



Universidad
Politécnica
de Cartagena



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AGRONÓMICA

Máster de Gestión de Cuencas Hidrográficas

Programa Oficial de Posgrado en Planificación y Gestión de Recursos

Hídricos

**ELIMINACIÓN DE CADMIO(II)
DE EFLUENTES URBANOS
TRATADOS MEDIANTE
PROCESOS DE
BIOADSORCIÓN: EL EFECTO
COMPETITIVO DE OTROS
METALES PESADOS**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Autor:

Juan Manuel Rebollo Soto

Director:

Dr. Javier Bayo Bernal

Curso 2011-2012

EL PRESENTE TRABAJO FIN DE MÁSTER SE DESARROLLÓ EN LAS INSTALACIONES DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA Y AMBIENTAL, CAMPUS ALFONSO XIII, ASÍ COMO EN EL SERVICIO DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN TECNOLÓGICA (SAIT), EDIFICIO I+D+i, AMBOS DE LA UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA, BAJO LA DIRECCIÓN DE PROF. DR. JAVIER BAYO BERNAL.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera tener unas palabras de recuerdo y agradecimiento a la gente que me dio su apoyo durante estos últimos años de vuelta a la Universidad.

En primer lugar al director y tutor del trabajo Dr. Javier Bayo por su inmensa ayuda sin la que todo esto no tendría ningún sentido, por su profundo carácter humano y la amistad que seguro quedará entre nosotros, sabiendo que jamás encontraré la forma de agradecer su constante apoyo y confianza hacia mí.

A mis compañeros de curso por los buenos momentos que vivimos y por volver a sentirnos estudiantes en otra época de nuestra vida.

A mi esposa por el cariño y apoyo moral que siempre me ha transmitido y con el que he logrado realizar muchos de mis propósitos, a mi hijo que es la mayor de mis ilusiones y como no, a mi tío Andrés Soto por su ayuda incondicional incluso en este proyecto.

A los que están y a los que nos han dejado en este tiempo, gracias por vuestro apoyo allí donde estéis...

ÍNDICE GENERAL

	Páginas
1. INTRODUCCIÓN	11-13
2. OBJETIVOS	15-16
3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	17-60
3.1. CONTAMINACIÓN DE CURSOS DE AGUA	17
3.1.1. PARÁMETROS QUE DEFINEN LA CALIDAD DEL AGUA	17
3.1.1.1. PARÁMETROS FÍSICOS	17
3.1.1.2. PARÁMETROS QUÍMICOS	20
3.1.1.3. PARÁMETOS MICROBIOLÓGICOS	21
3.2. METALES PESADOS EN EL MEDIO AMBIENTE	23
3.2.1. ALGUNOS ELEMENTOS CONSIDERADOS METALES PESADOS	25
3.2.1.1. CADMIO	25
3.2.1.2. COBRE	26
3.2.1.3. NÍQUEL	26
3.2.1.4. PLOMO	27

3.2.2.	FACTORES QUE AFECTAN A SU ACUMULACIÓN Y BIODISPONIBILIDAD	28
3.2.2.1.	DUREZA Y pH	28
3.2.2.2.	MATERIA ORGÁNICA	28
3.2.2.3.	CONDICIONES REDOX	29
3.3.	TRATAMIENTO DEL AGUA PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS	30
3.3.1.	ÓSMOSIS INVERSA	31
3.3.2.	VOLATILIZACIÓN	32
3.3.3.	NANOFILTRACIÓN	33
3.3.4.	INTERCAMBIO IÓNICO	34
3.3.5.	PROCESOS DE ADSORCIÓN	37
3.3.5.1.	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	40
3.3.5.1.1.	ISOTERMA DE FREUNDLICH	41
3.3.5.1.2.	ISOTERMA DE LANGMUIR	43
3.3.5.1.3.	ISOTERMA DE TEMKIN Y PYZHEV	44
3.3.5.2.	CINÉTICA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	45
3.3.5.2.1.	GENERALIDADES SOBRE CINÉTICA	46

3.3.5.2.2. CINÉTICA DE PSEUDO-PRIMER ORDEN LAGERGREN	50
3.3.5.2.3. CINÉTICA PSEUDO-SEGUNDO ORDEN HO Y MCKAY	51
3.3.5.2.4. CINÉTICA DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR DE WEBER Y MORRIS	52
3.3.5.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN	52
3.3.5.4. LA BIOADSORCIÓN	55
3.3.5.4.1. SELECCIÓN DEL BIOADSORBENTE ADECUADO	57
3.3.5.4.2. APLICACIÓN DE LA BIOADSORCIÓN EN EFLUENTES REALES	57
3.3.5.4.3. REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DE BIOADSOR- BENTES	59
4. MATERIALES Y MÉTODOS	61-70
4.1. PREPARACIÓN DEL BIOADSORBENTE Y REACTIVOS	61
4.2. TOMA DE MUESTRAS DE EFLUENTES URBANOS TRATADOS	63
4.3. EXPERIMENTOS DE BIOADSORCIÓN	64
4.4. ANÁLISIS QUÍMICOS	67
4.5. MODELIZACIÓN CINÉTICA	69

4.6.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	69
4.7.	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN	70
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71-97
5.1.	EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA ADSORBENTE	71
5.2.	MODELIZACIÓN DE LA BIOADSORCIÓN DE Cd(II) COMO METAL ÚNICO EN EUT	73
5.2.1.	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	74
5.2.2.	MODELO CINÉTICO DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR	76
5.3.	EFFECTO DE LA PRESENCIA DE OTROS METALES PESADOS DIVALENTES EN LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Cd(II) EN EUT	80
5.3.1.	EL EFFECTO COMPETITIVO	80
5.3.2.	CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE BIOADSORCIÓN EN EL SISTEMA COMPETITIVO	85
5.3.3.	ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE OTROS IONES	90
5.4.	ESTUDIOS DE DESORCIÓN	94
6.	CONCLUSIONES	99-100
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101-111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1.	Muestras de agua con distinta turbidez	18
Figura 3.2.	Eliminación de metales pesados por nanofiltración	34
Figura 3.3.	Procesos de retención de contaminantes mediante adsorción, absorción y cambio iónico	37
Figura 3.4.	Forma lineal de la isoterma de adsorción de Freundlich (T^a ambiente) aplicada a biomasa de pomelo en su forma nativa y protonada tras la adsorción de cadmio(II) en disolución acuosa ($\text{pH} = 4,5$; dosis de adsorbente (D) = 16,67 g/l; tiempo de contacto = 4 h; velocidad de contacto = 60 rpm)	43
Figura 3.5.	Forma lineal de la isoterma de adsorción de Langmuir (T^a ambiente) aplicada a biomasa de pomelo en su forma nativa y protonada tras la adsorción de cadmio(II) en disolución acuosa ($\text{pH} = 4,5$; dosis de adsorbente (D) = 16,67 g/l; tiempo de contacto = 4 h; velocidad de contacto = 60 rpm)	45
Figura 3.6.	Variación de la concentración de una sustancia con cinética cero, tanto en desaparición como en generación	47
Figura 3.7.	Variación de la concentración de una sustancia con cinética de orden 1, tanto en descomposición como en producción	49

Figura 3.8.	Variación de la concentración de una sustancia con cinética de orden 2, tanto en descomposición como en producción	50
Figura 3.9.	Forma lineal de la cinética de pseudo-segundo orden aplicada a biomasa de pomelo en su forma nativa y protonada tras la adsorción de cadmio(II) en disolución acuosa (pH = 4,5; dosis de adsorbente (D) = 16,67 g/l; concentración inicial de Cd(II) = 250 mg/L; velocidad de contacto = 60 rpm)	53
Figura 4.1.	Biomasa de pomelo inicial	61
Figura 4.2.	Proceso de tamizado	62
Figura 4.3.	Matraces en el agitador orbital	65
Figura 4.4.	Filtrado de muestras en filtros de 0,45 μm (MilliporeMillex HV)	65
Figura 4.5.	Medida del patrón de metales pesados	67
Figura 4.6.	Equipo de espectrofotometría de absorción atómica de plasma Agilent 7500CE ICP-MS	68
Figura 5.1.	El efecto del tiempo de contacto y del tamaño del bioadsorbente sobre la bioadsorción de iones Cd(II) [pH = 4,5; concentración de bioadsorbente = 5 g/L; concentración de Cd(II) = 100 mg/L; 60 rpm; t = 5 h; T = 293K]	72
Figura 5.2.	Modelos cinéticos de pseudo-segundo orden para la bioadsorción de iones Cd(II) sobre BNP [pH = 4,5; concentración de bio-	

- adsorbente = 5 g/L; concentración de Cd(II) = 100 mg/L; 60 rpm
t = 5 h; T = 293K] 75
- Figura 5.3. Modelos cinéticos de difusión intraparticular para la bioadsorción de iones Cd(II) sobre BNP [pH = 4,5; concentración de bioadsorbente = 5 g/L; concentración de Cd(II) = 100 mg/L; 60 rpm ; t = 5 h; T = 293K] 78
- Figura 5.4. Porcentajes máximos de adsorción de Cd(II) en los diferentes experimentos llevados a cabo sobre BNP [pH = 4,5; 60 rpm; T = 293K] 81
- Figura 5.5. Modelos cinéticos de pseudo-segundo orden para la bioadsorción de los cuatro metales pesados sobre BNP [pH = 4,5; concentración de bioadsorbente = 5 g/L; 60 rpm; t = 5 h; T = 293K] 86
- Figura 5.6. Modelos cinéticos de difusión intraparticular para la bioadsorción de los cuatro metales pesados sobre BNP [pH = 4,5; concentración de bioadsorbente = 5 g/L; 60 rpm; t = 5 h; T = 293K]
- Figura 5.7. Eficiencias de desorción de distintos reactivos para la eliminación de iones Cd(II) de la BNP [pH = 4,5; concentración de Cd(II) = 200 mg/L; concentración de bioadsorbente = 5 g/L; 60 rpm; tiempo de contacto = 2 h; T = 293K] 96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1.	Metales pesados ordenados por número atómico y símbolo	25
Tabla 5.1.	Constantes de velocidad de bioadsorción, capacidad de adsorción en equilibrio y parámetros estadísticos para la adsorción de Cd(II) sobre BNP como componente único en EUT, según modelos cinéticos de pseudo-segundo orden y de difusión intraparticular	76
Tabla 5.2.	Coefficientes de correlación de Pearson (r) para la bioadsorción de los metales pesados Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II) en muestras de EUT por la BNP ($p < 0,001$)	82
Tabla 5.3.	Constantes de velocidad de bioadsorción, capacidad de adsorción en equilibrio y parámetros estadísticos para la adsorción de Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II) en EUT sobre BNP, según modelos cinéticos de pseudo-segundo orden	87
Tabla 5.4.	Constantes de velocidad de bioadsorción, capacidad de adsorción en equilibrio y parámetros estadísticos para la adsorción de Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II) en EUT sobre BNP, según modelo cinéticos de difusión intraparticular	90
Tabla 5.5.	Coefficientes de correlación de Pearson (r) para la adsorción y	

	desorción de los metales pesados Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II), y los iones fluoruro (F^-), oxalato ($C_2O_4^{2-}$), calcio (Ca^{2+}) y amonio (NH_4^+) en muestras de EUT por la BNP	92
Tabla 5.6.	Relaciones entre los iones desorbidos o adsorbidos en la BNP por mmol/L de metal adsorbido	94
Tabla 5.7.	Capacidad de bioadsorción de iones Cd(II) por la BNP tras el uso de distintos agentes desorbentes	97

1. INTRODUCCIÓN

Existe un aporte natural de iones metálicos en los ecosistemas acuáticos y terrestres que es admisible por el medio. Muchos de estos son necesarios para el desarrollo de los seres vivos, algunos elementos son micronutrientes o participan en funciones catalíticas, pero siempre deben presentarse en el medio en niveles traza, si se encuentran en concentraciones mucho mayores pasan a ser contaminantes perjudiciales para el medio ambiente y para el ser humano. Otros elementos no son necesarios para los organismos vivos e incluso son nocivos en concentraciones pequeñas.

La acción humana, a través de la industria principalmente, ha aumentado este aporte de metales a dichos ecosistemas, especialmente en las últimas décadas. Este tipo de contaminantes proviene de industrias como las de fertilizantes, plásticos, baterías, pigmentos, así como de las minas entre otros.

La contaminación del agua, aire y suelo por metales pesados tóxicos es uno de los problemas medioambientales mundiales más severos, además de ser muy difícil de resolver ya que los metales pesados no son biodegradables, se acumulan en los organismos vivos y causan grandes problemas en estos. Por ello es necesario buscar la manera de desarrollar métodos eficientes para eliminar los metales contaminantes y reducir su emisión.

Dentro del grupo de los metales pesados podemos encontrar entre otros el cadmio, que por sus características es considerado como uno de los más perjudiciales para la salud humana y para el medio ambiente.

Las tecnologías tradicionales como la precipitación química, el intercambio iónico, la adsorción en carbón activado y los procesos de separación de membrana han sido muy aplicados para eliminar los metales pesados de las aguas naturales contaminadas. En cambio, estos procesos pueden ser ineficaces o sumamente caros, especialmente cuando las concentraciones de metal disuelto es del orden de 1-100 mg /l. Por ello es necesario desarrollar tecnologías eficaces y más baratas que sirvan para eliminar los metales de las aguas residuales de las industrias.

Una buena solución a este problema es la bioadsorción. Es un método eficiente y barato de eliminar los metales presentes en las aguas residuales que emplea materia orgánica para retener en su superficie los iones de metal. Una de sus principales ventajas es que se pueden usar como bioadsorbente algunos tipos de residuos agrícolas o industriales. Se ha investigado mucho sobre diferentes tipos de bioadsorbentes en los últimos años empleando para ello hojas de plantas, algas o incluso hongos, entre otros.

En estudios anteriores llevados a cabo en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Politécnica de Cartagena, se demostró la eficacia de la biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.) como bioadsorbente de iones Cd(II) en disolución acuosa (Bayo *et al.*, 2011). Por ello, y con objeto de avanzar en el estudio y aplicación de este bioadsorbente, en la presente Tesis Fin de Máster se trata de estudiar el proceso bioadsorción de estos mismos iones Cd(II) ahora presentes en un efluente urbano depurado, analizando así la importancia de la matriz sobre el proceso de adsorción. Además, puesto que este metal pesado puede coexistir con otros, se estudiará el efecto competitivo que en el proceso de bioadsorción ejercen otros

metales pesados, en concreto, Pb(II), Cu(II) y Ni(II). Finalmente, se evaluará la eficiencia y eficacia de siete desorbentes en la elución de iones Cd(II) retenidos por la biomasa de pomelo, así como la capacidad de reutilización del bioadsorbente en distintos ciclos de adsorción-desorción.

2. OBJETIVOS

Tras analizar los resultados obtenidos en estudios previos de bioadsorción de iones Cd(II) en disolución acuosa, llevados a cabo con biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.), residuo de la Empresa Nutrafur S.A., tanto en su estado nativo como protonado, para el presente Trabajo Fin de Máster se fijan los siguientes objetivos:

1. Estudiar la capacidad bioadsorbente de iones Cd(II) del polvo de pomelo en su estado nativo, cuando el metal se encuentra en un efluente urbano depurado.
2. Analizar la influencia que tiene el tamaño de partícula del bioadsorbente sobre el proceso de bioadsorción de iones Cd(II) presentes en un efluente urbano depurado.
3. Determinar el descenso en la capacidad de adsorción del metal pesado por el bioadsorbente cuando en el efluente urbano depurado hay cantidades elevadas de metales alcalino-térreos (Na^+ y Ca^{2+}).
4. Valorar la bioadsorción de Cd(II) del efluente urbano depurado en condiciones de competencia con otros metales pesados [Pb(II), Cu(II) y Ni(II)].
5. Cuantificar la máxima capacidad bioadsorbente de Cd(II) sobre la biomasa de pomelo nativo cuando en el efluente urbano depurado se dan conjuntamente las condiciones de los objetivos 3. y 4.
6. Averiguar el modelo cinético aplicable al proceso de bioadsorción de iones Cd(II) sobre biomasa de pomelo en estado nativo, tanto como ión único como en condiciones de bioadsorción competitiva.

7. Investigar el mecanismo de adsorción de los cuatro metales pesados sobre la biomasa de pomelo mediante la cinética de adsorción.
8. Estudiar la influencia de otros iones presentes en el efluente urbano depurado en el proceso de adsorción.
9. Indicar el mejor desorbente para la elución de iones Cd(II) del bioadsorbente.
10. Realizar ciclos de adsorción-desorción para valorar la capacidad de reutilización del bioadsorbente, y recomendar el reactivo con las mejores características de regeneración.

3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

3.1. CONTAMINACIÓN DE CURSOS DE AGUA

La introducción de materia o formas de energía en un ambiente natural se conoce como contaminación, hecho que causa inestabilidad, desorden, daño y malestar en un ecosistema, en el medio físico o en un ser vivo concreto. El contaminante puede ser de naturaleza química, física (ruido, calor, luz) o biológica. Es siempre una alteración negativa del estado natural del medio, y por lo general, se genera como consecuencia de la actividad humana, conocida como contaminación antrópica o antropogénica.

Las fuentes de contaminación pueden ser clasificadas en fuentes puntuales (aisladas y fáciles de identificar) y fuentes no puntuales (dispersas y difíciles de ubicar) (Mapfre, 2000).

3.1.1. PARÁMETROS QUE DEFINEN LA CALIDAD DEL AGUA

3.1.1.1. PARÁMETROS FÍSICOS

Temperatura

El valor de la temperatura en un curso de agua es importante para el desarrollo de los distintos procesos biológicos que en ella tienen lugar. El aumento de temperatura modifica la solubilidad de las sustancias presentes en el agua, aumentando la de los sólidos disueltos y disminuyendo la de los gases.

Parámetros organolépticos: color, olor y sabor

El color, olor y sabor de un agua constituyen las denominadas *propiedades organolépticas* o determinables por los sentidos. Para la determinación del color puede emplearse el *método del platino-cobalto*, en el que la coloración de un agua puesta en tubos colorimétricos se compara con la de una solución de referencia platino-cobalto, o bien mediante *discos de vidrio coloreados*, para un pH determinado. El olor, puede ser definido como el conjunto de sensaciones percibidas por el órgano del olfato al captar ciertas sustancias volátiles, o como la calidad de esta sensación particular provocada por cada una de estas sustancias. Para la evaluación del olor se realizan sucesivas diluciones del agua a examinar con agua inodora (Tª 40 °C) hasta que no presente ningún olor perceptible. El sabor de un agua suele estar íntimamente ligado a su olor.

Turbidez

La turbidez está causada por la presencia en el agua de partículas en suspensión que disminuyen su claridad. Se expresa en *Unidades Nefelométricas de Formacina (UNF)*, *Unidades Nefelométricas de Turbidez (UNT)* ó con las siglas inglesas *NTU (Nephelometric Turbidity Units)*.

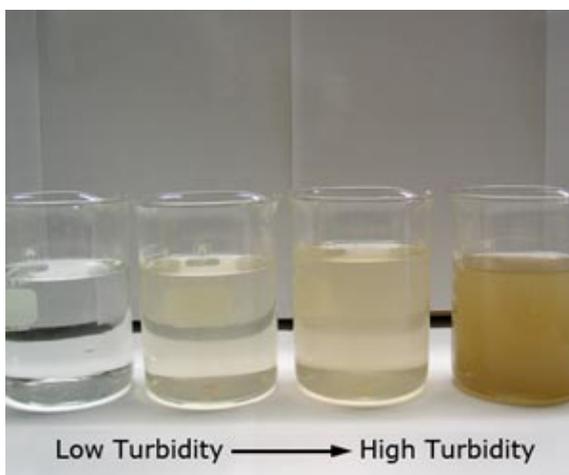


Figura 3.1. Muestras de agua con distinta turbidez

Sólidos en suspensión (SS)

Se denominan *sólidos en suspensión (SS)* a las partículas insolubles presentes en el seno del agua, de origen natural o sintético, sedimentables o no, y biodegradables o biorresistentes.

Sólidos disueltos o en disolución (SD)

Se denominan *sólidos disueltos o en disolución (SD)* los que tienen un tamaño inferior a 0,45 µm de diámetro, y son capaces de pasar con el agua en un proceso de filtración, distinguiéndose así de los sólidos en suspensión, aunque esta barrera entre los sólidos en suspensión y disueltos es relativa.

Sólidos sedimentables o materia decantable (MD)

Se denominan *sólidos decantables o materia decantable (MD)* a los materiales encontrados en suspensión en el agua y que sedimentan cuando disminuye la velocidad del agua o permanece en reposo, durante un tiempo determinado. Son un tipo de sólidos en suspensión.

Sólidos totales (ST)

Los *sólidos totales o materia seca (ST)* es un término aplicado al peso de los sólidos por unidad de volumen de la muestra bruta tamizada que queda en una cápsula, previamente pesada, después de una evaporación a 105 °C. Los ST son equivalentes a la suma de los SS más los SD (Mapfre, 2000).

3.1.1.2. PARÁMETROS QUÍMICOS

Acidez (pH)

Se trata de una medida de la concentración de iones hidronio (H_3O^+) en el agua. Se define como el menos logaritmo en base diez de la concentración de iones hidronio.

Alcalinidad

Se llama alcalinidad a la capacidad del agua para reaccionar con los iones hidronio, estando provocada mayoritariamente por los iones hidroxilo (OH^-), carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-), fundamentalmente.

Conductividad

La conductividad, que varía en función de la temperatura, está estrechamente relacionada con la concentración de las sustancias disueltas y con su naturaleza.

Dureza

Se trata de otra forma de indicar el contenido iónico de un agua, refiriéndolo a la concentración total de iones calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), estroncio (Sr^{2+}) y bario (Ba^{2+}), aunque se debe fundamentalmente a los dos primeros.

Oxígeno disuelto

La cantidad de oxígeno en el agua se ve afectada por factores tales como la temperatura, altura sobre el nivel del mar, total de sólidos disueltos, respiración y fotosíntesis. Se trata del parámetro más importante de calidad del agua.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)

Se define la *demanda bioquímica de oxígeno (DBO)* como la cantidad de oxígeno necesaria (mg/L) para que los microorganismos aerobios puedan oxidar metabólicamente la materia orgánica presente en la muestra de agua hasta dióxido de carbono y agua.

Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La *demanda química de oxígeno (DQO)* de un agua puede considerarse como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno (cantidad de oxígeno consumido para la oxidación total de los constituyentes orgánicos e inorgánicos de un agua) (Marín Galvín y Rodríguez Mellado, 1999).

3.1.1.3. PARÁMETROS MICROBIOLÓGICOS

Ciertos organismos se pueden utilizar como indicadores de la presencia de algún contaminante, entre los que se puede mencionar las bacterias, virus, protozoos, cianobacterias y diatomeas

Bacterias

Son microorganismos procariontes, unicelulares, cuyo material genético se encuentra disperso en el citoplasma. Poseen una pared protectora que las rodea y que a la vez les confiere características especiales, pueden ser móviles y muchas de ellas ante condiciones desfavorables pueden formar estructuras de resistencia.

Destacamos: bacterias coliformes, los estreptococos fecales, *Actinomicetos* (bacterias Gram +), *Pseudomonas* (bacilos flagelados Gram -) y el grupo zooglea, formado por

bacterias que residen típicamente en aguas contaminadas y reactores aeróbicos de residuos.

Virus

Los virus son unidades microbiológicas de estructura muy simple formadas por una envuelta proteica, con algunos restos de polisacáridos y lípidos y, en su interior, tienen una cadena de ácido nucleico, que puede ser ADN o ARN. Entre los virus excretados en número relativamente elevado se encuentran los poliovirus, coxsackievirus, echovirus y otros enterovirus, adenovirus, reovirus, rotavirus, el virus A de la hepatitis y los agentes Norwalk.

Protozoos

Podemos definirlos como organismos unicelulares, con núcleo (donde se encuentra el material genético) y citoplasma. Son bastante especializados, ya que presentan todas las estructuras necesarias para realizar sus funciones vitales. Entre las 21.000 especies de protozoos de vida libre es evidente, por tanto, que existen variados tipos fisiológicos y que exigen variadas condiciones ecológicas para su existencia.

Cianobacterias y diatomeas

Las cianobacterias son microorganismos unicelulares y agrupaciones celulares sin división de trabajo. Poseen núcleo rodeado de membrana y pigmentos fotosintéticos.

Las diatomeas son las algas pardas unicelulares. En solitario o en colonias, éstas poseen la aptitud de colonizar los sustratos. Son fácilmente reconocibles por el color pardo que poseen sobre el soporte colonizado. Dos órdenes principales constituyen un

gran grupo, las Céntricas o Centrophycidas, y las Pennadas o Pennatophycidas (<http://www.ambientum.com/>).

3.2. METALES PESADOS EN EL MEDIO AMBIENTE

Existen, en la bibliografía, diferentes definiciones para metal pesado. Según Pierzynski et al (1994), un metal pesado es cualquier elemento con peso atómico mayor que el del hierro (55,8 g/át-g) (Pierzynski, et. al. 1994). En cambio, Alloway (1995) incluye dentro de este grupo a todos los elementos de densidad superior a los 6 g/cm³. Philp (1995) especifica que puede agruparse bajo esta denominación a cualquier átomo cuya densidad venga definida por dos dígitos, dejando fuera, o al menos en un terreno intermedio, a metales tales como el cobre y el cadmio, con densidades respectivas de 8,96 y 8,65 g/cm³. Este mismo autor asegura que, en general, se observa que los elementos con densidad menor de 8 g/cm³ son elementos traza esenciales desde el punto de vista de la nutrición, aunque se escapen de esta norma el aluminio y el arsénico con densidades de 2,70 y 5,72 g/cm³, respectivamente, y propiedades muy tóxicas para el hombre.

Por otra parte, Halling-Sørensen (1996) aún en su definición las propiedades de densidad y peso atómico, clasificando como metal pesado a cualquier elemento de peso atómico mayor que el del sodio (22,989 g/át-g) y densidad superior a 5 g/cm³. Se han sugerido otros nombres para este grupo de elementos, como el de metales tóxicos, aunque parece menos apropiado porque cualquier elemento traza puede ser tóxico para un organismo vivo si se presenta en exceso.

Los metales pesados que acaparan el mayor interés desde el punto de vista de la salud humana, agricultura y ecotoxicología son el arsénico, el cadmio, el mercurio, el plomo, el talio y el uranio (Alloway, 1995).

Dentro de los metales pesados, podemos distinguir dos grupos:

Oligoelementos o micronutrientes, que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital, volviéndose tóxicos pasado cierto umbral.

Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn. Estos elementos minoritarios se encuentran en muy bajas concentraciones en el suelo y agua, y forman parte de sistemas enzimáticos, como es el caso del cobalto, zinc, molibdeno, o parte de moléculas vitales, como es el caso del hierro que forma parte de la hemoglobina. Su ausencia causa enfermedades, y su exceso intoxicaciones.

Por otra parte, encontramos los metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son, principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi. Estos son los metales tóxicos cuya concentración en el ambiente puede causar daños en la salud de las personas. Los términos metales pesados y metales tóxicos se usan como sinónimos pero sólo algunos de ellos pertenecen a ambos grupos. La toxicidad de estos metales se debe a su capacidad de combinarse con una gran variedad de moléculas orgánicas, pero la reactividad de cada metal es diferente y consecuentemente lo es su acción tóxica.

Usualmente, las moléculas suelen tener dentro de su estructura grupos sulfhídricos los cuales se combinan con facilidad con los metales pesados produciendo inhibición de las actividades enzimáticas del organismo (Duffus, 2002).

3.2.1. ALGUNOS ELEMENTOS CONSIDERADOS METALES PESADOS

Entre los elementos que suelen citarse como "metales pesados", se cuentan principalmente los referidos en la Tabla 3.1. Su estudio nos muestra que se trata de metales, semimetales y, sorprendentemente, también un no metal.

Tabla 3.1. Metales pesados ordenados por número atómico y símbolo

Berilio (4) [Be]	Aluminio (13) [Al]	Vanadio(23)[V]	Cromo (24) [Cr]	Manganeso(25)[Mn]
Hierro (26) [Fe]	Cobalto (27) [Co]	Níquel (28) [Ni]	Cobre (29)[Cu]	Zinc (30) [Zn]
Arsénico* (33) [As]	Selenio** (34) [Se]	Molibdeno (42) [Mo]	Plata (47) [Ag]	Cadmio (48)[Cd]
Estaño (50)[Sn]	Bario(56) [Ba]	Mercurio (80) [Hg]	Talio (81) [Tl]	Plomo (82) [Pb]
*As es un semimetal; **Se es un no metal; los restantes son metales.				

3.2.1.1. CADMIO

Se trata de un metal para el que no existe minería específica, por encontrarse siempre en cantidades traza. Se encuentra asociado a la Greenockita (CdS) y a la esfarelita (ZnS). Se recupera por tanto como subproducto de la minería, fundición y refinado del cinc, plomo y cobre (~ 3 kg de cadmio por tonelada de Zn).

Se encuentra en cantidades traza en aguas naturales (asociado a minerales de Pb y Zn), ejerciendo sus efectos tóxicos en túbulos renales y huesos, donde actúa sobre el metabolismo de la vitamina D.

No hay para él degradación biológica o química en la naturaleza, como ocurre con la mayoría de los metales pesados, y puede ser transferido a considerables distancias, produciendo en organismos acuáticos procesos de bioacumulación y biomagnificación (Tapia *et al.*, 2010).

3.2.1.2. COBRE

Se presenta en la naturaleza libre o combinado en los minerales cuprita (Cu_2O), malaquita (CuCO_3) y calcopirita (CuFeS_2). Se trata de un elemento esencial para la vida humana, aunque en dosis elevadas puede provocar anemia, irritación del estómago e intestino y daño renal y hepático. Los pacientes con la enfermedad de Wilson, pueden tener mayores riesgos en caso de sobreexposición al cobre. El cobre puede encontrarse en el agua potable, procedente de las cañerías de ese metal o de aditivos empleados para evitar la proliferación de algas (sulfato de cobre).

3.2.1.3. NÍQUEL

El níquel es necesario para la formación de glóbulos rojos, aunque en exceso es tóxico. No se conocen efectos de la sobreexposición a corto plazo, pero en el largo plazo puede provocar disminución del peso corporal, irritación de la piel y problemas

cardíacos y hepáticos. Puede acumularse en ambientes acuáticos, pero no experimenta biomagnificación en la cadena alimentaria.

3.2.1.4. PLOMO

Se presenta en la naturaleza en forma de galena (PbS) ó cerusita (PbCO₃). También es conocido el “azúcar de plomo” [(CH₃-COO)₂Pb], empleado en el Imperio Romano para endulzar el vino. En forma de tetraetilplomo, ha sido empleado muchos años como aditivo antidetonante de la gasolina. Las concentraciones de este metal se encuentran en los siguientes niveles: Agua de mar: 2-30 ppt, ríos: 3-30 ppb, fitoplancton: 5-10 ppm, peces de agua dulce: 0,5-1000 ppb.

En la Unión Europea ha sido prohibido como pigmento (plomo blanco: carbonato de plomo). Su eliminación del agua se lleva a cabo mediante coagulación-floculación, filtración en arena o carbón activo o intercambio iónico.

Proviene de fuentes naturales y antropogénicas. Puede ingresar al organismo por el agua, alimentos, tierra y polvillo desprendido de viejas pinturas conteniendo plomo. Se trata de uno de los metales no ferrosos que más se recicla. Cada vez se emplea menos, aunque aún existen aleaciones, baterías, proyectiles y municiones que lo contienen. La exposición puede tener diversos efectos en humanos. Los niveles altos de exposición pueden afectar la síntesis de hemoglobina, la función renal, el tracto gastrointestinal, las articulaciones y el sistema nervioso.

3.2.2. FACTORES QUE AFECTAN A SU ACUMULACIÓN Y BIODISPONIBILIDAD

3.2.2.1. DUREZA Y pH

Si el agua tiene una elevada dureza entonces existe baja toxicidad porque existe la formación de carbonatos insolubles, también se presenta la adsorción de los metales en el carbonato y hay una baja biodisponibilidad de los metales pesados. El calcio y magnesio, principales cationes productores de dureza, compiten con los metales por puntos activos en peces.

En cuanto al pH, se trata de un factor esencial. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido, por lo que es un parámetro importante para definir la movilidad del catión, debido a que en medios de pH moderadamente alto se produce la precipitación como hidróxidos. En medios muy alcalinos, pueden nuevamente pasar a la solución como hidroxicomplejos. Si el pH es elevado entonces puede bajar la toxicidad metálica por precipitación como carbonatos e hidróxidos. La adsorción de los metales pesados está fuertemente condicionada por el pH del suelo (y por tanto, también su solubilidad) (Lin, 2001).

3.2.2.2. MATERIA ORGÁNICA

La materia orgánica reacciona con los metales formando complejos de cambio y quelatos. Además, puede adsorber tan fuertemente a algunos metales, como es el cobre, que pueden quedar en posición no disponible por las plantas. Por eso algunas plantas, de suelos orgánicos, presentan carencia de ciertos elementos como el cobre.

La complejación por la materia orgánica del suelo es una de los procesos que gobiernan la solubilidad y la asimilación de metales pesados. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión.

La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo es una causa muy importante de la persistencia de la toxicidad. Pero también la presencia de abundantes quelatos puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo (Orozco-Cruz *et al.*, 2007).

3.2.2.3. CONDICIONES REDOX

El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido.

I) Cambio directo en la valencia de ciertos metales; por ejemplo, en condiciones reductoras el Fe^{3+} se transforma en Fe^{2+} , los iones reducidos son mucho más solubles.

II) En segundo lugar, las condiciones redox pueden afectar indirectamente la movilidad de metales. Así muchos metales están asociados o adsorbidos a hidróxidos de Fe y Mn, estos no son estables a Eh bajos y se convierten en FeS o FeCO_3 dependiendo de las condiciones químicas, cuando esto ocurre los metales que estaban asociados con los hidróxidos de Fe y Mn se movilizan.

III) En ambientes muy reductores el Fe se puede combinar con el S^{2-} hasta convertirse en pirita. Cuando los suelos y sedimentos contienen cantidades significantes de pirita se crean condiciones más oxidantes, el S^{2-} se oxida a SO_4^- liberando cantidades de

H₂SO₄, el suelo se acidifica fuertemente y los metales se hacen muy solubles. En definitiva, según la forma en la que se encuentre el metal retenido en el suelo, así será la disponibilidad relativa por las plantas y por tanto la incorporación en los organismos.

Se han registrado varias formas de extracción secuencial y se han dado muchas opciones, pero resultan 5 pasos principales para ver la especiación:

1. Fase intercambiable
2. Unido a la parte de carbonatos
3. Enlazado a los óxidos de hierro y manganeso
4. Enlazado a la materia orgánica
5. Ligado a la materia mineral

3.3. TRATAMIENTO DEL AGUA PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS

Debido a su toxicidad, la presencia de cualquiera de ellos en cantidades excesivas interferirá en gran número de los usos del agua. El RD 140/2003, de agua de consumo humano, establece los valores paramétricos siguientes (Marín Galvín, 2003):

Cromo → 50 µg/L

Cadmio → 5 µg/L

Cobre → 2mg/L

Mercurio → 1 µg/L

Plomo → Actualmente 25 µg/L, a partir del 01/01/2014 → 10 µg/L

Níquel → 20 µg/L

Arsénico → 10 µg/L

Por su parte, en el nuevo RD 60/2011, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, se establecen los siguientes valores:

Cromo → 50 µg/L (establecido como sustancia preferente)

Cobre → 25 µg/L (establecido como sustancia preferente) Mercurio → 0,07 µg/L

Cadmio → Distintos valores en función de la dureza del agua (máx. 1,5 µg/L)

Plomo → 7,2 µg/L

Existen diferentes métodos para la eliminación o reducción de metales pesados aplicados a industrias que procesan con este tipo de sustancias, estos son:

3.3.1. ÓSMOSIS INVERSA

La ósmosis es un fenómeno físico relacionado con el comportamiento de un sólido como soluto de una solución ante una membrana semipermeable para el disolvente pero no para el soluto. Tal comportamiento entraña una difusión compleja a través de la membrana, sin gasto de energía. La ósmosis del agua es un fenómeno biológico importante para la fisiología celular de los seres vivos.

El fenómeno de la ósmosis está basado en la búsqueda del equilibrio. Cuando se ponen en contacto dos fluidos con diferentes concentraciones de sólidos disueltos se mezclarán hasta que la concentración de ambos sea uniforme.

Si estos fluidos están separados por una membrana semipermeable (la cual permite el paso a su través de uno de los fluidos), el fluido que se moverá a través de la membrana será el de menor concentración de tal forma que pasa al fluido de mayor concentración (Kryvoruchko y Kornilovich, 2003)

Al cabo de un tiempo el contenido en agua será mayor en uno de los lados de la membrana. La diferencia de altura entre ambos fluidos se conoce como presión osmótica. Si se utiliza una presión superior a la presión osmótica, se produce el efecto contrario: los fluidos atraviesan la membrana, mientras que los sólidos disueltos quedan atrás.

Este es el proceso empleado para descontaminar el agua de metales pesados, y se conoce como ósmosis inversa (Hashim *et al.*, 2011).

3.3.2. VOLATILIZACIÓN

Las separaciones por volatilización se fundamentan en una modificación del estado físico, que da lugar a la formación de un gas o vapor. El método puede aplicarse sencillamente a la expulsión de un material volátil, que no se recoge, para obtener el constituyente buscado como residuo, sólido o líquido; por ejemplo, la expulsión de humedad para desecar una muestra, la calcinación de un residuo para eliminar la materia orgánica o el amonio, la ebullición de una disolución para expulsar el oxígeno disuelto, el dióxido de carbono, etc. (Zimmo *et al.*, 2003). En otros casos el método implica la recogida del material volátil por absorción del gas o vapor en un absorbente adecuado, o la condensación del vapor al estado líquido o sólido. Ejemplos de esto son la volatilización de amoniaco en la etapa de destilación del método Kjeldahl para la

determinación de nitrógeno (Campins-Falco *et al.*, 2008), la purificación del yodo por sublimación, la destilación del cloruro de arsénico (III) para separarlo del antimonio y del estaño, la separación y determinación de compuestos orgánicos volátiles por destilación fraccionada (Buseti *et al.*, 2006) o la volatilización y recuperación posterior de metales pesados de efluentes industriales (Takeuchi *et al.*, 2003). También puede ocurrir que el componente buscado quede en el residuo, como sucede en la determinación de sólidos no volátiles en el agua por evaporación de la misma y pesada del residuo.

3.3.3. NANOFILTRACIÓN

Nanofiltración es un proceso de filtración por membranas operadas bajo presión en la que solutos de bajo peso molecular son retenidos, pero las sales pasan, total o parcialmente, a través de la membrana con el filtrado. Esto provee un rango de selectividad entre las membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa, permitiendo simultáneamente concentración y desalado de solutos orgánicos. La membrana de nanofiltración retiene solutos que la de ultrafiltración pasaría, y deja pasar sales que la ósmosis inversa retendría. En algunas aplicaciones, su selectividad entre moléculas de tamaños similares es la clave del éxito del proceso de separación con membrana (Lin, 2001).

Permitiendo un paso prácticamente libre de iones monovalentes, la membrana de nanofiltración reduce el incremento del gradiente de presión osmótica, a la que contribuyen las sales monovalentes. Como resultado, una mayor cantidad de producto

(permeado) es posible. Las membranas de nanofiltración pueden ser membranas tubulares o espirales, hechas especialmente para la recuperación de cáusticos y ácidos. La eliminación de metales pesados mediante técnicas de nanofiltración está bien documentada. Entre los últimos trabajos publicados se encuentra el de Das *et al.* (2012), que han empleado membranas de fosfato de aluminio para la eliminación de Fe^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} , tal y como se muestra en la Figura 3.2.

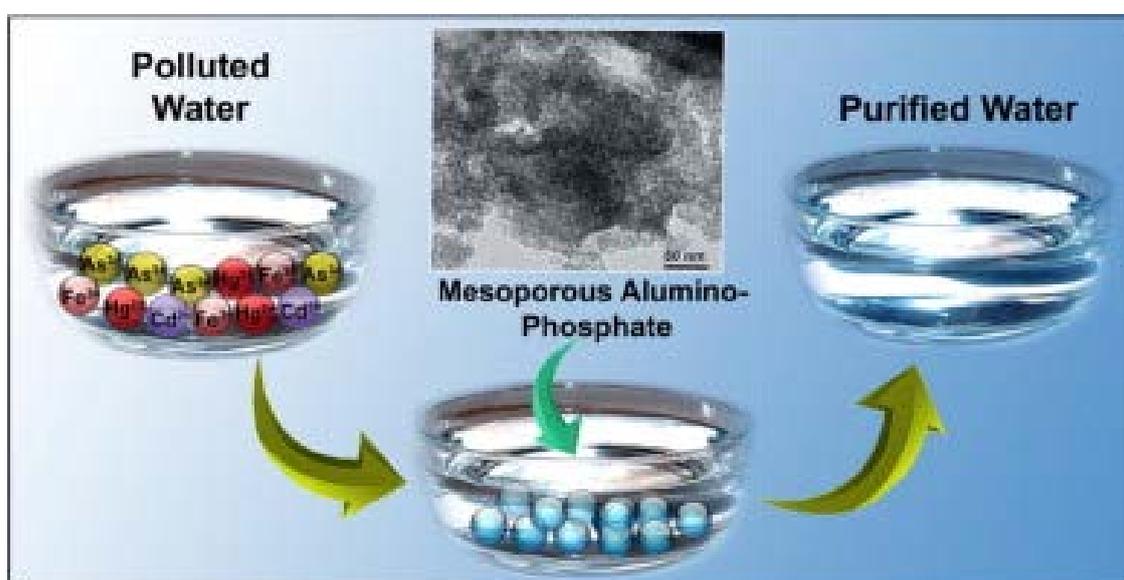


Figura 3.2. Eliminación de metales pesados por nanofiltración (Das *et al.*, 2012)

3.3.4. INTERCAMBIO IÓNICO

El proceso de intercambio iónico supone el cambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie de un sólido. Es uno de los procesos naturales de eliminación de metales pesados, aniones y cationes del agua en la naturaleza. Así, en el transcurso del trayecto subterráneo, las aguas entran en contacto con diferentes sustancias minerales, algunas de las cuales tienen la propiedad de intercambiar ciertos iones con

otros contenidos en el agua, fenómeno que tiene una particular relevancia en la química del agua subterránea (Lee y Lin, 2007).

Determinados sólidos tienen su superficie cargada eléctricamente y, cuando están en contacto con las aguas naturales, su carga provoca que iones de carga opuesta, presentes en el agua, se concentren en la interfase solución-sólido. La causa del intercambio obedece a que los iones adsorbidos en la superficie lo están muy débilmente (iones lábiles) de modo que pueden ser fácilmente reemplazados por otros iones, conservándose la carga. Se trata de un fenómeno regulado por un equilibrio dinámico entre los iones adsorbidos y los del agua.

En general, todos los minerales tienen cierta capacidad de cambio, pero sólo la presentan de forma acentuada algunas especies minerales, entre las que destaca el grupo de las arcillas. Así, las arcillas, a valores de pH normales, están cargadas negativamente. El hecho de que sus cargas negativas libres de superficie sean compensadas por la adsorción de cationes, hace que habitualmente el fenómeno sea conocido como intercambio catiónico o de bases.

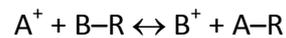
Muchos estudios se han dedicado a la adsorción de metales pesados por parte de las arcillas naturales. Es el caso del trabajo de Sdiri *et al.* (2011), que evaluaron la aplicabilidad de arcillas naturales en la eliminación de Pb(II), Cd(II), Cu(II) y Zn(II) del agua. El empleo de adsorbentes naturales es particularmente beneficioso por tratarse de un proceso sencillo y de bajo coste.

En general, la fuerza de enlace de los cationes depende de su valencia, tamaño efectivo e hidratación, y de las características del adsorbente. En principio, los iones de igual carga son adsorbidos con igual fuerza sobre la superficie sólida cargada; en la

práctica, sin embargo, el radio hidratado determina la fuerza de adsorción, siendo más fuertemente retenidos los de menor radio hidratado o los de mayor posibilidad de pérdida de agua de hidratación (Hawari y Mulligan, 2007). Hay que tener en cuenta que la hidratación es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional al radio iónico.

Por otra parte, los iones multivalentes se concentran en la doble capa preferentemente sobre los monovalentes. Es decir, los iones divalentes son adsorbidos más fuertemente que los monovalentes. Esta selectividad, que favorece la adsorción de cationes de mayor carga, decrece con el incremento de la fuerza iónica en la solución, mientras que la dilución favorece la retención de los iones de mayor carga.

Si se considera la reacción de cambio binario entre dos cationes monovalentes A^+ y B^+ (*intercambio monovalente*), donde R representa la partícula sólida adsorbente, el intercambio puede ser descrito:



El equilibrio se alcanza cuando:

$$K_{A/B} = \frac{[B^+] X_A}{[A^+] X_B}$$

donde $[A^+]$ y $[B^+]$ representan las concentraciones respectivas de los iones en la disolución y X_A y X_B las fracciones molares de los iones adsorbidos por la fase sólida o las fracciones equivalente del ión en el intercambiador.

Los procesos de intercambio iónico involucran principalmente a los elementos alcalinos Na^+ y K^+ , así como a los elementos alcalinotérreos Ca^{2+} y Mg^{2+} . En estudios

anteriores se ha puesto de manifiesto el intercambio de estos elementos en procesos de adsorción de metales pesados (Bayo *et al.*, 2012). El cambio iónico es en sí un proceso rápido, si el material con el que se efectúa el intercambio presenta suficiente específica de contacto (Barbieri *et al.*, 2005; Pamukoglu y Kargi, 2006; dos Santos *et al.*, 2011).

3.3.5. PROCESOS DE ADSORCIÓN

Los procesos de adsorción son ampliamente utilizados para la eliminación del agua de compuestos indeseables, tales como metales pesados, trihalometanos, distintos compuestos orgánicos, etc. En el caso de los metales pesados, como el plomo, cobre, cadmio, zinc, níquel o cromo, su toxicidad, incluso a bajas concentraciones, así como su ausencia de biodegradabilidad, los hace especialmente peligrosos, hecho este que se ve incrementado por su acumulación en el medio ambiente a través de la cadena trófica (Bayo *et al.*, 2012).

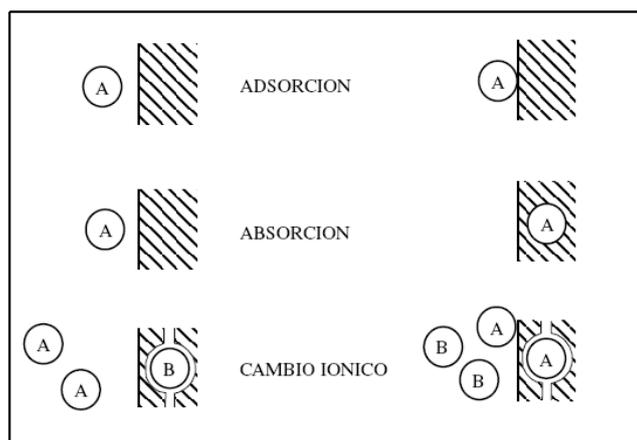


Figura 3.3. Procesos de retención de contaminantes mediante adsorción, absorción y cambio iónico

La detoxificación de aguas residuales que contienen metales es un problema acuciante para el medio ambiente. Todas las actividades de procesado de metales descargan cantidades importantes al medio ambiente. El desarrollo e implementación de sistemas rentables de proceso para la eliminación y recuperación de metales pesados es esencial para mejorar la competitividad de las operaciones de procesamiento industrial, así como para minimizar el riesgo ambiental que suponen los efluentes con sustancias tóxicas. La capacidad de ciertos tipos de biomasa microbiana, residuos del procesado de vegetales y algas marinas para eliminar y concentrar metales pesados de soluciones proporciona la base para una solución rentable en la desintoxicación de efluentes industriales (Bayo *et al.*, 2012).

Nuevos materiales bioadsorbentes pueden ser competitivos y rentables para su aplicación ingenieril en la descontaminación de efluentes, especialmente en dos de las actividades que más los producen en sus aguas residuales: el drenaje ácido de mina y las industrias de la galvanoplastia. De esta manera se favorece la competitividad de ambas industrias, alcanzándose los niveles ambientales requeridos para estos contaminantes (Pinto *et al.*, 2011).

Los procesos de bioadsorción consiguen eliminar los metales pesados de las aguas residuales sin crear lodos peligrosos, y a un coste mucho menor que el que suponen tecnologías clásicas como el intercambio iónico. Por otra parte, la regeneración del bioadsorbente y la concentración de la solución de metal para su eventual recuperación, mejoran de forma significativa el coste final del proceso (Bayo *et al.*, 2012).

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según que la atracción entre el soluto y el adsorbente sea de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química.

La adsorción del primer tipo cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción. Este tipo se comentará con más detalle en el apartado *Resultados y Discusión* del presente Trabajo Fin de Máster.

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física o fisorción. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas. La adsorción de la mayoría de las sustancias orgánicas en el agua con carbón activado se considera de naturaleza física, aunque lo común es hablar de procesos de adsorción fisicoquímica, especialmente en el caso de metales pesados (Cheng *et al.*, 2012).

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción (Cruz-Olivares *et al.*, 2011). Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida por una temperatura elevada

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

De modo similar, la operación inversa a la adsorción es la desorción, realizada a menudo para la recuperación del adsorbente tras el proceso de adsorción y con vistas a su posterior uso.

Para estudiar la adsorción de un compuesto sobre un adsorbente suelo pueden emplearse dos técnicas de laboratorio diferentes: experimentos en discontinuo (batch experiments) ó experimentos en columna (adsorción en continuo).

Los experimentos en discontinuo consisten en mezclar y agitar una cantidad determinada de adsorbente con disoluciones conocidas de diferentes concentraciones del adsorbato. Será este tipo de experimentos los considerados en el presente Trabajo Fin de Máster.

3.3.5.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La adsorción es la interacción superficial entre un elemento o molécula (adsorbato) y una fase sólida (adsorbente). Como resultado de la adsorción, la molécula orgánica o el metal pesado queda retenido superficialmente en el elemento empleado para su eliminación, generalmente carbón activado o distintos tipos de adsorbentes naturales (bioadsorbentes). Difiere de la absorción en que esta última constituye un proceso en el que las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de la otra fase, estableciéndose una disolución. Por el contrario, como ya hemos visto, en el intercambio iónico se establece un cambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie del sólido (Appelo y Postma, 1993).

La adsorción es medida generalmente dejando reaccionar el adsorbente con disoluciones acuosas del compuesto orgánico o metal pesado en un rango de concentraciones determinado. La gráfica que representa el compuesto retenido por el adsorbente (q_e) en equilibrio con la concentración en la disolución (C_e) se conoce como **isoterma**, y ha sido modelizada por distintos autores, siendo las más usadas las isotermas de:

- Freundlich
- Langmuir
- Temkin

3.3.5.1.1. ISOTERMA DE FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich (1906) viene representada por la ecuación [1]:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad [1]$$

donde q_e (mg/g) representa, como hemos dicho, la adsorción del compuesto orgánico o metal en equilibrio; C_e (mg/L) la concentración de compuesto orgánico o metal que permanece en la disolución una vez que se ha alcanzado el equilibrio; K_f (mg/g) es el factor de capacidad de Freundlich o coeficiente de adsorción de Freundlich y $1/n$ es el parámetro de intensidad de Freundlich, un parámetro empírico relacionado con la intensidad de la adsorción.

Se trata de una ecuación empírica que da una descripción precisa de la adsorción de estos compuestos en condición de equilibrio y a temperatura constante (de ahí el nombre de isoterma). De la ecuación [1] se deduce que, para valores fijos de $1/n$ y C_e , cuanto mayor sea el valor de K_f , mayor será la capacidad de adsorción por parte del carbón activado (q_e). Por lo general, esta ecuación [1] se suele representar en su forma lineal, aplicando logaritmos a los dos miembros de la expresión y obteniendo la ecuación [2]:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad [2]$$

Esta isoterma de adsorción [2] nos sirve para calcular, por ejemplo, la cantidad de adsorbente o bioadsorbente requerida para eliminar un contaminante del agua en una columna de adsorción. Este lecho de adsorbente en la columna posee una duración conocida como **bed life (Z)**, que puede definirse como la cantidad de agua contaminada admitida por la columna (L) por masa de adsorbente (kg). La mínima dosis requerida de bioadsorbente viene dada por la ecuación [3]:

$$D \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{C_i (mg / L) - C_e (mg / L)}{q_e (mg / g)} \quad [3]$$

donde C_i es la concentración del compuesto a la entrada (influyente) y C_e es la concentración del compuesto a la salida (efluente). Se observa que cuanto mayor es la

capacidad de adsorción por parte del adsorbente (q_e) menor será la dosis del mismo requerida (D) para alcanzar el mismo nivel de contaminante en el efluente.

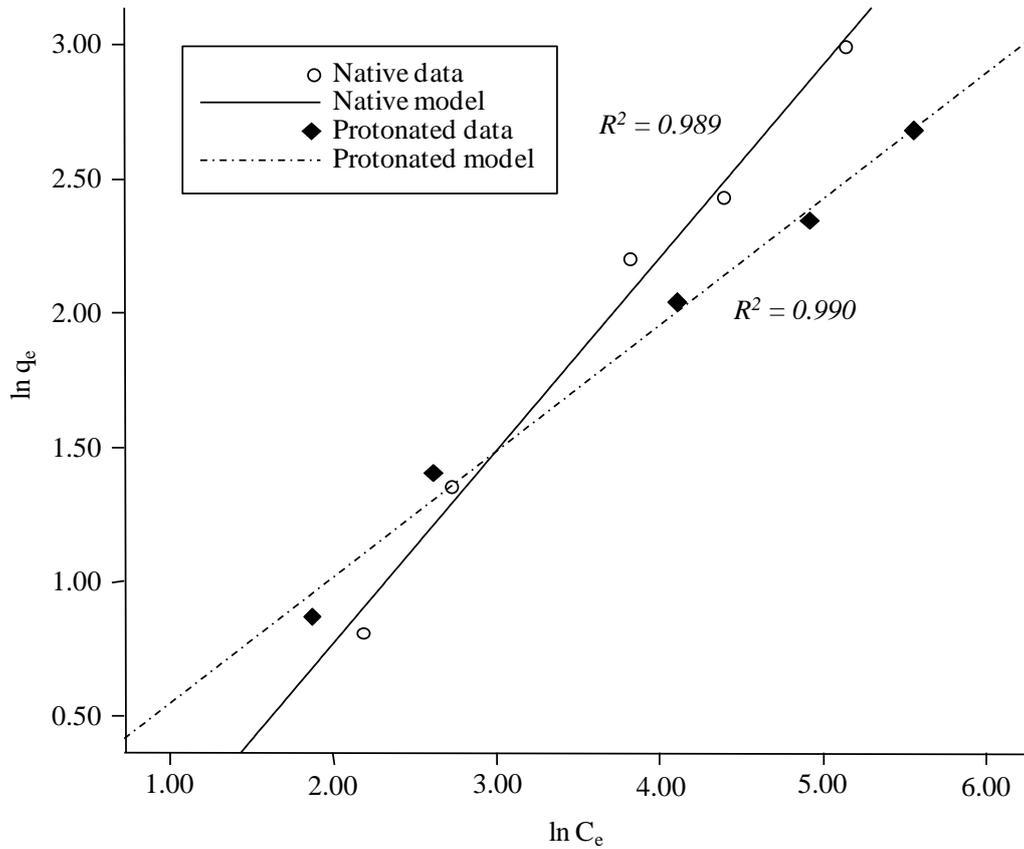


Figura 3.4. Forma lineal de la isoterma de adsorción de Freundlich (temperatura ambiente) aplicada a biomasa de pomelo en su forma nativa y protonada tras la adsorción de cadmio(II) en disolución acuosa ($pH = 4,5$; dosis de adsorbente (D) = 16,67 g/l; tiempo de contacto = 4 h; velocidad de contacto = 60 rpm) (Bayo et al., 2012)

3.3.5.1.2. ISOTERMA DE LANGMUIR

La isoterma de Langmuir (1918) sirve también para la modelización de datos experimentales de adsorción, y viene representada por la ecuación [4]:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad [4]$$

donde q_{\max} (mg/g) representa la máxima capacidad de adsorción del adsorbente y b (L/mg) es la constante de equilibrio de Langmuir.

La ecuación [4] también suele representarse en su forma lineal mediante la ecuación [5]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad [5]$$

3.3.5.1.3. ISOTERMA DE TEMKIN Y PYZHEV

La isoterma de Temkin y Pyzhev (1940), en su forma original y linearizada, está representada por las ecuaciones [6] y [7], respectivamente:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad [6]$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad [7]$$

donde R es la constante universal de los gases ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol·K), T es la temperatura absoluta de la disolución (K), b_T es la variación de la energía de adsorción (kJ/mol) y K_T (L/mg) es la constante de equilibrio de Temkin, que se corresponde con la máxima energía de unión.

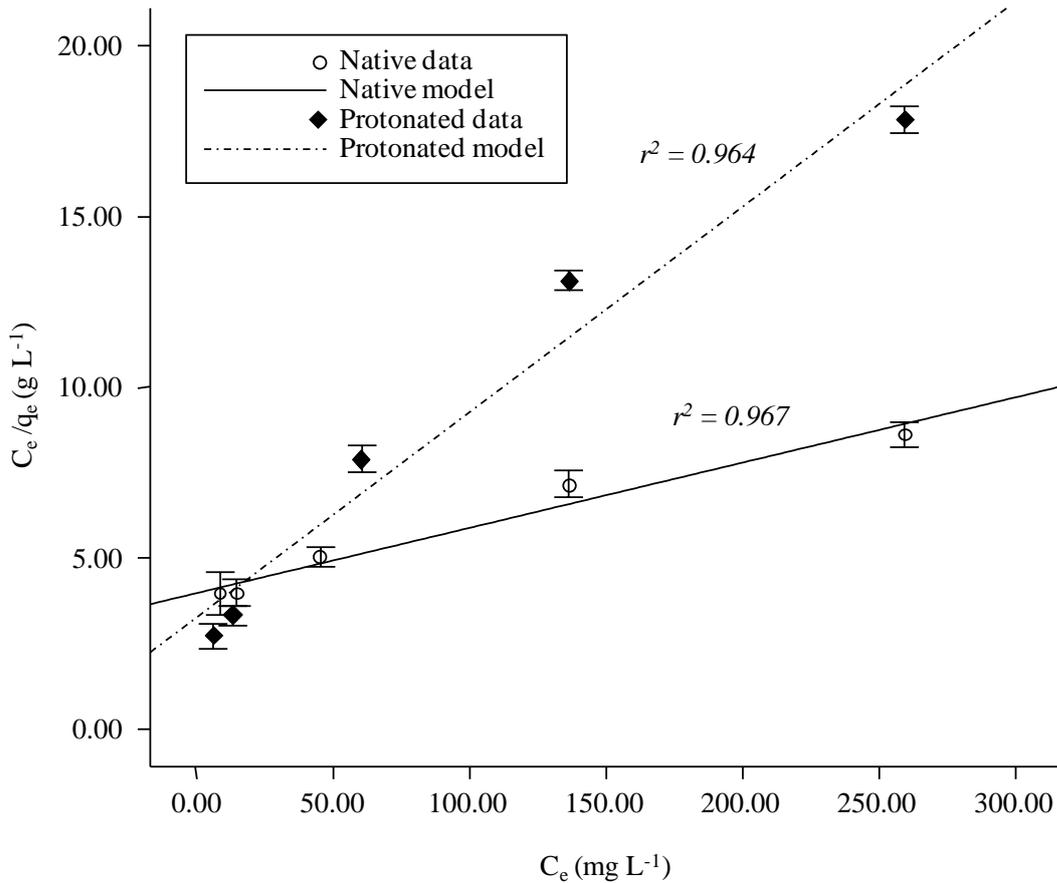


Figura 3.5. Forma lineal de la isoterma de adsorción de Langmuir (temperatura ambiente) aplicada a biomasa de pomelo en su forma nativa y protonada tras la adsorción de cadmio(II) en disolución acuosa (pH = 4,5; dosis de adsorbente (D) = 16,67 g/l; tiempo de contacto = 4 h; velocidad de contacto = 60 rpm) (Bayo et al., 2012)

3.3.5.2. CINÉTICA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

La tasa o velocidad de reacción del proceso de adsorción suele asimilarse a una cinética de orden 1 ó 2, así como a un caso de difusión intraparticular. Con objeto de distinguir las ecuaciones cinéticas basadas en la variación de la concentración de un

contaminante en una disolución de la capacidad de adsorción de los sólidos, las ecuaciones de los procesos de adsorción se denominan con el prefijo **pseudo-**.

Pero, ¿cómo funciona una cinética de orden cero, primero o segundo referente a la variación de la concentración de un contaminante en una disolución?

3.3.5.2.1. GENERALIDADES SOBRE CINÉTICA

Las ecuaciones de velocidad que rigen la aparición o desaparición de un compuesto en una disolución, por ejemplo en agua, pueden ser de orden cero, de orden primero o de orden segundo. Si la reacción es de **orden cero**, la velocidad de reacción de la sustancia no es dependiente o proporcional a la cantidad de la misma presente en el agua, pudiéndose expresar de la forma:

$$r(C) = k(\text{generación})$$

[8]

$$r(C) = -k(\text{descomposición})$$

donde: k = coeficiente de velocidad de la reacción (masa/volumen·t).

Por ejemplo, la tasa o velocidad de evaporación de agua de un cubo es de orden cero, ya que no depende de la cantidad de agua contenida en el cubo, sino sólo del área constante de la superficie que está en contacto con el aire y de la temperatura. La ecuación de orden cero, para una descomposición, sería:

$$\frac{dC}{dt} = -k \quad [9]$$

La resolución de la ecuación puede hacerse reorganizando los términos e integrando entre los límites de tiempo 0 y t para unos valores de concentración del contaminante inicial y final de C_0 y C , respectivamente.

$$\int_{C_0}^C dC = \int_0^t -k dt \quad C - C_0 = -kt \quad C = C_0 - kt \quad [10]$$

La gráfica que representa una cinética de orden cero es la correspondiente a la Figura 3.6.

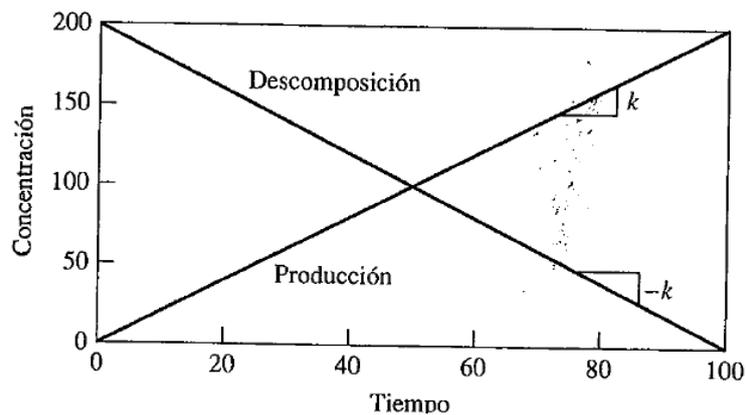


Figura 3.6. Variación de la concentración de una sustancia con cinética cero, tanto en desaparición como en generación

Para cualquier otro componente reactivo o no conservativo que experimente reacciones de formación o descomposición distinta a la de orden cero, la tasa de reacción es dependiente de la concentración de contaminante presente.

Es bastante común describir la velocidad de pérdida o transformación de un componente no conservativo mediante una **reacción de primer orden**; es decir, asumiendo que la velocidad de pérdida o descomposición de la sustancia es proporcional a la cantidad de la misma presente en la masa de agua.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad [11]$$

donde: k = coeficiente de velocidad de la reacción (t^{-1}); C = concentración del contaminante. De nuevo resolvemos la ecuación integrando:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^t -k dt \quad \ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad [12]$$

Esta ecuación indica que, asumiendo una reacción de primer orden para la desaparición del componente, la concentración de la sustancia en cuestión decae de forma exponencial (descomposición), tal y como se presenta en la Figura 3.7. Si la reacción fuera de generación del componente (producción), la ecuación [12] no llevaría el signo negativo ($C = C_0 \cdot e^{kt}$).

Aunque menos común que las reacciones de primer orden, a veces, un componente podría generarse o descomponerse mediante una **reacción de segundo orden**. Por ejemplo, dos radicales OH^- (hidroxilo) pueden colisionar y reaccionar, formando una

molécula de peróxido de hidrógeno (agua oxigenada, H₂O₂). Ésta es una reacción de orden 2, ya que dos radicales de hidroxilo se consumen por cada peróxido de hidrógeno generado.

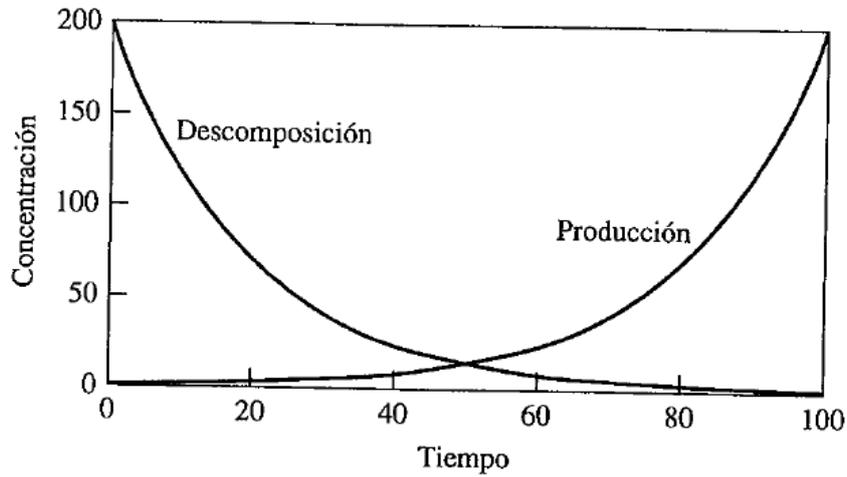


Figura 3.7. Variación de la concentración de una sustancia con cinética de orden 1, tanto en descomposición como en producción

Las ecuaciones que rigen la formación o descomposición según una cinética de orden 2 son:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2 \quad [13]$$

donde: k = coeficiente de velocidad de la reacción (volumen/masa·t); C = concentración del contaminante. De nuevo resolvemos la ecuación integrando, y obtenemos:

$$C = \frac{C_0}{1 + C_0kt} \quad [14]$$

La gráfica que representa el cambio de una sustancia con el tiempo según una reacción de orden 2 está reflejada en la Figura 3.8.

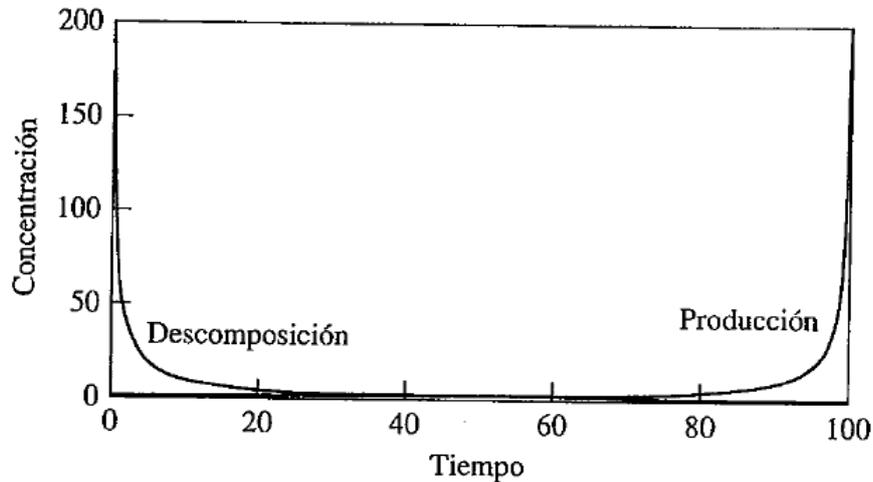


Figura 3.8. Variación de la concentración de una sustancia con cinética de orden 2, tanto en descomposición como en producción

3.3.5.2.2. CINÉTICA DE PSEUDO-PRIMER ORDEN DE LAGERGREN

Los datos experimentales de un proceso de adsorción pueden ajustarse al modelo cinético propuesto por Lagergren (1898), conocido como cinética de pseudo-primer orden y que, en su forma lineal, se representa por la ecuación [15]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad [15]$$

donde: q_e y q_t (mg/g) son las cantidades de metal pesado o cualquier otro compuesto considerado (adsorbato) retenido por el bioadsorbente en el equilibrio (q_e) o a tiempo

t (q_t) y k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden o constante de Lagergren.

3.3.5.2.3. CINÉTICA DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN DE HO Y MCKAY

Los datos experimentales de un proceso de adsorción también pueden ajustarse a un modelo cinético de pseudo-segundo orden propuesto por Ho y McKay (1999) y que, en su forma lineal, se representa por la ecuación [16]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [16]$$

donde: k_2 ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$) es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden y al producto $k_2 q_e^2$ se le denomina velocidad inicial de adsorción.

Cuando los datos de un proceso de adsorción se ajustan a un modelo cinético de pseudo-segundo orden implica que la velocidad de entrada del adsorbato a los lugares de unión del adsorbente es proporcional al cuadrado del número de lugares libres en dicho adsorbente.

3.3.5.2.4. CINÉTICA DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR DE WEBER Y MORRIS

Los dos modelos cinéticos vistos hasta ahora se corresponden con modelos basados en la reacción química del adsorbato con el adsorbente. El modelo cinético de difusión intraparticular diseñado por Weber y Morris (1963) es, como su nombre indica, un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente. La ecuación [17] es la que rige el proceso:

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad [17]$$

donde: k_i (mg/g·min) es la constante de velocidad de adsorción en difusión intraparticular e I (mg/g) es la intersección u ordenada en el origen, obtenida por extrapolación de la porción lineal y proporcional al espesor de la capa límite del bioadsorbente.

Según Weber y Morris, si la difusión intraparticular es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica del adsorbato retenido (por ejemplo, un metal pesado) frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{0.5}$) debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas cuando la difusión intraparticular sea el único paso limitante de velocidad del proceso en la eliminación del adsorbato.

3.3.5.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN

La adsorción depende de un gran número de factores. Entre ellos se encuentran:

- El tipo de compuesto o adsorbato a eliminar y su concentración en el agua.
- La temperatura.
- La presión.
- La humedad del adsorbente.
- El pH.
- La fuerza iónica del medio.

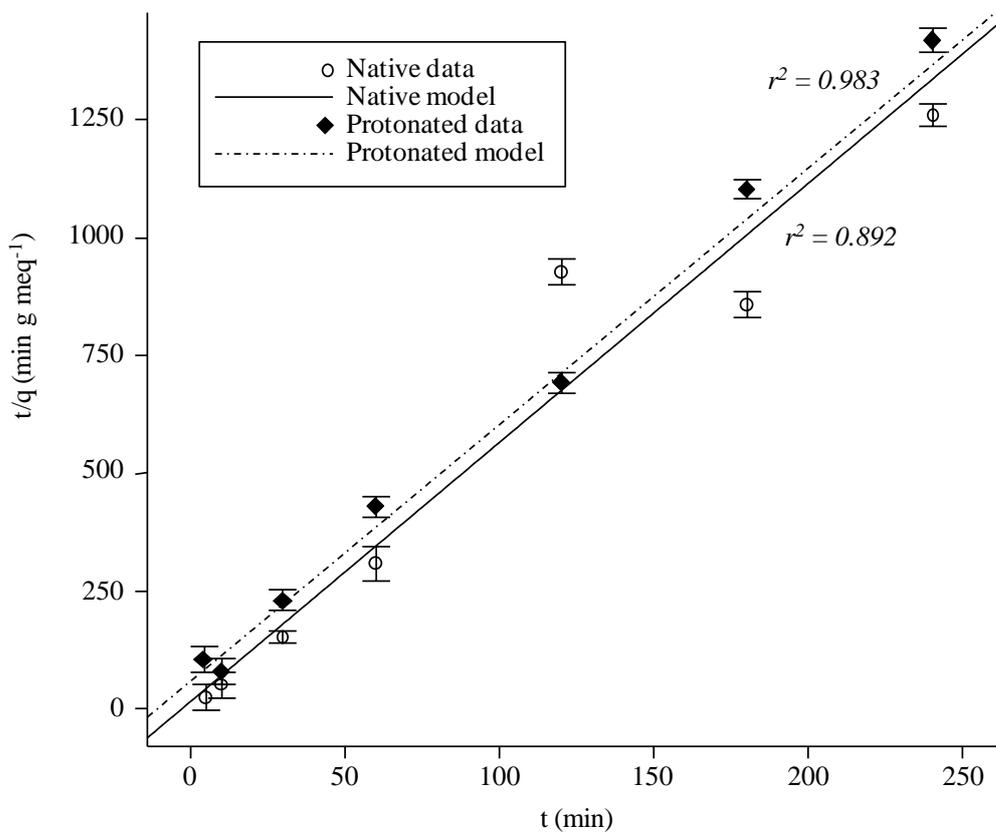


Figura 3.9. Forma lineal de la cinética de pseudo-segundo orden aplicada a biomasa de pomelo en su forma nativa y protonada tras la adsorción de cadmio(II) en disolución acuosa ($pH = 4,5$; dosis de adsorbente (D) = $16,67$ g/l; concentración inicial de Cd(II) = 250 mg/L; velocidad de contacto = 60 rpm) (Bayo et al., 2012)

Así, la adsorción funcionará mejor cuanto mayor sea el peso molecular del compuesto a eliminar, y menor su presión de vapor (elevado punto de ebullición). El incremento de temperatura no beneficia el proceso de adsorción, a diferencia del incremento de presión, que actúa favoreciéndolo.

Por otra parte, cuando se incrementa la fuerza iónica de la disolución en contacto con el adsorbente, la capa difusa que los rodea se comprime y el potencial eléctrico decae más rápidamente con la distancia a la superficie. Por consiguiente, la superficie potencial variará en función de la concentración de electrolito y del tipo de carga de la superficie de las partículas (constante o dependiente del pH).

Para una superficie pH dependiente, un incremento en la concentración de electrolito generará un descenso de potencial al producirse un aumento de la distancia a la partícula.

La temperatura influye en la medida que las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas y por tanto, el grado de adsorción será presumiblemente mayor, al disminuir la temperatura, aunque las variaciones normales de temperatura sólo tienen pequeños efectos sobre el proceso de adsorción.

La fuerza de enlace con que los iones son retenidos o adsorbidos en los lugares de cambio depende, asimismo, de otros factores, entre los cuales cabe citar la valencia y tamaño del ión, radio iónico, agua de hidratación del ión y posibilidad de pérdida de esta agua de hidratación (Hawari y Mulligan, 2007), tal y como se comentará en el capítulo de *Resultados y Discusión*.

En general, la hidratación es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional al radio iónico. Supone un incremento del tamaño del ión y por tanto reduce su movilidad.

Si se asume que las fuerzas de enlace en la adsorción, son esencialmente electrostáticas y que bajo condiciones ordinarias los iones adsorbidos están hidratados, los cationes con radios hidratados más pequeños se acercarán a los lugares de carga negativa más fácilmente y serán retenidos con más fuerza que un catión de mayor radio hidratado.

3.3.5.4. LA BIOADSORCIÓN

La bioadsorción es un tipo particular de proceso de adsorción, que consiste en la captación de diversas especies químicas por una biomasa (viva o muerta), a través de los mecanismos vistos hasta el momento, aunque con biomasa viva también puede esperarse un ingesta activa del contaminante (Lu *et al.*, 2006).

El proceso de bioadsorción implica una fase sólida constituida por la biomasa (adsorbente) y una fase líquida (disolvente) que contiene las especies disueltas (adsorbatos) que van a ser retenidas por el sólido. Esta fase líquida puede ser agua destilada, empleada en los experimentos iniciales para el ensayo de un nuevo bioadsorbente, ó cualquier efluente líquido del que quiera extraerse uno o varios contaminantes, como es el caso en el presente Trabajo Fin de Máster.

Para que este proceso se lleve a cabo debe existir afinidad del adsorbente por los adsorbatos, para que estos últimos sean transportados hacia el sólido donde van a ser

retenidos por diferentes mecanismos. Esta operación continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido.

El uso de biomasa muerta tiene ventajas sobre la utilización de biomasa viva, ya que en este último no es necesario adicionar nutrientes, el adsorbente resulta inmune a la toxicidad o a condiciones de operación adversas, los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas, la recuperación del adsorbato es más fácil y la biomasa se comporta como un intercambiador de iones. No obstante lo anterior, se deben tener en cuenta los inconvenientes que este proceso conlleva tales como: una rápida saturación del sólido, alta sensibilidad hacia los cambios de pH, y el hecho que el estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, entre otros (Cañizares-Villabuena, 2000).

Los primeros intentos en el campo de la bioadsorción se atribuyen a Adams y Holmes en 1935 (Walter y Weber, 1979). Estos investigadores describieron la eliminación de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por resinas de tanino. Desde entonces, han sido muchos los estudios dedicados a la bioadsorción, pero sólo desde hace dos décadas y por razones fundamentalmente de tipo económico y ambiental, las investigaciones desarrolladas se han centrado principalmente en el empleo de esta técnica para la eliminación de especies metálicas de distintos efluentes (Cui y Zhang, 2008).

Existen numerosos materiales naturales tales como los microorganismos y las algas que pueden actuar como bioadsorbentes. Las algas constituyen una fuente abundante y económica de biomasa. Así, las algas marrones, fundamentalmente las del género *Sargassum*, han mostrado su capacidad para adsorber selectivamente oro a bajos valores de pH, además de iones Cd(II) , Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) y Zn(II) . También poseen

propiedades potenciales como materiales bioadsorbentes una serie de productos de desecho procedentes de fermentaciones industriales a gran escala, tales como hongos, bacterias y levaduras. La especie *Absidia orchidis* es capaz de eliminar eficazmente plomo. También existen trabajos de investigación que han empleado turba, desechos de cítricos, hojas de distintas plantas, etc. como materiales bioadsorbentes (Wang y Chen, 2009).

3.3.5.4.1. SELECCIÓN DEL BIOADSORBENTE ADECUADO

La selección del biosorbente adecuado de entre una gran cantidad de distintas biomazas es un problema complejo. La base científica predominante para la selección del bioadsorbente son las isothermas de equilibrio de adsorción. Otros parámetros como la velocidad de difusión son, en general, de importancia secundaria. Desde el punto de vista práctico, también la disponibilidad y precio del bioadsorbente son factores importantes a tener en cuenta (Vieira y Volesky, 2000).

3.3.5.4.2. APLICACIÓN DE LA BIOADSORCIÓN EN EFLUENTES REALES

Durante los últimos 30 años, ha aparecido una gran cantidad de investigaciones sobre la bioadsorción de metales y sus posibles aplicaciones. En la mayoría de ellas, la bioadsorción se considera como una biotecnología rentable para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados (Wang y Chen, 2009), aunque los estudios están desarrollados, en su mayoría, sobre agua destilada o aguas residuales artificiales preparadas para el estudio.

No existen en la bibliografía muchas investigaciones sobre el uso y compatibilidad del biosorbente aplicado en efluentes industriales reales. La mayor parte de la literatura disponible sobre experimentos de bioadsorción se refiere a disoluciones acuosas en agua destilada, aunque en el apartado de *Conclusiones* la mayoría de los autores apuesta por su biosorbente como un material natural eficaz para el tratamiento económico de aguas residuales que contienen metales pesados.

Algunos otros trabajos se realizan en aguas residuales artificialmente preparadas (Jain *et al.*, 2009; Rathinam *et al.*, 2010; Jing *et al.*, 2011) y, por último, sólo unos pocos trabajos se ocupan de la eliminación de metales pesados de aguas residuales.

Así, El-Sikaily *et al.* (2007) realizaron un estudio de eliminación de Cr(VI) de aguas residuales empleando tanto el alga *Ulva lactuca* como el carbón activado producido de ella. El agua residual empleada era una mezcla compleja del drenaje de diferentes industrias y efluentes agrícolas del municipio de Alejandría (Egipto), la cual se filtraba a través de papel Whatman nº 40 antes de los experimentos de adsorción. Estos autores observaron que la capacidad de adsorción de este bioadsorbente no se veía mermada por el tipo de solución que contenía el metal pesado (agua destilada, agua del mar o agua residual), necesitando dos horas y concentraciones de 10,61 mg/g y 112,36 mg/g de alga y carbón activado, respectivamente, para una máxima adsorción.

Por su parte, Hanif *et al.* (2007) emplearon biomasa procedente de la casia (*Cassia fistula*), para realizar estudios cinéticos de eliminación de Ni(II) de efluentes industriales. Para ello, recogieron muestras de 7 industrias relacionadas con la elaboración de baterías, electroplateado Ni-Cr, curtido de pieles e industria textil, todas ellas en la ciudad de Faisalabad (Pakistán). Los porcentajes de adsorción

conseguidos para este metal pesado fueron muy elevados, variando entre el 99,88 y 90,59%, encontrando que el equilibrio de adsorción se alcanzaba mucho más rápido para estas muestras industriales (480 min) en comparación con aguas residuales sintéticas previamente empleadas (1.440 min) con el mismo bioadsorbente.

Kumar *et al.* (2008) realizaron un estudio de bioadsorción de Cr(VI) de disoluciones acuosas y aguas residuales de electroplateado o galvanoplastia con biomasa fúngica. Para ello, emplearon biomasa muerta de *Aspergillus niger*, *Aspergillus sydoni* y *Penicillium janthinellum* en experimentos en discontinuo. El agua residual empleada partía de una concentración inicial de Cr(VI) de 47 mg/L, obteniendo una eliminación del 91,03% del metal con *A. niger* en dosis de 0,6 g/50 ml, y del 87,95% 86,61% con *A. sydoni* y *P. janthinellum*, respectivamente, en dosis de 0,8 g/50 ml.

Sólo se han podido encontrar en la bibliografía tres trabajos que emplean la bioadsorción para la eliminación efectiva de Cd(II), como es el caso del presente Trabajo Fin de Máster, todos ellos realizados sobre aguas residuales de galvanoplastia. Se trata de los estudios de Sankararamakrishnan *et al.* (2007), Dai *et al.* (2008) y Chauhan *et al.* (2012), que son objeto de análisis en el apartado *Resultados y Discusión*.

3.3.5.4.3. REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DE BIOADSORBENTES

Un aspecto clave del proceso de bioadsorción es la posibilidad de reutilizar el bioadsorbente varias veces. La reutilización del bioadsorbente, con su regeneración previa, es un punto a tener en cuenta a la hora de analizar el coste económico del proceso. La recuperación o regeneración del bioadsorbente utilizado se lleva a cabo

mediante procesos de desorción. Para ello, se emplean diferentes reactivos químicos (desorbentes) de naturaleza ácida o básica, que deben de permitir la recuperación del bioadsorbente con capacidades cercanas a las iniciales para que este pueda seguir siendo efectivo, sin destruir por tanto la estructura que permite la acción propia del bioadsorbente.

Hay que tener en cuenta que determinados desorbentes son demasiado agresivos para la estructura biológica de un bioadsorbente, por lo que funcionan muy bien para extraer o eluir el metal retenido por la biomasa, aunque dejan inservible el bioadsorbente para adsorciones futuras.

El proceso de regeneración consiste en un lavado del bioadsorbente con un desorbente que elimina los iones de las capas más superficiales, dejándolas libres para que nuevos iones puedan depositarse en ellas.

Se conocen varios compuestos que han demostrado funcionar bien como desorbentes, aunque no todos conservan bien la estructura superficial del bioadsorbente; p.e., HCl, H₂SO₄, CH₃-COOH y HNO₃. Existen estudios en los que se ha logrado hasta el 100% de recuperación del metal, para ello han de estudiarse las condiciones óptimas de pH, concentración, etc. (Kiliç, *et al.*, 2009).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. PREPARACIÓN DEL BIOADSORBENTE Y REACTIVOS

El biosorbente utilizado en los experimentos fue suministrado por Nutrafur S.A. (Alcantarilla, España), una empresa productora de extractos naturales, flavonoides e ingredientes de alimentos funcionales. Los frutos inmaduros del pomelo (*Citrus paradisi* L.) de unos 20 mm de diámetro se secan al sol, y se procesan para la extracción de distintos principios activos, que luego tendrán un uso alimentario o farmacológico. El subproducto resultante de este proceso es un polvo de elevada humedad (22,88%), y que previamente ha sido probado como bioadsorbente para la eliminación de iones Cd(II) en disoluciones acuosas, tanto en su forma nativa como protonada con ácido sulfúrico (Bayo *et al.*, 2011). Este residuo, una vez llegaba a nuestro laboratorio, se secaba durante toda una noche en horno a una temperatura máxima de 50-55 °C, con el fin de eliminar la humedad sin producir degradación del bioadsorbente, manteniéndose después en desecador hasta su uso.



Figura 4.1. Biomasa de pomelo inicial

Una vez seca, esta biomasa se molía en molino de cuchillos y se pasaba a través de tamices de distintas luz de malla (Nº 140, Nº 60 y Nº 18) (Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA), para obtener así tres tipos de partículas, con diámetros de 0,10 mm; 0,25 mm y 1,00 mm, respectivamente.



Figura 4.2. Proceso de tamizado

Como ya se comentó anteriormente, la selección de este bioadsorbente está basada en estudios previos de bioadsorción llevados a cabo en nuestro laboratorio sobre disoluciones acuosas, en los que se observó un mejor rendimiento de la biomasa en su estado nativo que cuando se protonaba con ácido sulfúrico (Bayo *et al.*, 2011).

Se empleó una concentración final de 5 g/l de biomasa nativa de pomelo (BNP) en los experimentos de bioadsorción, pesada en balanza de precisión con un error de peso de $\pm 0,0001$ g.

Las disoluciones de metales pesados empleadas en este estudio se prepararon con agua ultra-pura Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) y los siguientes reactivos de grado analítico: nitrato de cadmio [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], nitrato de níquel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], sulfato de cobre [$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] y nitrato de plomo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] (Panreac, Barcelona, España), hasta concentraciones finales de 1 g/L. Se utilizó, siempre que se pudo, el nitrato como anión acompañante de la sal, debido a su baja tendencia a formar complejos metálicos, estando todo el metal presente en su forma libre (Diniz y Volesky, 2005).

Dado que en la bibliografía habíamos encontrado estudios en los que se indicaba una mayor afinidad del Pb(II) por los bioadsorbentes, en comparación con el Cu(II), Ni(II) y Cd(II) en mezclas equimolares (Hawari y Mulligan, 2007), nuestro estudio se centró en estudiar si esta afinidad persistía a pesar de concentraciones iniciales mucho menores del ión Pb(II) en el efluente urbano tratado (EUT). Por todo ello, se emplearon concentraciones finales de 100 mg/L para el Cu(II), Ni(II) y Cd(II), y de 3 mg/L para el Pb(II). Además, y con objeto de evaluar la influencia de los cationes sodio (Na^+) y calcio (Ca^{2+}) en la bioadsorción del Cd(II), se prepararon disoluciones de 1 g/L a partir de los reactivos de grado analítico: cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de calcio (CaCl_2), que después se diluyeron hasta diferentes concentraciones.

4.2. TOMA DE MUESTRAS DE EFLUENTES URBANOS TRATADOS

Se emplearon un total de 72 muestras de efluentes urbanos tratados (EUT) en los distintos experimentos de adsorción, siempre por duplicado y con muestras blanco. La recolección se realizó durante el año 2011, en la planta de tratamiento de aguas

residuales de la ciudad de Cartagena (EDAR Cabezo Beaza). Esta depuradora se construyó durante los años 70 para el tratamiento de las aguas residuales domésticas e industriales de la ciudad mediante un sistema de lagunaje (estabilización). Desde el año 2001, el proceso se cambió para convertirla en un sistema convencional, con tratamiento primario y dos reactores de fango activado, que sirve a cerca de 140.000 habitantes con un caudal diario de unos 35.000 m³ (Bayo *et al.*, 2009). Las muestras, recogidas a la salida del decantador secundario, se recolectaban en envases de polietileno y se mantenían en refrigeración a 4 °C a su llegada al laboratorio. Antes de los experimentos de bioadsorción, las muestras de efluentes urbanos tratados se filtraban a través de filtro de fibra de vidrio de 1,20 µm de diámetro de poro (Millipore, Bedford, MA, USA), con el fin de eliminar los sólidos en suspensión.

4.3. EXPERIMENTOS DE BIOADSORCIÓN

Los experimentos de bioadsorción se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de 250 ml de capacidad, con 100 ml de muestra, colocados en agitador orbital a 60 rpm, a temperatura ambiente y con un pH inicial de 4,5; ya que los estudios anteriores realizados con la biomasa nativa de pomelo (BNP) sobre disoluciones acuosas indicaban que este era el pH óptimo para la eliminación del Cd(II) (Bayo *et al.*, 2011).

Transcurrido el experimento y antes de las determinaciones analíticas del metal pesado y de otros componentes presentes en el EUT, las muestras se filtraban a través de filtro para jeringuilla PVDF Millex[®] (Millipore, Bedford, MA, USA) de 0,45 µm de diámetro de poro.



Figura 4.3. Matraces en el agitador orbital

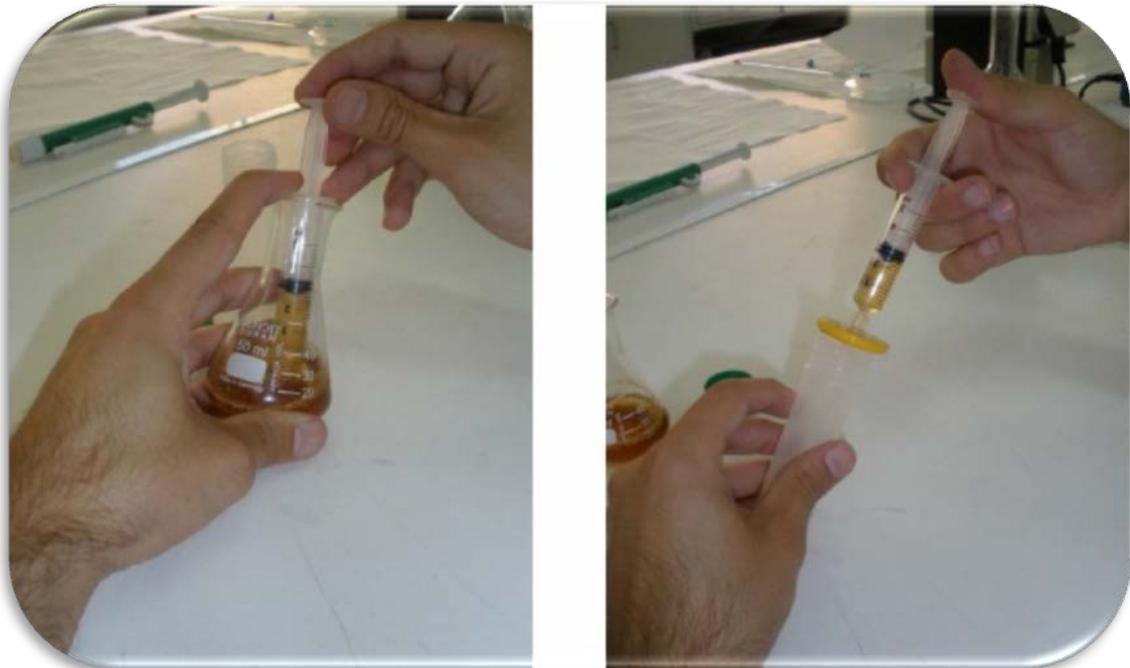


Figura 4.4. Filtrado de muestras en filtros de $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore Millex-HV)

La capacidad de bioadsorción se calculaba mediante balance de materia, de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Eq. [18] y [19]).

$$\% \text{ bioadsorción} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad [18]$$

$$q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{m_{bs}} \quad [19]$$

donde C_i (mg/L) y C_t (mg/L) son las concentraciones del metal pesado inicialmente y a un tiempo t (min) determinado, respectivamente; q_t (mg/g) es la cantidad de metal pesado bioadsorbido por la BNP a tiempo t (min); V (L) es el volumen de efluente urbano tratado (EUT) empleado en el experimento y m_{bs} (g) es la cantidad de bioadsorbente empleada (BNP) (peso seco).

Los cuatro tipos de experimentos de bioadsorción realizados incluyeron el estudio de la influencia del tamaño de partícula del bioadsorbente sobre la cinética del proceso de adsorción del Cd(II) presente en el EUT, como único componente [experimentos E1]. Así mismo, se llevaron a cabo experimentos para evaluar la influencia de los cationes Na^+ y Ca^{2+} sobre la capacidad de retención de Cd(II) por parte de la BNP [experimentos E2]. Los experimentos E3 trataban de evaluar el efecto competitivo de los metales pesados Pb(II), Cu(II) y Ni(II) en la capacidad de absorción del Cd(II) por parte de la BNP, y, finalmente, los experimentos E4 se utilizaron para comprobar, de nuevo, la influencia del Na^+ y Ca^{2+} en la eliminación de Cd (II) del EUT, cuando además existían

en el EUT los metales pesados divalentes Pb(II), Cu(II) y Ni(II). La elección de estos dos cationes se hizo sobre la base de su presencia en las aguas residuales urbanas e industriales.

El tiempo de equilibrio y velocidad de adsorción de los distintos metales pesados por parte de la BNP se calcularon a partir de diferentes experimentos cinéticos, realizados en agitador orbital a 60 rpm, temperatura ambiente y con un pH inicial de 4,5. A este pH, todas las especies metálicas existen sólo en su forma divalente (Comte *et al.*, 2008). Para cada dato cinético se tomaban 5 ml de muestra, en tiempos comprendidos entre los 5 y los 300 min.



Figura 4.5. Medida del patrón de metales pesados

4.4. ANÁLISIS QUÍMICOS

Para el análisis de los metales pesados Cd(II), Pb(II), Cu(II) y Ni(II) se empleó un espectrómetro de masas con inducción acoplada de plasma ICP-MS Agilent 7500CE

(Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), equipado con tecnología de celda de colisión de helio, nebulizador concéntrico Micromist y cámara tipo Scott, disponible en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT). Las muestras se introducían mediante automuestreador CETAC ASX-520.



Figura 4.6. Equipo de espectrofotometría de absorción atómica de plasma Agilent

7500CE ICP-MS

Los aniones y cationes se midieron mediante HPLC, con un equipo Metrohm 861 LC con supresión secuencial (Metrohm AG, Herisau, Suiza), y el pH se determinó mediante medidor de pH Crison GLP 22 (Barcelona, España), todos ellos calibrados por medio de soluciones estándar. El procedimiento analítico en detalle, así como las condiciones experimentales, han sido descritos en un trabajo anterior (Bayo *et al.*, 2011).

4.5. MODELIZACIÓN CINÉTICA

Para la modelización de los distintos experimentos se recurrió a las ecuaciones cinéticas de pseudo-segundo orden (Ho y McKay, 1999) y de difusión intraparticular (Weber y Morris, 1963), debido a una falta general de ajuste para los datos experimentales al modelo de pseudo-primer orden de Lagergren (1898), tal y como habíamos comprobado en los trabajos preliminares (Bayo *et al.*, 2011). Todas estas ecuaciones se incluyen en el capítulo de *Antecedentes Bibliográficos*.

4.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

El tratamiento estadístico de los datos de bioadsorción se llevó a cabo con el programa informático SPSS 19.0 (Statistical Package for the Social Sciences). Se calculó el coeficiente de correlación de Pearson (r) entre los distintos parámetros, con el fin de determinar el grado de correlación lineal de los mismos. Además, el rendimiento del ajuste de los diferentes modelos cinéticos propuestos se calculó por medio de la distribución de probabilidad continua *F-Snedecor*, el coeficiente de correlación (R), el coeficiente de determinación (R^2) y el coeficiente de determinación ajustado (R^2_{adj}), un índice este último muy útil para comparar el poder explicativo de los diferentes modelos (Bayo *et al.*, 2009). Para los estudios de adsorción-desorción, se empleó el estadístico *t-Student*.

Así mismo, se empleó el estadístico de Durbin-Watson para detectar la ausencia de autocorrelación en los valores residuales de los modelos cinéticos. Cuando el valor de Durbin-Watson converge a cero, hay una fuerte correlación entre los residuos de la

regresión. Por el contrario, un valor de Durbin-Watson alrededor de 2,0 indica una correlación débil o distribución aleatoria entre puntos sucesivos (Rutledge y Barros, 2002).

4.7. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Con el fin de probar las propiedades de desorción de la BNP y su disponibilidad en ciclos repetidos de adsorción-desorción, se llevaron a cabo los Experimentos E5 con disoluciones de 200 mg/L de Cd(II) en agua destilada ultra-pura Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) y siete reactivos eluyentes distintos: ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), sal disódica del ácido etilén-diamino-tetracético (Na₂-EDTA), carbonato de sodio (Na₂CO₃), cloruro de calcio (CaCl₂) e hidróxido de sodio (NaOH), todos ellos en concentración 0,1 M.

La capacidad bioadsorbente de la BNP se probó en cuatro ciclos de adsorción-desorción, sobre agitador orbital a 60 rpm, durante 2 horas y a temperatura ambiente. La biomasa no se lavaba entre cada ciclo con el fin de evitar artefactos experimentales. El porcentaje de Cd(II) bioadsorbido y desorbido se calculaba de acuerdo con las ecuaciones [18] y [19] anteriormente expuestas.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA ADSORBENTE

La Figura 5.1 muestra la influencia del tamaño de partícula de biomasa nativa de pomelo (BNP) en el proceso de bioadsorción de Cd(II) en efluentes urbanos tratados (EUT), tanto para los experimentos E1 como E2. En ella se observa, en primer lugar, una clara diferencia estadísticamente significativa en la bioadsorción del metal pesado Cd(II) para ambos tipos de experimentos ($F\text{-test} = 77,779$, $p < 0,001$), siendo superior para el experimento E1 que para el experimento E2. Este resultado indica una gran influencia de la presencia de los cationes Na^+ y Ca^{2+} en la bioadsorción de Cd (II) por parte de la BNP.

Sin embargo, no se observó ninguna diferencia estadísticamente significativa entre los tres tamaños diferentes de partícula adsorbente empleados en cada uno de los experimentos ($F\text{-test} = 0,665$, $p > 0,05$ para E1 y $F\text{-test} = 3,540$, $p > 0,05$ para E2), implicando este resultado que la adsorción superficial de Cd(II) en la BNP no era el único mecanismo implicado en todo el proceso de bioadsorción, como más tarde se discutirá. Schiewer y Balaria (2009) han publicado resultados similares en la bioadsorción de Pb(II) en cáscaras de cítricos, lo que indica una importante capacidad de los metales pesados, no sólo de ser retenidos en la superficie del bioadsorbente, sino también para penetrar en las partículas de la biomasa.

Por otro lado, en ambos tipos de experimentos (E1 y E2), apareció un comportamiento cinético dividido en al menos dos etapas, con una velocidad rápida de adsorción en el inicio del proceso, seguida por un largo período de adsorción mucho más lento. Debido

a que ha quedado demostrado que el tamaño de la partícula del bioadsorbente no influye en la tasa de bioadsorción del Cd(II) por parte de la BNP, pensamos que la cinética en dos etapas puede atribuirse, entre otros aspectos, a la saturación de la biomasa. Estos resultados son similares a los publicados por Sheng *et al.* (2004) para la bioadsorción de los metales pesados plomo, cobre, cadmio, cinc y níquel por el alga marina *Sargassum sp.*

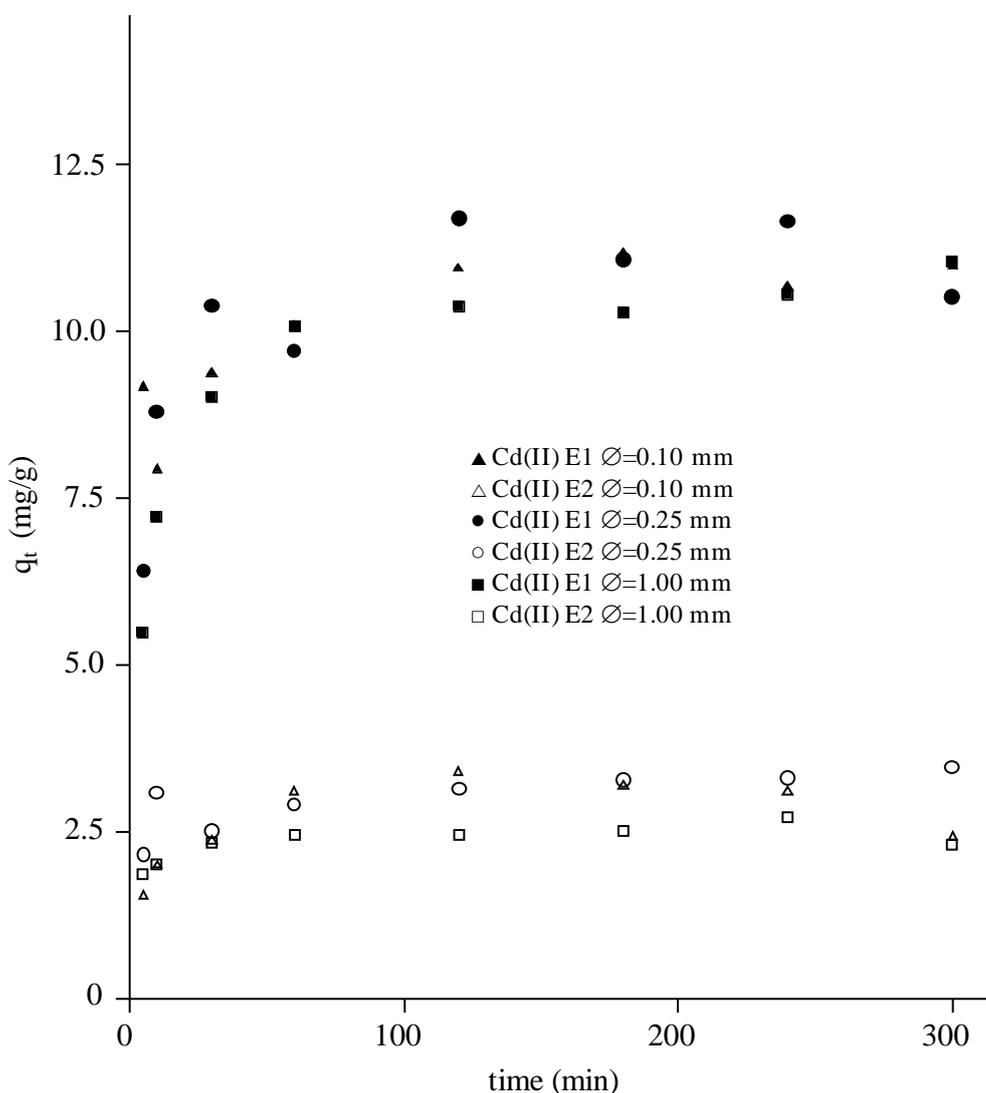


Figura 5.1. El efecto del tiempo de contacto y del tamaño del bioadsorbente sobre la bioadsorción de iones Cd(II) en la BNP [pH = 4,5; concentración de bioadsorbente = 5 g/L; concentración de Cd(II) = 100 mg/L; 60 rpm; t = 5 h; T = 293K]

Aunque el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción del Cd(II) fue de 30 minutos, siempre con un valor de $p < 0,05$ para los tres tamaños considerados y en ambos tipos de experimentos, y ningún cambio significativo en la adsorción del metal pesado se observó después de los 120 minutos de tiempo de contacto, los estudios cinéticos se llevaron a cabo a lo largo de 300 minutos, tiempo más que suficiente para alcanzar el equilibrio. Esta máxima absorción de Cd(II) a los 30 minutos coincide con la publicada para este mismo bioadsorbente cuando el metal se encuentra en disolución acuosa (Bayo *et al.*, 2012), así como para este mismo metal pesado en estudios de bioadsorción con otros bioadsorbentes (Hashim y Chu, 2004; Kumar y Gaur, 2011). Parece que la fuerza impulsora para la transferencia de masa entre la disolución de metal y el bioadsorbente tiende a disminuir con el paso del tiempo, dando lugar a la desaceleración en la adsorción de Cd(II) durante la última fase del proceso.

Según estos resultados, y teniendo en cuenta que la clasificación según tamaño de partícula no proporcionar un beneficio neto para el proceso de bioadsorción y añade un coste adicional, el resto de experimentos se llevaron a cabo con un tamaño de partícula homogéneo de 1,00 mm.

5.2. MODELIZACIÓN DE LA BIOADSORCIÓN DE Cd(II) COMO METAL ÚNICO EN EUT

Los datos de bioadsorción de Cd(II) como único componente en el EUT fueron ajustados tanto a un modelo cinético basado en la reacción química como a un modelo cinético basado en la difusión. Debido a que previamente se había probado que el

modelo cinético de pseudo-primer orden de Lagergren (1898) mostraba valores bajos del coeficiente de determinación (R^2), con una baja correlación entre valores predichos y experimentales del parámetro q_e (Bayo *et al.*, 2012), se utilizó, en primer lugar, el modelo cinético de pseudo-segundo orden de Ho y McKay (1999) para el estudio de la bioadsorción de Cd(II) presente en el EUT por medio de la BNP, empleando para ello la ecuación [16] incluida en *Antecedentes Bibliográficos*.

5.2.1. MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN

Este modelo cinético de pseudo-segundo orden está basado en el desplazamiento de los iones alcalinos y alcalino-térreos por el Cd(II) en los lugares de bioadsorción de la BNP, siendo la velocidad de adsorción del metal pesado proporcional al cuadrado del número de lugares libres (Xiao *et al.*, 2010).

Los datos cinéticos experimentales se obtuvieron a partir de una concentración inicial de Cd(II) de 100 mg/L y una concentración de bioadsorbente de 5 g/L, para diferentes tiempos de contacto desde 5 a 300 min, 60 rpm, pH 4,5 y a temperatura ambiente. La Figura 5.2 muestra los datos experimentales obtenidos junto a los valores del modelo cinético, y la Tabla 5.1 presenta los parámetros cinéticos y estadísticos calculados para los tres tamaños de partícula ensayados, tanto en los experimentos E1 como E2.

Se puede observar la bondad del ajuste de los tres modelos obtenidos para E1 en cada tamaño de las partículas ($R^2 = 0,999$ para 0,10 mm; $R^2 = 0,991$ para 0,25 mm y $R^2 = 0,999$ para 1,00 mm). Lo mismo puede decirse para los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden en los experimentos E2 en el período inicial de adsorción, con una

pequeña desviación de los datos experimentales después de los primeros 120 minutos de bioadsorción, y, en consecuencia, menor coeficiente de determinación.

Esta desviación debe atribuirse a la influencia de los iones Na^+ y Ca^{2+} añadidos en el proceso general de bioadsorción en los experimentos E2, más que a la importante caída en el gradiente de concentración de Cd(II) después de una rápida adsorción inicial, ya que este último hecho no se presentó en los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden para los experimentos de tipo E1.

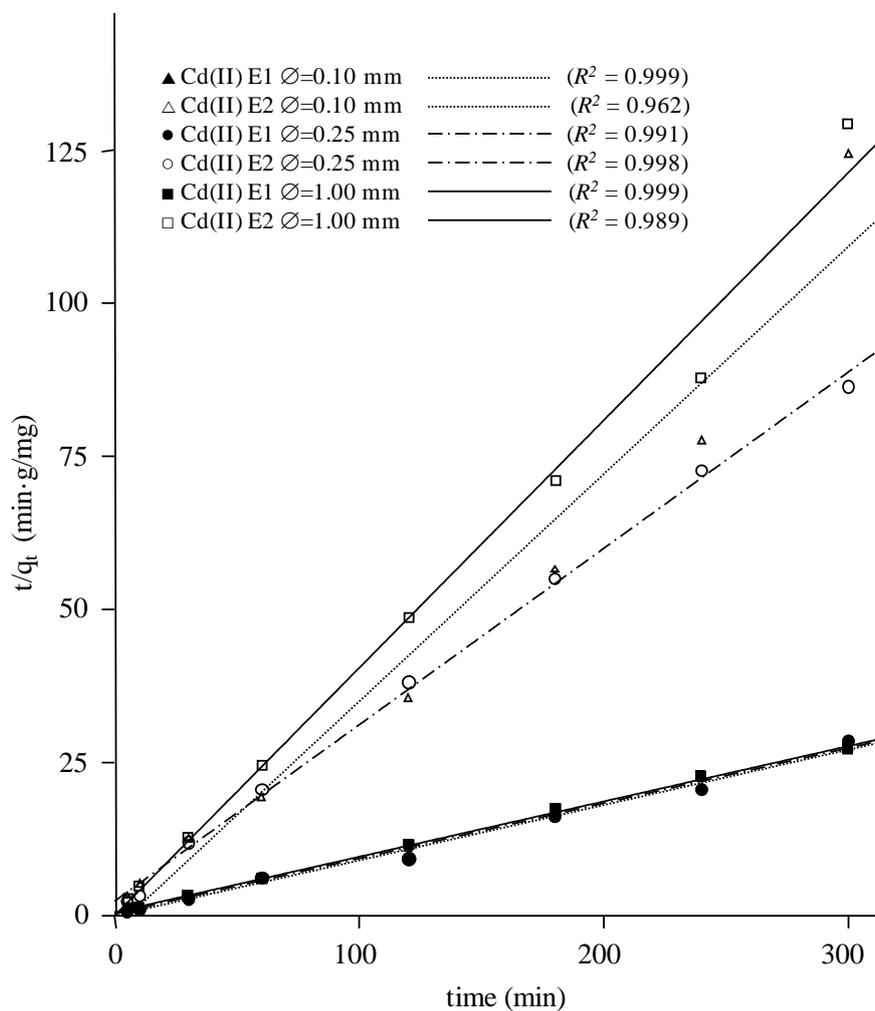


Figura 5.2. Modelos cinéticos de pseudo-segundo orden para la bioadsorción de iones Cd(II) sobre BNP [$\text{pH} = 4,5$; concentración de bioadsorbente = 5 g/L ; concentración de $\text{Cd(II)} = 100 \text{ mg/L}$; 60 rpm ; $t = 5 \text{ h}$; $T = 293\text{K}$]

La prueba estadística de Durbin-Watson, que se utiliza para detectar la ausencia de autocorrelación en los residuales de los modelos, presentó valores muy lejanos del cero, lo que demostraba la independencia de todos los residuos o ausencia de autocorrelación.

Tabla 5.1. Constantes de velocidad de bioadsorción, capacidad de adsorción en equilibrio y parámetros estadísticos para la adsorción de Cd(II) sobre BNP como componente único en EUT, según modelos cinéticos de pseudo-segundo orden y de difusión intraparticular

Tamaño de partícula (mm)	Modelos cinéticos de pseudo-segundo orden						
	Experimento 1 (E1)			Experimento 2 (E2)			
	0,10	0,25	1,00	0,10	0,25	1,00	
k_2 (g/mg min)	0,0269	0,2893	0,0135	0,0643	0,0369	13,670	
q_e (mg/g)	11,111	11,111	10,989	2,688	3,472	2,469	
R	1,000	0,995	0,999	0,981	0,999	0,995	
R^2	0,999	0,991	0,999	0,962	0,998	0,989	
R^2_{adj}	0,999	0,990	0,998	0,956	0,997	0,988	
F -test	6.991,473	661,613	4.353,433	152,697	2.579,465	558,923	
p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Durbin-Watson	2,486	2,422	1,453	1,408	1,273	2,328	
	Modelos cinéticos de difusión intraparticular						
	k_i (mg/g min ^{0,5})	0,251	0,324	0,534	0,211	0,084	0,055
	l (mg/g)	7,973	6,809	5,279	1,230	2,094	1,873
	R	0,914	0,928	0,917	0,975	0,970	0,930
	R^2	0,836	0,862	0,841	0,951	0,941	0,865
	R^2_{adj}	0,795	0,816	0,788	0,934	0,929	0,839
	F -test	20,417	18,749	15,874	57,938	79,737	32,158
	p	0,011	0,023	0,028	0,005	0,000	0,002
	Durbin-Watson	2,544	2,062	1,436	2,552	1,969	1,188

(R) Coeficiente de correlación; (R^2) Coeficiente de determinación; (R^2_{adj}) Coeficiente de determinación ajustado; (F -test) F de Snedecor

5.2.2. MODELO CINÉTICO DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR

Debido a que la cinética de adsorción suele ser controlada por diferentes mecanismos, se realizó un estudio del proceso de difusión de metales pesados en el bioadsorbente

(BNP) mediante el modelo cinético de difusión intraparticular (ecuación [17] de *Antecedentes Bibliográficos*). La cinética de adsorción con bioadsorbentes obedece a mecanismos de difusión externa, por transporte del adsorbato desde la capa externa a la superficie del adsorbente, e intraparticular, desde la superficie del adsorbente hasta los sitios de unión internos. Por ello, para evaluar el mecanismo predominante se usan ambos tipos de modelos (Flores *et al.*, 2005). Según Weber y Morris (1963), si la difusión intraparticular es la etapa limitante de la velocidad del proceso, la representación gráfica de la cantidad de metal pesado bioadsorbido frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{0,5}$) debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas cuando la difusión intraparticular sea el único mecanismo limitante de la velocidad del proceso en la eliminación del metal pesado del EUT.

La Figura 5.3 muestra multilinealidad en el proceso de bioadsorción, con tres regiones bien diferenciadas para todos los tamaños de bioadsorbente probados y para ambos tipos de experimentos (E1 y E2). La primera parte lineal comprende el período de bioadsorción de entre 0 y 30 min, y representa la transferencia de masa externa o difusión del metal pesado a través de la capa límite del bioadsorbente, con una rápida distribución del Cd(II) sobre la superficie externa de la BNP. Debido a la espontaneidad del proceso de bioadsorción, esta primera parte del proceso puede considerarse bastante común a lo ocurrido con otros bioadsorbentes (Lu *et al.*, 2006).

La segunda porción lineal corresponde al periodo de bioadsorción de entre 30 y 180 minutos, y representa la difusión intraparticular y unión del Cd(II) con los lugares activos internos de la BNP. Finalmente, la tercera parte, de 180 minutos en adelante,

indica una saturación del proceso de bioadsorción, observándose, incluso, una pequeña fracción de desorción del metal pesado.

Los parámetros cinéticos correspondientes a la difusión intraparticular se presentan en la Tabla 5.1. Se observan menores coeficientes de determinación (R^2) que para los modelos cinéticos de pseudo-segundo, y que van desde 0,836 hasta 0,951.

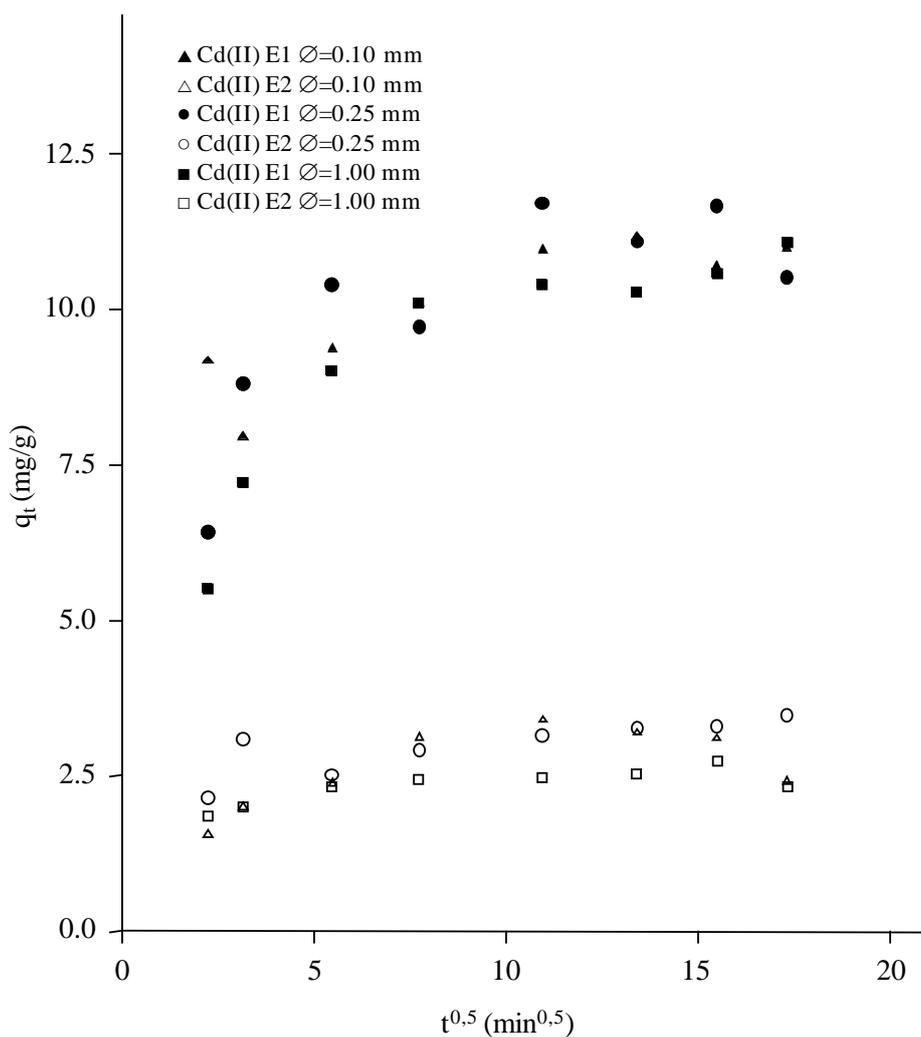


Figura 5.3. Modelos cinéticos de difusión intraparticular para la bioadsorción de iones Cd(II) sobre BPN [pH = 4,5; concentración de bioadsorbente = 5 g/L; concentración de Cd(II) = 100 mg/L; 60 rpm; t = 5 h; T = 293K]

Estos resultados coinciden con los publicados por Kumar y Gaur (2011) para la bioadsorción de Cd(II) mediante la cianobacteria *Phormidium* sp. La intersección con el eje de ordenadas (l) refleja el efecto que la capa límite tiene sobre la bioadsorción del metal pesado. Cuanto más grande sea este punto de intersección, mayor será la contribución de la adsorción superficial como paso limitante del proceso; es decir, la medida del espesor de la capa límite. En este estudio, los valores calculados para esta intersección (l) fueron mayores para E1 que para E2, lo que indica una contribución negativa de los iones Ca^{2+} y Na^+ en la difusión inicial de los iones Cd(II).

Es evidente que la disponibilidad de metal pesado por unidad de BNP era menor en el experimento de E2 que en E1, debido a un efecto de la competencia de iones Ca^{2+} así como a un aumento en el efecto de la fuerza iónica por la presencia de iones Na^+ en el medio. Ambos cationes dieron como resultado una disminución en la capacidad de eliminación de Cd(II) por parte de la BNP, concretamente en un 75%, 69% y 64% para los tamaños de partícula de 0,10 mm, 0,25 mm y 1,00 mm, respectivamente (Tabla 5.1). La presencia de iones Na^+ implica un incremento en la fuerza iónica del sistema, reduciendo así la posibilidad de acceso de los iones Cd(II) a la superficie de la BNP. Es bien conocido que la fuerza iónica suprime la eliminación de metales (Zouboulis *et al.*, 1998), como resultado de una competencia electrónica. Los lugares de adsorción en la BNP estarán rodeados por iones Na^+ , lo que debilita la fuerza vinculante de los cationes del metal pesado por la interacción electrostática (Ferrah *et al.*, 2011).

La teoría de la doble capa predice una disminución en el potencial de la capa difusa y, por tanto, una reducción en la atracción entre la superficie de la BNP y los iones Cd(II) debido a un aumento en la fuerza iónica. Los iones Na^+ tienden a estar unidos de

forma muy débil al bioadsorbente, siendo atraídos por la carga superficial de la BNP a través de fuerzas de Coulomb, incrementando o expandiendo de esta manera la doble capa eléctrica difusa alrededor del bioadsorbente. No obstante, y teniendo en cuenta que I fue siempre mayor que cero en ambos tipos de experimentos, se puede concluir que la difusión intraparticular no era la principal etapa limitante de velocidad en el proceso de adsorción (Kumar y Gaur, 2011).

5.3. EFECTO DE LA PRESENCIA DE OTROS METALES PESADOS DIVALENTES EN LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Cd(II) EN EUT

5.3.1. EL EFECTO COMPETITIVO

Uno de los principales objetivos de este trabajo fue el de examinar si la presencia de otros metales pesados, junto con Na^+ y Ca^{2+} , podía obstaculizar la capacidad de unión del Cd(II) a la BNP. Así, se estudió el efecto competitivo de los tres metales pesados Ni(II), Cu(II) y Pb(II) en la capacidad de bioadsorción de Cd(II) por la BNP, tanto en los experimentos de tipo E3 como E4 descritos en *Materiales y Métodos*, con el fin de evaluar la posible aplicabilidad de la BNP en la eliminación de metales pesados de distintos efluentes residuales.

Se observó que la BNP actuaba como una resina de intercambio iónico, con diferente afinidad y especificidad en la unión de distintos metales pesados. Así se demostró que la capacidad de retención de Cd(II) por la BNP, en presencia de una mezcla de metales pesados, era menor que la correspondiente a condiciones no competitivas

anteriormente descrita. De hecho, la capacidad de eliminación de Cd(II) disminuyó drásticamente desde la disolución acuosa (85,94%) (Bayo *et al.*, 2012), como componente único (E1: 68,28%), junto a los iones Na⁺ y Ca²⁺ (E2: 30,81%), con la presencia de los metales pesados Ni(II), Cu(II) y Pb(II) (E3:24,05%) y, finalmente, con la presencia de los anteriores metales pesados además de Na⁺ y Ca²⁺ (E4: 16,31%), tal y como se muestra en la Figura 5.4.

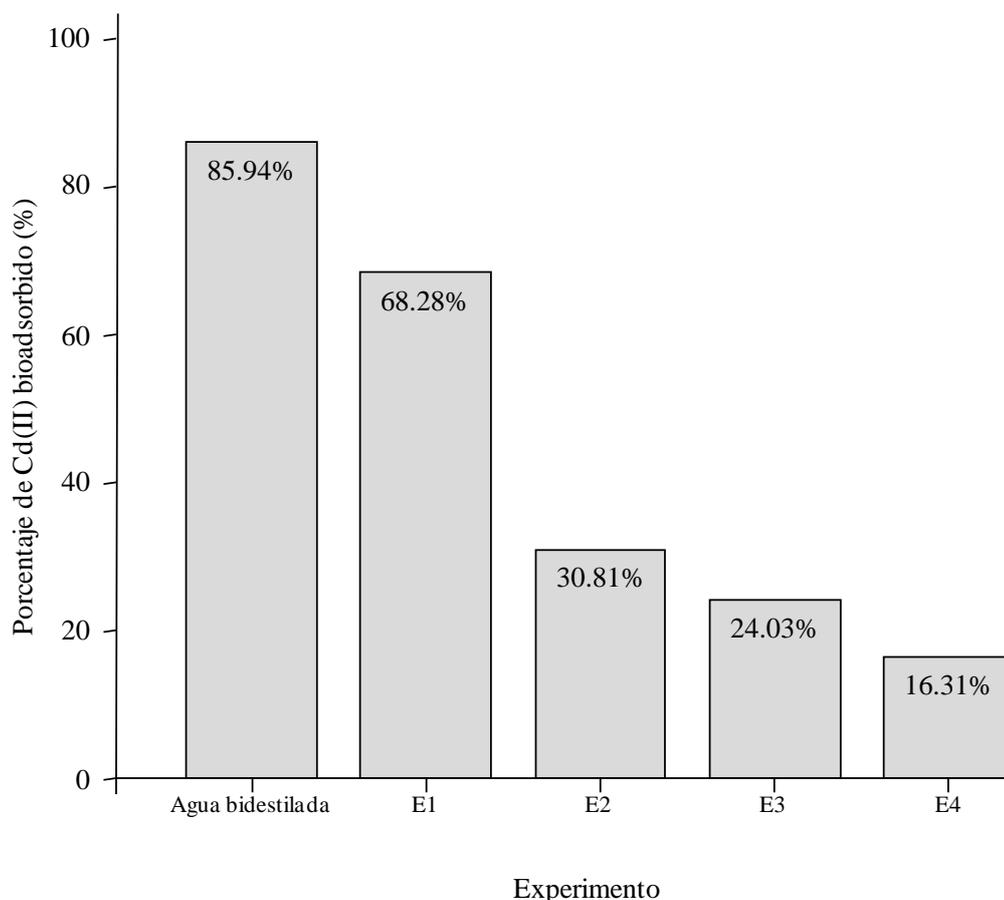


Figura 5.4. Porcentajes máximos de adsorción de Cd(II) en los diferentes experimentos

llevados a cabo sobre BPN [pH = 4,5; 60 rpm; T = 293K]

Las correlaciones bivariadas entre los diferentes metales pesados, expresadas en los coeficientes de correlación de Pearson (r) en ambos tipos de experimentos (E3 y E4),

se muestran en la Tabla 5.2. Se observó una correlación estadísticamente significativa en la eficiencia de adsorción para los cuatro metales pesados en los dos tipos de experimentos, siempre con un nivel de significación inferior a 0,01. Los datos también mostraron una correlación estadísticamente significativa de la capacidad de bioadsorción de la BNP en función del tiempo para ambos tipos de experimento (E3 y E4) ($r = 0,985$, $p < 0,001$), y para los cuatro metales pesados estudiados (t de Student = 3,413, $p < 0,01$) (datos no mostrados).

Tabla 5.2. Coeficientes de correlación de Pearson (r) para la bioadsorción de los metales pesados Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II) en muestras de EUT por la BNP ($p < 0,001$)

	Ni(II)	Cu(II)	Pb(II)
Cd(II)	E3 0,913	E3 0,987	E3 0,985
	E4 0,952	E4 0,901	E4 0,834
Ni(II)	--	E3 0,925	E3 0,859
	--	E4 0,910	E4 0,882
Cu(II)	--	--	E3 0,975
	--	--	E4 0,987

Sin embargo, la bioadsorción competitiva, expresada como porcentaje máximo de eliminación del metal pesado del EUT, mostró una selectividad relativa de la BNP hacia el Pb(II) (86,55% para E3 y 81,00% E4), seguido del Cu(II) (66,90% para E3 y 64,35% para E4), Ni(II) (27,65% para E3 y 21,05% para E4) y Cd(II) (24,05% para E3 y 16,31% para E4).

En consecuencia, el orden de bioadsorción en condiciones competitivas fue: Pb(II) > Cu(II) > Ni(II) > Cd(II). De hecho, la presencia de Pb(II), Cu(II) y Ni(II) en el EUT mostraba un efecto negativo en la biosorción de Cd(II) por parte de la BNP. La presencia de

especies de la misma carga electrónica (+2) daba lugar a una competencia por los lugares de bioadsorción de la BNP, la cual tiene un número finito de puntos de unión al adsorbato.

Se han encontrado resultados similares en la bibliografía, siendo siempre el Pb(II) adsorbido de forma preferencial con respecto a otros iones metálicos en un sistema de más de un ión (Nurbaş Nourbakhsh *et al.*, 2002; Hawari y Mulligan, 2007). Hay varias explicaciones posibles para este resultado, aunque todas ellas deben de atribuirse a aspectos estrictamente físicos del proceso de bioadsorción. Así, el radio iónico del Pb(II) (1,33 Å) es mayor que el del Cd(II) (1,09 Å), Cu(II) (0,87 Å) y Ni(II) (0,83 Å), por lo que es el Pb(II) el que tiene una mayor afinidad física por los lugares de unión a la BNP. Por otra parte, la probabilidad de colisión entre el adsorbato (metal pesado) y el adsorbente (BNP) debida al movimiento browniano de las partículas se incrementa con el aumento del diámetro del adsorbato, según muestra la ecuación de Smoluchowski (Yaghouti *et al.*, 2009).

Otra posible explicación para las diferencias en las afinidades de bioadsorción podría estar relacionada con diferencias en la electronegatividad, en escala de Pauling, de cada uno de los cuatro metales pesados, siendo mayor para el Pb(II) (2,33) que para el Cu(II) (1,95), Ni(II) (1,91) y Cd(II) (1,69). Los metales con mayor electronegatividad tienen un comportamiento polar, siendo más fuertemente atraídos por bioadsorbente.

Por otra parte, el radio hidratado de estos metales, que se define como el radio iónico junto con las moléculas de agua estrechamente vinculadas al ión, es menor para el Pb(II) (0,401 nm) que para Ni(II) (0,404 nm), Cu(II) (0,419 nm) y Cd(II) (0,426 nm) (Hawari y Mulligan, 2007), siendo el Pb(II) el que tiene menor energía de hidratación

(-1.481 kJ/mol), en comparación, por ejemplo, con el Cd(II) (-1.755 kJ/mol), lo que indica que el Pb(II) pierde sus moléculas de agua con más facilidad (Wingenfelder *et al.*, 2005). Este hecho indicaba, una vez más, la alta selectividad de la BNP por este metal pesado frente a los otros tres.

Por otra parte, y de acuerdo con el trabajo publicado con anterioridad (Bayo *et al.*, 2012), la presencia y participación de los grupos hidroxilo y carboxilo en el proceso de bioadsorción de Cd(II) por parte de la BNP podría explicar por qué este ión está desfavorecido cuando se encuentra en un medio en competencia con otros metales pesados. Se debe a que el Cd(II) no es atraído por ligandos de tipo “fuerte”, como son los grupos carbonato, fosfato, sulfato, carboxilo e hidroxilo (Hawari y Mulligan, 2007). En bioadsorción competitiva, las complejas interacciones de varios factores, tales como radio iónico, electroafinidad, radio hidratado y energía de deshidratación, entre otras, afectan al proceso de bioadsorción de los metales pesados por la BNP, suprimiendo casi totalmente la eliminación del Cd(II) cuando se encuentra en disolución mixta. Como regla general, Figueira *et al.* (2000) indican que hay una unión preferencial al bioadsorbente debida a efectos esteroquímicos, por lo que los iones más grandes podrían entrar mejor en lugares de unión con dos grupos activos diferentes.

Los resultados de este trabajo también han mostrado una disminución del 10,94% en la capacidad total de eliminación de metales pesados para los experimentos E4, en comparación con los E3. En cualquier caso, y a diferencia de lo que ocurre entre los experimentos E1 y E2, los porcentajes máximos de bioadsorción ligeramente inferiores en E4 no fueron estadísticamente significativos con respecto a los de E3 ($p > 0,05$ en

todos los casos), lo que indicaba una ausencia de interacción significativa de los iones Na^+ y Ca^{2+} cuando los cuatro metales pesados estaban presentes en el EUT. El efecto competitivo de los metales pesados divalentes resultó ser superior en comparación con el ejercido por los iones Na^+ y Ca^{2+} . El bajo número de electronegatividad de Pauling para ambos cationes, 0,93 para el sodio y 1,00 para el calcio, podría explicar estos resultados.

5.3.2. CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE BIOADSORCIÓN EN EL SISTEMA COMPETITIVO

En ambos sistemas con más de un metal pesado (E3 y E4), también se probaron los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden y de difusión intraparticular, de acuerdo con las ecuaciones [16] y [17] de *Antecedentes Bibliográficos*. La Figura 5.5 muestra las gráficas de t/q_t frente a los valores de q_t de los cuatro metales pesados en los experimentos E3 y E4, es decir, la modelización según una cinética de pseudo-segundo orden.

Se observaron buenos coeficientes de determinación (R^2), especialmente para el Pb(II) y el Cu(II), ambos adsorbidos de forma eficiente por la BNP, tal y como aparece reflejado en la Tabla 5.3.

Los valores de k_2 , calculados a partir de la intersección de las rectas, fueron acordes al orden de bioadsorción de los cuatro metales pesados anteriormente indicada: Pb(II) > Cu(II) > Ni(II) > Cd(II).

La mayor afinidad fue para el Pb(II) (0,359 g/mg min), seguido de lejos por el Cu(II) (0,005 g/min mg), Ni(II) (0,003 g/min mg) y Cd(II) (0,002 g/min mg), todos ellos para el experimento E3. Se obtuvieron resultados similares para el experimento E4, siendo siempre el Pb(II) el metal con el valor más elevado de la constante de equilibrio.

Además, se observó que la bioadsorción de Pb(II) presentaba los valores más próximos entre el q_e predicho por el modelo (0,516 y 0,327 mg/g para E3 y E4, respectivamente) y el valor de q_e experimental (0,590 y 0,400 mg/g para E3 y E4, respectivamente).

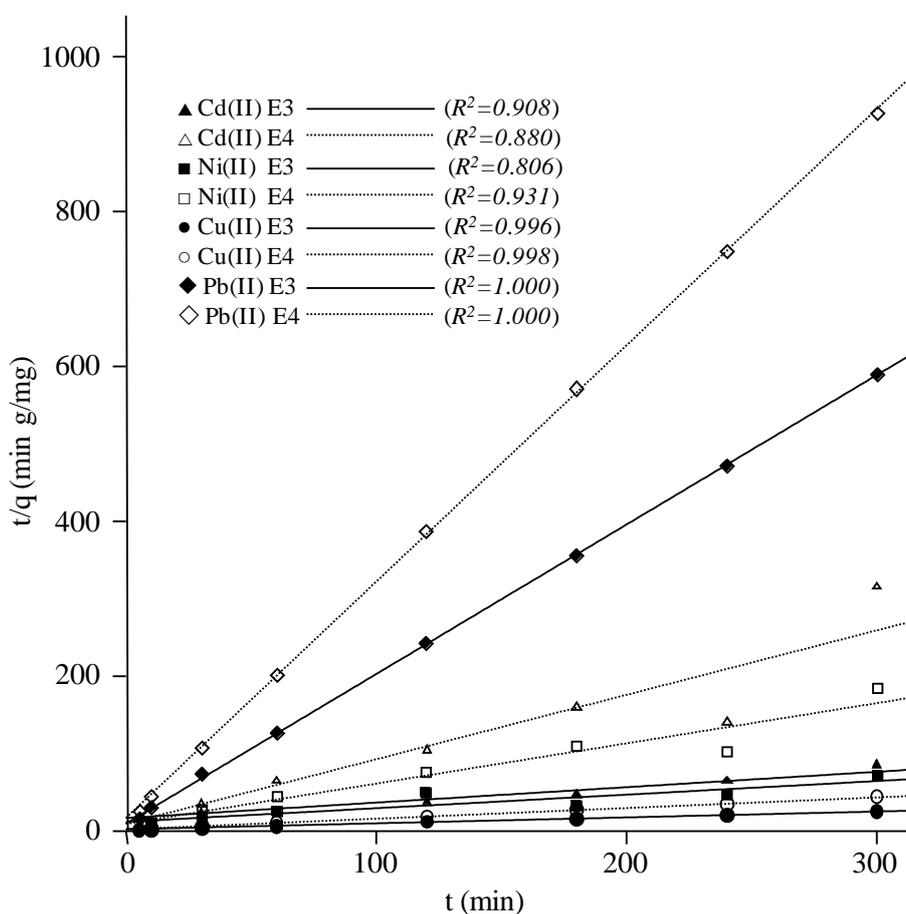


Figura 5.5. Modelos cinéticos de pseudo-segundo orden para la bioadsorción de los cuatro metales pesados sobre BNP [pH = 4,5; concentración de bioadsorbente = 5 g/L;

60 rpm; t = 5 h; T = 293K]

En general, los datos en función del tiempo de bioadsorción de los cuatro metales pesados mostraban que la adsorción se producía rápidamente en los 120 primeros minutos, de forma similar a los resultados obtenidos para el Cd(II) como componente único en el efluente urbano tratado (EUT).

Tabla 5.3. Constantes de velocidad de bioadsorción, capacidad de adsorción en equilibrio y parámetros estadísticos para la adsorción de Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II) en EUT sobre BNP, según modelos cinéticos de pseudo-segundo orden

	Pb(II)		Cu(II)		Ni(II)		Cd(II)	
	E3	E4	E3	E4	E3	E4	E3	E4
k_2 (g/mg min)	0,359	0,586	0,005	0,013	0,003	0,031	0,002	0,068
q_e (mg/g)	0,516	0,327	12,346	6,993	5,174	1,912	5,000	1,206
R	1,000	1,000	0,998	0,999	0,898	0,965	0,953	0,938
R^2	1,000	1,000	0,996	0,998	0,806	0,931	0,908	0,880
R^2_{adj}	1,000	1,000	0,996	0,998	0,767	0,917	0,899	0,860
S_e	2,571	4,125	0,607	0,694	10,392	17,175	7,702	36,922
F -test	48.992,51	47.899,58	1.569,72	3.689,77	20,71	67,58	49,09	44,11
p -value	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,001	0,001
D-W	1,372	1,793	1,894	1,943	2,250	2,780	1,058	2,566

(R) Coeficiente de correlación; (R^2) Coeficiente de determinación; (R^2_{adj}) Coeficiente de determinación ajustado; (S_e) Error estándar de la estimación; (F -test) F de Snedecor; (D-W) Parámetro Durbin-Watson

La importancia del proceso de difusión de los cuatro metales pesados en la biomasa nativa de pomelo (BNP) se estudió mediante modelos cinéticos de difusión intraparticular. La Figura 5.6 muestra la representación gráfica de la cantidad de metal pesado bioadsorbido por gramo de biomasa a distintos tiempos (q_t) frente a la raíz cuadrada del tiempo ($t^{0,5}$), para los experimentos de E3 y E4, de acuerdo con la ecuación [17] de *Antecedentes Bibliográficos*. Al igual que en los experimentos E1 y E2,

todos las gráficas presentan las mismas características generales, con tres tramos bien diferenciados en el proceso de adsorción.

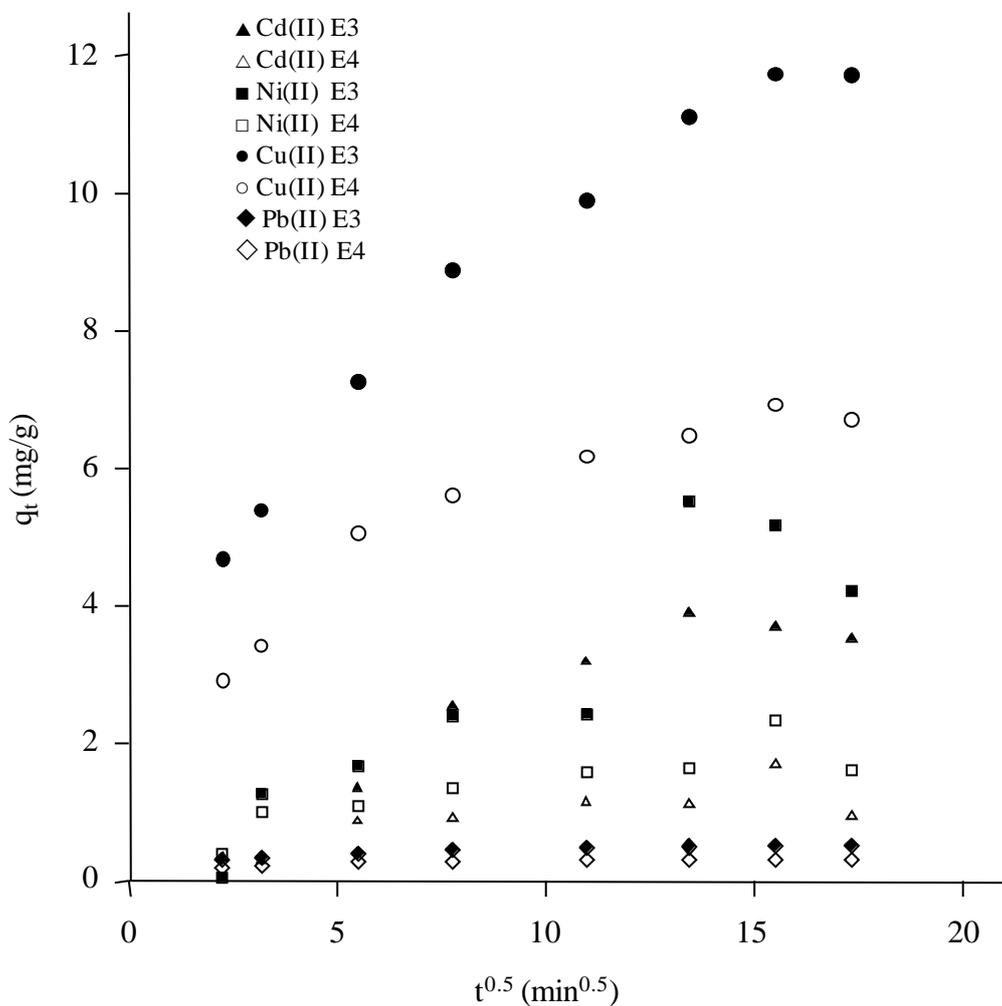


Figura 5.6. Modelos cinéticos de difusión intraparticular para la bioadsorción de los cuatro metales pesados sobre BNP [pH = 4,5; concentración de bioadsorbente = 5 g/L; 60 rpm; t = 5 h; T = 293K]

Tal y como muestra la Tabla 5.4, los valores estimados por el modelo de la constante de velocidad de difusión intraparticular (k_i) fueron 0,013; 0,478; 0,311 y 0,256 mg/g

min para Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II) en E3, respectivamente, y 0,008; 0,286; 0,111 y 0,091 mg/g min para Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II) en E4, respectivamente.

Como se observa, este parámetro resultó ser entre 20 y 40 veces inferior para el Pb(II) que para Cu(II), Ni(II) o Cd(II), lo que indicaba una baja difusión intraparticular del Pb(II) en la BNP. Así, la posibilidad de acumulación intraparticular parecía ser relativamente más baja para el Pb(II) que para el resto de los otros tres metales pesados. Este hecho se debe, principalmente, a su elevado radio iónico (1,33 Å) y elevado peso atómico (207,20 g/mol).

Los hallazgos del presente estudio no apoyan los publicados con anterioridad por Lu *et al.* (2006) referentes a la cinética de bioadsorción de Pb(II), Cu(II) y Cd(II) mediante el empleo de la cepa J1 de *Enterobacter* sp. Estos autores obtuvieron el mayor valor de la constante de velocidad de difusión intraparticular (k_i) fue para el Pb(II). Esta diferencia podría explicarse por el uso, por parte de estos autores, de biomasa viva como bioadsorbente, con capacidad de acumulación activa del Pb(II) por ingestión intracelular.

Los valores del coeficiente de determinación (R^2) variaron entre 0,784 y 0,953, siendo los valores más elevados para el Cu(II) (0,953 para el E3 y 0,905 para E4), lo que sugiere una relación significativa y adecuada entre q_t y $t^{0,5}$ para este metal pesado. Según Weber y Morris (1963), la difusión intraparticular sería un factor importante en la velocidad de eliminación de iones Cu(II) presentes en el EUT mediante BNP, aunque no el predominante porque las gráficas no pasan por el origen de coordenadas.

Tabla 5.4. Constantes de velocidad de bioadsorción, capacidad de adsorción en equilibrio y parámetros estadísticos para la adsorción de Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II) en EUT sobre BPN, según modelos cinéticos de difusión intraparticular

	Pb(II)		Cu(II)		Ni(II)		Cd(II)	
	E3	E4	E3	E4	E3	E4	E3	E4
k_i (mg/g min ^{0,5})	0,013	0,008	0,478	0,286	0,311	0,111	0,256	0,091
I (mg/g)	0,325	0,209	4,298	2,840	-0,099	0,420	-0,103	0,162
R	0,911	0,885	0,976	0,951	0,906	0,941	0,939	0,944
R^2	0,830	0,784	0,953	0,905	0,821	0,886	0,881	0,891
R^2_{adj}	0,801	0,748	0,945	0,886	0,792	0,863	0,861	0,869
S_e	0,035	0,025	0,652	0,517	0,890	0,224	0,577	0,178
F -test	29,26	21,72	122,07	47,67	27,61	38,75	44,52	40,69
p -value	0,002	0,003	0,000	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001
D-W	1,654	1,714	1,837	1,976	2,270	2,203	1,771	2,492

(R) Coeficiente de correlación; (R^2) Coeficiente de determinación; (R^2_{adj}) Coeficiente de determinación ajustado; (S_e) Error estándar de la estimación; (F -test) F de Snedecor; (D-W) Parámetro Durbin-Watson

Este hecho explicaría la mayor bioadsorción de Cu(II) que de Ni(II), aunque ambos tienen radios iónicos semejantes [0,87 Å para Cu(II) y 0,83 Å para Ni(II)], una parecida electroafinidad [1,95 para Cu(II) y 1,91 para Ni(II), según escala de Pauling] y pesos atómicos similares [63,55 g/mol del Cu(II) y 58,69 g/mol del Ni(II)].

Estos resultados son coincidentes con los de otro trabajo de bioadsorción recientemente publicado, y llevado a cabo en disoluciones con sólo dos componentes: Cu(II) y Ni(II) (Kleinübing *et al.*, 2011). Estos autores indican que la fracción de ión Cu(II) bioadsorbida como componente único, es decir, sin competencia con el ión Ni(II), sería la diferencia entre ($q_{e,Cu} - q_{e,Ni}$), en nuestro caso 0,106 mmol/l para E3, mientras que la fracción del total de Cu(II) bioadsorbido es de 0,194 mmol/l.

Estos resultados indican que, aproximadamente, el 55% de la capacidad de absorción se produce sin competencia entre ambos componentes, similar al 60% descrito por

Kleinübing *et al.* (2011). Además, el Cu(II) presenta también una mayor afinidad por el grupo carboxílico, uno de los dos grupos responsables de la bioadsorción de la BNP (Bayo *et al.*, 2012), que el ión Ni(II).

Por otro lado, los valores de las intersecciones obtenidas para el Cd(II) en los experimentos E3 y E4 (Tabla 5.4) fueron -0,103 y 0,162 mg/g, respectivamente, ambas muy inferiores a los valores encontrados para los experimentos E1 y E2 (Tabla 5.1.). Por ello, se puede concluir que el espesor de la capa límite retrasa la difusión intraparticular de este metal pesado en condiciones competitivas, impidiendo así su rápida adsorción en poco tiempo.

5.3.3. ADOSORCIÓN Y DESORCIÓN DE OTROS IONES

La posible aplicabilidad de la biomasa nativa de pomelo (BNP) en la eliminación de metales pesados de distintos efluentes también se basa en la capacidad de adsorción de otros iones presentes en el agua, y que puedan competir por los lugares de unión del bioadsorbente. Además, es interesante estudiar la posible desorción de algunos componentes del propio bioadsorbente en los experimentos. Con ambas finalidades, se llevó a cabo una correlación bivariada entre aniones y cationes presentes en las muestras de efluentes urbanos tratados (EUT) y los cuatro metales pesados objeto de este estudio, siempre para el experimento E3.

Se observó una desorción de los iones fluoruro (F^-), oxalato ($C_2O_4^{2-}$) y calcio (Ca^{2+}) y una adsorción del ión amonio (NH_4^+), todas ellas con significación estadística, tal y como se presenta en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Coeficientes de correlación de Pearson (r) para la adsorción y desorción de los metales pesados Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II), y los iones fluoruro (F^-), oxalato ($C_2O_4^{2-}$), calcio (Ca^{2+}) y amonio (NH_4^+) en muestras de EUT por la BNP

	F^-	$C_2O_4^{2-}$	Ca^{2+}	NH_4^+
Pb(II)	-0,957**	-0,856**	-0,812*	0,829*
Cu(II)	-0,937**	-0,937**	-0,891**	0,872**
Ni(II)	-0,851**	-0,867**	-0,852**	0,841**
Cd(II)	-0,929**	-0,902**	-0,881**	0,841**

* $p < 0,05$; ** $p < 0,01$

Así, se observó una concentración media de $3,18 \pm 0,29$ mg/L del anión fluoruro en el EUT después de los experimentos de bioadsorción de metales pesados, descendiendo desde los 5 a los 300 min que duraba cada experimento (t de Student = 30,858; $p < 0,001$). Este anión forma parte de la constitución del propio pomelo, con un valor medio de 45 mg de fluoruro por cada 100 mg de fruto (USDA, 2005), y ya ha sido publicado por Warchoń *et al.* (2006) la posibilidad de sustitución de otros halógenos presentes en los grupos de unión de bioadsorbentes por iones con unión más fuerte.

Los niveles del ión oxalato en el EUT aumentaron de $2,85 \pm 0,06$ mg/L en el minuto 5, hasta $12,96 \pm 0,12$ mg/L al final del experimento de bioadsorción (300 min), teniendo las muestras de EUT un contenido inicial de oxalato de $0,26 \pm 0,01$ mg/L. El parámetro estadístico t de Student dio también diferencias significativas para estos valores a medida que aumentaba el tiempo del experimento (t de Student = 4,620; $p < 0,01$).

Es sabido que el bioadsorbente BNP tiene un elevado contenido de oxalato en su composición, principalmente en la cáscara, representando entre el 30 y el 50 % del contenido total de aniones presentes en la piel, junto con los ácidos cítrico, málico y

malónico (Sinclair, 1972; Curhan *et al.*, 1998). Este hecho podría explicar su presencia en el EUT después de los experimentos de bioadsorción de metales pesados.

Finalmente, la desorción del catión calcio de la BNP fue también estadísticamente significativa con respecto a la bioadsorción de los cuatro metales pesados (*t de Student* = 24,100; $p < 0,001$), tal y como ya se demostró para este mismo adsorbente usado en disoluciones acuosas (Bayo *et al.*, 2012).

Por el contrario, se observó una bioadsorción estadísticamente significativa del ión amonio, con un valor medio de $32,53 \pm 0,89$ mg/L (*t de Student* = 102,981, $p < 0,001$), lo que representa un 62,53% de bioadsorción de acuerdo con su contenido inicial en el efluente urbano tratado (EUT). El amonio es un ión común encontrado en las aguas residuales tratadas, y su adsorción podría atribuirse a la competencia con los metales pesados por los lugares de adsorción de la BNP.

Estudios anteriores al nuestro han señalado un mecanismo de intercambio iónico entre metales alcalinos (Na^+ , K^+) y alcalino-térreos (Mg^{2+} , Ca^{2+}) e iones amonio en diferentes procesos de bioadsorción. Así, Wahab *et al.* demostraron la existencia de un proceso de intercambio entre calcio, magnesio, sodio y potasio con iones amonio presentes en agua, utilizando como bioadsorbente serrín de madera (2010a) o *Posidonia oceanica* (2010b). En nuestro estudio encontramos una relación estadísticamente significativa entre la cantidad de amonio bioadsorbida por la BNP y K^+ ($r = -0,992$; $p < 0,01$) y Mg^{2+} ($r = -0,822$, $p < 0,01$) desorbidos. Sin embargo, no ha podido encontrarse ninguna referencia bibliográfica referente a competencia con metales pesados.

La Tabla 5.6 muestra la cantidad de iones liberados o bioadsorbidos con respecto a la cantidad de metal eliminado del EUT. Se observó una correlación positiva y significativa entre el fluoruro, oxalato y calcio que se libera, y el amonio que se adsorbe, con la cantidad de Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Cd(II) retenido por la BNP.

Tabla 5.6. Relaciones entre los iones desorbidos o adsorbidos en la BNP
por mmol/L de metal adsorbido

Ión	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)
Fluoruro	12,585	0,168	0,431	0,985
R^2	0,916	0,879	0,725	0,863
F -test	65,548	43,515	15,782	37,862
p	0,000	0,001	0,007	0,001
Oxalato	11,732	0,157	0,402	0,919
R^2	0,733	0,878	0,751	0,813
F -test	16,484	43,124	18,093	26,073
p	0,007	0,001	0,005	0,002
Calcio	31,545	0,421	1,080	2,470
R^2	0,660	0,793	0,726	0,776
F -test	11,624	23,043	15,870	20,736
p	0,014	0,003	0,007	0,004
Amonio	145,146	1,939	4,969	11,364
R^2	0,688	0,761	0,707	0,707
F -test	13,214	19,122	14,486	14,508
p	0,011	0,005	0,009	0,009

En los resultados mostrados en esta tabla se observa que la mayor cantidad de iones liberados o desorbidos (F^- , $C_2O_4^{2-}$, Ca^{2+}) fue siempre para la adsorción de Pb(II), indicando de nuevo este hecho la gran afinidad de la BNP por este metal pesado, tal y como ya se ha comentado en apartados anteriores.

Curiosamente, también la mayor bioadsorción de amonio estaba relacionada con el Pb(II), el metal más adsorbido. Este resultado puede explicarse por la propia fuerza de adsorción del Pb(II) sobre la BNP, que vencería la resistencia de transferencia de masa entre el amonio de la fase acuosa y de la interfase, arrastrándolo hacia el bioadsorbente y aumentando así la probabilidad de contacto de este catión con la BNP.

5.4. ESTUDIOS DE DESORCIÓN

Como complemento a los estudios de bioadsorción llevados a cabo, se realizó un análisis de desorción de iones Cd(II) en disolución acuosa retenidos por BNP por medio de diferentes eluyentes. Se trataba, por una parte, de estudiar el desorbente con la mayor eficacia de eliminación del metal pesado atrapado en el bioadsorbente y, por otra, averiguar la capacidad de cada uno de ellos para, tras su aplicación, permitir usos repetidos de procesos de adsorción-desorción, dos aspectos de importancia y estudiados ampliamente para otros procesos de bioadsorción (Srivastava *et al.*, 2006; Vuković, *et al.*, 2010).

Para los estudios de desorción, se utilizaron siete reactivos diferentes de forma individual. El porcentaje en la eficiencia de desorción se presenta en la Figura 5.7. Tal y como se observa, los compuestos con la mayor eficiencia de desorción fueron: H₂SO₄ (91,53%), Na₂-EDTA (91,08%) y HCl (90,06%), seguidos de HNO₃ (85,37%), CaCl₂ (77,75%), NaOH (16,36%) y Na₂CO₃ (0,59%). Se han encontrado resultados similares en la bibliografía, siempre con valores comparativamente más altos de desorción de iones

metálicos con disoluciones ácidas que para el resto de disoluciones (Al-Qodah, 2006; Gupta y Rastogi, 2008).

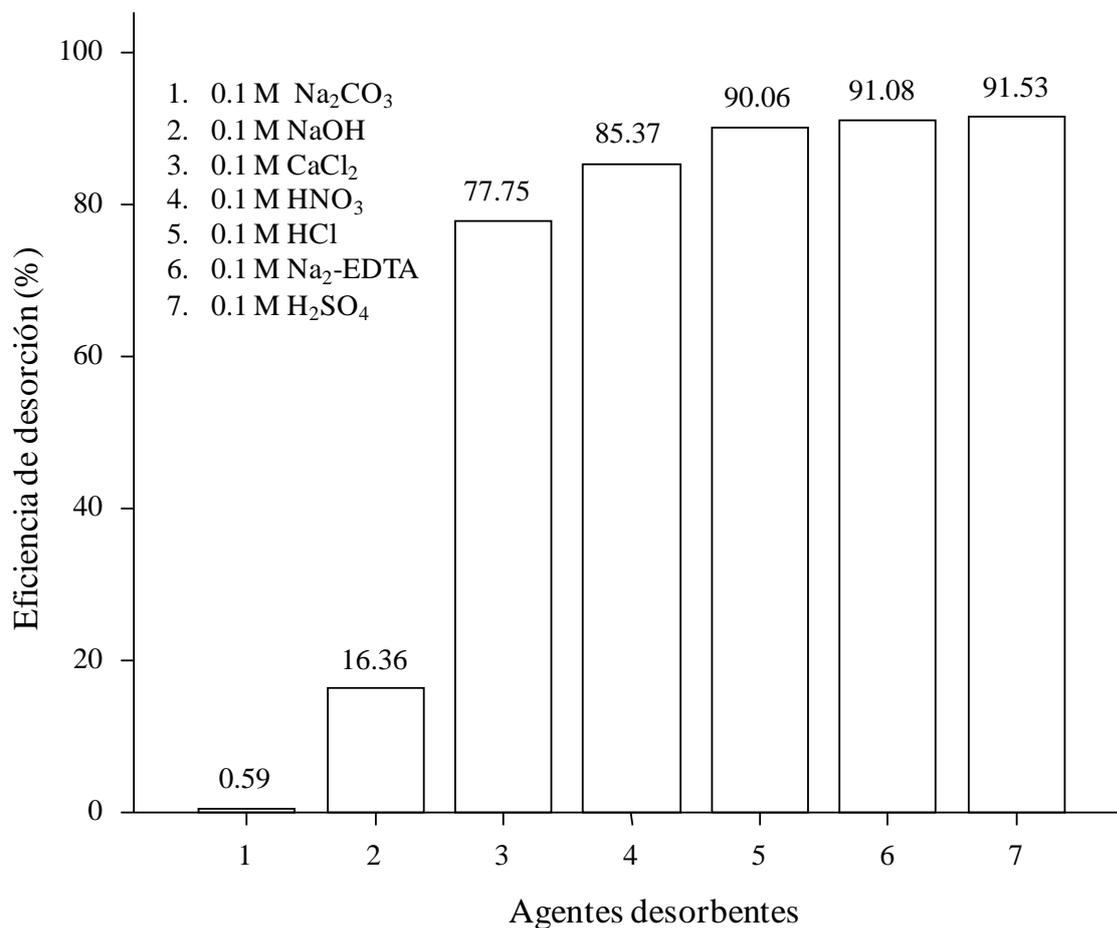


Figura 5.7. Eficiencias de desorción de distintos reactivos para la eliminación de iones Cd(II) de la BNP [pH = 4,5; concentración de Cd(II) = 200 mg/L; concentración de bioadsorbente = 5 g/L; 60 rpm; tiempo de contacto = 2 h; T = 293K]

También se estudió la capacidad de bioadsorción después de cuatro ciclos continuados de adsorción-desorción, para poner a prueba la capacidad de reutilización de la BNP después del uso de cada agente desorbente. Los resultados se muestran en la Tabla 5.7, en la que se observa que los tres reactivos ácidos utilizados: H₂SO₄, HCl y HNO₃, no

podían considerarse buenos agentes de desorción para ciclos repetidos de adsorción y desorción, ya que dañaban considerablemente la BNP después del primer ciclo, fundamentalmente debido a un descenso importante del pH, que llevaba a un peor rendimiento de la biomasa en ciclos posteriores

Tabla 5.7. Capacidad de bioadsorción de iones Cd(II) por la BNP tras el uso de distintos agentes desorbentes

Ciclos	<i>q</i> (mg/g)						
	Na ₂ CO ₃	NaOH	CaCl ₂	HNO ₃	HCl	Na ₂ -EDTA	H ₂ SO ₄
1	8,72	9,01	9,12	8,96	8,69	8,73	8,89
2	10,49	8,94	5,23	1,23	0,97	0,16	0,43
3	10,59	10,78	6,78	2,78	1,11	0,08	2,10
4	10,64	10,72	6,76	2,99	0,39	0,00	2,35

El empleo de estos reactivos ácidos ejerció un efecto agresivo sobre los tejidos biológicos de la BNP, resultando en una destrucción gradual de sus componentes superficiales que sirven de soporte a los grupos funcionales de la biomasa, con desnaturalización e hidrólisis de las estructuras proteicas y de polisacáridos. Kao *et al.* (2009) encontraron resultados parecidos para la desorción de iones Cd(II) retenido en células inmovilizadas.

Del mismo modo, la posibilidad de reutilizar la BNP en un segundo ciclo de adsorción-desorción fue nula cuando se utilizaba Na₂-EDTA 0,1 M como agente de desorción. La fuerte interacción de este agente complejante con los iones Cd(II) retenidos en la BNP podría explicar esta pérdida de la capacidad posterior de la biomasa. Aunque este resultado difiere de otros dos estudios publicados (Hammami *et al.*, 2007; Kao *et al.*,

2009), es importante destacar que ambos se llevaron a cabo con concentraciones más bajas del reactivo Na₂-EDTA.

Curiosamente, y a pesar de la mala actuación del Na₂CO₃ 0,1 M y del NaOH 0,1 M como agentes desorbentes (Figura 5.7), ambos mejoraban la capacidad de adsorción posterior de la BNP, aumentando en un 20% la capacidad inicial mostrada en el primer ciclo, es decir, de 8,72 a 10,64 mg/g para el Na₂CO₃ y de 9,01 a 10,72 mg/g para el NaOH.

Una posible explicación a este comportamiento podría ser que ambos reactivos son capaces de eluir los iones Cd(II) débilmente unidos a la biomasa, ejerciendo un efecto de lavado. El análisis de la varianza (ANOVA) mostró que no había diferencias estadísticamente significativas en el uso de ambos agentes de desorción después de cuatro ciclos de lavado (F -test = 0,164, $p > 0,05$). Montazer-Rahmatia *et al.* (2011) han publicado resultados similares estos para otros bioadsorbentes.

6. CONCLUSIONES

Tras llevarse a cabo el estudio y análisis de diferentes experimentos para examinar la cinética de bioadsorción de Cd(II) presente en efluentes urbanos tratados mediante biomasa de nativa de pomelo, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos, podemos extraer las siguientes conclusiones para el presente Trabajo Fin de Máster:

1. El porcentaje de bioadsorción de Cd(II) como componente único en el efluente urbano tratado fue del 68,28%, claramente inferior al obtenido con anterioridad en disolución acuosa (85,94%) (Bayo *et al.*, 2011).
2. La clasificación por tamaño de las partículas del bioadsorbente no supuso un beneficio adicional para el proceso de bioadsorción del metal pesado.
3. La presencia en el efluente de los cationes Na^+ y Ca^{2+} llevaba a una desviación en la adsorción del Cd(II) de un modelo cinético de pseudo-segundo orden, así como a una disminución en su eficacia de eliminación del Cd(II) (30,81%).
4. Cuando los experimentos se llevaron a cabo en un sistema con otros metales pesados, la eliminación de Cd(II) claramente disminuyó (24,05%), apareciendo siempre una correlación significativa en la capacidad de bioadsorción de los cuatro metales pesados ensayados [Cd(II), Pb(II), Cu(II) y Ni(II)].
5. La biomasa nativa de pomelo mostró una clara preferencia hacia los iones Pb(II) con respecto de los otros tres metales pesados ensayados [Cu(II), Ni(II) y Cd(II)], a pesar de una concentración inicial más baja de aquel elemento en el efluente urbano tratado.

6. El orden de biadosorción en condiciones competitivas fue: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cd(II)}$, siendo la adsorción superficial el mecanismo principal de eliminación del Pb(II) .
7. Para los otros tres metales pesados [Cu(II) , Ni(II) y Cd(II)], tanto la adsorción en la superficie de la biomasa nativa de pomelo como los mecanismos de difusión intraparticular, operaban de forma simultánea en su eliminación.
8. La bioadsorción de los cuatro metales pesados estudiados coexistía con la desorción de fluoruro, oxalato e iones calcio del propio bioadsorbente, así como con la adsorción de iones amonio del efluente urbano tratado.
9. Los eluyentes ácidos ensayados en los procesos de adsorción-desorción mostraron dañar la estructura del bioadsorbente, impidiendo así su reutilización posterior.
10. A pesar de la mala actuación del carbonato de sodio y del hidróxido sódico como agentes desorbentes, ambos mejoraban la capacidad de adsorción posterior de la biomasa, debido a un proceso de elución y lavado del metal.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Qodah, Z. (2006). Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge. *Desalination* 196: 164-176.
- Alloway, B.J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. Londres: Blackie Academics & Professional. 368 págs.
- Appelo, C.A.J., Postma, D. (1993). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Londres: Balkema. 536 págs.
- Barbieri, O., Hahn, M., Herzog, A., Kötz, R. (2005). Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon* 43: 1303-1310.
- Bayo, J., Angosto, J.M., Gómez-López, M.D. (2009). Ecotoxicological screening of reclaimed disinfected wastewater by *Vibrio fischeri* bioassay after a chlorination-dechlorination process. *Journal of Hazardous Materials* 172: 166-171.
- Bayo, J., Esteban, G., Castillo, J. (2011). The use of native and protonated grapefruit biomass (*Citrus paradisi* L.) for cadmium(II) biosorption: equilibrium and kinetic modelling. *Environmental Technology* DOI: 10.1080/09593330.2011.592227.
- Buseti, F., Heitz, A., Cuomo, M., Badoer, S., Traverso, P. (2006). Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant. *Journal of Chromatography A* 1102: 104-115.
- Campins-Falco, P., Meseguer-Lloret, S., Climent-Santamaria, T., Molins-Legua, C. (2008). A microscale Kjeldahl nitrogen determination for environmental waters. *Talanta* 75: 1123-1126.

- Cañizares-Villabuena, R.O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología* 42: 131-143.
- Chauhan, D., Jaiswal, M., Sankararamakrishnan, N. (2012). Removal of cadmium and hexavalent chromium from electroplating waste water using thiocarbamoyl chitosan. *Carbohydrate Polymers* 88: 670-675.
- Cheng, T.W., Lee, M.L., Ko, M.S., Ueng, T.H., Yang, S.F. (2012). The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* 56:90-96.
- Comte, S., Guibaud, G., Baudu, M. (2008). Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) towards Cd, Cu and Pb for different pH values. *Journal of Hazardous Materials* 151: 185-193.
- Cui, J., Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *Journal of Hazardous Materials* 158: 228-256.
- Curhan, G.C., Willett, W.C., Speizer, F.E., Stampfer, M.J. (1998). Beverage use and risk for kidney stones in women. *Annals of Internal Medicine* 128: 534-540.
- Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C., Natividad, R., Chaparro-Mercado, M.C. (2011). Thermodynamical and analytical evidence of lead ions chemisorption onto *Pimenta dioica*. *Chemical Engineering Journal* 166: 814-821.
- Dai, S.J., Wei, D.Z., Zhou, D.Q., Jia, C.Y., Wang, Y.J., Liu, W.G. (2008). Removing cadmium from electroplating wastewater by waste *Saccharomyces cerevisiae*. *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18: 1008-1013.
- Das, S.K., Bhunia, M.K., Bhaumik, A. (2012). Solvothermal synthesis of mesoporous

- aluminophosphate for polluted water remediation. *Microporous and Mesoporous Materials* 155: 258-264.
- Diniz, V., Volesky, B. (2005). Effect of counterions on lanthanum biosorption by *Sargassum polycystum*. *Water Research* 39: 2229-2236.
- Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (DOCE núm. L 330, de 5 de diciembre de 1998).
- Duffus, J.H. (2002). "Heavy metals"- a meaningless term. *Pure and Applied Chemistry* 74 (5): 793-807.
- El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwehab, O. (2007). Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 148: 216-228.
- Ferrah, N., Abderrahim, O., Didi, M.A., Villemin, D. (2011). Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. *Desalination* 269: 17-24.
- Figueira, M.M., Volesky, B., Ciminelli, V.S.T., Roddick, F.A. (2000). Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Research* 34: 196-204.
- Flores, J.A., Navarro, A.E., Ramos, K.P., Chang, L., Ale, N., Ly, M., Maldonado, H.J. (2005). Adsorción de Cu(II) por quitosano en polvo y perlas de gel. *Revista de la Sociedad Química de Perú* 71: 17-25.
- Freundlich, H. (1906). Adsorption in solution. *Physical-Chemistry Society* 40: 1361-1368.

- Gupta, V.K., Rastogi, A. (2008). Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials* 153: 759-766.
- Halling-Sørensen, B. (1996). *Heavy Metals in the Environment*. En: *Environment, Health and Welfare*. Copenhagen, 1996.
- Hammami, A., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A. (2007). Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *Journal of Environmental Management* 84: 419-426.
- Hanif, M.A., Nadeem, R., Zafar, M.N., Akhtar, K., Bhatti, H.N. (2007). Kinetic studies for Ni(II) biosorption from industrial wastewater by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. *Journal of Hazardous Materials* 145: 501-505.
- Hashim, M.A., Chu, K.H. (2004). Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal* 97: 249-255.
- Hashim, M.A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J.N., Sengupta, B. (2011). Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management* 92: 2355-2388.
- Hawari, A.H., Mulligan, C.N. (2007). Effect of the presence of lead on the biosorption of copper, cadmium and nickel by anaerobic biomass. *Process Biochemistry* 42: 1546-1552.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry* 34: 451-465.
- http://www.ambientum.com/enciclopedia/aguas/2.01.16.36_1r.htm

- Jain, M., Garg, V.K., Kadirvelu, K. (2009). Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr(VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* 171: 328-334.
- Jing, X., Cao, Y., Zhang, X., Wang, D., Wu, X., Xu, H. (2011). Biosorption of Cr(VI) from simulated wastewater using a cationic surfactant modified spent mushroom. *Desalination* 269, 120-127.
- Kao, W.C., Wu, J.Y., Chang, C.C., Chang, J.S. (2009). Cadmium biosorption by polyvinyl alcohol immobilized recombinant *Escherichia coli*. *Journal of Hazardous Materials* 169: 651-658.
- Kiliç, M., Yazici, H., Solak, M. (2009). A comprehensive study on removal and recovery of copper(II) from aqueous solutions by NaOH-pretreated *Marrubium globosum* spp. *Globosum* leaves powder: potential for utilizing the copper(II) condensed desorption solutions in agricultural applications. *Bioresource Technology* 100: 2130-2137.
- Kleinübing, S.J., da Silva, E.A., da Silva, M.G.C., Guibal, E. (2011). Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: Competitiveness and selectivity. *Bioresource Technology* 102: 4610-4617.
- Kryvoruchko, A.P., Kornilovich, B.Y. (2003). Water deactivation by reverse osmosis. *Desalination* 157: 403-407.
- Kumar, R., Bishnoi, N.R., Bishnoi, G.K. (2008). Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal* 135: 202-208.

- Kumar, D., Gaur, J.P. (2011). Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat. *Bioresource Technology* 102: 633-640.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetensk Handl* 24: 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40: 1361-1403.
- Lee, C.C., Lin, S.D. (2007). *Handbook of Environmental Engineering Calculations* (2nd ed.). McGraw-Hill: New York.
- Lin, S. (2001). *Water and Wastewater Calculations Manual*. McGraw-Hill: New York, 854 págs.
- Lu, W.B., Shi, J.J., Wang, C.H., Chang, J.S. (2006). Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy-metal resistance. *Journal of Hazardous Materials B* 134: 80-86.
- Mapfre, S.A. (2000). *Manual de Contaminación Ambiental*. Editorial MAPFRE. (2^a ed.), 720 págs.
- Marín Galvín, R. (2003). La nueva normativa española sobre aguas de consumo humano. *Tecnología del Agua* 263: 44-50.
- Marín Galvín, R., Rodríguez Mellado, J.M. (1999). Compuestos orgánicos y la nueva directiva europea 98/83 sobre aguas potables. *Tecnología del Agua* 188: 46-55.
- Montazer-Rahmatia, M.M., Rabbani, P., Abdolali, A., Keshtkar, A.R. (2011). Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from

- aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *Journal of Hazardous Materials* 185: 401-407.
- Nurbaş Nourbakhsh, M., Kiliçarslan, S., İlhan, S., Ozdag, H. (2002). Biosorption of Cr^{6+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions in industrial waste water on *Bacillus* sp. *Chemical Engineering Journal* 85: 351-355.
- Orozco-Cruz, R., Genesca, J., Juárez-Islas, J.A. (2007). *Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Sea Water*. EFC 50: México. 220 págs.
- Pamukoglu, M.Y., Kargi, F. (2006). Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge. *Process Biochemistry* 41: 1047-1054.
- Philp, R.B. (1995). *Environmental Hazards & Human Health*. Boca Raton: CRC Press. 306 págs.
- Pierzynski, G.M., Sims, J.T., Vance, G.F. (1994). *Soils and Environmental Quality*. Boca Raton: CRC Press. 313 págs.
- Pinto, P.X., Al-Abed, S.R., Resiman, D.J. (2011). Biosorption of heavy metals from mining influenced water onto chitin products. *Chemical Engineering Journal* 166: 1002-1009.
- Rathinam, A., Maharshi, B., Janardhanan, S.K., Jonnalagadda, R.R., Nair, B.U. (2010). Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypnea valentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study. *Bioresource Technology* 101: 1466-1470.
- Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (BOE de 21 de febrero).

Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas (BOE Nº 19, de 22 de enero).

Rutledge, D.N., Barros, A.S. (2002). Durbin-Watson statistic as a morphological estimator of information content. *Analytical Chemistry Acta* 454: 277-295.

dos Santos, W.N.L., Cavalcante, D.D., da Silva, E.G.P., das Virgens, C.F., Dias, F.S. (2011). Biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions by *Agave sisalana* (sisal fiber). *Microchemistry Journal* 97: 269-273.

Sankararamkrishnan, N., Sharma, A.K., Sanghi, R. (2007). Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 148: 353-359.

Schiewer, S., Balaria, A. (2009). Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 146: 211-219.

Sdiri, A., Higashi, T., Hatta, T., Jamoussi, F., Tase, N. (2011). Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal* 172: 37-46.

Sheng, P.X., Ting, Y.P., Chen, J.P., Hong, L. (2004). Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science* 275: 131-141.

Sinclair, W.B. (1972). The Grapefruit, Its Composition, Physiology and Products. *Agriculture & Natural Resources*, California.

- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M. (2006). Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal* 117: 79-91.
- Takeuchi, F., Negishi, A., Maeda, T., Kamimura, K., Sugio, T. (2003). Volatilization and recovery of mercury from mercury wastewater produced in the course of laboratory work using *Acidithiobacillus ferrooxidans* SUG 2-2 cells. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 95: 239-244.
- Tapia, J., Vargas-Chacoff, L., Bertran, C., Carrasco, G., Torres, F., Pinto, R. (2010). Study of the content of cadmium, chromium and lead in bivalve molluscs of the Pacific Ocean (Maule Region, Chile). *Food Chemistry* 121: 666-671.
- Temkin, M.I., Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochemistry URSS* 12: 327-356.
- USDA National Fluoride Database of Selected Beverages and Foods, Release 2, U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, December 2005 (<http://www.ars.usda.gov/>).
- Vieira, R.H., Volesky, B. (2000). Biosorption: a solution to pollution? *International Microbiology* 3: 17-24.
- Vuković, G.D., Marinković, A.D., Čolić, M., Ristić, M.Đ., Aleksić, R., Perić-Grujić, A.A., Uskoković, P.S. (2010). Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 157: 238-248.
- Wahab, M.A., Jellali, S., Jedidi, N. (2010a). Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR

- analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresource Technology* 101: 5070-5075.
- Wahab, M.A., Jellali, S., Jedidi, N. (2010b). Effect of temperature and pH on the biosorption of ammonium onto *Posidonia oceanica* fibers: Equilibrium and kinetic modeling studies. *Bioresource Technology* 101: 8606-8615.
- Walter, J., Weber, J.R. (1979). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. Nueva York: John Wiley & sons. 660 págs.
- Wang, J., Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27: 195-226.
- Warchoń, J., Misaelides, P., Petrus, R., Zamboulis, D. (2006). Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides. *Journal of Hazardous Materials* 137: 1410-1416.
- Weber, W.J., Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division from the American Society of Civil Engineers* 89: 31-59.
- Wingenfelder, U., Nowack, B., Furrer, G., Schulin, R. (2005). Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. *Water Research* 39: 3287-3297.
- Xiao, X., Luo, S., Zeng, G., Wei, W., Wan, Y., Chen, L., Guo, H., Cao, Z., Yang, L., Chen, J., Xi, Q. (2010). Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp. LSE10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. *Bioresource Technology* 101: 1668-1674.
- Yaghouti, M.R., Rezakhanlou, F., Hammond, A. (2009). Coagulation, diffusion and the

continuous Smoluchowski equation. *Stochastic Processes and their Applications* 119: 3042-3080.

Zimmo, O.R., van der Steen, N.P., Gijzen, H.J. (2003). Comparison of ammonia volatilisation rates in algae and duckweed-based waste stabilisation ponds treating domestic wastewater. *Water Research* 37: 4587-4594.

Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Hancock, I.C. (1998). Biosorption of metals from dilute aqueous solutions. *Separation and Purification Methods* 26: 255-295.