en el agua residual y se determinó el pH y la conductividad. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 7.21.

Tabla 7.21 Caracterización del agua residual efluente del tratamiento físico-químico de una empresa del sector de tratamiento de superficies metálicas.

Concentración de metales	
Ni, mg dm ⁻³	1.82
Cu, mg dm ⁻³	<0.3
Zn, mg dm ⁻³	<0.1
pH	8.5
Conductividad, mS cm⁻¹	3.1

El metal pesado mayoritario en el agua residual tratada fue el Ni, si bien el agua presentaba trazas de Cu y Zn. El pH del efluente industrial fue de 8.5 y la conductividad de 3.1 mS cm⁻¹. El agua industrial se alimentó sin acondicionamiento previo en columnas de lecho fijo de laboratorio de 1 cm de diámetro, realizándose un experimento para cada uno de los adsorbentes ensayados. Las condiciones experimentales de estos ensayos se presentan en la Tabla 7.22.

Tabla 7.22 Condiciones experimentales de los ensayos de adsorción de Ni en columna de lecho fijo con diversos adsorbentes del efluente del tratamiento físico-químico de una empresa del sector de tratamiento de superficies metálicas.

Adsorbente	C ₀ (mg dm ⁻³)	pH influyente	Q (cm ³ h ⁻¹)	h (cm)	m (g)	θ	V _p (cm ³)
<i>Posidonia oceanica</i>	1.82 ± 0.02	8.2–8.5	45.00 ± 0.74	10.0	1.2056	0.927	7.3
Turba	1.82 ± 0.02	8.2–8.5	42.75 ± 1.21	9.8	4.2897	0.662	5.1
Chitín	1.82 ± 0.02	8.2–8.5	38.04 ± 0.51	10.1	2.2415	0.724	5.7
Chitosan	1.82 ± 0.02	8.2–8.5	39.13 ± 0.42	9.5	1.2492*	0.828	6.2
CA Scharlau	1.82 ± 0.02	8.2–8.5	37.54 ± 0.13	10.1	3.2981	0.708	5.6

*Masa de chitosan inmovilizado (chitosan + alginato)

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de bioadsorción con disoluciones de concentración 2 mg dm⁻³ de Ni presentados en el apartado 7.2.3, los experimentos se planificaron para que tuvieran una duración aproximada de

una semana, excepto para la turba, cuyo experimento se extendió durante más de dos semanas. El lecho de quitosán mostró una capacidad de retención inesperadamente elevada, por lo que este experimento se extendió hasta que el agua industrial se agotó. Los resultados se muestran en la Figura 7.10. La variación máxima del pH del efluente en cada uno de los experimentos fue de ± 0.5 unidades de pH.

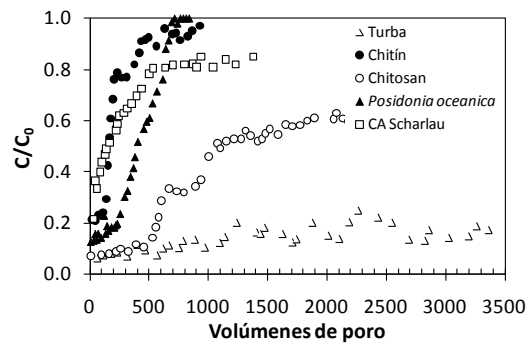


Figura 7.10 Curvas de ruptura de la adsorción de Ni para diversos bioadsorbentes del efluente del tratamiento físico-químico de una empresa del sector de tratamiento de superficies metálicas.

En la Figura 7.10 puede observarse que la capacidad de eliminación de los bioadsorbentes estudiados decrece en el siguiente orden: turba \gg chitosan > *Posidonia oceanica* > chitín. La curva de ruptura experimental para el carbón activado Scharlau indica un comportamiento intermedio en comparación con los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción de Ni con relaciones másicas Ni:EDTA de 1:2.5 y 1:5 descritos en la sección 7.2.3, con una temprana y aguda fuga de Ni y una zona plana en valor de C/C_0 entre el 80% y el 85% de la concentración en el influente, alcanzada a 500 volúmenes de poro de agua tratada (75 horas de operación). Estos resultados parecen indicar que la fracción complejada de Ni en el agua residual industrial no fue suficientemente elevada como para recomendar el uso del carbón activado frente al resto de adsorbentes.

Entre el resto de materiales, los resultados obtenidos con el chitín, la *Posidonia oceanica* y la turba concordaron con los obtenidos con disoluciones de laboratorio con relaciones másicas Ni:EDTA 1:0 y 1:2.5, indicando que una fracción inferior al 20% de Ni en el efluente del proceso industrial estaría en forma

complejada. Las diferencias de composición química, conductividad o, especialmente, el pH más elevado en el agua residual industrial parecían no afectar al rendimiento general de los bioadsorbentes, excepto para el quitosán, como se discutirá más adelante. El quitín mostró una capacidad de eliminación de Ni tan reducida como la presentada en los ensayos realizados con disoluciones preparadas en el laboratorio, con la fuga de Ni desde los primeros volúmenes de poro de agua tratada, y con una capacidad de retención de Ni de 1.15 mg g^{-1} ($C/C_0 = 1$). La curva correspondiente a la *Posidonia oceanica* presentó una zona plana inicial en un valor entre 0.15–0.20 de C/C_0 que podría estar relacionada con la incapacidad de este material para retener las especies de Ni complejado. Se consiguió trabajar durante 230 volúmenes de poro de agua tratada (37 horas de operación) con un efluente de concentración de Ni inferior a 0.35 mg dm^{-3} y la capacidad de retención del material hasta la saturación completa ($C/C_0 = 1$) fue de 5.06 mg g^{-1} . La turba es el material con el que se obtuvieron mejores resultados en el tratamiento del agua industrial. Los resultados obtenidos con la turba corroboran que la fracción de Ni complejado en el agua industrial utilizada era pequeña. En este caso, no pudo obtenerse la curva de ruptura completa debido a su elevada capacidad de retención, que prolongó el experimento durante 17 días, momento en el que el alimento industrial se agotó. La concentración de Ni en el efluente aumentó progresivamente desde un valor inicial de 0.1 mg dm^{-3} hasta un valor final de 0.2 mg dm^{-3} en 3500 volúmenes de poro de agua tratada, con una cantidad de Ni retenida de 6.32 mg g^{-1} , correspondiente a un 88% de eficacia de eliminación.

Como se ha indicado, el rendimiento de la columna de quitosán fue más elevado que el obtenido con las disoluciones de Ni y EDTA preparadas en el laboratorio a pH 7. Se trataron 450 volúmenes de poro correspondientes a 70 horas de funcionamiento con una concentración de Ni en el efluente inferior a 0.2 mg dm^{-3} . Tras 16 días de operación, se obtuvo una eliminación de Ni de 14.2 mg g^{-1} a $C/C_0 = 0.6$, valor muy superior al obtenido en los experimentos con disoluciones de laboratorio en ausencia de EDTA (0.84 mg g^{-1} a $C/C_0 = 0.5$) y en presencia de EDTA en una relación Cu:EDTA de 1:2.5 (0.29 mg g^{-1} a $C/C_0 = 0.5$), que se habían realizado a un pH en el influente de 7, inferior al pH del agua industrial.

Con el fin de comprobar el efecto del pH del influente en la bioadsorción de Ni sobre quitosán, se realizó un experimento adicional con este material con

una disolución de Ni preparada en el laboratorio a pH 8.2 en ausencia de EDTA. Las condiciones experimentales de este ensayo se muestran en la Tabla 7.23.

Tabla 7.23 Condiciones experimentales del ensayo de bioadsorción de Ni en ausencia de EDTA sobre quitosan con una concentración de Ni en el influente de 2 mg dm^{-3} a pH 8.2.

Adsorbente	C_0 (mg dm^{-3})	pH	Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	h (cm)	m (g)	θ	V_p (cm^3)
Chitosan	2.17 ± 0.16	8.2	37.50 ± 0.42	10.0	1.4683*	0.769	6.1

* Masa de quitosan inmovilizado (chitosan + alginato)

Los resultados obtenidos en los experimentos con agua artificial a valores de pH del influente de 7.0 y 8.2, y en el experimento con agua industrial a pH de 8.5 se muestran en la Figura 7.11.

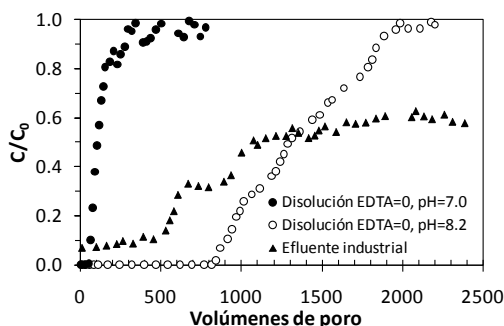


Figura 7.11 Comparación de las curvas de ruptura de adsorción de Ni con quitosan con disoluciones de laboratorio a valores de pH 7.0 y 8.2, y con el agua industrial real.

Las curvas de ruptura obtenidas con disoluciones de laboratorio muestran que el aumento del pH en el influente de 7.0 a 8.2 afectó fuertemente al rendimiento del quitosan, incrementándolo notablemente. La eliminación de Ni calculada hasta el punto de saturación fue de 12.20 mg g^{-1} para un valor de pH de 8.2, frente a 1.05 mg g^{-1} para un valor de pH de 7.0. Estos resultados pueden explicar la elevada eliminación de Ni observada con el agua industrial, a diferencia de la observada en el ensayos realizados con una disolución de 2 mg dm^{-3} de concentración de Ni sin EDTA y a pH 7. En cualquier caso, aunque el quitosan se

mostró como un material efectivo para el tratamiento del agua industrial, su relativamente elevado coste junto con la necesidad de inmovilización para su uso en columna y la imposibilidad de regeneración ácida restringen su aplicación en comparación, por ejemplo, con el uso de la turba.

Tras la etapa de saturación, se llevó a cabo la regeneración ácida de los lechos saturados de Ni, utilizando una disolución de HCl 0.05 M, con caudales de regeneración comprendidos entre 75 y 105 cm³ h⁻¹. En la Figura 7.12 se muestran las curvas de elución obtenidas.

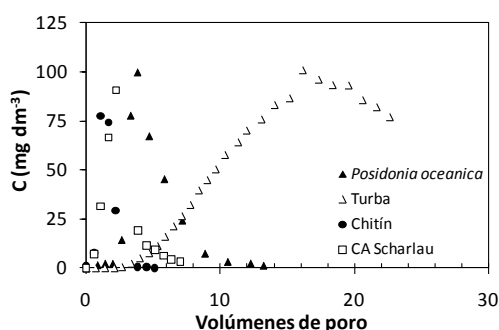


Figura 7.12 Curvas de elución de los materiales tras la adsorción del efluente del tratamiento físico-químico de una empresa del sector de tratamiento de superficies metálicas.

Las curvas de elución presentan la forma típica con un pico máximo de concentración varias veces superior a la concentración de metal en el influente alimentado durante la etapa de adsorción. Como se ha comentado anteriormente, la regeneración ácida del quitosán no es viable ya que el material pierde su estructura al entrar en contacto con el ácido. El resto de materiales se regeneraron satisfactoriamente. La regeneración ácida de la turba se detuvo prematuramente y no se consiguió la completa elución de Ni.

En la Tabla 7.24 se presentan los volúmenes de agua residual tratada en la etapa de adsorción junto con aquellos utilizados en las respectivas regeneraciones, así como el porcentaje de Ni recuperado respecto del retenido durante la etapa de adsorción. Las cantidades de agua residual tratada durante los ciclos de adsorción son muy superiores a los volúmenes de HCl requeridos durante la regeneración, con la consiguiente concentración del contaminante. Se consiguieron

recuperaciones muy elevadas para todos los adsorbentes, excepto para la turba debido a la detención prematura de la alimentación de ácido. Puede concluirse que todos los materiales estudiados, excepto el quitosan, pueden regenerarse adecuadamente con pequeños volúmenes de ácido, recuperándose la mayor parte del metal retenido.

Tabla 7.24 Resultados de la regeneración de los materiales tras la adsorción del efluente del tratamiento físico-químico de una empresa del sector de tratamiento de superficies metálicas.

Adsorbente	Vol. Agua tratada (dm ⁻³)	Vol. HCl (dm ⁻³)	% Ni recuperado
Turba	17.2	0.21	66.0*
<i>Posidonia oceanica</i>	5.0	0.22	98.0
Chitín	2.9	0.08	99.0
CA Scharlau	5.3	0.15	98.0

*Regeneración no finalizada.

7.2.5 Estudio de la configuración de columnas en serie para el tratamiento de aguas contaminadas con cobre en presencia de EDTA

Los estudios del rendimiento de eliminación de Cu y Ni sobre diversos adsorbentes han puesto de manifiesto que el único bioadsorbente capaz de competir con la *Posidonia oceanica* y la turba es el quitosan, que ha mostrado una capacidad de eliminación de Cu en ausencia de EDTA similar a la de la *Posidonia oceanica* y, si bien su capacidad de retención de Ni en ausencia de EDTA no fue muy significativa, mostró un buen rendimiento de retención de Ni al ser sometido al efluente industrial, observándose un gran incremento en la retención de este metal con el aumento del pH del efluente. Sin embargo, el uso de este material presenta grandes limitaciones tanto operativas como económicas. Por todo ello, se concluyó que la *Posidonia oceanica* y la turba son los materiales más idóneos en ausencia de EDTA. En cambio, la presencia de EDTA afecta de manera adversa la capacidad de retención de estos materiales, a diferencia de los carbones activados cuyas capacidades de retención se ven incrementadas cuando el metal se encuentra complejoado con EDTA. A la vista de estos resultados y con el fin de

proporcionar una solución a la problemática asociada a la presencia de agentes complejantes en las aguas contaminadas con metales pesados, se evaluó el rendimiento de eliminación de metales de un sistema de columnas en serie utilizando la *Posidonia oceanica*, la turba y el carbón activado Scharlau como adsorbentes. El objetivo perseguido con la combinación de lechos de *Posidonia oceanica* o de turba con un lecho de carbón activado Scharlau es el aprovechamiento conjunto de la elevada capacidad de retención de metal libre del bioadsorbente con la capacidad del carbón de retener los complejos metálicos de EDTA, con el fin de conseguir la reducción o la eliminación total de la concentración de metal detectada en el efluente de las columnas de *Posidonia oceanica* y turba en los instantes iniciales de la operación cuando existe EDTA en el influente.

Se estudiaron dos configuraciones: la primera, formada por un lecho de *Posidonia oceanica* seguido de un lecho de carbón activado Scharlau, y la segunda, con un lecho de turba seguido de un lecho de carbón activado Scharlau. En ambos casos, el lecho de carbón activado se alimentó de manera continua con el efluente de la primera columna. Para el sistema *Posidonia oceanica*+carbón activado se realizaron dos experimentos con disoluciones influentes de concentración de Cu de 5 mg dm^{-3} y relación másica Cu:EDTA 1:1, y de 20 mg dm^{-3} y relación másica Cu:EDTA 1:0.5. El sistema de turba+carbón activado se evaluó con una disolución de Cu de 20 mg dm^{-3} y una relación másica Cu:EDTA 1:0.5. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 7.25.

Tabla 7.25 Condiciones experimentales de los ensayos de bioadsorción de Cu en presencia de EDTA con una configuración de columnas en serie.

Configuración de adsorbentes en serie	C_0 (mg dm^{-3})	Cu:EDTA (mg mg^{-1})	pH	Q ($\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$)	h (cm)	m (g)	θ	V_p (cm^3)
<i>Posidonia oceanica</i> + CA Scharlau	5.29 ± 0.06	1:1	6.0	40.5 ± 0.1	10.3	0.9358	0.755	6.11
<i>Posidonia oceanica</i> + CA Scharlau	21.19 ± 0.14	1:0.5	6.0	39.7 ± 0.1	9.6	0.9148	0.770	5.80
Turba + CA Scharlau	21.53 ± 0.15	1:0.5	6.0	40.4 ± 0.2	10.4	4.6565	0.568	4.64
					10.0	3.3106	0.639	5.02

Las curvas de ruptura experimentales del efluente de la primera columna (bioadsorbente) y del efluente de la segunda columna (carbón activado Scharlau), que corresponde con el efluente final del sistema de tratamiento, se han representado conjuntamente en la Figura 7.13 para los dos ensayos de la configuración formada por un lecho de *Posidonia oceanica* y un lecho de carbón activado. Los resultados de la configuración formada por un lecho de turba y un lecho de carbón activado se muestran en la Figura 7.14. El pH del efluente de las columnas de *Posidonia oceanica* y turba varió desde valores iniciales en torno a 7.0 hasta valores mínimos en torno a 4.5, si bien el pH del efluente final del sistema se mantuvo en todo momento en valores por encima de 5.5 por la presencia del carbón activado que amortiguó la disminución de pH.

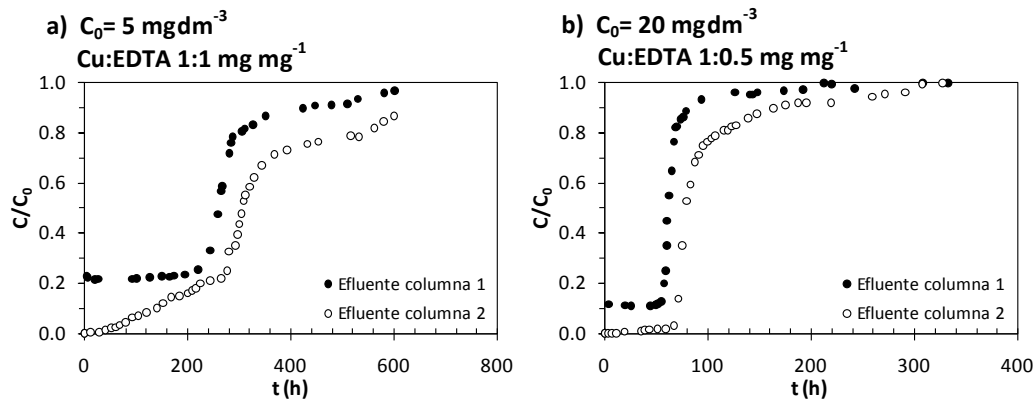


Figura 7.13 Curvas de ruptura de los ensayos de adsorción de Cu utilizando el sistema de columnas en serie *Posidonia oceanica*+carbón activado Scharlau con a) 5 mg dm^{-3} de Cu y relación Cu:EDTA 1:1, y b) 20 mg g^{-1} de Cu y relación Cu:EDTA 1:0.5.

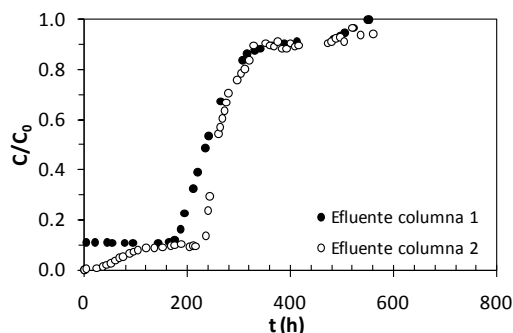


Figura 7.14 Curvas de ruptura de los ensayos de adsorción de Cu utilizando el sistema de columnas en serie turba + carbón activado Scharlau con 20 mg g^{-1} de Cu y relación Cu:EDTA 1:0.5.

En estas figuras se aprecia cual sería la diferencia entre utilizar sólo una columna de bioadsorbente o las configuraciones de columnas en serie propuestas. Los lechos de la *Posidonia oceanica* y de la turba proporcionaron los resultados esperados, con una línea horizontal en los instantes iniciales de las curvas de ruptura relacionada con la concentración de Cu complejado con EDTA. Por lo tanto, utilizando sólo un lecho de bioadsorbente se habría obtenido un efluente con una concentración de Cu de al menos el valor de la concentración de Cu complejado con EDTA en el influente. La inclusión de la segunda columna, de carbón activado, permitió operar durante un periodo de tiempo a concentración de Cu nula en el efluente del sistema, y en dos de los casos mostrados, durante un mayor periodo de tiempo con una concentración en el efluente del sistema inferior a la concentración de Cu complejado. Así, el punto de ruptura ($C/C_0 = 0.05$) del efluente final de la configuración *Posidonia oceanica*+carbón activado alimentada con una disolución de 5 mg dm^{-3} de Cu y una relación Cu:EDTA 1:1 se alcanzó tras 83 horas de operación, mientras que este sistema al ser alimentado con una disolución de 20 mg dm^{-3} de Cu y una relación Cu:EDTA 1:0.5 alcanzó el punto de ruptura tras 68 horas de operación. Con la configuración turba+carbón activado, a la que se alimentó una disolución de 20 mg dm^{-3} de Cu y una relación Cu:EDTA 1:0.5, se alcanzó el punto de ruptura tras 71 horas de operación, tiempo muy similar al obtenido con la configuración *Posidonia oceanica*+carbón activado para las mismas condiciones de alimentación, como cabía esperar del hecho de que, durante ese periodo de operación, la corriente influente a la columna de

carbón presentó concentraciones de Cu muy similares en ambos sistemas. La evolución hacia la saturación de la curva de ruptura del efluente final muestra ciertas diferencias según el sistema considerado. En los ensayos realizados con la configuración *Posidonia oceanica*+carbón activado alimentada con la disolución de 5 mgdm^{-3} de Cu y relación másica Cu:EDTA 1:1 (Figura 7.13a) y con la configuración turba+carbón activado (Figura 7.14), se observa como la concentración de metal en el efluente final del sistema aumenta lentamente hasta el momento en que el efluente de la primera columna aumenta bruscamente debido a la llegada del frente de adsorción al extremo de dicha columna. A partir de este momento, ambas curvas de ruptura muestran una evolución paralela hasta la saturación. A la vista de estos resultados, la utilización de un lecho con mayor cantidad de carbón activado permitiría la optimización del sistema, consiguiéndose una concentración en el efluente final nula durante un mayor tiempo de operación.

Para la configuración de *Posidonia oceanica*+carbón activado alimentada con 20 mgdm^{-3} de Cu y relación másica Cu:EDTA 1:0.5 (Figura 7.13b), se observa que la concentración de metal en el efluente se mantuvo en valores prácticamente nulos hasta que la concentración en el efluente del lecho de bioadsorbente aumentó bruscamente hacia la saturación a partir de un tiempo en torno a 80 horas. Este resultado sugiere que el tamaño del lecho de carbón activado se encuentra en un valor próximo al óptimo para alcanzar una concentración de metal en el efluente nula durante el mayor tiempo de operación posible.

Las cantidades de Cu retenidas hasta que se alcanzó una concentración en el efluente del 50% de la concentración a la entrada ($C/C_0 = 0.5$) y hasta la saturación compleja ($C/C_0 = 1$), así como los tiempos de operación correspondientes, se presentan en la Tabla 7.26. La cantidad de Cu retenido por el carbón activado Scharlau se ha determinado como la diferencia entre la cantidad de Cu retenido en todo el sistema, calculada a partir de la curva de ruptura experimental de la segunda columna, y la cantidad de Cu retenido en el lecho de bioadsorbente, calculada a partir de la curva de ruptura experimental del efluente de la primera columna.

La contribución más significativa a la retención total de metal en el sistema fue la producida por los lechos de bioadsorbente, ya que tanto la *Posidonia oceanica* como la turba mostraron cantidades de Cu retenido muy superiores a la

del carbón activado Scharlau. Las cantidades de Cu retenido por el carbón activado hasta la saturación completa obtenidas en los ensayos realizados con 20 mgdm^{-3} y una relación másica Cu:EDTA 1:0.5 con ambos sistemas de tratamiento son muy similares, con valores en torno a 10 mgg^{-1} , indicando que los efluentes de las columnas de *Posidonia oceanica* y turba presentaban características muy similares. En el sistema turba+carbón activado la cantidad de Cu retenido en el lecho de carbón hasta $C/C_0 = 0.5$ fue de 9.01 mgg^{-1} , valor que representa más del 90% de su capacidad de retención total (9.95 mgg^{-1}).

Tabla 7.26 Cantidades de Cu retenido y tiempos de operación obtenidos en los ensayos con una configuración de columnas en serie de a) *Posidonia oceanica*+carbón activado Scharlau y de b) turba+carbón activado Scharlau.

a) *Posidonia oceanica* + carbón activado Scharlau

$$C_0 = 5 \text{ mg dm}^{-3}; \text{Cu:EDTA } 1:1 \text{ mg mg}^{-1}$$

	C/C ₀ = 0.5		C/C ₀ = 1.0	
	q _c (mg g ⁻¹)	t (h)	q _c (mg g ⁻¹)	t (h)
<i>Posidonia oceanica</i>	45.28	260	54.79	601
CA Scharlau	4.25	306	6.31*	601*

*Hasta C/C₀ = 0.87

b) *Posidonia oceanica* + carbón activado Scharlau

$$C_0 = 20 \text{ mg dm}^{-3}; \text{Cu:EDTA } 1:0.5 \text{ mg mg}^{-1}$$

	C/C ₀ = 0.5		C/C ₀ = 1.0	
	q _c (mg g ⁻¹)	t (h)	q _c (mg g ⁻¹)	t (h)
<i>Posidonia oceanica</i>	49.15	61	57.90	212
CA Scharlau	5.66	79	10.05	327

c) Turba + carbón activado Scharlau

$$C_0 = 20 \text{ mg dm}^{-3}; \text{Cu:EDTA } 1:0.5 \text{ mg mg}^{-1}$$

	C/C ₀ = 0.5		C/C ₀ = 1.0	
	q _c (mg g ⁻¹)	t (h)	q _c (mg g ⁻¹)	t (h)
Turba	37.25	237	45.11	550
CA Scharlau	9.01	257	9.95	560

A la vista de estos resultados puede concluirse que la configuración de dos columnas en serie formada por una primera columna de *Posidonia oceanica* o turba y una segunda columna de carbón activado Scharlau podría ser una solución adecuada al problema asociado a la presencia de agentes complejantes en la corriente influente al tratamiento de bioadsorción de metales pesados en columna de lecho fijo. El diseño del sistema debe realizarse considerando tanto las características de la corriente residual a tratar como la capacidad de los

adsorbentes utilizados en el sistema, con el fin de conseguir un efluente exento de metal durante el periodo de operación deseado, junto a un elevado aprovechamiento de los lechos adsorbentes.

7.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha evaluado la utilización de la tecnología de bioadsorción como tratamiento primario o como tratamiento terciario de aguas residuales contaminadas con metales pesados del sector de tratamiento de superficies metálicas, en el marco de un proyecto de investigación aplicada financiado por el Instituto Tecnológico Metal-Mecánico (AIMME). El trabajo ha consistido en un estudio comparativo de la *Posidonia oceanica* y de la turba con otros bioadsorbentes y carbones activados, y se ha centrado en la realización de experimentos en columna de lecho fijo. Se han realizado ensayos con disoluciones de laboratorio con Cu o Ni como contaminantes habituales de las empresas de este sector tanto en ausencia como en presencia de EDTA, así como ensayos con muestras reales procedentes del influente y del efluente del tratamiento físico-químico convencional de eliminación de metales pesados de una empresa representativa del sector en la Comunidad Valenciana.

En los ensayos de eliminación de Cu en ausencia de EDTA se ha determinado que los adsorbentes pueden clasificarse en orden decreciente de eficacia de eliminación según: *Posidonia oceanica* \approx chitosan > chitín > carbón activado Scharlau > carbón activado Darco. Con concentraciones de metal que simulan tanto la corriente de entrada como la de salida de un sistema de depuración físico-química convencional, se observó que la utilización de *Posidonia oceanica* o de turba no impediría la emisión del metal complejo. El chitosan y el chitín presentan, asimismo, un comportamiento similar, y únicamente los carbones activados mostraron capacidad para la retención de especies de metal complejo.

Los resultados relativos a la eliminación de Ni en concentraciones similares a las de un efluente del tratamiento físico-químico en ausencia de EDTA indicaron una eficacia de los materiales ensayados decreciente según: turba \gg *Posidonia oceanica* > chitosan > chitín. Las cantidades de níquel retenido fueron de 8.95 mg g⁻¹ en el lecho de turba y de 5.10 mg g⁻¹ en el de *Posidonia oceanica*. Se demostró una menor capacidad para la retención de Ni que para la de Cu, como se esperaba de la menor electronegatividad del Ni. En presencia de EDTA, se constató una disminución del rendimiento de eliminación de Ni para todos los bioadsorbentes; en especial la turba y la *Posidonia oceanica* no retuvieron la fracción de metal en forma de complejo con EDTA desde el inicio del funcionamiento de la operación. El

chitosan presentó como desventaja adicional la imposibilidad de la regeneración del lecho en condiciones ácidas frente al resto de materiales ensayados. Se constató, de nuevo, la capacidad del carbón activado Scharlau para la retención de especies metálicas complejadas con EDTA.

El tratamiento de un agua residual industrial procedente de una empresa representativa del sector de tratamiento de superficies metálicas de la Comunidad Valenciana puso de manifiesto la importancia de evaluar la tecnología de bioadsorción con muestras industriales. La operación de adsorción se mostró muy inestable durante el tratamiento de diversas muestras de agua residual tomadas del influente de la depuradora físico-química de la empresa, debido tanto al elevado contenido en metales pesados como a la variabilidad en la composición, demostrando la dificultad de sustituir el tratamiento físico-químico convencional por un proceso de bioadsorción. El tratamiento del efluente de la depuradora de la empresa proporcionó buenos resultados para la *Posidonia oceanica* y el chitosan y, en especial, para la turba, confirmando el potencial que los materiales estudiados en esta tesis tienen para su aplicación en un tratamiento de afino tras el tratamiento de depuración físico-química a fin de garantizar una reducción en las emisiones de metales pesados al agua.

La configuración de dos columnas en serie combinando un lecho de bioadsorbente, *Posidonia oceanica* o turba, con un lecho de carbón activado Scharlau se ha mostrado como una alternativa para la mejora del rendimiento del sistema de bioadsorción siempre que exista una cierta cantidad de metal en forma de complejos en el efluente industrial superior al valor límite de emisión al agua.

8 CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

In this thesis, biosorption has been studied for treatment of wastewater polluted with heavy metals using *Posidonia oceanica* and peat as biosorbents. Results have been discussed in chapters 5, 6 and 7, and conclusions have also been included at the end of each chapter. In this section, a summary of these conclusions is presented.

Posidonia oceanica and peat have been studied as copper biosorbents in **chapter 5**, including the evaluation of the mechanisms involved in metal retention. Batch and column biosorption experiments were carried out to determine the influence of important parameters such as pH or the presence of complexing agents. The following conclusions can be inferred from the results obtained.

1. As a result of biosorbent characterisation, *Posidonia oceanica* and peat have been shown to be suitable materials for use as biosorbents with high cation exchange capacities, especially *Posidonia oceanica*. Apparent density of peat is higher than that of *Posidonia oceanica*, which results in a better performance of the column operation since a greater quantity of biosorbent in the same volume of column bed can be packed. Reversibility of copper biosorption has been demonstrated with the sequential extraction procedure. Carboxylic and hydroxyl groups have been identified as the functional groups in the biosorbent surface involved in the copper retention onto *Posidonia oceanica* and peat using Fourier transform infrared spectroscopy. Changes on the surface active sites of biosorbents after metal sorption and desorption were detected by thermal analysis. The most important changes were observed in thermal analysis of peat samples after the acid desorption process, indicating that the material is affected significantly by this treatment, as it has been corroborated in the adsorption-desorption experiments.
2. Maximum uptake capacities of *Posidonia oceanica* and peat in batch mode were determined at equilibrium pHs of 4, 5 and 6, resulting in values of 38.14, 51.74 and 73.39 mgg^{-1} for *Posidonia oceanica* and in values of 22.03, 36.40 and 43.74 mgg^{-1} for peat. Comparison of these values with others found in the literature confirmed that *Posidonia oceanica* and peat should be considered as potential biosorbents for copper removal. For *Posidonia oceanica*, batch experimental data were fitted to a Langmuir model for all the equilibrium pHs. For peat, a model assuming one kind of active site and competition between metal ions and protons has been applied successfully.
3. An experimental procedure, based on fixed-bed column experiments, has been applied for the development of a mathematical model for the prediction of column performance. The procedure consists, firstly, in describing the hydrodynamic conditions of the biosorbent beds and, secondly, in obtaining biosorption experimental data for model calibration

and validation. Tracing experiments using LiCl as tracer, with flow rates between 10 and 100 cm³ h⁻¹, resulted in two potential relationships between the hydrodynamic dispersion coefficient and the interstitial velocity. The hydrodynamic dispersion coefficient resulted in values from 0.13 × 10⁻⁶ to 4.50 × 10⁻⁶ m² s⁻¹ for *Posidonia oceanica*, and in values from 5.00 × 10⁻⁸ to 2.95 × 10⁻⁶ m² s⁻¹ for peat.

4. Fixed-bed column experiments with different inlet copper concentrations were performed for both biosorbents and dynamic isotherms were obtained from the uptake capacities at the exhaustion point of the breakthrough curves. Experimental data were fitted to a Langmuir model, with maximum uptake capacities of 56.70 mg g⁻¹ for *Posidonia oceanica* and 43.29 mg g⁻¹ for peat. Differences between batch and dynamic isotherms demonstrate that the application of batch isotherm parameters to predict the sorption behaviour in a continuous system can result in inaccurate estimations of both breakthrough times and total uptake capacities. The effluent pH progress suggests that ion exchange between metal ions and protons occurs. Reversibility of the copper sorption process for both biosorbents was demonstrated, with percentages of copper desorbed greater than 90% for all cases.
5. The effect of the flow rate on the copper sorption was studied with flow rates of 20, 40 and 80 cm³ h⁻¹. When the flow rate is increased, the breakthrough time decreases, since the metal mass flow rate increases. Breakthrough curves for all the flow rates represented as the normalised effluent metal concentration versus the number of pore volumes overlapped, suggesting that the change in the flow rate only affected the time to reach equilibrium between sorbent and sorbate. Thus, in the evaluated range of velocities, flow rate influence on the mass transfer limitation could be considered negligible. Uptake capacities from the exhaustion point of both biosorbents were independent of the flow rate.
6. The effect of the presence of EDTA in the column influent was evaluated with different metal/EDTA ratios. For all cases, a horizontal line in breakthrough curves at the beginning of the operation was observed, which corresponded with a copper concentration that nearly matched the metal-complexed concentration in the influent solutions. These results suggest that there is no sorption of complexed species onto *Posidonia oceanica* and peat fixed beds.

7. Reutilisation of *Posidonia oceanica* and peat was evaluated in five adsorption–desorption cycles. Reversibility of copper sorption was achieved, as well as reutilisation of biosorbent beds.

In **chapter 6** a mathematical model for the prediction of fixed-bed column performance in heavy metal sorption systems was presented. The model was applied to predict copper biosorption onto *Posidonia oceanica* and peat in a wide range of metal concentration and flow rates. The following conclusions may be drawn.

8. The model, based on the resolution of the mass balance, assumes rate control by the intraparticle mass transfer. Rate equation is described by using the linear driving force approximation between the adsorbed solute concentration at the external surface and the total adsorbed solute concentration. Sorption equilibrium is described by the Langmuir model obtained in dynamic conditions. The dispersion coefficient is determined with the empirical equations obtained in previous experiments, which relate hydrodynamic dispersion coefficient with interstitial velocity of the fluid phase.
9. Mass transport model calibration was carried out using results of fixed-bed column experiments with different copper concentrations and flow rate of $40 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ for *Posidonia oceanica* and peat. As a result of the calibration process, a first-order mass transfer coefficient was obtained for different copper concentrations and for both biosorbents. Mass transfer coefficients varied from 1.0×10^{-5} to $12.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for *Posidonia oceanica*, and from 0.06×10^{-5} to $1.80 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for peat, increasing with the increase in the metal concentration.
10. The mathematical model accurately predicted the breakthrough point and reproduced the shape of the experimental breakthrough curves, with deviations in the breakthrough point less than 1.5%, and deviations in the total mass balance less than 10%.
11. Model validation was performed with the results of fixed-bed column experiments obtained with a copper concentration of 20 mg dm^{-3} and flow rates of 20 and $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Experimental breakthrough curves were properly simulated, including not only the breakthrough point but also the shape of the curve and corroborating the model hypothesis and its validation.

12. The sensitivity analysis demonstrated that the mass transport model simulations assuming intraparticle mass transport control are affected more by changes in the mass transfer coefficient than in the hydrodynamic dispersion coefficient.

In **chapter 7**, biosorption technology was evaluated for use as primary or tertiary treatment of heavy-metal polluted effluents of metal surface treatment facilities. This study was carried out as part of a research project focused on the industrial application of the technology, and was financed by the Instituto Tecnológico Metal-Mecánico (AIMME). *Posidonia oceanica* and peat sorption performance was compared with other biosorbents and activated carbons. Sorption experiments were carried out in fixed-bed columns, since it is the most effective configuration for industrial applications. Copper and nickel were selected as habitual pollutants found in industrial wastewater, and metal removal in both the absence and the presence of EDTA was tested for all the materials. Several industrial wastewater samples of a representative metal surface treatment facility were treated with the tested materials. Samples taken from the influent or effluent of the conventional physicochemical wastewater treatment for heavy metal removal were used. The following conclusions can be drawn.

13. Sorbents for copper removal in the absence of EDTA can be classified according to the removal efficiency as follows: *Posidonia oceanica* \approx chitosan > chitin > Scharlau activated carbon > Darco activated carbon. Complexed metal emission was not avoided by using *Posidonia oceanica* or peat fixed beds, either with low or high metal concentrations in the column influent. Similar sorption behaviour was observed for chitosan and chitin. Removal of complexed metal was observed only when activated carbons were used as sorbents.
14. Biosorbents for nickel removal in the absence of EDTA, with metal concentrations similar to those in the effluent of the physicochemical treatment, can be classified according to the removal efficiency as follows: peat \gg *Posidonia oceanica* > chitosan > chitin. Nickel uptake in fixed-bed columns was 8.95 mgg^{-1} for peat and 5.10 mgg^{-1} for *Posidonia oceanica*, values lower than those obtained for copper sorption in similar conditions for both biosorbents, as could be expected for the lowest electronegativity of nickel. Nickel removal efficiency decreases with the presence of EDTA in the influent; particularly, complexed metal fraction in the feed solution was not retained by peat and *Posidonia oceanica* from the beginning of the

column operation. Acid regeneration of chitosan could not be achieved, which is a great disadvantage for industrial application. Complexed metal sorption by Scharlau activated carbon was again corroborated.

15. Experiments with industrial wastewater taken from a metal surface treatment plant highlighted the importance of evaluating the sorption process with industrial samples. Great difficulties in controlling the sorption process were found when several samples of the physicochemical plant influent were treated, owing to the high metal concentration and variability of the composition, demonstrating that substitution of physicochemical treatment for a biosorption process should be carefully evaluated. Good results were obtained when industrial wastewater from the effluent of the physicochemical plant was treated, using *Posidonia oceanica*, chitosan and, especially, peat as sorbents. These results demonstrate that tested biosorbents could be used successfully for treatment of industrial effluents after the conventional physicochemical treatment in order to achieve the lowest emission levels.
16. The serial column configuration with a biosorbent bed of *Posidonia oceanica* or peat coupled with Scharlau activated carbon has been shown as an efficient alternative when concentrations of complexed metals higher than legal emission levels are presented in the column influent, since effluent quality is improved.

Further knowledge about the industrial application of biosorption is expected to be achieved from the results obtained in this work. For this reason, and with the aim of improving knowledge about the biosorption mechanisms to adapt the mathematical model developed in this work to different real situations, the following suggestions for future research are presented.

1. The results obtained in this study have shown *Posidonia oceanica* and peat to be reliable biosorbents of copper or nickel. Biosorption performance, however, is considerably affected by the presence of different heavy metals in the effluent to be treated. Since this is a very common occurrence in industrial wastewater discharges, the evaluation of sorbent performance with solutions containing various heavy metals with different concentrations must be performed.
2. Acid desorption has been shown to affect the copper sorption performance of both biosorbents negatively. In the future, further study of the

phenomenon related to the reduction of metal sorption after acid desorption will be conducted, in order to check the possibility of activating the sorbents in an economical and industrially appropriate way.

3. The presence of EDTA in the influent of fixed-bed columns provokes the reduction of heavy metal removal efficiency of *Posidonia oceanica* and peat. In future research work, experiments using other complexing agents with several metal/complexing agent ratios will be trialled.
4. Serial column configuration with a biosorbent bed coupled with an activated carbon bed represents an alternative technology for the treatment of effluents containing heavy metals and complexing agents. The preliminary study presented in this thesis is expected to be extended with different inlet solutions, as well as different configurations.
5. The mathematical model for the prediction of fixed-bed column performance will be improved, including the chemical equilibrium in solution all over the biosorbent bed. Thus, for example, sorption performance of biosorbents with complexing agents in the feed solution could be simulated.
6. For good performance of the serial column configuration, proper design of the fixed-bed sizing is an important task. The mathematical model with chemical equilibrium in solution will be broadened for use as a preliminary design tool.

9 NOMENCLATURA

a_{RP}:	constante de la isoterma de Redlich–Peterson, $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$
AF:	Ácidos Fúlvicos
AH:	Ácidos Húmicos
b:	constante de la isoterma de Langmuir, $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$
BDST:	<i>Bed Depth-Service Time</i> (Longitud del lecho-tiempo de servicio)
C:	concentración de metal en la fase líquida, mgdm^{-3}
C₀:	concentración de metal en el influente de la columna, mgdm^{-3}
C/C₀:	concentración de metal en el efluente normalizada respecto a la concentración de metal en el influente, adimensional
C_e:	concentración de metal en la fase líquida en equilibrio con la concentración de metal en la fase sólida, mgdm^{-3}
C_H:	concentración de protones en la fase líquida, mgdm^{-3}
C_i:	concentración de metal inicial en la disolución utilizada en los ensayos en discontinuo, mgdm^{-3}
C_R:	concentración de metal en el punto de ruptura (modelo de Bohart-Adams y de Thomas), mgdm^{-3}
C*:	concentración de metal en la interfase sólido-líquido, en equilibrio con la fase adsorbida, mgdm^{-3}
C(i, t_n):	concentración de metal en la fase líquida en el nodo i del mallado de la discretización de la altura de lecho en el instante de tiempo t _n , mg dm^{-3}
C^t:	concentración total de centros activos, mgg^{-1}
CA:	Carbón Activado
C-AF:	carbono fúlvico por gramo de sólido, %
C-AH:	carbono húmico por gramo de sólido, %
CIC:	capacidad de Intercambio Catiónico
Cu:EDTA:	relación másica entre el Cu y el EDTA presente en el influente de las columnas de lecho fijo, adimensional

d:	diámetro de la columna, cm
\bar{d} :	diámetro de partícula medio, mm
D:	coeficiente de dispersión hidrodinámica, $m^2 s^{-1}$
D_{opt}:	coeficiente de dispersión hidrodinámica aplicado en la fase de calibración del modelo, $m^2 s^{-1}$
D_s:	difusividad efectiva intrapartícula, $m^2 s^{-1}$
DRX:	Difracción de Rayos X
DTG:	<i>Derivative Thermogravimetry</i> (Termogravimetría derivativa)
E_r:	error relativo entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales, %
h:	altura de lecho, cm
IRTF:	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier
K:	conductividad del efluente, $mS cm^{-1}$
K₀:	conductividad del influente, $mS cm^{-1}$
K/K₀:	conductividad del efluente normalizada respecto la conductividad del influente, adimensional
K_{opt}:	coeficiente de primer orden de transferencia de materia interna obtenido en la fase de calibración del modelo, s^{-1}
K_{BA}:	constante de velocidad del modelo BDST, $dm^3 mg^{-1} s^{-1}$
K_C:	constante de equilibrio aparente de adsorción, adimensional
K_f:	constante de primer orden de transferencia de materia externa, $dm^3 g^{-1} s^{-1}$
K_F:	constante de equilibrio del modelo de Freundlich, $dm^3 mg^{-1}$
K_H:	constante de equilibrio de adsorción del protón (modelo de Langmuir multicomponente), $dm^3 mg^{-1}$
K_{int}:	constante intrínseca del equilibrio de adsorción

K_L:	constante de equilibrio de adsorción para capas superiores a la primera (isoterma BET) , $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$
K_M:	constante de equilibrio de adsorción del metal (modelo de Langmuir multicomponente), $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$
K_{RP}:	constante de la isoterma Redlich–Peterson, $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$
K_p:	coeficiente de primer orden de transferencia de materia interna, s^{-1}
K_S:	constante de equilibrio de adsorción de la primera capa (isoterma BET), $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$
K_{TH}:	constante de velocidad del modelo de Thomas, $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{s}^{-1}$
K_{T1}:	constante de velocidad de segundo orden de la reacción directa (modelo de Thomas), $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{s}^{-1}$
K_{T2}:	constante de velocidad de segundo orden de la reacción inversa (modelo de Thomas), s^{-1}
m:	masa de bioadsorbente en el interior de la columna, g
m_B:	masa de bioadsorbente utilizada en los ensayos en discontinuo, g
m_W:	masa de agua en el interior del lecho adsorbente, g
M:	soluto en la fase líquida
M²⁺:	cación metálico en disolución
n:	constante del modelo de Freundlich, adimensional
N:	número de celdas de la discretización de la altura de lecho
N₀:	capacidad de adsorción del lecho en el modelo BDST, mgdm^{-3}
N_{VP}:	número de volúmenes de poro de agua tratada, adimensional
pH_{ZPC}:	<i>Zero Point Charge pH</i> (pH en el punto de carga cero)
q:	concentración de metal en la fase sólida, mg metal g^{-1} adsorbente
q_B:	cantidad máxima de metal en la primera monocapa de la fase sólida (isoterma BET), mg metal g^{-1} adsorbente
q_C:	cantidad de metal retenido en la columna, mg metal g^{-1} adsorbente

q_{cal}:	cantidad de metal retenido en la columna calculada según el modelo, mg metal g ⁻¹ adsorbente
q_D:	cantidad de metal desorbido por gramo de adsorbente, mg metal g ⁻¹ adsorbente
q_e:	concentración de metal en la fase sólida en equilibrio con la concentración en la fase líquida, mg metal g ⁻¹ adsorbente
q_{exp}:	capacidad máxima de retención experimental por unidad de masa de adsorbente en ensayos en discontinuo, mg metal g ⁻¹ adsorbente
q_{max}:	capacidad máxima de retención de metal por unidad de masa de adsorbente (modelo de Langmuir), mg g ⁻¹
q*:	concentración de metal adsorbido en la superficie externa del adsorbente, en equilibrio con la concentración de metal en la disolución, mg g ⁻¹
q₀:	capacidad de adsorción del lecho (modelos de Bohart-Adams y de Thomas), mg g ⁻¹
q(i, t_n):	concentración de metal en la fase sólida en el nodo i del mallado de la discretización de la altura de lecho en el instante de tiempo t _n , mg metal g ⁻¹ adsorbente
Q:	caudal de circulación por el interior de la columna, cm ³ h ⁻¹
Q_{max}:	cantidad máxima de centros activos por unidad de gramo de adsorbente, mg g ⁻¹ adsorbente
Q_{reg}:	caudal de circulación por el interior de la columna durante la regeneración, cm ³ h ⁻¹
r_p:	radio de partícula medio, m
R:	constante universal de gases ideales, Jmol ⁻¹ °C ⁻¹
S:	centro activo del sólido adsorbente
S^A:	centro activo aniónico monovalente del sólido adsorbente
SM:	especie adsorbida

t:	tiempo, s
t_{cal}:	tiempo en alcanzar el punto de ruptura definido como $C/C_0 = 0.05$ predicho por el modelo, h
t_{exp}:	tiempo experimental en alcanzar el punto de ruptura definido como $C/C_0 = 0.05$ predicho por el modelo, h
t_n:	instante de tiempo n en la resolución numérica del modelo, s
t_{n+1}:	instante de tiempo posterior a t _n , s
t_R:	tiempo de ruptura (modelos de Bohart-Adams y de Thomas), s
T:	temperatura, °C
u:	velocidad del fluido en el interior de la columna a lecho vacío, ms^{-1}
u_i:	velocidad intersticial del fluido en el interior de la columna, ms^{-1} ($=u/\Theta$)
V:	volumen total de lecho adsorbente, cm^3
V_d:	volumen de la disolución, dm^3
V_p:	volumen de poro del lecho adsorbente, cm^3
z:	coordenada axial de la columna de lecho fijo, m

Letras griegas:

α:	constante de la ecuación empírica que relaciona el coeficiente de dispersión hidrodinámica, D, con la velocidad intersticial del fluido en el interior de la columna, u _i
β:	exponente de la ecuación empírica que relaciona el coeficiente de dispersión hidrodinámica, D, con la velocidad intersticial del fluido en el interior de la columna, u _i
μ:	constante de la iosterma de Redlich–Peterson, adimensional
γ_i:	coeficiente de actividad de la especie i en la disolución, adimensional
$\gamma_{i,s}$:	coeficiente de actividad de la especie i en la superficie del sólido, adimensional

- ΔH° :** calor de adsorción o cambio de entalpía, J mol^{-1}
- ΔS° :** cambio de entropía, $\text{J mol}^{-1} \text{C}^{-1}$
- Δt :** intervalo de tiempo en la discretización para la resolución numérica del modelo, s
- Δz :** intervalo del mallado en la discretización espacial de la altura del lecho, m
- θ :** porosidad del lecho adsorbente ($=V_p/V$)
- ρ :** densidad aparente del lecho adsorbente, g dm^{-3}

10 BIBLIOGRAFÍA

- Ahmady-Asbchin, S., Andrès, Y., Gérente, C., Le Cloirec, P., 2008. Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresour. Technol.* 99, 6150–6155.
- Akhtar, N., Iqbal, J., Iqbal, M., 2004. Removal and recovery of nickel(II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies. *J. Hazard. Mater.* B108, 85–94.
- Agencia Europea del Medio Ambiente (AEMA), 2003. *Europe's water: an indicator-bases assessment*. Topic report 1/2003. Copenhagen, Dinamarca. Disponible en línea: <http://www.eea.europa.eu>. Fecha de acceso: 15 de enero de 2010.
- Agencia Europea del Medio Ambiente (AEMA), 2007. *Europe's environment The fourth assessment*. State of the environment report 1/2007. Copenhagen, Dinamarca. Disponible en línea: <http://www.eea.europa.eu>. Fecha de acceso: 11 de enero de 2010.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ASTDR), 2004. *Toxicological Profile for Copper*. U.S. Department of Health and Human Services, US. Disponible en línea: <http://www.atsdr.cdc.gov/>. Fecha de acceso: 19 de enero de 2010.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ASTDR), 2005. *Toxicological Profile for Nickel*. U.S. Department of Health and Human Services, US. Disponible en línea: <http://www.atsdr.cdc.gov/>. Fecha de acceso: 19 de enero de 2010.
- Allen, S.J., Brown, P.A., 1995. Isotherm analyses for single component and multi-component metal sorption onto lignite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62, 17–24.
- American Biogenics Corporation, 1988. *Ninety day gavage study in albino rats using nickel*. Final report submitted to U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste.
- Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008a. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresour. Technol.* 99, 2766–2777.
- Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008b. Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash. *Chem. Eng. J.* 144, 245–258.
- Artz, R.R.E., Chapman, S.J., Robertson, A.H.J., Potts, J.M., Laggoun-Défarge, F., Gogo, S., Comont, L., Disnar, J-R., Francez, A-J., 2008. FTIR spectroscopy can

be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands. *Soil Biol. Biochem.* 40, 515–527.

Atanasov, O., Rustshev, D., 1985. Thermal analysis of peat and peat soils. *Thermochim. Acta* 90, 373–377.

Barros, M.A.S.D, Silva, E.A, Arroyo, P.A, Tavares, C.R.G, Schneider, M.S., Suszek, M., Sousa-Aguiar, E.F, 2004. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chem. Eng. Sci.* 59, 5959–5966.

Barros, A. J. M., Santos, J. C. O., Prasad, S., Leite, V. D., Souza, A. G., Soledade, L. E. B., Duarte, M. S. B., dos Santos, V. D., 2006. Thermal decomposition study of sewage sludge and of organic waste used in the sorption of metals. *J. Therm. Anal. Calorim.* 83, 291–295.

Beolchini, F., Pagnanelli, F., Toro, L., Vegliò, F., 2006. Ionic strength effect on copper biosorption by *Sphaerotilus natans*: equilibrium study and dynamic modelling in membrane reactor. *Water Res.* 40, 144–152.

Bhatnagar, A., Kumar Minocha, A., Pudasainee, D., Chung H-K., Kim S-H, Kim, H-S., y col., 2008. Vanadium removal from water by waste metal sludge and cement immobilization. *Chem. Eng.* 144, 197–204.

Bhattacharyya, D., Cheng, C.Y.R., 1987. Activated carbon adsorption of heavy metal chelates from single and multicomponent systems. *Environ. Prog.* 6, 110–118.

Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2008. Adsorption of Fe(III), Co(II) and Ni(II) on ZrO-kaolinite and Zr-O-montmorillonite surfaces in aqueous medium. *Colloids Surf. A* 317, 71–79.

Blandino, A., Macías, M., Cantero, D., 1999. Formation of calcium alginate gel capsules: influence of sodium alginate and CaCl₂ concentration on gelation kinetics. *J. Biosci. Bioeng.* 88, 686–689.

Bohart, G.S., Adams, E.Q., 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* 42, 523–544.

- Bowden, J.W., Bolland, M.D., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1973. Generalized model for anion and cation adsorption at oxide surfaces. *Nature Phys. Sci.* 245, 81–83.
- Bowden, J.W., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1977. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces: theoretical-charge development and titration curves. *Australian J. Soil Res.* 15, 121–136.
- Bourikas, K., Vakros, J., Kordulis, C., Lycourghiotis, A., 2003. Potentiometric mass titrations: experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of meta(hydr)oxides. *J. Phys. Chem. B* 107, 9441–9451.
- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723–1732.
- Brunauer, S., 1943. *The adsorption of gases and vapors Vol. I – Physical Adsorption*, Princeton University Press,
- Castaldi, P., Alberti, G., Merella, R., Melis, P., 2005. Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. *Waste Manag.* 25, 209–213.
- Castaldi, P., Silvetti, M., Santona, M., Enzo, S., Melis, P., 2008. XRC, FT-IR, and Thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. *Clays Clay. Miner.* 56, 461–469.
- Chapman, D.L., 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.* 25, 475–81.
- Chen, A.H., Chen, S.M., 2009. Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans. *J. Hazard. Mater.*, 172, 1111–1121.

- Chen, J.P., Lin, M.S., 2001. Equilibrium and kinetic of metal ion adsorption onto a commercial h-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *Water Res.* 35, 2385–2394.
- Chen, J.P., Wang, L., 2004. Characterization of metal adsorption kinetics properties in batch and fixed-bed reactors. *Chemosphere* 54, 397–404.
- Chu, K.H., Hashim, M.A., 2000. Adsorption of copper (II) and EDTA-chelated copper (II) onto granular activated carbons. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75, 1054–1060.
- Chu, K.H., 2010. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models. *J. Hazard. Mater.* 177, 1006–1012
- Cochrane, E.L., Lu, S., Gibb, S.W., Villaescusa, I., 2006. A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *J. Hazard. Mat.* B137, 198–206.
- Cocozza, C., D’Orazio, V., Miano, T.M., Shotyk, W., 2003. Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. *Org. Geochem.* 34, 49–60.
- Cooke, J.D., Tipping, E., Hamilton-Taylor, J., 2008. Proton interactions with soil organic matter: the importance of aggregation and the weak acids of humin. *Eur. J. Soil Sci.* 59, 1111–1121.
- Corapcioglu, M.O., Huang, C.P., 1987. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. *Water Res.* 9, 1031–1044.
- Cox, J.S., Smith, D.S., Warren, L.A., Ferris, F.G., 1999. Characterizing heterogeneous bacterial surface functional groups using discrete affinity spectra for proton binding. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4514–4521.
- Crittenden, B.D., Lau, A., Brinkmann, T., Field, R.W., 2005. Oscillatory flow and axial dispersion in packed beds of spheres. *Chem. Eng. Sci.* 60, 111–122.
- Davis, J.A., Leckie, J.O., 1979. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid. Interface Sci.* 67, 90–107.

- Decisión 2000/479/CE, de 17 de julio, relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/Ce del Consejo relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC). DO L 192/36, del 28 de julio de 2000.
- Decisión 2455/2001/CE, de 20 de noviembre, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. DO L331, del 15 de diciembre de 2001.
- Decreto 170/1992, de 16 de octubre, del Gobierno Valenciano, por el que el estatuto de la entidad pública de saneamiento de aguas residuales de la Comunidad Valenciana. DOGV núm. 1889, del 26 de octubre de 1992.
- Decreto 127/2006, de 15 de septiembre, del Consell, por el que se desarrolla la Ley 2/2006, de 5 de mayo, de la Generalitat, de Prevención de la Contaminación y Calidad Ambiental. DOGV núm. 5350, del 20 de septiembre de 2006.
- Dell'Abate, M.T., Benedetti, A., Trinchera, A., Dazzi, C., 2002. Humic substances along the profile of two Typic Haploxerert. *Geoderma* 107, 281–296.
- Delgado, A., Anselmo, A.M., Novais, J.M., 1998. Heavy metal biosorption by dried powdered mycelium of *Fusarium flocciferum*. *Water Environ. Res.* 70, 370–375.
- Denisova, T.I., Grinenko, S.B., Kuznetzova, L.S., 2006. Thermal stability of organosilica and their forms modified by ions of copper(II). *J. Therm. Anal. Calorim.* 86, 97–99.
- Directiva 76/464/CEE, de 4 de mayo, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad. DO L129, del 18 de mayo de 1976.
- Directiva 96/61/CE, de 24 de septiembre, relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación. DO L257, del 10 de octubre de 1996.
- Directiva 2000/60/CE, de 23 de octubre, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. DO L327, del 22 de diciembre de 2000.

- Directiva 2006/11/CE, del 15 de febrero, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad. DO L64, del 4 de marzo de 2006.
- Directiva 2008/1/CE, del 15 de enero, relativa a la prevención y el control integrados de la contaminación. DO L24, del 29 de enero de 2008.
- Droussi, Z., D'orazio, V., Provenzano, M.R., Hafidi, M., Ouattmane, A., 2009. Study of the biodegradation and transformation of olive-mill residues during composting using FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. *J. Hazard. Mater.* 164, 1281–1285.
- Duffus, J.H., 2002. "Heavy metals" - A meaningless term? (IUPAC Technical report). *Pure Appl. Chem.* 74, 793-807.
- Dursun, A.Y., 2006. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead(II) onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochem. Eng. J.* 28, 187–195.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. *Surface complexation modelling, Hydrous ferric oxide*. Wiley-Interscience Publication, New York.
- Ebadi, A., Mohammadzadeh, J.S.S., Khudiev, A., 2009. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* 15, 65–73.
- Eccles, H., 1995. Removal of heavy metals from effluent streams: why select a biological process? *Biodeter. Biodegr.* 1–3, 5–16.
- Eilbeck, W.J., Mattock, G., 1987. *Chemical processes in waste water treatment*, Ellis Horwood Limited, Chichester.
- El-Ashtoukhy, E.-S.Z., Amin, N.K., Abdelwahab, O., 2008. Removal of lead(II) and copper(II) from aqueous solution using pomegranate peel as new adsorbent. *Desalination* 223, 162–173.
- European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR)*, 2010. Disponible en línea: <http://prtr.ec.europa.eu>. Fecha de acceso: enero de 2010.

- Escudero, C., Gabaldón, C., Marzal, P., Villaescusa, I., 2008. Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes. *J. Hazard. Mater.* 152, 476–485.
- European Commission (EC), 2006. *Best Available Techniques Reference Document on the Surface Treatment of Metals and Plastics*. Disponible en línea: <http://www.prtr-es.es>. Fecha de acceso: 21 de enero de 2010.
- Farmer, V.C., 1974. *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, London.
- Figueira, M.M., Volesky, B., Mathieu, H.J., 1999. Instrumental Analysis Study of Iron Species Biosorption by *Sargassum Biomass*. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1840–1846.
- Fine, P., Scagnossi, A., Chen, Y., Mingelgrin, U., 2005. Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat. *Environ. Pollut.* 138,358–367.
- Fiol, N., Escudero, C., Poch, J., Villaescusa, I., 2006. Preliminary studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column. *React. Funct. Polym.* 66, 795–807.
- Francioso, O., Ciavatta, C., Montecchio, D., Tugnoli, V., Sánchez-Cortés, S., Gessa, C., 2003. Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids using chemical parameters, ¹H-NMR and DTA analyses. *Bioresour. Technol.* 88, 189–195.
- Freundlich, H., 1910. The impact of the adsorption in the precipitation of suspension colloid. *Z. Phys. Chem.* 73, 385–423.
- Fundación Entorno y Ministerio de Industria y Energía. *Guía Tecnológica del Tratamiento electrolítico o químico de superficies*. Disponible en línea: <http://www.prtr-es.es>. Fecha de acceso: 25 de enero de 2010.
- Gabaldón, C., Marzal, P., Ferrer, J., Seco, A., 1996. Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon. *Wat. Res* 30, 3050–3060.

- Gabaldón, C., Marzal, P., Seco, A., González, J.A., 2000. Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. *Sep. Sci. Technol.* 35, 1039–1053.
- Gabaldón, C., Marzal, P., Alvarez-Hornos, F.J., 2006. Modelling Cd(II) removal from aqueous solutions by adsorption on a highly mineralized peat. Batch and fixed-bed column experiments. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 1107–1112.
- Gadd G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 13–28.
- Gérente, C., Couespel du Mesnil, P., Andrès, Y., Thibault, J-F., Le Cloirec, P., 2000. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides. *React. Funct. Polym.* 46, 135–144.
- Gouy, M., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys.* 9, 457–68.
- Grahame, D.C., 1947. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Review* 41, 443.
- Grimm, A., Zanzi, R., Björnbom, E., Cukierman, A.L., 2008. Comparison of different types of biomasses for copper biosorption. *Bioresour. Technol.* 99, 2559–2565.
- Grube, M., Lin, J.G., Lee, P.H., Kokorevicha, S., 2006. Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma* 130, 324–333.
- Guo, X., Zhang, S., Shan, X-Q, 2008. Adsorption of metal ions on lignin. *J. Hazard. Mater.* 151, 134–142.
- Gupta, V.K., Rastogi, A., 2008. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 152, 407–404.
- Gupta, B.S., Curran, M., Hasan, S., Ghosh, T.K., 2009. Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *J. Environ. Manage.* 90, 954–960.

- Gustafsson J.P. *Visual MINTEQ ver. 2.61*, 2009. KTH Dept. of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden. Basado en MINTEQA2 ver. 4.0 de Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.J., 1991. CEAM, EPA, EEUU.
- Gondar, D., López, R., Fiol, S., Antelo, J.M., Arce, F., 2005. Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog. *Geoderma* 126, 367–374.
- Gyliene, O., Rekertas, R., Salkauskas, M., 2002. Removal of free and complexed heavy-metal ions by sorbents produced from fly (*Musca domestica*) larva shells. *Water Res.* 36, 4128–4136.
- Hasar H., 2003. Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. *J. Hazard. Mater.* B97, 49–57.
- Hiester, N.K., Vermeulen, T., 1952. Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns. *Chem. Eng. Prog.* 48, 505–516.
- Ho, Y.S., Huang, C.T., Huang, H.W., 2002. Equilibrium sorption isotherm for metal ion on tree fern. *Process Biochem.* 37, 1421–1430.
- Hutchins, R.A., 1973. New method simplifies design of activated-carbon systems. *Chem. Eng.* 80, 133–138.
- Inglezakis, V.J., Lemonidou, M., Grigoropoulou, H.P., 2001. Liquid holdup and flow dispersion in zeolite packed beds. *Chem. Eng. Sci.* 56, 5049–5057.
- Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., 2005. Dispersion coefficients in fixed beds packed with irregular-shaped particles. En *Proceedings of Seventh World Congress of Chemical Engineering* (CD-ROM), Glasgow, RU, 10-14 Julio 2005, Institution of Chemical Engineering, Rugby, RU.
- Iqbal, M., Schiewer, S., Cameron, R., 2009. Mechanistic elucidation and evaluation of biosorption of metal ions by grapefruit peel using FTIR spectroscopy, kinetics, and isotherms modeling, cations displacement and EDX analysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 1516–1526.
- Jæger, I., Hop, H., Gabrielsen, G.W., 2009. Biomagnification of mercury in selected species from an Arctic marine food web in Svalbard. *Sci. Total Environ.* 407, 4744–4751.

- Jean, L., Bordas, F., Gautier-Moussard, C., Vernay, P., Hitmi, A., Bollinger, J-C., 2008. Effect of citric acid and EDTA on chromium and nickel uptake and translocation by *Datura innoxia*. *Environ. Pollut.* 153, 555–563.
- Jevtitch, M.M., Bhattacharyya, D., 1983. Separation of heavy metal chelates by activated carbon: effect of surface and species charge. *Chem. Eng. Commun.* 23, 191–202.
- Kipling, J.J., 1965. *Adsorption from solutions of nonelectrolytes*. Academic Press, London.
- Kiran, B., Kaushik, A., 2008. Chromium binding capacity of *Lyngbya putealis* exopolysaccharides. *Biochem. Eng. J.* 38, 47–54.
- Ko, D.C.K., Porter, J.F., McKay, G., 2000. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption ions on bone char. *Chem. Eng. Sci.* 55, 5819–5829.
- Ko, D.C.K., Porter, J.F., McKay, G., 2001. Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. *Water Res.* 35, 3876–3886.
- Krishnan, K.A., Sheela, A., Anirudhan, T.S., 2003. Kinetic and equilibrium modeling of liquid-phase adsorption of lead and lead chelates on activated carbons. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 642–653.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W-H., Babel, S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.* 118, 83–98.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.
- LeVan, M.D., Carta, G., Yon, C.M., 1997. Adsorption and ion Exchange, en *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 7ª Edición, editado por Perry, R.H. y Green, D.W., McGraw-Hill, New York, pp. 16.1–16.65.
- Ley 2/1992, de 26 de marzo de 1992, de saneamiento de aguas residuales. DOGV núm. 1761, del 8 de abril de 1992.

- Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. BOE núm. 157, del 2 de julio de 2002.
- Ley 62/2003, de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y del orden social. BOE núm. 313, del 31 de diciembre de 2003.
- Ley 2/2006, de 5 de mayo, de prevención de la contaminación y calidad ambiental. DOGV núm. 5256, del 11 de mayo de 2006.
- Ley 27/2006, de 18 de julio, por la que se regulan los derechos de acceso a la información, de participación pública y de acceso a la justicia en materia de medio ambiente (incorpora las Directivas 2003/4/CE y 2003/35/CE). BOE núm. 171, del 19 de julio de 2006.
- Ley 42/2007, de 13 de diciembre, del Patrimonio Natural y de la Biodiversidad. BOE núm. 299, del 14 de diciembre de 2007.
- López, F.J.S., García, M.D.G., Morito, N.P.S., Vidal, J.L.M., 2003. Determination of heavy metals in crayfish by ICP-MS with a microwave-assisted digestion treatment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 54, 223–228.
- Ma, W., Tobin, J.M., 2003. Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass. *Water Res.* 37, 3967–3977.
- Madari, B.E., Reeves, J.B., Machado, P.L.O.A., Guimaraes, C.M., Torres, E., McCarty, G.W., 2006. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. *Geoderma* 136, 245–259.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2005. Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *J. Hazard. Mater.* B127, 120–128.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2006. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* B135, 328–336.
- Mantell, C.L., 1951. *Adsorption*. 2ª edición, Mcgraw-Hill, New York.

- Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A., 2009. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chem. Eng. J.* 150, 289–301.
- McKissock, I., Gilkes, R.J., van Bronswijk, W., 2003. The relationship of soil water repellency to aliphatic C and kaolin measured using DRIFT. *Aus. J. Soil Res.*, 41, 251–265.
- Melis, P., Castaldi, P., 2004. Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. *Thermochim. Acta* 413, 209–214.
- Merdy, P., Gharbi, L.T., Lucas, Y., 2009. Pb, Cu and Cr interactions with soil: sorption experiments and modelling. *Colloids Surf. A* 347, 192–199.
- Ministerio de Medio Ambiente (MMA), 2007. *Manual para la gestión de vertidos. Autorización de vertido*. Dirección General del Agua del Ministerio del Medio Ambiente, España. Disponible en línea: <http://www.marm.es>. Fecha de acceso: 19 de enero de 2010.
- Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MARM), 2007. *Guía sobre las mejores técnicas disponibles en España del Sector de Tratamiento de Superficies Metálicas y Plásticas*. Disponible en línea: <http://www.prtr-es.es>. Fecha de acceso: 20 de enero de 2010.
- Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del suolo (MiPAF), 2000. *Metodi di Analisi Chimica del Suolo*, en *Collana di metodi analitici per l'agricoltura*, editado por Angeli, F., Milano.
- Mohan, D., Singh, K.P., 2002. Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Res.* 36, 2304–2318.
- Naja, G., Volesky, B., 2006. Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column. *Colloids Surf. A* 281, 194–201.

- Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M., 2008. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis. *Bioresour. Technol.* 99, 5582–5589.
- Nemec, D., Levec, J., 2005. Flow through packed bed reactors: 1. Single-phase flow. *Chem Eng. Sci.* 60, 6947–6957.
- ORDEN MAM/1873/2004, de 2 de junio, por la que se aprueban los modelos oficiales para la declaración de vertido y se desarrollan determinados aspectos relativos a la autorización de vertido y liquidación del canon de control de vertidos regulados en el Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo, de reforma del Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los Títulos preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. BOE núm. 147, del 18 de junio de 2004.
- Organización Mundial de la Salud (OMS), 2004. *Copper in Drinking-water*. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/88. Disponible en línea: <http://www.who.int/en/>. Fecha de acceso: 14 de enero de 2010.
- Organización Mundial de la Salud (OMS), 2005. *Nickel in Drinking-water*. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/05.08/55. Disponible en línea: <http://www.who.int/en/>. Fecha de acceso: 14 de enero de 2010.
- Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), 2005. *Progress on implementing the Almaty Guiding Principles for the Reform of the Urban Water Supply and Sanitation Sector in EECCA*. ENV/EPOC/EAP/WSS (2005)2.
- Özcan, A., Safa Özcan, A., Tunali, S., Akar, T., Kiran I., 2005. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamics parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annum*. *J. Hazard. Mater.* B124 200–208.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., De Angelis, S., Toro, L., 2005. Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: Modelling of competition effects. *Water Res.* 39, 1639–1651.

- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Toro, L., 2008. New biosorbent materials for heavy metal removal: product development guided by active site characterization. *Water Res.* 42, 2953–2962.
- Palma, G., Freer, J., Baeza, J., 2003. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water Res.* 37, 4974–4980.
- Plette, C.C.A., Benedetti, M.F., Van Riemsdijl, W.H., 1996. Competitive binding of protons, calcium, cadmium and zinc to isolated cell walls of a Gram-positive soil bacterium. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1902–1909.
- Preetha, B., Viruthagiri, T., 2007. Batch and continuous biosorption of chromium(VI) by *Rhizopus arrhizus*. *Sep. Purif. Technol.* 57, 126–133.
- Provenzano, M.R., Senesi, N., 1999. Thermal properties of standard and reference humic substances by differential scanning calorimetry. *J. Anal. Calorimetry* 57, 517–526.
- Qi, B.C., Aldrich, C., 2008. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust. *Bioresour. Technol.* 99, 5595–5601.
- Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1983, de 3 de agosto, de Agua. BOE núm. 103, del 30 de abril de 1986.
- Real Decreto 995/2000, de 2 de junio, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y se modifica el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril. BOE núm. 147., del 20 de junio de 2000.
- Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, que desarrollo los Títulos preliminar, I, IV, V, VI y VIII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. BOE núm. 135, del 6 de junio de 2003.
- Real Decreto 475/2007, de 13 de abril, por el que se aprueba la Clasificación Nacional de Actividades Económicas 2009 (CNAE-2009). BOE núm. 102, del 28 de abril de 2007.

- Real Decreto 508/2007, de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas. BOE núm. 96, del 21 de abril de 2007.
- Real Decreto 509/2007, de 20 de abril, por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. BOE núm. 96, del 21 de abril de 2007.
- Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. BOE núm. 176, del 24 de julio de 2001.
- Reddad, Z., Gérente, C., Andrès, Y., Ralet, M.-C., Thibault, J.-F., Le Cloirec, P., 2002. Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydr. Polym.* 49, 23–31.
- Redlich, O., Peterson, D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 63, 1024–1024.
- Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR-España), 2009. Disponible en línea: <http://www.prtr-es.es/>. Fecha de acceso: diciembre de 2009.
- Reglamento (CE) 166/2006, de 18 de enero, relativo al establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencias de contaminantes y por el que se modifican las Directivas 91/689/CEE y 96/61/CE del Consejo. DO L33, del 4 de febrero de 2006.
- Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 31, 603-632.
- Rincón, J., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A., 2005. Biosorption of heavy metals by chemically-activated alga *Fucus vesiculosus*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 1403–1407.
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Moreno-Castilla, C., 2003. Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbón from aqueous solutions. *Carbon* 41, 323–330.

- Romero-González, J., Walton, J.C., Peralta-Videa, J.R., Rodríguez, E., Romero, J., Gardea-Torresdey, J.L., 2009. Modeling the adsorption of Cr(III) from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass: Study of the advective and dispersive transport. *J. Hazard. Mater.* 161, 360–365.
- Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, M.W., 2005. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *J. Hazard. Mat.* B117, 65–73.
- Saha, B., Tai, M.H., Streat, M., 2003. Adsorption of transition metals from aqueous solutions by modified activated carbons. *Chem. Eng. Res. Des.* 81, 1343–1353.
- Sankararamakrishnan, N., Kumar, P., Chauhan, V.S., 2008. Modeling fixed bed column for cadmium removal from electroplating wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 63, 213–219.
- Santona, L., Castaldi, P., Melis, P., 2006. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. *J. Hazard. Mater.* B136, 324–329.
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., Soylak, M., 2007. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 148, 387–394.
- Schiewer, S., Balaria, A., 2009. Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics and mechanism. *Chem. Eng. Sci.* 146, 211–219.
- Schiewer, S., Volesky, B., 1995. Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption. *Environ. Sci. Technol.* 29, 3049–3058.
- Schindler, P.W., Kamber, H.R., 1968. Die acidität von silanolgruppen. *Helv. Chim. Acta* 51, 1791–1786.
- Schindler, P.W., Gamsjager, H., 1972. Acid-base reactions of the TiO₂ (anatase)-water interface and the point of zero charge of TiO₂ suspensions. *Kolloid. Z.Z. Polymere* 250, 759–763.
- Seader, J.D., Henley, E.J., 2006. *Separation process principles*. 2ª Edición, editado por Welter, J., McFadden, P., Kulesa, T., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.

- Seco, A., Marzal, P., Gabaldón, C., 1997. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbón in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68, 23–30.
- Seo, D.C., Yu, K., DeLaune, R.D., 2008. Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments. *Chemosphere* 73, 1757–1764.
- Sheppard, J.D., Forgeron, D.W., 1987. Differential thermogravimetry of peat fractions. *Fuel* 66, 232–236.
- Simkovic, I., Dlapa, P., Doerr, S.H., Mataix-Solera, J., Sasinkova, V., 2008. Thermal destruction of soil water repellency and associated changes to soil organic matter as observed by FTIR spectroscopy. *Catena* 74, 205–211.
- Silva, J.E., Paiva, A.P., Soares, D., Labrincha, A., Castro, F., 2005. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *J. Hazard. Mater.* B120, 113–118.
- Skodras, G., Diamantopoulou, I., Pantoleonos, G., Sakellaropoulos, G.P., 2008. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. *J. Hazard. Mater.* 158, 1–13.
- Snow, R.H., Allen, T., Ennis, B.J., Litster, J.D., 1997. Size Reduction and Size Enlargement, en *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 7ª Edición, editado por Perry, R.H. y Green, D.W., McGraw-Hill, New York, pp. 16.1–16.65.
- Stern, O., 1924. Zur theorie der electrolytischen doppelschicht. *Z. Electrochem.* 30, 508–16.
- Stumm, Huang, C.P., Jenkins, S.R., 1970. Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta* 42, 223–244.
- Sunderman, F.W., Dingle, B., Hopfer, S.M., Swift, T., 1988. Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride. *Am. J. Ind. Med.* 14, 257–266.
- Terdkiatburana, T., Wang, S., Tadé, M.O., 2008. Competition and complexation of heavy metal ions and humic acid on MCM-22 and activated carbon. *Chem. Eng. J.* 139, 437–444.

- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003. *Wastewater Engineering: treatment and Reuse/Metcalf & Eddy, Inc.*, 4ª edición, McGraw-Hill, New York.
- Thomas, H.C., 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1664–1666.
- Test Methods for examination of Composting and Compost (TMECC), 2002. USDA and USDD composting Council.
- Tunali, S., Çabuk A., Akar T., 2006. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chem. Eng. J.* 115, 203–211.
- Valverde, J.L., De Lucas, A., Carmona, M., González, M., Rodríguez, J.F., 2005. Model for the determination of diffusion coefficients of heterovalent ions in macroporous ion exchange resins by the zero-length column method. *Chem. Eng. Sci.* 60, 5836–5844.
- Van Ness, H.C., Abbott, M.M., 1997. Thermodynamics, en *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 7ª Edición, editado por Perry, R.H. y Green, D.W., McGraw-Hill, New York, pp. 4.1–4.36.
- Versiones Consolidadas del Tratado de la Unión Europea y Tratado Constitutivo de la Unión Europea. Diario Oficial de la Unión Europea núm. C321, del 29 de Diciembre de 2009.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M., 2006. Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii* biomasa. *Process Biochem.* 41, 853–859.
- Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R., 2008a. Lead uptake by algae *Gelidium* and composite material particles in a packed bed column. *Chem. Eng. J.* 144, 420–430.
- Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Loureiro, J.M., Boaventura, R.A.R., 2008b. Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column. *Bioresour. Technol.* 99, 5830–5838.

- Vilar, V.J.P., Santos, S.C.R., Martins, R.J.E., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R., 2008c. Cadmium uptake by algal biomass in batch and continuous (CSTR and packed bed column) adsorbers. *Biochem. Eng. J.* 42, 276–289.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch J., Serarols, J., 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Res.* 38, 992–1002.
- Volesky B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hidrometallurgy* 59, 206–213.
- Volesky, B., 2003. *Sorption and biosorption*. BV Sorbex, Inc., Montreal.
- Wang, Y., Tang, X., Chen, Y., Zhan, L., Li, Z., Tang, Q., 2009. Adsorption behaviour and mechanism of Cd(II) on loess soil from China. *J. Hazard. Mater.* 172, 30–37.
- Wu, Y.J., Zhang, L.J., Gao, C.L., Ma, J.Y., Ma, X.H., Han, R.P., 2009. Adsorption of copper ions and methylene blue in a single and binary system on wheat straw. *J. Chem. Eng. Data* 54, 3229–3234.
- Xiu, G., Li, P., 2000. Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead(II) on activated carbon fibers in a fixed bed. *Carbon* 38, 975–981.
- Yoshida, H., Takemori, T., 1997. Adsorption of direct dye on cross-linked chitosan fiber: breakthrough curve. *Water Sci. Technol.* 35, 29–37.
- Zhang, Y., Banks, C., 2006. A comparison of the properties of polyurethane immobilised *Spyhagnum* moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns. *Water Res.* 40, 788–798.
- Zaccheo, P., Cabassi, G., Ricca, G., Crippa, L., 2002. Decomposition of organic residues in soil: experimental technique and spectroscopic approach. *Organic Chemistry* 33, 327–345.
- Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X., Matis, K.A., 2004. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochem.* 39, 909–916.