

Universidad Politécnica de Cartagena

Trabajo Fin de Máster

Eliminación de cadmio (II) en agua mediante el uso de biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.) en estado natural y protonado: Isotermas y cinética de adsorción

Autor: Ginés Esteban Cruz

Director: Javier Bayo Bernal

Titulación: Máster en Gestión de Recursos Hídricos

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica
(ETSIA)

Curso 2011-2012

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento

A mis padres y familia, que me han ayudado en todos estos años de estudios universitarios, siempre que los necesitaba estuvieron ahí para evitar que yo desvaneciera

A mi tutor, D. Javier Bayo Bernal, a quien quiero expresar mi enorme gratitud por la paciencia y esfuerzo a lo largo de estos años en lo que mi docencia se ha referido; además de expresarle mi enhorabuena por su día a día, ya que se trata de uno de los mejores miembros de esta universidad sin ninguna duda

Y a mi pareja, mi prometida, y en unos días mi mujer Fina, que sin ella nada de esto podría haber sucedido, ya que gracias a su cercanía, y su desintereso cariño hacia mí me aportó ese punto que siempre me hizo falta para conseguir todos mis logros. Te quiero

Índice General

1.	INTRODUCCIÓN	6
2.	OBJETIVOS	9
3.	ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	11
3.1.	Contaminación	11
3.1.1.	Bioacumulación	14
3.1.2.	Contaminación por metales pesados	16
3.1.3.	Toxicidad de metales pesados	21
3.1.4.	Toxicidad del cadmio	21
3.2.	Métodos de eliminación de metales pesados de efluentes	27
3.2.1.	Precipitación química	28
3.2.2.	Intercambio iónico	30
3.2.3.	Nanofiltración	31
3.2.4.	Ósmosis inversa	33
3.2.5.	Volatilización	34
3.3.	Procesos de adsorción de metales pesados	35
3.3.1.	Definición de adsorción	35
3.3.2.	El proceso de adsorción	36
3.3.2.1.	Factores que influyen en la adsorción e intercambio iónico	37
3.3.3.	Termodinámica de la adsorción	39
3.3.3.1	Equilibrio de adsorción de isothermas	39
3.3.3.2.	Coefficientes de distribución para contaminantes orgánicos	42
3.3.4.	Materiales adsorbentes	43
3.3.5.	Adsorción con carbón activado	44

3.3.6.	Tipos de adsorción	45
3.3.6.1.	Quimisorción	46
3.3.6.2.	Fisorción	46
3.4.	Bioadsorción	47
3.4.1.	Mecanismos de la bioadsorción	48
3.4.1.1.	Precipitación	48
3.4.1.2.	Complejación orgánica	49
3.4.1.3.	Transporte coloidal	49
3.4.2.	Bioadsorción de metales pesados	51
3.4.2.1.	Bioadsorbentes empleados	51
3.4.2.2.	Uso de biomasa microbiana	52
3.5.	Determinación de parámetros físico-químicos	52
3.5.1.	Medida del pH	53
3.6.	Espectroscopia de absorción infrarroja	55
3.7.	Espectrómetros de transformada de Fourier	60
3.8.	Cromatografía iónica. Cadmio, calcio y magnesio	62
4.	MATERIALES Y MÉTODOS	66
4.1.	Preparación del bioadsorbente	66
4.1.1.	Características del bioadsorbente	66
4.1.2.	Proceso de tamizado	67
4.1.3.	Proceso de protonación	67
4.2.	Lotes de experimentos de bioadsorción	68
4.2.1	Preparación de la disolución del metal	68
4.2.2.	Características del filtro PVDF	69
4.2.3.	Evaluación de las técnicas de parámetros de adsorción	70

4.3.	Parte experimental	70
4.4.	Análisis químico	74
4.5.	Modelado de isotermas de bioadsorción	77
4.6.	Modelado de la cinética	78
4.7.	Análisis estadístico y desarrollo del modelo	79
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	82
5.1.	Efecto del pH	82
5.2.	Efecto de la concentración inicial de cadmio	85
5.3.	Efecto de la dosis de bioadsorbente	87
5.4.	Efecto de la presencia de metales alcalino-térreos en la bioadsorción de cadmio	90
5.5.	Isotermas de adsorción	91
5.6.	Cinética de adsorción	101
5.7.	Caracterización del bioadsorbente	105
6.	CONCLUSIONES	111
7.	REFERENCIAS DOCUMENTALES	114

Índice de figuras

Figura 1	Vertido de agua industrial directo al mar
Figura 2	Esquema sobre la bioacumulación
Figura 3	Bioacumulación en los seres vivos
Figura 4	Proceso de precipitación química
Figura 5	Formación de un precipitado
Figura 6	Nanofiltración
Figura 7	Proceso de osmosis inversa
Figura 8	Representación esquemática de los procesos de adsorción
Figura 9	Muestras de carbón activado
Figura 10	Curva de precipitación
Figura 11	Calibración del PHmetro GLP22 de Crison
Figura 12	Disposiciones de vibración
Figura 13	Adsorciones de enlaces en moléculas inorgánicas
Figura 14	Espectrómetro FTIR
Figura 15	Principio de la cromatografía de intercambio iónico

Figura 16	Polvo de extracto de pomelo
Figura 17	Tipos de filtros PVDF
Figura 18	Pesado de muestras
Figura 19	Filtrado de las muestras mediante jeringa y filtro PVDF
Figura 20	Almacenado en frigorífico de las muestras terminadas
Figura 21	Efecto del pH sobre la bioadsorción de Cd^{+2}
Figura 22	Efecto de la concentración inicial de cadmio sobre el porcentaje de eliminación con biomasa de pomelo natural y protonado (pH=4.5; concentración de biomasa 16.67 gl^{-1} ; tiempo de contacto=4h.; 60 rpm).
Figura 23	Efecto de la concentración de bioadsorbente sobre el porcentaje de eliminación de cadmio con biomasa de pomelo natural y protonado (pH=4.5; concentración inicial de $Cd^{+2} = 250\text{ mg l}^{-1}$; tiempo de contacto=4h.; 60 rpm).
Figura 24	Isoterma linealizada de Freundlich para biomasa de pomelo natural y protonado (pH=4.5; concentración de biomasa 16.67 gl^{-1} ; tiempo de contacto=4h.; 60 rpm)
Figura 25	Isoterma linealizada de Langmuir para biomasa de pomelo natural y protonado (pH=4.5; concentración de biomasa 16.67 gl^{-1} ; tiempo de contacto=4h.; 60 rpm)
Figura 26	Figura 26. Isoterma linealizada de Temkin para biomasa de pomelo natural y protonado (pH=4.5; concentración de biomasa 16.67 gl^{-1} ; tiempo de contacto=4h.; 60 rpm)
Figura 27	Linealización de cinética de pseudo-segundo orden para la biomasa de pomelo natural y protonado (pH=4.5; concentración de biomasa 16.67 gl^{-1} ; concentración inicial de $Cd^{+2} = 250\text{ mg l}^{-1}$; 60 rpm)
Figura 28	Imágenes del SEM y análisis del EDX para la biomasa de pomelo natural antes y después del contacto con el cadmio
Figura 29	Espectro FTIR de la biomasa protonada (a), de la biomasa protonada después del contacto con el cadmio (b), de la biomasa natural (c) y de la biomasa protonada después del contacto con el cadmio (d)

Índice de tablas

Tabla 1	Valores de los parámetros a y b
Tabla 2	Resumen de bioadsorbentes empleados
Tabla 3	Resultados obtenidos para pomelo natural y protonado para los modelos de Freundlich, Langmuir y Temkin
Tabla 4	Valores de RL para pomelo natural y protonado para diferentes valores de concentración inicial de Cd^{+2}
Tabla 5	Valores de AG0 para pomelo natural y protonado para diferentes valores de concentración inicial de Cd^{+2}
Tabla 6	Resultados para los parámetros de pomelo natural y pomelo protonado para los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden

CAPÍTULO 1

Introducción

Eliminación de cadmio (II) en agua mediante el uso de biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.) en estado natural y protonado: Isotermas y cinética de adsorción

1. Introducción

A lo largo de los años, el cadmio ha demostrado ser esencial para el consumo en seres humanos en muchas de sus aplicaciones comunes; aunque también represente una amenaza como contaminante a largo plazo, debido a su acumulación, capacidad de retención en el cuerpo humano, como informó *Bayo et al.2001* [2], y a su no biodegradabilidad o alta toxicidad a bajas concentraciones entre otras características.

Es debido a esta causa, por la cual los metales pesados están considerados como uno de los grupos más peligrosos presentes en la biosfera.

La presencia de este metal pesado en los cuerpos de agua en bajas concentraciones puede estar causado por las actividades antropogénicas, es decir, prácticas nocivas llevadas a cabo por el ser humano que han acelerado la acumulación y la biodisponibilidad de este agente tóxico nocivo en la biosfera muy por encima del proceso de ciclo natural (tales como el uso de baterías de níquel-cadmio no correctamente recicladas, las actividades mineras, fundiciones industriales, fertilizantes, las industrias de aleación, etc..)

La ciudad donde tiene lugar la elaboración este Trabajo Fin de Máster es Cartagena, una ciudad mediterránea española donde se han llevado a cabo varias de las prácticas industriales de las ya mencionadas durante años, lo que nos conduce a una importante contaminación por metales pesados.

Las tecnología clásicas de tratamiento de aguas para la eliminación de metales pesados, tales como: la precipitación química, la reducción electroquímica, la tecnología de membranas o la extracción con disolventes, han sido ampliamente desarrolladas.

Sin embargo, en su uso en la eliminación de cadmio en aguas procedentes de descargas industriales, a niveles muy bajos, han resultado ser ineficaces y muy costosas.

La creciente preocupación por la contaminación ambiental, está dando lugar a la investigación de nuevas tecnologías capaces de llevar a cabo los procesos industriales de una manera más sostenible y respetable con el medio ambiente.

A través de diferentes autores se ha propuesto el uso de bioadsorbentes naturales como una manera eficaz y de bajo costo para eliminar los metales pesados en los efluentes de la industria.

Estos compuestos naturales, como su nombre bien indica, se basan en el proceso de la bioadsorción, un proceso mediante el cual se produce una unión pasiva de iones mediante una biomasa viva o muerta; dicho método está ganando interés como alternativa, ya que por otro lado, el procesamiento en las industrias de alimentación y la agricultura generan una gran variedad de subproductos sólidos, que posteriormente son tratados como residuos sólidos urbanos sin otro uso posterior.

En este proceso de bioadsorción está implicado un complejo mecanismo que hace necesario un primer estudio fisicoquímico, ya que es necesario determinar el comportamiento que un determinado bioadsorbente puede llegar a tener.

La valorización y reciclado de estos subproductos de la industria y su posterior uso como bioadsorbentes naturales de bajo coste para los metales pesados, podría ser una práctica interesante. De esta manera se conseguiría ayudar al medio ambiente local y podríamos disminuir el impacto ambiental que las industrias alimentarias podrían llegar a producir.

Este Trabajo Fin de Máster lo que pretende es describir la utilización de una biomasa de pomelo, previamente tratada, y presentada en su forma natural y protonada para la bioadsorción y eliminación de cadmio en soluciones acuosas.

CAPÍTULO 2

Objetivos

Eliminación de cadmio (II) en agua mediante el uso de biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.) en estado natural y protonado: Isotermas y cinética de adsorción

2. Objetivos

El presente Trabajo Fin de Máster tiene como objetivo principal, realizar estudio más exhaustivo de la capacidad de adsorción de polvo de pomelo como extractante natural y de bajo coste, siendo este un residuo de la industria alimentaria, para la eliminación de cadmio (II) en disolución acuosa.

Para ello emplearemos una biomasa de pomelo en su forma natural y tratada con ácido sulfúrico, denominada forma protonada.

En este contexto, se plantean los siguientes objetivos:

- Descripción de la utilización de la biomasa de pomelo natural y protonado como un bioadsorbente eficaz y de bajo costo para la eliminación de cadmio en disoluciones acuosas
- Realizar un análisis de la composición de la biomasa mediante cromatografía de líquidos de alto rendimiento, microscopía electrónica de barrido, rayos X, análisis de energía dispersiva y espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.
- Describir los distintos grupos funcionales implicados en la bioadsorción de Cd (II).
- Estudiar los diferentes parámetros que afectan en el proceso de bioadsorción de Cd (II).
- Estudio de los efectos que el valor de pH, la concentración inicial de cadmio, la dosis de bioadsorbente y la presencia de metales alcalino-térreos tienen sobre la adsorción de cadmio.
- Ajustar los datos obtenidos de adsorción a distintos modelos de equilibrio para conseguir describir el proceso
- Estudio de modelos cinéticos encargados de describir el proceso.

CAPÍTULO 3

Antecedentes Bibliográficos

Eliminación de cadmio (II) en agua mediante el uso de biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.) en estado natural y protonado: Isotermas y cinética de adsorción

3. Antecedentes Bibliográficos

3.1. Contaminación

La contaminación es la alteración nociva del estado natural de un medio como consecuencia de la introducción de un agente totalmente ajeno a ese medio (contaminante), causando inestabilidad, desorden, daño o malestar en un ecosistema, en un medio físico o en un ser vivo.

También puede ser conocido como contaminación el aumento de la concentración de una sustancia del sistema superando las variaciones típicas y naturales del mismo.

La contaminación puede ser de origen químico (mediante elementos o compuestos químicos en estado sólido, líquido o gaseoso), física (calor, ruido, partículas, radioactividad), ó biológica (bacterias, virus y otros microorganismos).

La contaminación posee una mayor o menor incidencia dependiendo el destino que alcance dentro del mismo ecosistema.

La contaminación de las aguas superficiales y subterráneas puede realizarse mediante una serie de agentes:

- Bacterias, virus y otros microorganismos

- Materia orgánica

- Metales pesados (mercurio, cadmio, arsénico, cobre, zinc, cromo y vanadio)

- Detergentes, insecticidas, alguicidas, fungicidas, y otros agentes antropogénicos.

Dentro de la contaminación que se produce a las aguas, debemos tener en cuenta los principales contaminantes que llegan a los mares, que son:

- ✚ Aguas residuales de origen urbano
- ✚ Metales pesados
- ✚ Herbicidas y pesticidas
- ✚ Desechos y productos industriales
- ✚ Sustancias radioactivas
- ✚ Petróleo y sus derivados

Los suelos pueden contaminarse con:

- ✚ Metales pesados
- ✚ Desechos urbanos (basuras)
- ✚ Residuos industriales
- ✚ Sustancias radioactivas



Figura 1. Vertido de agua industrial directo al mar

La atmósfera puede verse contaminada por mediante la emisión de:

- ✚ Propelentes de aerosoles (propano, butano)
- ✚ Óxidos de azufre (anhídrido sulfuroso principalmente)
- ✚ Monóxido de carbono
- ✚ Óxidos de nitrógeno (óxido nítrico y dióxido de nitrógeno)
- ✚ Hidrocarburos
- ✚ Compuestos halogenados (cloro, fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, ciertos haluros)
- ✚ Metales tóxicos (plomo, mercurio)

La contaminación térmica afecta a la atmósfera y en los casos en que la refrigeración se hace en circuito abierto, afecta al medio receptor de las aguas de refrigeración (río o mar) elevando su temperatura por encima de lo normal, dando lugar a alteraciones en los ecosistemas acuáticos próximos al punto de vertido.

La combustión de combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas, libera su energía en forma de calor.

Las ciudades son puntos con un elevado valor de contaminación; otra fuente de contaminación es el ruido producido por el tránsito y por las actividades propias de los habitantes de las ciudades.

El crecimiento industrial y urbano lleva consigo un gran aumento en las cantidades de productos contaminantes descargados sobre el medio ambiente.

De manera general, se pueden definir algunas acciones que se pueden llevar a cabo contra la contaminación y para conseguir proteger al medio ambiente:

- ✚ Acción preventiva, evitando que el contaminante se forme

- ✚ Acción curativa, impidiendo al descarga incontrolada del agente al medio receptor (concentrando el agente, reteniéndolo o siendo diluido)

3.1.1. Bioacumulación

A lo largo de los años, el hombre ha venido utilizando sustancias y compuestos para controlar plagas. Debido a los avances tecnológicos y sobre todo al fruto de una síntesis química, estos compuestos llamados pesticidas (ó plaguicidas o biocidas) han alcanzado un alto grado de eficiencia.

Estas sustancias nos ayudan en el día a día para mantener bajo control las plagas de mosquitos (por ejemplo, el Anopheles o al Aedes), transmisor del paludismo, fiebre amarilla y dengue. También nos ayudan a la protección y cultivo de muchos alimentos, mediante el control de animales y especies que destruirían e interrumpirían su crecimiento.

Además del uso en nuestro beneficio, los herbicidas han tenido otras aplicaciones a lo largo de nuestra historia. En las últimas guerras, algunos países utilizaron estos compuestos para poder eliminar la vegetación que protegía a los países enemigos, facilitando su localización y eliminación. También debemos tener en cuenta que en estos conflictos, se daña de manera directa y elevada la vegetación existente, ya sea por motivos estratégicos o de posicionamiento. Se conoce que en las guerras acontecidas en Vietnam o en la antigua Yugoslavia se perdieron importantes extensiones en bosques y selvas.

Otra aplicación de los herbicidas anteriormente citados, es la de eliminar en las zonas fijadas como de cultivo, aquellas hierbas que compiten por el suelo y sus nutrientes con las plantas cultivadas para su explotación; sin embargo en estos casos, es de difícil aplicación y control, y pueden llegar a perjudicar de manera incontrolada a las demás plantas.

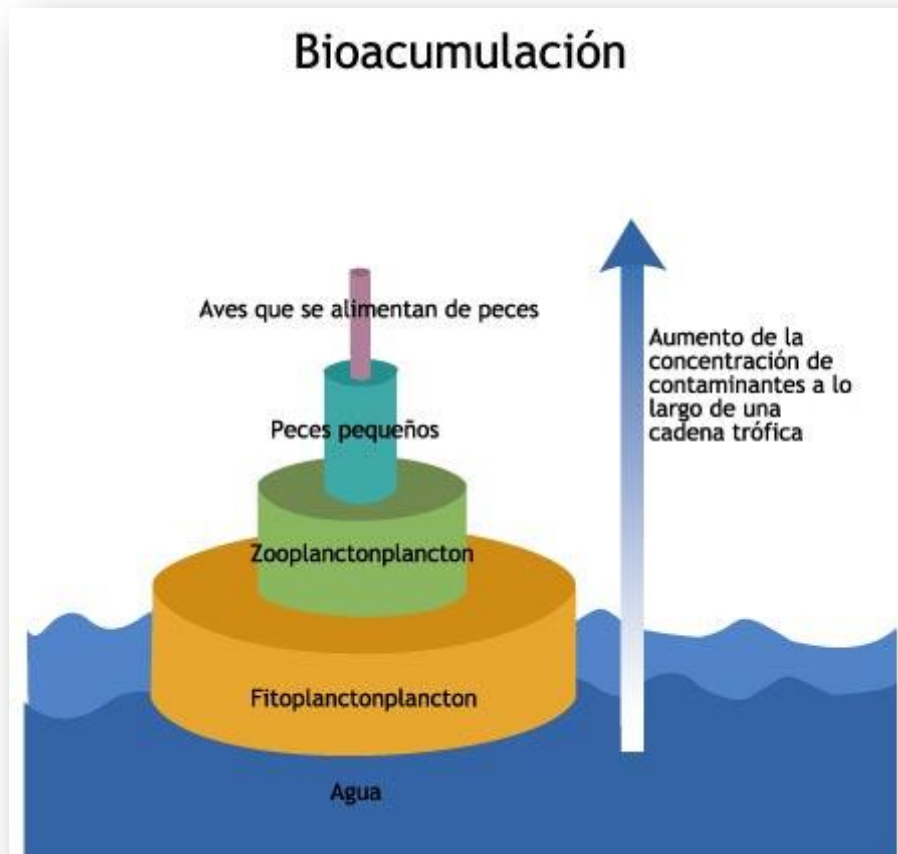


Figura 2. Esquema sobre la bioacumulación

Debido al gran desarrollo tecnológico existente en la síntesis de insecticidas, pueden llegar a usarse prácticamente por cualquier persona y en cualquier lugar. El problema que genera este hecho es su uso descontrolado, y por tanto, llegando a tener un efecto nocivo sobre el medio ambiente.

Estos productos son compuestos artificiales, fabricados artificialmente por el hombre, donde las bacterias y demás organismos no pueden descomponerlo y degradarlos fácilmente, por lo que tienen un tiempo de persistencia en el ambiente muy largo.

El mayor problema que se puede encontrar a nivel de contaminación, se da cuando un ser vivo ingiere cualquier tipo de insecto o planta que ha sido expuesto a estos compuestos, y con ello ingiere una dosis de plaguicida que se va a almacenar en la grasa de su cuerpo. Una vez introducido este elemento en la cadena alimenticia, puede llevar a una contaminación de los consumidores secundarios o terciarios en la misma.

De esta manera también, se establece una cadena acumulativa de insecticida, que eleva peligrosamente su concentración cuanto mayor es la longitud de la cadena alimenticia que se desarrolla.

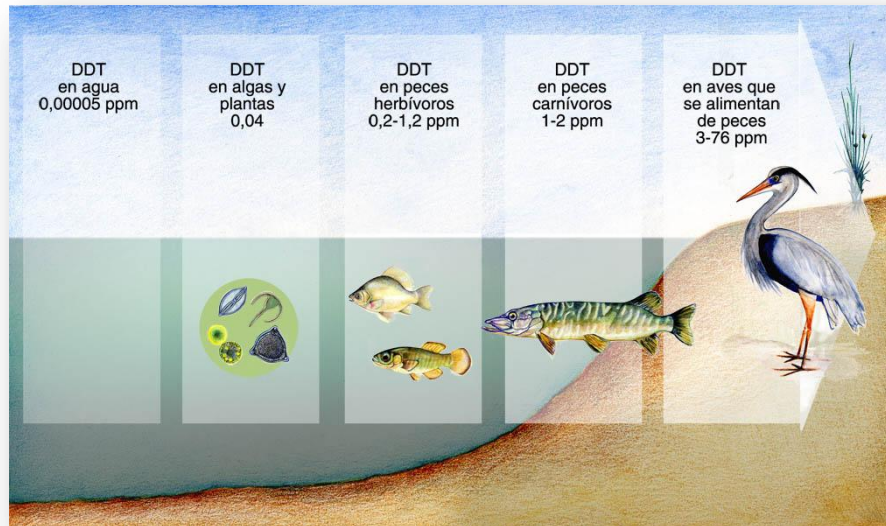


Figura 3. Bioacumulación en los seres vivos

Un caso muy ilustrativo fue el de la bahía de Minamata, al sur de Japón, donde se produjo una contaminación con metil mercurio debido al consumo de pescado y marisco contaminados, debido al paso de Hg^{++} a metilmercurio por acción bacteriana. El mercurio procedía de una fábrica de plásticos que lo utilizaba como catalizador y vertía sus residuos a la bahía.

El peligro que esta acción entraña, es que podría no existir ningún punto en el mundo donde no existan los insecticidas, ya que de manera directa o indirecta, se acaban consumiendo alimentos procedentes de animales o plantas que han estado expuestos a estas sustancias.

3.1.2. Contaminación por metales pesados

Los metales pesados son aquellos cuya densidad es al menos cinco veces mayor que la del agua (mayor a 5 gr/cm^3) y con un valor de número atómico superior a 20 (excluidos los alcalinos y alcalinotérreos).

Tienen aplicación directa en numerosos procesos de producción de bienes y servicios, y los mas importantes son:

Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Estaño (Sn) y Zinc (Zn).

Se denominan como metales tóxicos, aquellos cuya concentración en el ambiente puede causar daños en la salud de las personas. Los términos “metales pesados” y “metales tóxicos” se usan a menudo como sinónimos, pero sin embargo sólo en algunos casos concretos, pertenecen a ambos grupos.

La presencia de algunos metales es indispensable a bajas concentraciones, ya que forman parte de sistemas enzimáticos (Co, Zn, Mb), o como ocurre con el hierro (Fe), que forma parte de la hemoglobina. En este caso su ausencia causa enfermedades, pero su exceso causa intoxicaciones.

Tal y como comentábamos antes para los usos de los biocidas y herbicidas, sucede algo similar en el caso de los metales pesados. El desarrollo tecnológico, el consumo masivo e indiscriminado y la producción de desechos urbanos e industriales, ha provocado la presencia de una gran variedad y cantidad de metales en cantidades importantes en el ambiente. Este hecho provoca numerosos efectos sobre la salud y el equilibrio de los ecosistemas.

Estos metales pueden llegar a límites de toxicidad en el cuerpo de cualquier ser vivo, ya sea incorporándose a través de los alimentos, o como partículas que son respiradas y que se van acumulando en el organismo.

Si esta acumulación es de manera lenta, se puede llegar a producir una intoxicación crónica, que llega a dañar los tejidos u órganos en los que se acumulan.

Existen muchos usos cotidianos para los metales pesados:

- ✚ El óxido de plomo como pigmento blanco en las pinturas (sustituido por el óxido de titanio)
- ✚ El Tetraetil plomo como aditivo de las naftas. También en soldaduras y cobertura maleable en pilas.
- ✚ Mercurio es usado en medicina dental y en algunas pilas. Es usado puro o en forma de amalgamas.
- ✚ Cadmio es usado en diversas aleaciones y también en pilas

Existen dos grupos dentro de los metales pesados:

- ✚ Oligoelementos o micronutrientes, que son aquellos requeridos en pequeñas cantidades, cantidades traza por plantas y animales, y que son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Como inconveniente tenemos que, una vez que pasan cierto umbral, se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.
- ✚ Metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva a disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Son capaces de acumularse en los organismos vivos, y resultan altamente tóxicos. Son especialmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb y Bi.

ESPECIACIÓN DE LOS METALES PESADOS

Resulta muy importante conocer la forma química en la que se nos presenta un metal pesado, es decir la especiación, ya que las cantidades totales presentes constituyen una mediada poco representativa de la posible toxicidad de este metal pesado.

La toxicidad de un elemento es muy distinta dependiendo de su presentación, que además no solo va a regular su disponibilidad (disuelto, adsorbido, ligado o precipitado), sino que va a depender de la forma química de sí misma, el grado de toxicidad que presente.

Sin embargo, debido a la facilidad de medida, en los estudios de contaminación se utilizan muy a menudo los valores totales para definir los umbrales de contaminación.

El tipo de sustancia contaminante y la forma bajo la que se presente va a influir decisivamente en el efecto contaminante producido.

FACTORES QUE AFECTAN A SU ACUMULACION Y DISPONIBILIDAD

La toxicidad de un agente contaminante no solo va a depender de las características que posea el mismo, sino que las que posea el suelo donde se encuentre va a ser decisivas. La sensibilidad de los suelos a la agresión de agentes contaminantes dependerá de una serie de características edáficas.

pH

Es un factor esencial, ya que la mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a valores de pH ácido, excepto As, Mo, Se y Cr, los cuales suelen estar más disponibles a valores de pH alcalino o básico.

El pH es un parámetro usado para definir la movilidad del catión, debido a que en medios donde el valor de pH es ligeramente alto se produce la precipitación como hidróxidos, y que en medios muy alcalinos pueden nuevamente pasar a la solución como hidroxicomplejos.

Por otra parte, algunos metales pueden estar en la disolución del suelo como aniones solubles. Esto ocurre en metales como Se, V, As y Cr.

La adsorción de los metales pesados está fuertemente condicionada por el valor de pH para ese suelo.

DUREZA DEL AGUA

En química, se define como la concentración de compuestos minerales de cationes polivalentes (principalmente divalentes y específicamente los alcalinotérreos) que hay en una determinada cantidad de agua. Se expresa normalmente como la cantidad equivalente de carbonato de calcio presente en el agua.

En nuestro caso, si el agua tiene una elevada dureza, entonces posee una baja toxicidad, debido a que existe la formación de carbonatos insolubles, también la adsorción de los metales en el carbonato y hay una baja disponibilidad de los metales.

El calcio y magnesio son los principales productores de la dureza de un agua.

MATERIA ORGÁNICA

La presencia de materia orgánica en el suelo se evidencia ya que reacciona con los metales formando complejos de cambio y quelatos. Una vez formados estos complejos, pueden migrar con mayor facilidad a lo largo del perfil del suelo.

La materia orgánica puede llegar a adsorber con tanta fuerza alguno de estos metales presentes en el suelo, tales como el cobre, que puede quedar en una

posición no disponible para las plantas. Es por este motivo por el cual algunas plantas, en suelos orgánicos y en condiciones aceptables para su desarrollo, pueden presentar carencia de ciertos elementos como el cobre.

La solubilidad y la bioasimilación de los metales pesados vienen gobernadas por el proceso de complejación de la materia orgánica del suelo.

La toxicidad de los metales pesados se ve potenciada por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. Una de las causas más importantes dentro de la persistencia de la toxicidad en el suelo, es la estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo; aunque también se puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo por la presencia de abundantes quelatos.

CONDICIONES REDOX

El potencial de oxidación-reducción de una solución es el responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Pueden afectar de las siguientes formas:

- ✚ Un cambio directo en la valencia de ciertos metales; por ejemplo, en condiciones reductoras, el Fe^{+3} se transforma en Fe^{+2} , y los iones reducidos son mucho más solubles.

- ✚ Las condiciones redox pueden afectar indirectamente a la movilidad de los metales. Muchos metales están asociados o adsorbidos a hidróxidos de hierro y manganeso, no son estables a valores de potencial redox (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 hierro y manganeso se movilizan.

- ✚ En ambientes muy reductores, el Fe se puede combinar con el S_2 hasta convertirse en pirita. A grandes cantidades de pirita y aumentando el Eh, el S_2 se oxida a SO_4^{2-} liberando cantidades de H_2SO_4 , lo que lleva a una fuerte acidificación del suelo y que los metales se hagan muy solubles.

3.1.3. Toxicidad de metales pesados

La causa de la degradación y muerte de vegetación, ríos, animales e incluso, de provocar daños directos en el hombre, es en muchas ocasiones, por la exposición a metales pesados en determinadas circunstancias.

Hoy día se y se está investigando mucho más sobre los efectos que estos elementos pueden provocar debido a una exposición a los mismos; problemas tales como retrasos en el desarrollo, varios tipos de cancer, e incluso, llegar a causar la muerte.

El peligro de estos elementos es su capacidad para bioacumularse, que en nuestro caso significa la capacidad de aumentar la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparando esa cantidad, con la que el producto químico tiene en el ambiente.

Estos metales influyen de diversas formas en los procesos fisiológicos de los organismos. Los más peligrosos para cualquier forma de vida son el mercurio, el cadmio y el plomo.

3.1.4. Toxicidad del cadmio

El cadmio es un metal pesado capaz de producir efectos tóxicos en los organismos vivos, aún estando presente en concentraciones muy pequeñas.

La exposición que los humanos tenemos al cadmio se produce a través de dos fuentes principales generalmente:

- ✚ Por vía oral (agua o ingestión de alimentos contaminados)

- ✚ Por inhalación (principalmente los fumadores, ya que los cigarrillos lo contienen)

El cadmio posee en el cuerpo humano algunos órganos vitales, los cuales son el blanco para su toxicidad, llegando incluso en algunos de ellos sobreexposados, a causar graves enfermedades [4].

Existen algunas descripciones de posibles mecanismos de toxicidad del cadmio, pero en ciertamente, la implicación real que este elemento tiene agente tóxico ha sido poco estudiada. Se deberán llevar a cabo estudios para poder profundizar en sus factores de riesgo y poder tomar medidas preventivas sobre la población, a fin de evitar sus nocivos efectos.

El cadmio es un elemento que se encuentra en la corteza terrestre de manera natural. Se trata de un elemento que en su estado puro es un metal blando, de brillo similar a la plata, aunque es muy poco común encontrarlo en esta forma en el ambiente. Es más común encontrarlo combinado con otros elementos (oxígeno, cloro o azufre) formando compuestos. Todos estos compuestos, forman sólidos estables que no se evaporan.

El cadmio utilizado con fines industriales, es obtenido en una gran parte a partir del hundimiento de otras rocas que contienen zinc, plomo y cobre. Aunque tiene otras muchas aplicaciones, es utilizado con mayor frecuencia en la elaboración de pigmentos, plásticos y pilas eléctricas.

El cadmio lo podemos encontrar en pequeñas cantidades de manera natural en el aire, el agua, en el suelo y en la comida. En muchos casos, la principal causa de exposición al cadmio viene porque muchos alimentos tienden a absorberlo y a retenerlo. Sirven como ejemplo las plantas que lo toman del suelo, los peces que lo toman del agua, etc....

En el caso del suelo, la aplicación de ciertos fertilizantes o de excrementos de animales a modo de abonos, a suelos destinados al cultivo de alimentos puede aumentar el nivel de cadmio, que a su vez, causa un aumento de cadmio de los productos del mismo.

En el agua ocurre lo mismo, el cadmio no se encuentra en cantidades preocupantes en ella; sin embargo, puede contaminarla cuando esta viaja a través de las tuberías de abastecimiento urbano (muchas de ellas soldadas con materiales que lo contienen) o cuando entra en contacto con desechos químicos.

Sin embargo, son la quema de combustibles fósiles (carbón o petróleo) o la incineración de la basura doméstica común, la fuente más importante de descarga de cadmio al medio ambiente.

El cadmio también contamina el aire cuando se funden rocas para extraer zinc, cobre o plomo. En el caso de trabajar o vivir cerca de alguna de estas fuentes de contaminación, puede también provocar una sobreexposición al cadmio.

Fumar es otra importante fuente de contaminación para el cadmio. En este caso, el tabaco es una planta y contiene cadmio, parte del cual es inhalado en

el humo del cigarrillo. A modo orientativo, muchos fumadores tienen un valor aproximado del doble de cadmio en sus organismos que los no fumadores.

La manera introducir el cadmio en nuestro organismo es la siguiente:

- ✚ Entra al torrente sanguíneo por absorción en el estómago, o en los intestinos posteriormente a la digestión de comida o agua.
- ✚ Por absorción en los pulmones después de la inhalación.
- ✚ Por la piel, aunque es muy poca la cantidad que entra al cuerpo de esta manera.

Por la sangre, suele ser absorbido alrededor del 1-5% del cadmio que es ingerido por la boca; sin embargo, se absorbe alrededor del 30-50% del que es inhalado.

Sea cual sea la forma en la entre al organismo, una vez que el cadmio se absorbe, es fuertemente retenido. Incluso a bajas dosis de este metal, pueden llegar a constituir un nivel significativo en el organismo, siempre que la exposición sea prolongada durante un largo período de tiempo.

Una vez absorbido el cadmio por el organismo, el proceso que sigue dentro del mismo es la siguiente:

- ✚ Transporte por el torrente sanguíneo hasta el hígado
- ✚ Unión en el hígado a una proteína de bajo peso molecular
- ✚ Paso continuado de este complejo proteína-cadmio al torrente sanguíneo hasta los riñones
- ✚ Filtrado en los riñones a través de los glomérulos
- ✚ Reabsorción y almacenado en las células tubulares del riñón

El riñón, es capaz de excretar del 1 al 2% del cadmio que toma directamente de las fuentes ambientales, lo que da lugar a una gran acumulación de cadmio en los riñones. En el riñón, la concentración puede llegar a ser 10.000 veces

más alta que la del torrente sanguíneo. La excreción fecal de este metal representa una mínima cantidad de cadmio no absorbido en la anterior etapa.

Se desconoce que la presencia de cadmio en el organismo pueda tener algún beneficio para el mismo. Se podría decir, que actualmente, solamente se conocen efectos adversos para el mismo. En la actualidad es bastante raro una exposición prolongada al cadmio, pero una ingestión de altas dosis de cadmio puede provocar unas severas irritaciones del estómago, vómito y diarrea. Además, su inhalación provoca graves irritaciones pulmonares. De una manera aproximada, se estima que la vida biológica del cadmio en el organismo humano está entre los 13 y los 40 años.

En la actualidad, existe una mayor preocupación para los efectos en las exposiciones bajas al cadmio y en exposiciones a largo plazo. En distintas variaciones del nivel y la duración de exposición, podemos ver los siguientes casos y efectos:

- ✚ En personas expuestas a un exceso de cadmio por su dieta o por el aire, se observan daños en los riñones. Puede no ser una enfermedad mortal, pero puede dar lugar a la formación de cálculos renales y a efectos sobre el sistema óseo, que se traducen en dolor y debilidad
- ✚ En trabajadores de fábricas, donde el nivel de concentración del cadmio en aire es alto, se observan daños severos en los pulmones.
- ✚ En animales expuestos durante un largo período de tiempo a cadmio por medio de inhalación, se ha observado la aparición de cáncer de pulmón. En humanos se han realizado estudios que sugieren que su inhalación prolongada, puede incrementar el riesgo de padecer cáncer de pulmón, como es el caso de las personas fumadoras. Sin embargo no evidencia que la ingestión por vía oral, sea un causante de cáncer.
- ✚ La presión arterial en animales se ha observado que tiene un valor alto en casos de exposición al cadmio, aunque se desconoce si el cadmio desempeña un papel importante en la hipertensión humana.
- ✚ Existen otros tejidos dañados por la exposición al cadmio, tales como el hígado, los testículos, el sistema inmunológico, el sistema nervioso y la

sangre. Aunque no ha sido probado en humanos, en animales expuestos al cadmio son observados los efectos en la reproducción y en el desarrollo de los mismos.

A pesar de que las evidencias sobre la toxicidad del cadmio son bastantes claras, no se han realizado estudios formales acerca de las consecuencias reales que tiene la presencia de este metal sobre los organismos vivos, y mas concretamente sobre los humanos. En un reciente estudio (*University of Wisconsin Comprehensive Cancer Center*) se pudo observar, que las mujeres con niveles más altos de cadmio en la orina, tienen más de el doble de riesgo de padecer un cancer de pecho que sus pares con niveles bajos.

La investigación ayudaría a profundizar en los mecanismos básicos que el cadmio provoca sobre nuestro organismo y mejoraría tanto el conocimiento de la toxicidad del cadmio como su posible tratamiento.

Sería muy interesante tomar medidas preventivas para regular las descargas de cadmio al ambiente. Del mismo modo, se deben de proteger a las personas que por cualquier causa, se encuentren sobreexpuestas a este metal. Además, y como punto principal, se podría considerar la opción de acercar una mayor información a la población sobre el cadmio en general.

USOS DEL CADMIO

En la actualidad, uno de los usos más comunes para el cadmio en nuestro día a día son las pilas y baterías. Estos componentes eléctricos proporcionan a lo largo de cierto tiempo, una determinada cantidad de energía eléctrica. Dicha energía viene generada a través de unas reacciones electroquímicas.

Debido al perfeccionamiento de su tecnología y al abaratamiento de las mismas, ha producido un desarrollo y una masiva difusión de una gran cantidad de productos eléctricos y electrónicos portátiles, que tienen como fuente de energía las pilas. Nuestra vida cotidiana está rodeada de distintos tipos de productos que encuentran en estas pilas o baterías una manera sencilla y cómoda de funcionamiento: radios, relojes, linternas, cámaras fotográficas, juguetes, etc.... Este ha hecho que las pilas también han evolucionado en sus modelos, formas, tamaños y tipos, para poder adaptarse a cada uno de los productos, y que sean de fácil acceso en el mercado.

La vida útil de una pila es muy variable, dependiendo principalmente del uso que tenga el aparato al que proporciona electricidad, y el consumo eléctrico que el mismo requiera de la pila o batería. En cualquier caso, se trata de una duración, que en la mayoría de los casos, supera el mes.

Esta situación provoca, que una vez usadas, se acumulen y se conviertan en un residuo de gran magnitud y alcance dentro de las sociedades, altamente tecnológicas y con un gran consumo asociado.

La manera en la que una pila contamina al medio ambiente es muy sencilla, ya que las reacciones electroquímicas que se desarrollan dentro de una pila se producen entre compuestos químicos. Estos, al ser una pila abandonada tras su uso, y su cubierta protectora se degrada por rotura o corrosión, estos compuestos pasan al medio ambiente. Estos metales son tales como: cinc, mercurio, cadmio y plomo.

Los metales anteriormente citados, son metales pesados altamente tóxicos para el ser humano y los ecosistemas, ya que en estos casos, cuando se superan determinados límites (generalmente bajos), provocan importantes efectos nocivos.

Las pilas representan un elemento de gran utilidad en nuestras sociedades, pero debemos tener en cuenta el residuo para el medio ambiente que pueden suponer, además del riesgo para el ser humano.

Como alternativas a estas fuentes de cadmio en el medio ambiente, podemos:

- ✚ Reconocerlas como residuo peligroso
- ✚ No arrojar las pilas agotadas al ambiente, ni mezclarlas con residuos urbanos domésticos
- ✚ Acumular y aislar las pilas agotadas en recipientes seguros
- ✚ Buscar información para su destino final en nuestra ciudad o municipio

3.2. Métodos de eliminación de metales pesados de efluentes

Las sustancias pueden existir en agua en una de las tres formas siguientes:

☒ Suspendidas

☒ Coloidales

☒ Disueltas

Una sustancia disuelta es aquella que realmente está en solución. La sustancia se encuentra difundida en forma homogénea en el líquido. Las sustancias disueltas pueden ser átomos simples o compuestos moleculares complejos. Esas sustancias no se pueden eliminar del líquido sin efectuar un cambio de fase, por ejemplo: destilación, precipitación, adsorción o extracción.

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material. En contraposición está la absorción, que es un fenómeno de volumen.

En química, la adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie interfacial entre dos fases. Tenemos como resultado, la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido.

La adsorción también implica un cambio de fase, y la sustancia disuelta se fija a la superficie de partículas sólidas. La fijación se puede deber a fuerzas de atracción, ya sean físicas o químicas. La adsorción es importante en los suelos, donde iones tales como nitrato y fosfato pueden fijarse o adsorberse a las superficies de las partículas del suelo.

Considérese una superficie limpia expuesta a una atmósfera gaseosa. En el interior del material, todos los enlaces químicos (iónicos, covalentes o metálicos) de los átomos constituyentes están satisfechos. Sin embargo, por definición, la superficie representa una discontinuidad de esos enlaces. Para esos enlaces incompletos, es energéticamente favorable el reaccionar con lo que se encuentre disponible, y por ello se produce de forma espontánea.

La naturaleza exacta del enlace depende de las particularidades de los especímenes implicados, pero el material adsorbido es generalmente clasificado como fisisorbido o quimisorbido.

La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie, y la tasa a la cual se evapora, y que normalmente dependen de forma importante de la temperatura. Cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible, cubierta por material adsorbido en el equilibrio.

Para estos procesos, resultan interesantes aquellos materiales con una gran superficie interna (y poco volumen) ya sea en polvo o granular, como el carbón activo, y llevan asociados otros fenómenos de transporte de material, tales como el macrotransporte y el microtransporte de reactantes.

3.2.1. Precipitación química

La definición de precipitación química la define como la separación de sustancias por asentamiento gravitacional, mediante el agregado de reactivos químicos que alteran su estado físico o su solubilidad (precipitantes, coagulantes, floculantes, etc..)

La precipitación química se trata de un proceso dividido en tres pasos, que consiste en:

- ❏ **Coagulación:** Esta etapa pretende reducir o eliminar mediante la adición de productos químicos las fuerzas entre las partículas de los contaminantes, permitiendo así la interacción de partículas mediante el movimiento molecular y la agitación física.

La mezcla rápida permite la dispersión en el agua residual del producto químico utilizado en el tratamiento y promueve el choque de partículas. Es así como hace que las partículas se agrupen para formar otras de mayor tamaño, es decir, la coagulación.

Los productos químicos añadidos para promover esta agregación se denominan coagulantes y tienen dos propósitos básicos:

- Desestabilizar las partículas, permitiendo así la interacción.

- Promover la agrupación de partículas reforzando así la floculación
 - ⊕ Floculación: Es posterior al período de mezcla rápida. Se disminuye la velocidad de la mezcla y así conseguimos formar flóculos de mayor tamaño (una velocidad de mezcla alta provoca la destrucción de los flóculos por excesivo contacto físico)
 - ⊕ Sedimentación: Se necesita algo de mezcla para que siga existiendo contacto entre las masas de sólidos, debido al tamaño de las partículas, para promover así la formación de flóculos que se sedimentarán rápidamente.
- Durante la precipitación los sólidos se separan del líquido, normalmente por sedimentación. Se forman dos capas claramente visibles: una sólida y una líquida, que puede separarse fácilmente.

Una vez formado, el precipitado (el nuevo sólido formado) se separa del líquido restante y pueden ocurrir tres cosas: caerá al fondo de la disolución (en caso de ser más denso que la misma), flotar sobre la disolución (en caso de ser menos denso) o podrá quedarse en suspensión en caso de ser de una densidad similar a la disolución.

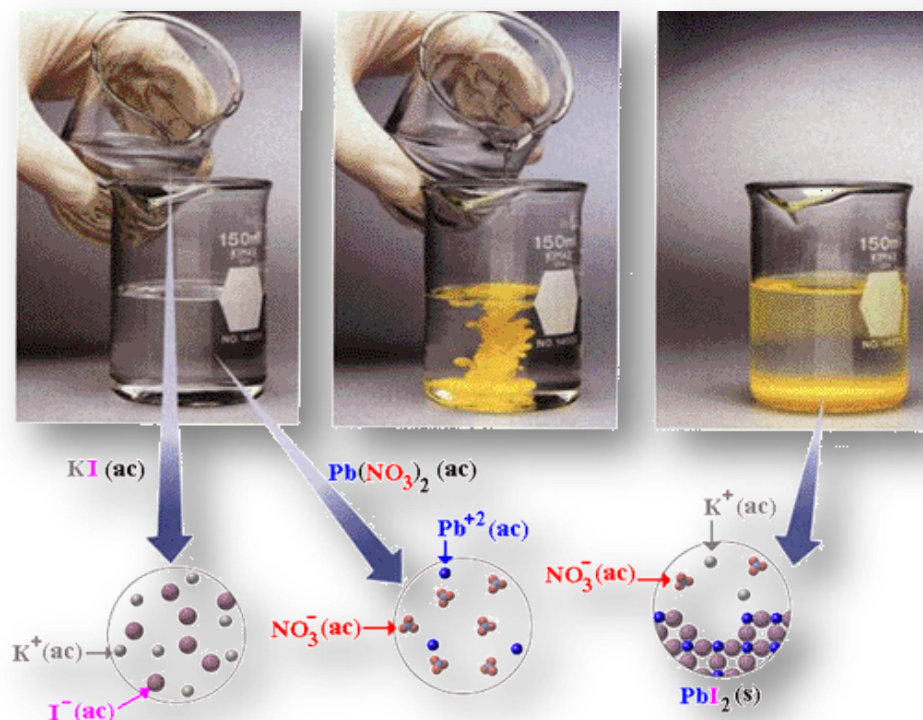


Figura 4. Proceso de precipitación química

La precipitación química se realiza la mayor parte de las veces utilizando hidróxido de sodio, compuestos de sulfato (alumbre o sulfato férrico) o sulfuros (sulfuro de sodio o sulfuro de hierro). Se forman hidróxidos de metal o sulfuros de metal, respectivamente, cuando se adicionan estos compuestos a las aguas residuales portadoras de metales. La solubilidad en el agua de estos compuestos es limitada.

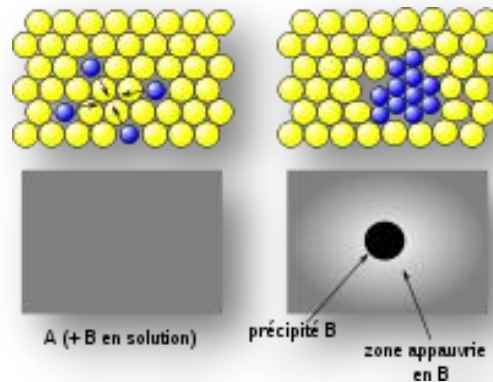


Figura 5. Formación de un precipitado

Esta técnica se utiliza para eliminar la mayoría de los metales pesados de las aguas residuales, y también algunas especies aniónicas como sulfato y fluoruro.

La presencia de compuestos orgánicos en las aguas residuales, pueden llegar a formar complejos de metal y reducir así la eficacia que la precipitación química puede llegar a tener, en cuyo caso, se necesitan realizar estudios a nivel laboratorio o a modo de proyecto piloto para determinar los métodos de tratamiento más apropiados para romper el complejo y hacer que se precipite el metal. Este problema puede resolverse también utilizando mejores técnicas de separación de residuos.

3.2.2. Intercambio iónico

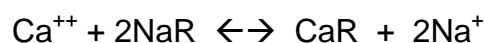
Se trata de una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Este proceso implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, los cuales se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales.

La eficacia de este proceso dependerá del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo los más habituales aquellos basados en resinas sintéticas.

Una resina de intercambio iónico puede considerarse como una estructura de cadenas hidrocarbonadas a las que se encuentra unidos de forma rígida los grupos iónicos libres. Dichas cadenas se encuentran unidas transversalmente formando una matriz tridimensional que proporciona rigidez a la resina y donde el grado de reticulación o entrecruzamiento determina la estructura porosa interna de la misma. Como los iones deben difundirse en el interior de la resina para que ocurra el intercambio, seleccionando el grado de reticulación, se puede limitar la movilidad de los iones participantes.

Las cargas de los grupos iónicos inmóviles se equilibran con la de otros iones, de signo opuesto, denominados contrapones, que están libres y que son los que se intercambian realmente con los del electrolito disuelto. En el caso de que dichos iones sean cationes, los cambiadores iónicos se denominan catiónicos y cuando son aniones se denominan aniónicos.

Una manera de comprensión de este proceso es plantearlo como una reacción reversible, implicando cantidades químicamente equivalentes. Un ejemplo común de intercambio catiónico es la reacción para el ablandamiento del agua:



en donde R representa un lugar estacionario aniónico univalente en la malla del polielectrolito de la fase intercambiador.

3.2.3. Nanofiltración

Se puede definir la nanofiltración como una técnica que ha prosperado a lo largo de los últimos años. A día de hoy, la nanofiltración se aplica básicamente en pasos de purificación de agua potable, tales como el ablandamiento del agua, la decoloración y la eliminación de micro-contaminantes.

La nanofiltración es un tipo de filtración por membranas, las cuales operan bajo presión en la que los solutos de bajo peso molecular (1000 daltons) son

retenidos, pero no ocurre así con las sales, que si consiguen pasar de manera total o parcialmente, a través de la membrana con el filtrado.

Este hecho provee un rango de selectividad entre las membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa, permitiendo simultáneamente la concentración y el desalado de solutos orgánicos [5].

La membrana NF retiene solutos que en el caso de la UF pasaría, y deja pasar las sales que en el caso de OI quedarían retenidas. En algunas aplicaciones de este método de filtración, su selectividad entre las moléculas de tamaños similares es la clave del éxito del proceso de separación con membrana.



Figura 6. Nanofiltración

La membrana de nanofiltración permite un paso prácticamente libre de iones monovalentes, lo que consigue reducir el incremento del gradiente de presión osmótica, a la que contribuyen las sales monovalentes.

Como resultado se obtiene una mayor cantidad de producto permeado disponible.

3.2.4. Ósmosis inversa

El proceso de osmosis está basado en la búsqueda del equilibrio. Si ponemos en contacto dos fluidos que contienen diferente concentración de un tipo de sólidos disueltos, estos se mezclarían hasta que se consiguiera uniformizar la concentración en ambos fluidos.

En el caso en que entre ambos fluidos se interpusiera una membrana semi-permeable (deja pasar el fluido pero no los sólidos disueltos), el fluido que contenga una menor concentración de esos sólidos, se moverá a través de la membrana hacia el fluido que contenga una mayor concentración de sólidos disueltos.

Después de un tiempo el nivel de agua será mayor a uno de los lados de la membrana. La diferencia en altura se denomina presión osmótica.

Basándonos en ese principio, es como aplicando en la columna del fluido una presión superior a la presión osmótica, obtendremos el efecto inverso. Los fluidos son presionados de vuelta a través de la membrana, mientras que los sólidos disueltos permanecen en la columna.

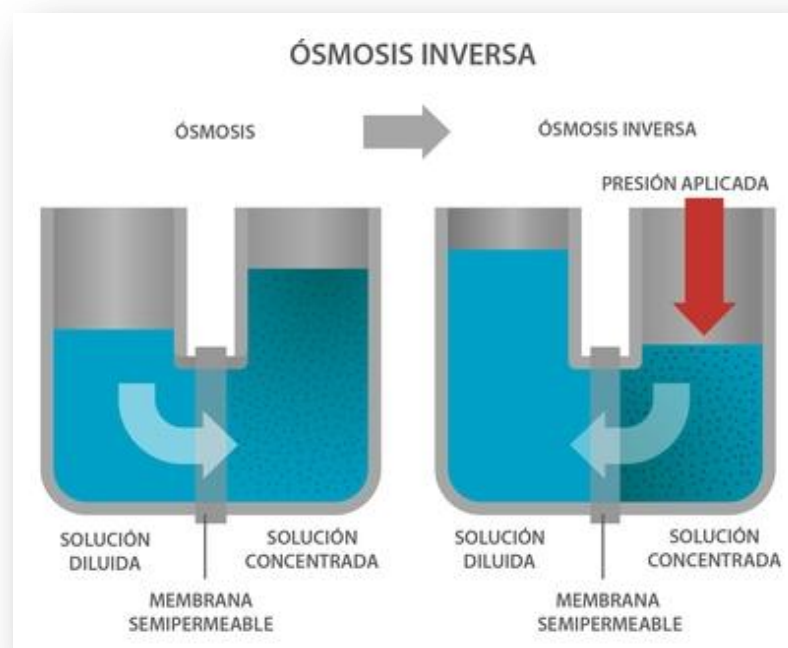


Figura 7. Proceso de osmosis inversa

La ósmosis inversa es una técnica que es básicamente aplicada en la preparación de agua potable, buscando preparar agua potable a partir de agua

de mar. Aparte de esto, la ósmosis inversa se aplica para la producción de agua ultrapura y de abastecimiento de calderas.

También se aplica en la industria de la alimentación (concentración de zumos de frutas, azúcar y café), en la industria de galvanizados (concentración de aguas residuales) y en la industria láctea (concentración de leche para la producción de queso).

El pre-tratamiento del agua de abastecimiento para las instalaciones de nanofiltración y de ósmosis inversa influye mucho en la eficacia de la instalación. La forma del pre-tratamiento que se quiera hacer dependerá de la calidad del agua entrante, además de la calidad requerida la salida.

El propósito del pre-tratamiento es reducir el contenido en materia orgánica y la cantidad de bacteria, así como reducir el MFI.

El contenido en materia orgánica y las cantidades de bacteria deben ser tan bajos como sea posible para prevenir la llamada bio-obstrucción de membranas. Las membranas tienen un mayor límite de vida cuando se realizan pre-tratamientos. Se extiende el tiempo de producción de la instalación, las tareas de mantenimiento se simplifican y los costes de empleo son menores.

Además del pre-tratamiento se puede añadir una dosis química (ácido, anti-escamante), para prevenir la descamación y precipitación de sólidos insolubles, tales como carbonato de calcio y sulfato de bario en la superficie de la membrana. Los ácidos aplicados son ácido clorhídrico (HCl) y ácido sulfúrico (H₂SO₄).

3.2.5. Volatilización

La volatilización es un proceso de evaporación de fases líquida o sólida, que ocurre cuando los contaminantes líquidos en fase no acuosa o disueltos en agua contactan con una fase gaseosa.

Esta situación normalmente implica a contaminantes orgánicos en las zonas saturada y no saturada, o durante el muestreo y análisis de compuestos volátiles.

El proceso está controlado por la presión de vapor del soluto orgánico. La presión de vapor de un sólido o un líquido es la presión del gas en equilibrio respecto al sólido o al líquido a una temperatura dada [7].

La presión de vapor significa una tendencia del compuesto a la evaporación y es esencialmente la solubilidad de un disolvente orgánico en un gas.

En el equilibrio, la ley de Raoult describe la presión parcial de equilibrio de un compuesto volátil en la atmósfera sobre un disolvente ideal (como el benceno):

$$P_{org} = X_{org}P_{org}^0$$

donde P_{org} es la presión parcial del vapor en la fase gaseosa, X_{org} es la fracción molar del disolvente orgánico, y P_{org}^0 es la presión de vapor del disolvente orgánico puro.

La constante de la ley de Henry (KH), la cual rige la volatilización de los solutos orgánicos disueltos, expresada normalmente como $\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{moles}$, es igual a P^0 que es expresada en atmósferas dividida por la solubilidad en agua del compuesto (moles/m^3).

En resumen, normalmente se estudia:

- ▣ La volatilización del disolvente puro usando la Ley de Raoult

- ▣ La volatilización de los solutos se usa la Ley de Henry

El proceso descrito de la volatilización es importante en casos problemas de contaminación orgánica en el suelo y en la zona no saturada.

En el caso de que gases volátiles llegaran a acumularse en el suelo, podrían llegar a causar problemas de explosiones, incendios o problemas sanitarios, teniendo en estos casos que llegar a usar la ventilación para eliminar dichos problemas.

3.3. Procesos de adsorción de metales pesados

3.3.1. Definición de adsorción

La adsorción se trata de un proceso a través del cual, cuando dos sustancias se ponen en contacto, y se extrae materia de una fase y se concentra sobre superficie de otra fase (siendo esta segunda generalmente una fase sólida).

En este sentido, este proceso se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que pasa a concentrarse sobre la superficie de la otra o se

adsorbe es conocida como adsorbato, mientras que aquella que recibe la sustancia sobre sí y la adsorbe, se conoce como adsorbente.

3.3.2. El proceso de adsorción

En el término adsorción va incluido el concepto de adsorción y la absorción conjuntamente, siendo una expresión general para un proceso en el cual, un componente se desplaza desde una fase para acumularse en otra, donde tal y como hemos comentado, la segunda suele ser una fase sólida.

El proceso de cambio iónico supone un intercambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie de un sólido.

La principal diferencia existente entre los conceptos de sorción (que incluye adsorción y absorción) y cambio iónico, es que las ecuaciones que se describen en el caso de la sorción consideran solamente una especie química, de manera que la distribución del soluto entre la disolución y el sólido responde a una relación simple, siendo lineal o no. Sin embargo en las ecuaciones para el cambio iónico se tienen en cuenta todos los iones que compiten por los lugares de intercambio.

En general, la adsorción desde una disolución a un sólido ocurre como consecuencia del carácter liófilo (la no afinidad) del soluto respecto al disolvente particular, o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido, aunque también puede ser debido a una acción combinada entre estas dos fuerzas.

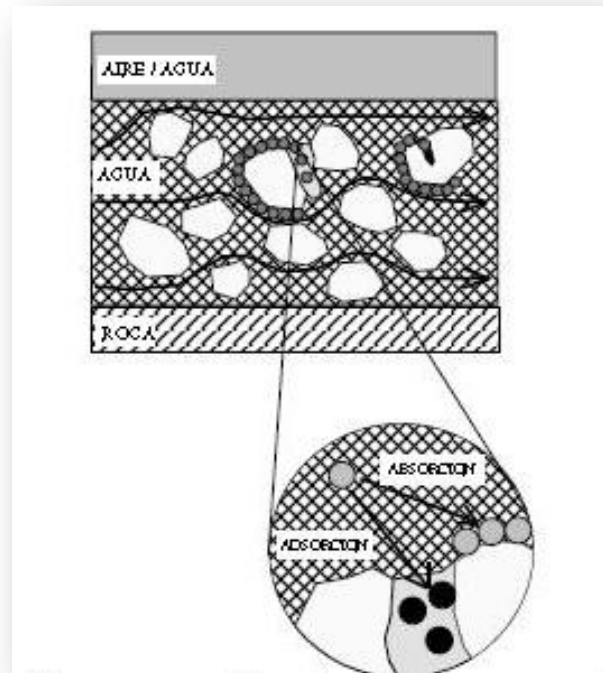


Figura 8. Representación esquemática de los procesos de adsorción

El factor más importante para poder determinar la intensidad de la primera de las fuerzas impulsoras es el grado de solubilidad de una sustancia disuelta. Cuanto mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interfase para ser adsorbida.

Dentro del campo de investigación de la hidrogeoquímica, la sorción y el cambio iónico son procesos de gran interés, ya que regulan de manera notable el transporte de contaminantes químicos en acuíferos y suelos.

3.3.2.1. Factores que influyen en la adsorción e intercambio iónico

La fuerza iónica de la solución determina la intensidad de la adsorción, ya que la adsorción relativa es proporcionalmente más intensa en el caso de soluciones diluidas que concentradas. La adsorción depende de las concentraciones respectivas del catión en el adsorbente y el líquido.

Cuando se incrementa la fuerza iónica de la solución, la capa difusa se comprime y el potencial eléctrico decae más rápidamente con la distancia a la superficie.

Esto nos lleva a decir, que la superficie potencial variará en función de la concentración de electrolito y del tipo de carga de la superficie de las partículas.

Para una superficie dependiente del pH, 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 posiblemente 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 además, de otros factores como: la valencia y el tamaño del ión, la densidad de carga, estructura y superficie específica del material de intercambio, la concentración relativa de los cationes presentes o por también el contenido de agua en el sistema (denominado como efecto dilución).

La teoría de Gouy-Chapman predice que los iones de igual carga son adsorbidos con igual fuerza sobre la superficie sólida cargada; en la práctica, tanto el radio hidratado, o bien la polarización del ión, determinan la fuerza de adsorción, siendo más fuertemente retenidos los de menor radio hidratado.

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.

Basándonos en este hecho, el Ca^{+2} será adsorbido de una manera más fuerte que el Mg^{+2} .

La teoría de Gouy-Chapman establece también que 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.

3.3.3. Termodinámica de la adsorción

Si tomamos de nuevo el concepto de la adsorción, podemos definir la adsorción como el proceso mediante el cual un sólido poroso (a nivel microscópico) es capaz de retener partículas de gas en su superficie tras entrar en contacto con este.

El adsorbente dispone de nanoporos, lo que se conoce como centros activos, en los que las fuerzas de enlace entre los átomos no están saturadas. Estos centros activos permiten que se instalen moléculas de naturaleza distinta a la suya, procedentes de un gas en contacto con su superficie. La adsorción es un proceso exotérmico y se produce de manera espontánea, siempre y cuando el adsorbente no se encuentre saturado.

La aplicación más importante de la termodinámica de la adsorción es la de calcular los equilibrios de fase entre un sólido adsorbente y una mezcla gaseosa.

La base de todo este cálculo son las isotermas de adsorción, las cuales dan la cantidad de gas adsorbido en los nanoporos como una función de la presión externa (del gas).

La termodinámica sólo puede aplicarse a las isotermas de adsorción en el equilibrio. Esto significa que se debe poder llegar a cualquier punto de la curva elevando o disminuyendo la presión. Esta situación sólo existe si no existe histéresis. La histéresis no se da en poros menores de 2 nm, sin embargo, se observa en poros lo suficientemente grandes como para que en su interior se condense gas para formar líquido.

3.3.3.1. Equilibrio de adsorción e isotermas

La adsorción de una especie química, presente en la solución del suelo (adsorbato) por los constituyentes de la fase sólida del suelo (adsorbente)

ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato.

La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de la composición del suelo, sino también de la propia especie química de la que se trata y de su concentración en la solución.

Para estudiar la adsorción de un compuesto químico sobre un suelo pueden ser usadas dos técnicas de laboratorio:

- ☒ experiencias en batch (por lotes)

- ☒ experiencias con columnas

En el primero de los casos, las experiencias en batch, consisten en mezclar y agitar una cantidad determinada de suelo con disoluciones de diferentes concentraciones del soluto estudiado, por ejemplo, un metal pesado. Previamente, se tiene que determinar la concentración de este metal en el suelo.

Una isoterma de adsorción, se trata de una gráfica donde se representa el metal adsorbido (C_s) en función de la concentración de la disolución (C_m), siguiendo la siguiente expresión general:

$$C_s = K_d C_m$$

donde K_d es la constante de adsorción, coeficiente de distribución o incluso coeficiente de partición.

En el caso de que la isoterma no sea lineal, existen otras aproximaciones para describir la distribución entre el suelo y la disolución.

Las más utilizadas son las isotermas de Freundlich y las de Langmuir.

La isoterma de adsorción de Freundlich o ecuación de Freundlich es una isoterma de adsorción, tratándose de una curva que relaciona la concentración

de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que se encuentra en contacto. Esta isoterma fue desarrollada por matemático, físico y astrónomo Erwin Finlay Freundlich.

La ecuación general que rige el comportamiento de la isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$C_S = K \cdot C_m^n$$

donde K es la constante de adsorción y n una constante cuyo valor varía entre 0 y 1.

La forma lineal de esta misma expresión quedaría definida de la siguiente manera:

$$\lg C_S = \lg K \cdot n \cdot \lg C_m$$

La isoterma de adsorción de Langmuir describe cuantitativamente el depósito de una gran capa de moléculas sobre una superficie adsorbente en función de la concentración del material adsorbido en el líquido con el que está en contacto.

También puede definirse como una deposición bi-capa.

La forma de la isoterma se toma asumiendo que sobre el eje OX se representa la concentración de material adsorbente en contacto con el líquido, y es una curva gradual y positiva que se va allanando hasta llegar a un valor constante. A menudo se representa como una adsorción en la superficie inicial seguida por un efecto de condensación, como resultado de la extremadamente fuerte interacción existente entre soluto-soluto.

No es muy común el uso de la isoterma de Freundlich en cromatografía, ya que la mayoría de los procesos de adsorción se describen mejor con la isoterma de Langmuir.

La ecuación fue determinada por Irving Langmuir y tiene la siguiente forma:

$$C_S = \frac{a \cdot C_m}{1 + b \cdot C_m}$$

donde a y b son constantes que dependen del tipo de suelo y del tipo de especie química. Su forma lineal queda definida con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{C_m} + \frac{b}{a}$$

Donde en este caso a es K_m , que representa la máxima capacidad de adsorción. El cociente b/a es una nueva constante definida como A, relacionada con la energía de adsorción. La ecuación final es:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{1}{C_m} + A$$

Las experiencias llevadas a cabo en batch no son del todo representativas con las condiciones naturales, ya que ofrecen una gran superficie específica y, por tanto, la máxima posibilidad de adsorción

Por otro lado, las experiencias en columnas reflejan mejor las condiciones de campo, ya que permiten el control de la velocidad de flujo y obtener de este modo coeficientes de distribución más realistas.

3.3.3.2. Coeficientes de distribución para contaminantes orgánicos

Existen muchos contaminantes orgánicos que poseen una baja afinidad para solubilizarse en agua (hidrofóbicos), el cual es un líquido polar, y tienen una mayor afinidad en caso de tratarse de un líquido apolar. Estos contaminantes son fácilmente absorbidos en la materia orgánica de los sedimentos.

El coeficiente de distribución de estos compuestos químicos está relacionado con el coeficiente de distribución del compuesto entre el agua y un líquido apolar.

Este último es llamado también constante de partición o coeficiente de extracción, que puede ser calculado en un embudo separador, con agua y octanol, en el que introduce el compuesto; después de agitar se toman

separadas las fases y se analiza la concentración en cada una de ellas, C_w y C_o , obteniéndose el coeficiente de distribución $Kow = C_o / C_w$.

Este coeficiente está relacionado con el coeficiente de distribución entre el carbono orgánico y el agua, Koc , según la siguiente ecuación (Karickhoff, 1981):

$$\log Koc = a \cdot \log Kow + b$$

Podemos observar los siguientes valores para las constantes a y b , que dependen del tipo de suelo y del tipo de especie química:

Tabla 1. Valores de los parámetros a y b

Tipo de sustancia	a	b
Sustancias para agricultura	0.544	1.337
Hidrocarburos policíclicos aromáticos	1.00	-0.21
Triacinas, nitroanilinas	0.937	-0.006
Herbicidas, insecticidas	1.029	-0.18
Compuestos heterocíclicos aromáticos	1.00	-0.317
Hidrocarburos clorados alquibencenicos	0.72	0.49
Fenilureas sustituidas y alquil-N fenil carbonatos	0.52	0.64

3.3.4. Materiales adsorbentes

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes pueden tener un origen natural o sintético. De la manera que sea, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad, que es lo que garantizará un mejor rendimiento de la adsorción.

Los adsorbentes naturales (arcillas, zeolitas) tienen pequeñas superficies. Los adsorbentes industriales y los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener entre 1.000 y 1.500 m²/g.

Existen otras características a tener en cuenta en un buen adsorbente:

- ✚ Alta capacidad de adsorción
- ✚ Propiedades físicas y tamaño de partícula adecuados para garantizar la necesaria resistencia mecánica y facilidad de manejo

- ▣ Coste bajo, tanto de la materia prima como del proceso de fabricación

3.3.5. Adsorción con carbón activado

El uso de carbón activado en el tratamiento de aguas puede llevarse a cabo mediante su forma granular (CAG) o en polvo (CAP).

El carbón activado se emplea con más frecuencia para eliminar compuestos causantes de sabores y olores en el agua, así como también para la eliminación de algunos compuestos orgánicos sintéticos.

La principal desventaja que podemos observar a simple vista en el tratamiento con carbón activado, es que los compuestos problemáticos no se destruyen, sino que simplemente se transfieren de un medio (el agua) a una matriz o superficie de adsorción (la superficie del carbón).



Figura 9. Muestras de carbón activado

En cuanto a las características de aplicación, cuando se utiliza para eliminar sobre compuestos no polares, un filtro de carbón activado granular suele durar de 90 a 120 días, antes de perder su capacidad de adsorción.

Debido a su corta vida el carbón activado granular necesita regenerarse. Dicho proceso de regeneración, se puede hacer calentándolo a unos 900°C para expulsar las sustancias orgánicas adsorbidas.

Son necesarios dispositivos de control de contaminación atmosférica para evitar la liberación de sustancias orgánicas no quemadas. Está claro que esta opción de tratamiento de adsorción es una alternativa muy costosa.

3.3.6. Tipos de adsorción

Existen tres tipos principales de adsorción que cabe distinguir, dependiendo 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 cualquiera, 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.

Si la adsorción tiene lugar a las denominadas fuerzas de Van del Waals, se llama generalmente adsorción física.

En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino que queda más libre para trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción suele predominar a temperaturas bajas. La adsorción de la mayoría de las sustancias orgánicas en el agua con carbón activado se considera de naturaleza física.

Como último tipo tenemos aquel denominado como adsorción química, aquel mediante el cual, el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente. También puede ser conocida como adsorción activa o quimisorción.

Las energías de adsorción en este caso 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, a diferencia de las de tipo físico, a 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 cuando estamos ante una adsorción física o una química.

3.3.6.1. Quimisorción

El proceso de la quimisorción ocurre cuando se forma un enlace químico, definido para este caso como un intercambio de electrones.

El grado de intercambio y lo simétrico que pueda llegar a ser este proceso, dependerá de los materiales que en él estén involucrados

La quimisorción es particularmente importante en la catálisis heterogénea, la forma más común en la industria, donde un catalizador sólido interactúa con un flujo gaseoso, el reactivo o los reactivos, en lo que se denomina reacción en lecho fluido.

La adsorción del reactivo por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactiva y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias. El caso de la corrosión es un ejemplo de este tipo de proceso.

3.3.6.2. Fisorción

La fisorción es la forma más simple de adsorción, y su formación se debe a fuerzas débiles atractivas, generalmente fuerzas de Van der Waals.

Dado que estas fuerzas son omnipresentes, resulta que rápidamente cualquier superficie limpia expuesta al ambiente acumula una capa de material fisorbido.

3.4. Bioadsorción

Definiremos la bioadsorción como la capacidad que diversos microorganismos han demostrado tener para acumular metales pesados, preciosos o radiactivos del medio ambiente que les rodea

Esta capacidad de retener cationes (metales, metaloides o elementos radiactivos) de una disolución, especialmente mediante interacciones fisicoquímicas no directas, se denomina "bioadsorción" (*biosorption*).

Virtualmente todos los materiales biológicos tienen capacidades *bioadsortivas*.

El interés de la bioadsorción reside en su capacidad de eliminar metales potencialmente tóxicos o valiosos de efluentes acuosos, lo que conduce a su detoxificación y a la protección del medio ambiente.

Además, si conseguimos hallar el tratamiento más adecuado de la biomasa cargada, puede permitirnos la recuperación de elementos valiosos, tales como Ag y Au.

El proceso puede ser definido como la captación de contaminantes (metales pesados en este caso) desde una solución acuosa por un material biológico a través de mecanismos fisicoquímicos o metabólicos. Como los metales pesados pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa viva, ésta tiene la capacidad de poner en funcionamiento ciertos mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales.

La bioadsorción está basada en la adsorción de los iones en la superficie de la célula. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática.

Las cantidades acumuladas, bien sea por células vivas, muertas o por sus productos de excreción, pueden llegar a ser muy grandes y para ello utilizan una serie de mecanismos físicos, químicos y biológicos muy diversos.

3.4.1. Mecanismos de bioadsorción

3.4.1.1. Precipitación

Para la realización de estas técnicas, se requiere que tanto el Ac (anticuerpo) como el Ag (antígeno) se encuentren en un medio fluido en el que sea posible la precipitación del complejo Ag-Ac.

El complejo Ag-Ac precipita espontáneamente o por centrifugación cuando la proporción de Ags y Acs de la mezcla es equivalente. En la figura se muestra un esquema de los tipos de complejos formados al mezclar, en tubos de ensayo, soluciones con diferentes cantidades de antígenos a los que se añaden igual cantidad de un anti suero.

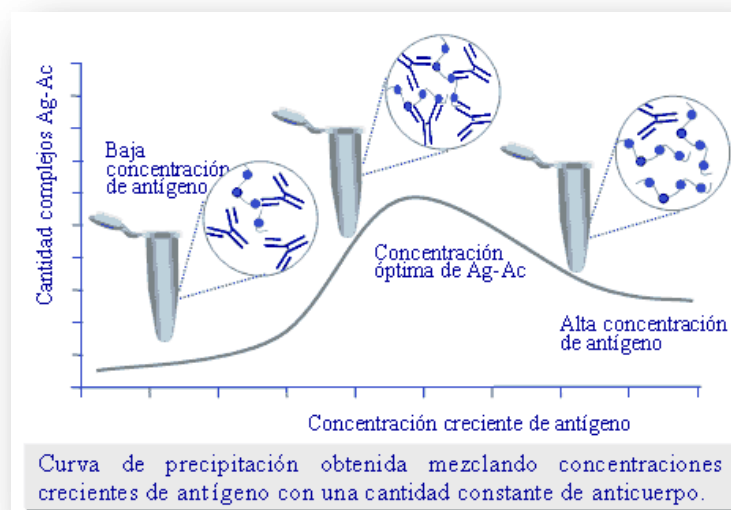


Figura 10. Curva de precipitación

La precipitación es máxima allí donde la proporción entre ambos es óptima (parte central de la curva), pero va disminuyendo a medida que predomine el Ac o el Ag (izquierda y derecha de la curva respectivamente).

Este tipo de reacción no es muy utilizado al requerirse grandes concentraciones de antígeno y de anticuerpo para poder medir el precipitado formado.

3.4.1.2. Complejación orgánica

La complejación también puede afectar a ligandos orgánicos presentes en las aguas naturales o como contaminantes. Los metales se pueden complejar con sustancias húmicas, agentes complejantes artificiales, como el NTA (ácido nitrilotriacético) o el EDTA (ácidoetildiamintetraacético), o compuestos específicos como los ácidos amino o carboxílicos.

El término sustancias húmicas se refiere a un grupo de ácidos orgánicos que conforman la fracción más abundante de la materia orgánica disuelta en agua, esencialmente ácidos húmicos y ácidos fúlvicos. El NTA y EDTA se utilizan como agentes limpiadores en los detergentes y tienen una elevada capacidad de complejación, aunque es poco probable que estos ligandos se encuentren en aguas subterráneas excepto en problemas relacionados con vertidos de aguas residuales.

También los aminoácidos y el ácido carboxílico tienen elevada capacidad de complejación. Sin embargo, los aminoácidos más comunes, serina, glicina y ácido aspártico no están presentes en suficiente concentración para influenciar el transporte de metales en aguas subterráneas.

En el caso de acuíferos profundos, la concentración de compuestos orgánicos puede ser relativamente elevada. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos formados a consecuencia de la diagénesis de la materia orgánica pueden alcanzar concentraciones muy elevadas e incrementar considerablemente la solubilidad del aluminio en aguas deformación.

3.4.1.3. Transporte coloidal

Los coloides son partículas con diámetro menor de 1 mm. Las partículas de tamaño coloidal pueden ser macromoléculas orgánicas disueltas, tales como

sustancias húmicas, microorganismos, pequeñas partículas de líquidos orgánicos insolubles e incluso partículas minerales.

Algunos coloides pueden ser suficientemente pequeños para atravesar los poros de un acuífero. Si los solutos disueltos se adhieren parcialmente a los coloides se puede crear una segunda fase móvil, de forma que el soluto se puede encontrar en tres situaciones: disuelto, adsorbido en los coloides móviles y adsorbidos en superficies inmóviles.

El estudio de los coloides es muy complicado ya que la instalación de pozos o piezómetros puede introducir coloides que no estaban presentes originalmente; del mismo modo, también el propio muestreo puede crear coloides como ocurre por ejemplo con la precipitación de hierro coloidal debida a la oxigenación del agua.

Para que los coloides participen en el transporte de contaminantes, primero deben ser introducidos los coloides en el agua, lo que puede ocurrir como consecuencia de procesos de precipitación química, actividad biológica o desagregación de agregados estables.

También pueden ser introducidos en el acuífero por aguas de infiltración, a través de macroporos. El transporte de contaminantes como coloides puede estar afectado por la fuerza iónica y composición del agua subterránea, la velocidad del agua, cantidad, tamaño y naturaleza de los coloides, y tamaño y geometría de los poros.

Al parecer, los coloides podrían ser responsables del movimiento de algunos contaminantes considerados inmóviles. El óxido de hierro coloidal, por ejemplo, puede transportar arsénico que hay sido adsorbido sobre la superficie el óxido de hierro. En ciertas condiciones, estos coloides podrían viajar a velocidades mayores que el agua.

3.4.2. Bioadsorción de metales pesados

3.4.2.1. Bioadsorbentes empleados

Tabla 2. Resumen de bioadsorbentes empleados

Nombre bioadsorbente	Descripción
Opuntia Streptacantha	Es una planta que suele tener tallos hinchados y carnosos adaptados para la acumulación de agua, sus hojas están reducidas a espinas. Se caracteriza por las pencas en forma de paleta cubiertas de pequeños agrupamientos de pelos rígidos (gloquidios) y de espinas
Citrus reticulata	Conocida como mandarina sus frutos son de 4-7 cm de longitud y 5-8 cm de diámetro. Su color varía de amarillo verdoso al naranja y rojo anaranjado. La superficie es brillante y está llena de glándulas oleosas hundidas. La cáscara es delgada, muy fragante, separándose fácilmente de la pulpa. Pulpa jugosa y dulce, refrescante
Ectodermis de Opuntia	Sus tallos son verdes presentan hojas con forma de escama. Da lugar a un fruto verrugoso piriforme llamado tuna o higo chumbo en España, es comestible, su pulpa es carnosa y dulce
Pectina de frutas	La pectina es el principal componente enlazante de la pared celular de los vegetales y frutas. Tiene la propiedad de formar geles en medio ácido y en presencia de azúcares, la mayor parte de las frutas contienen pectina. Comercialmente, la pectina es fabricada a partir de la pulpa de la manzana y la naranja
Cystoseirabaccata	Alga parda no cespitosa que llega a un metro de longitud y fijada por un disco cónico. El eje principal corto, aplanado, de sección elíptica, simple o ramificada. Ramajes aplanados, lisos y estrechos sin espinas con nervio central, las últimas tienen aspecto filiforme. Carece de tófulos. Los receptáculos de

	hasta 5 cm de longitud, terminales, cilíndricos y cubiertos de pequeños filamentos
Aegle marmelos correa	Árbol grande de 8 a 10 metros con flores aromáticas perfumadas y verdoso-blancas. La fruta es arbolada y alisa, 5 a 15 centímetros de diámetro con semillas numerosas que se cubren con pelo fibroso encajadas en una pulpa aromática gruesa
Sargassum	Se trata de un género de macroalgas plactónicas. Crece en largo, son pardas o verde negras y diferenciadas en rizoides, estipes y lámina. Algunas especies tienen vesículas llenas de gas para mantenerse a flote y promover la fotosíntesis. Muchas tienen texturas duras, que entrelazadas entre sí y con robustos pero flexibles cuerpos

3.4.2.2. Uso de biomasa microbiana

La utilización de microorganismos como biosorbentes de metales pesados, ofrece una alternativa potencial a los métodos ya existentes para la detoxificación y recuperación de metales tóxicos o valiosos presentes en aguas residuales industriales. Muchas levaduras, hongos, algas, bacterias y cierta flora acuática tienen la capacidad de concentrar metales a partir de soluciones acuosas diluidas y de acumularlas dentro de la estructura microbiana.

Actualmente los procesos biotecnológicos más eficientes utilizan la bioadsorción y la bioprecipitación, pero otros procesos tales como la unión a macromoléculas específicas pueden tener un potencial en el futuro.

Las tecnologías que usan estos procesos son comúnmente usadas para el control de la contaminación de diversas fuentes.

3.5. Determinación de parámetros físico-químicos

3.5.1. Medida de pH

El pH es un indicador de la acidez de una sustancia. Queda determinado por el número de iones libres de hidrógeno (H^+) presentes en una sustancia.

El resultado de una medición de pH viene determinado por una consideración entre el número de protones (iones H^+) y el número de iones hidroxilo (OH^-).

Cuando el número de protones iguala al número de iones hidroxilo, el agua es neutra. A partir de este valor, podemos distinguir los distintos tipos de agua:

- ✚ Un agua será neutra cuando el pH esté alrededor de 7
- ✚ Cuando el pH de una sustancia es mayor de 7, es una sustancia básica
- ✚ Cuando el pH de una sustancia está por debajo de 7, es una sustancia ácida

Cuanto más se aleje el pH por encima o por debajo de 7, más básica o ácida será la solución. Los valores que puede tomar el pH en una solución varían entre 0 y 14

El pH es un factor logarítmico:

- ✚ cuando una solución se vuelve diez veces más ácida, el pH disminuirá en una unidad
- ✚ cuando una solución se vuelve cien veces más ácida, el pH disminuirá en dos unidades.

El término común para referirse al pH es la alcalinidad ó acidez.

Para la medida de este parámetro usaremos:

☒ PHmetro GLP22 de Crison

☒ Solución tampón (pH = 4,01) y solución patrón (pH = 7)

☒ Agua desionizada

El pHmetro realiza una medida del pH y muestra el resultado a través de una pantalla digital. Este aparato normalmente pierde la calibración debido a su inactividad o pasado un periodo de tiempo.

Será entonces cuando usemos las soluciones patrón que vienen junto con el instrumento de medición para calibrarlo.



Figura 11. Calibración del PHmetro GLP22 de Crison

Una vez calibrado ofrece el valor de pH en un corto periodo de tiempo, que puede ir de unos segundos a unos pocos minutos.

Entre cada medida que realicemos con el pH metro, limpiaremos el electrodo con agua desionizada para garantizar la calidad de la siguiente medición y conseguir que no afecten las muestra anterior sobre la medición a realizar.

3.6. Espectroscopía de absorción infrarroja

La espectroscopia infrarroja (Espectroscopia IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético.

Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra.

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible.

El infrarrojo lejano (aproximadamente $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional.

El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.

El infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales).

Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los

átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula se activa al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente.

En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas, cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula.

Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Los átomos en un grupo CH_2 , encontrado comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas, estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (scissoring y rocking, respectivamente), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (wagging y twisting, respectivamente); como se muestra a continuación:



Figura 12. Disposiciones de vibración

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes, y como tal es de gran utilidad en química orgánica. Se obtienen espectros nítidos de muestras con pocos enlaces activos al IR y altos niveles de pureza. Estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y a un espectro más complejo. Sin embargo esta técnica se ha podido utilizar para la caracterización de mezclas muy complejas.

La espectroscopia infrarroja es ampliamente usada en investigación y en la industria como una simple y confiable práctica para realizar mediciones, control de calidad y mediciones dinámicas. Los instrumentos son en la actualidad pequeños y pueden transportarse fácilmente, incluso en su uso para ensayos

en terreno. Con una tecnología de filtración y manipulación de resultados en agua, las muestras en solución pueden ser medidas con precisión (el agua produce una absorbancia amplia a lo largo del rango de interés, volviendo al espectro ilegible sin este tratamiento computacional). Algunas máquinas indican automáticamente cuál es la sustancia que está siendo medida a partir de miles de espectros de referencia almacenados.

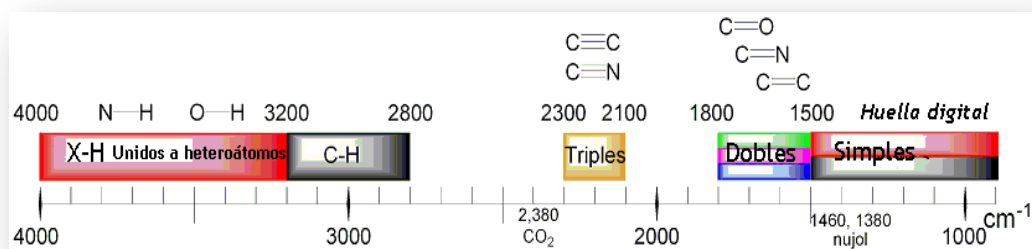


Figura 13. Adsorciones de enlaces en moléculas inorgánicas

Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en el carácter o la cantidad de un enlace particular. Esto es especialmente útil para medir el grado de polimerización en la manufactura de polímeros.

Las máquinas modernas de investigación pueden tomar mediciones infrarrojas a lo largo de todo el rango de interés con una frecuencia de hasta 32 veces por segundo. Esto puede realizarse mientras se realizan mediciones simultáneas usando otras técnicas. Esto hace que la observación de reacciones químicas y procesos sea más rápida y precisa

ESPECTROSCOPIA DEL INFRARROJO CERCANO

La región espectral del infrarrojo cercano (NIR) se extiende desde el extremo de las longitudes más altas del visible (alrededor de 780nm) hasta los 3000nm (13 000 cm⁻¹ hasta 3300 cm⁻¹). Las bandas de absorción en esta zona son sobretonos o combinaciones de las bandas vibracionales de tensión que se producen en la región de 3000 a 1700 cm⁻¹. Los enlaces implicados por lo general son: ° C-H ° N-H ° O-H

Debido a que las bandas son sobretonos o combinaciones, sus absorbancias molares son pequeñas y los límites de detección son del orden del 0.1%.

La instrumentación utilizada en la región del IR (Infrarrojo) cercano es semejante a la que se emplea para la espectroscopia de absorción ultravioleta/visible. Como fuentes se utilizan las lámparas de tungsteno, y por lo general, las celdas son de cuarzo o sílice fundida como las que se utilizan en el intervalo de 200 a 770 μm . La longitud de las celdas varía de 0.1 a 10 cm. Los detectores normalmente son fotoconductores de sulfuro de plomo. Algunos espectrofotómetros comerciales se han diseñado para trabajar desde 180 a 2500 μm , y de este modo se puede utilizar para obtener espectros de IR cercano.

En contraste con la espectroscopia de IR medio, la de IR cercano es menos útil para la identificación, y más útil para el análisis cuantitativo de compuestos que contengan agrupaciones funcionales con hidrógenos unidos a carbonos, nitrógenos y oxígenos. Estos compuestos se pueden determinar a menudo con exactitudes y precisiones más semejantes a las de espectroscopia UV/visible que a las de espectroscopia de IR medio.

Algunas aplicaciones incluyen la determinación de agua en una variedad de muestras como glicerol, hidrazina, películas orgánicas, y ácido nítrico fumante. La determinación cuantitativa de fenoles, alcoholes, ácidos orgánicos e hidroperóxidos se basa en el primer sobretono de la vibración de la tensión O-H que absorbe alrededor de 7100 cm^{-1} (1.4 μm); la determinación de esteres, cetonas y ácidos carboxílicos se basa en su absorción en la región de 3300 a 3600 cm^{-1} (2.8 a 3.0 μm). En este caso la absorción corresponde al primer sobretono de la vibración de tensión del carbonilo.

La espectrofotometría en el IR cercano también es una valiosa técnica para la identificación y determinación de aminas primarias y secundarias en presencia de aminas terciarias en mezclas. Los análisis por lo general se llevan a cabo en disoluciones de tetracloruro de carbono y en celdas de 10 cm.

Las aminas primarias se determinan directamente midiendo la absorbancia de una combinación de la banda de tensión N-H alrededor de 5000 cm^{-1} (2.0 μm); en esta región no absorben ni las aminas secundarias ni las terciarias, estas tienen varias bandas de absorción superpuestas en la zona de 3300 a 10000

cm⁻¹ (1 a 3 μm), debido a las vibraciones de tensión N-H y sus sobretonos, mientras que las aminas terciarias no pueden presentar estas bandas.

De este modo, una de esas bandas permite hallar concentración de la amina secundaria después de de corregir la absorción por la amina primaria.

3.7. Espectrómetros de transformada de Fourier

Los espectrómetros de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) ofrecen ventajas de sensibilidad inusualmente alta, resolución y rapidez de adquisición de datos (los datos de un espectro completo se obtienen incluso en menos de en 1 s). Los primeros FTIR eran instrumentos grandes, complejos y costosos controlados mediante computadores para laboratorio muy costosos. A medida que evolucionó la instrumentación y se redujo el precio de los computadores, al mismo tiempo que su potencia, rapidez y facilidad de uso mejoraron en varios órdenes de magnitud, los espectrómetros FTIR llegaron a ser de uso común en muchos laboratorios.

Los instrumentos de transformada de Fourier no contienen elementos de dispersión. Se detectan y se miden todas las longitudes de onda de forma simultánea con un interferómetro de Michelson.

Para separar las longitudes de onda es necesario modular la señal de la fuente y hacerla pasar por la muestra de manera que se pueda registrar como interferograma. La deco-dificación del interferograma se realiza utilizando una transformada de Fourier, operación matemática que el computador lleva a cabo de manera conveniente. En la actualidad este cálculo es parte integral de casi todos los espectrómetros.

El espectrómetro FTIR, provisto de un computador para la adquisición, análisis y representación de datos. El instrumento es relativamente económico (en torno a 11 000 dólares). Posee una resolución de 4 cm⁻¹ y logra una relación señal/ruido de 5000 para una medida de 1 min. El espectro medido aparece en un panel de cristal líquido donde se puede leer e interpretar, o bien se imprime o almacena en una tarjeta de memoria flash para su registro.

Un instrumento para investigación podría costar 60 000 dólares o más, con una resolución igual a 0.125 cm⁻¹ o mejor, y con una relación señal/ruido de 33 000 o mayor para periodos de medida de 1 min.

Normalmente los instrumentos para investigación están conectados a un computador externo, lo que tiene sus ventajas y desventajas. Con un computador externo cuando el procesador se vuelve obsoleto, lo que puede ocurrir cada 2 o 3 años, se puede adquirir un nuevo computador más potente y se puede reconectar al espectrómetro con relativa facilidad. Además, un computador externo por lo general tiene mucha más capacidad de procesamiento y almacenamiento de datos que uno integrado al espectrómetro.



Figura 14. Espectrómetro FTIR

Otra ventaja más es que el software y las bases de datos de espectros se pueden instalar y usar fácilmente para el procesamiento de datos espectrales y comparar espectros medidos con espectros conocidos. Más aún, un computador externo aporta una flexibilidad considerable para archivar datos en CD o DVD, y si se conecta a una red de área local se pueden transmitir los espectros entre computadores, además de que sería posible descargar e instalar sin problemas actualizaciones de software o firmware.

La radiación de las frecuencias desde la fuente IR se refleja hacia el interferómetro donde se modula por el espejo móvil de la izquierda. La radiación modulada se refleja desde los dos espejos de la derecha a través de la muestra en el compartimiento en la parte inferior. Después de pasar por la

muestra, la radiación llega al detector. Un sistema de adquisición de datos acoplado al detector registra la señal y la almacena en la memoria de un computador como un interferograma

3.8. Cromatografía iónica. Cadmio, calcio y magnesio

La cromatografía de intercambio iónico (o cromatografía iónica) es un proceso que permite la separación de iones y moléculas polares basadas en las propiedades de carga de las moléculas.

Puede ser usada en casi cualquier tipo de molécula cargada, incluyendo grandes proteínas, pequeños nucleótidos y aminoácidos. La solución que debe inyectarse es usualmente llamada "muestra" y los componentes separados individualmente son llamados analitos. Es usada a menudo en purificación de proteínas, análisis de agua u control de calidad.

Se realiza sobre matrices que tienen una carga neta, positiva en el esquema. La carga de la matriz de la columna así como la carga de las proteínas dependerá del pH del solvente y de su fuerza iónica (proporcional a la concentración de iones).

En unas condiciones determinadas serán retenidas en la columna las proteínas que tengan una carga complementaria a la de la matriz del gel (las proteínas cargadas negativamente serán retenidas por una matriz cargada positivamente), siendo eluidas las restantes. Para eluir las proteínas retenidas se puede variar la carga iónica del solvente o su pH de forma que se alcance el punto isoeléctrico de la proteína de interés o el de la matriz, neutralizando de este modo la fuerza que retiene a las proteínas en la columna.

Una muestra es introducida, de forma manual o con autosampler, dentro de un ciclo de muestras de volumen conocido. Una solución buffer acuosa conocida como fase móvil del bucle a la columna que contiene alguna forma de material en fase estacionaria. Esto es típicamente una resina o matriz de gel que consiste en agarosa o celulosa unido a grupos funcionales cargados.

Los analitos objetivo (aniones o cationes) son conservados en la fase estacionaria pero pueden ser eliminados incrementando la concentración de especies de similar carga que pueden desplazar los iones analitos de la fase estacionaria.

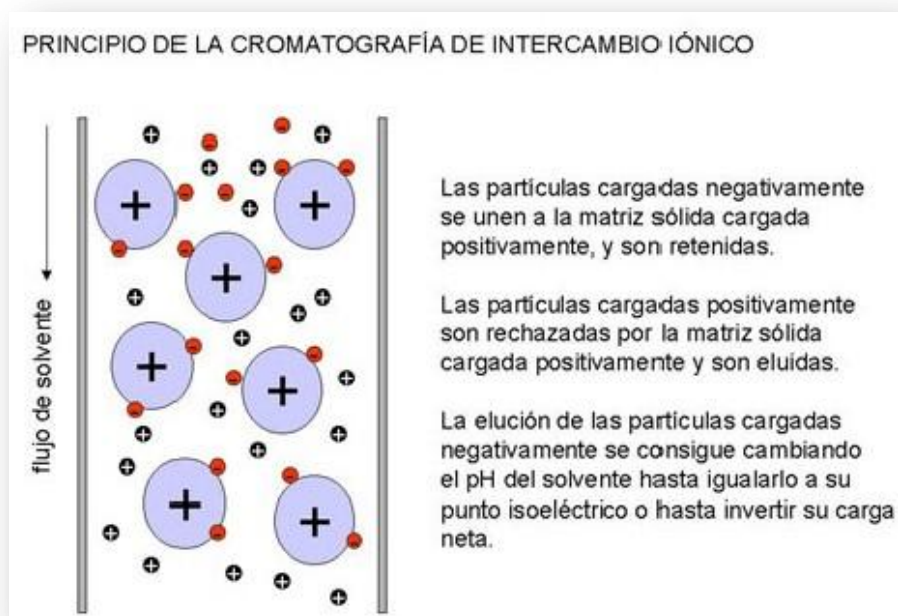


Figura 15. Principio de la cromatografía de intercambio iónico

Por ejemplo, en la cromatografía de intercambio catiónico, los analitos cargados positivamente pueden ser desplazados agregando iones de sodio cargados positivamente.

Los analitos de interés pueden entonces ser detectados de varias maneras, típicamente por conductividad o por absorción de luz UV/Visible.

Para controlar un sistema CI, usualmente es necesario un Sistema de Datos Cromatográficos. Además de los sistemas CI, algunos de estos CDS también pueden controlar sistemas de cromatografía de gas y HLPC.

Este tipo de cromatografía se subdivide a su vez en la cromatografía de intercambio catiónico y cromatografía de intercambio aniónico:

La cromatografía de intercambio catiónico retiene cationes cargados positivamente debido a que la fase estacionaria muestra un grupo funcional cargado negativamente, como un ácido fosfórico.

La cromatografía de intercambio de aniones retiene aniones usando grupos funcionales cargados positivamente, como un catión de amonio cuaternario.

CAPÍTULO 4

Materiales y Métodos

Eliminación de cadmio (II) en agua mediante el uso de biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.) en estado natural y protonado: Isotermas y cinética de adsorción

4. Materiales y Métodos

4.1. Preparación del bioadsorbente

4.1.1. Características del bioadsorbente

El material adsorbente utilizado en nuestros ensayos procede de la empresa NUTRAFUR S.A., una empresa encargada del desarrollo, fabricación y comercialización de extractos naturales de plantas. En este caso se trata de un extracto de pomelo. El polvo del extracto proviene de pomelos inmaduros de un tamaño estimado de unos 20 mm de diámetro, que han sido secados al sol, y que mediante una extracción hidroalcohólica, se eliminaron los polifenoles, llegando a suponer un valor del 20-25% de su composición total.



Figura 16. Polvo de extracto de pomelo

Como subproducto de este proceso, obtenemos una biomasa de un alto grado de humedad (22,88), que busca ser probado como un bioadsorbente para la eliminación de los iones de cadmio. El subproducto entregado al laboratorio se secó en una estufa a 80°C y se mantuvo en un desecador para evitar la humedad.

4.1.1. Proceso de tamizado

El tamizado se realiza haciendo pasar el producto sobre una superficie provista de orificios del tamaño deseado. Este dispositivo puede estar formado por barras fijas o en movimiento, placas metálicas perforadas, o por tejidos formados por hilos metálicos.

Este paso consiste en la separación de partículas de diferentes tamaños en dos o más fracciones, cada una de las cuales estará formada por partículas con un tamaño más uniforme que en la mezcla original.

El tamizado en seco se aplica a materias que contienen poca humedad natural, o como nos sucede con nuestro extracto de pomelo, que fue desecado anteriormente.

Previamente al tamizado, se hace pasar nuestro producto en el laboratorio por un molino de cuchillas.

Los tamices utilizados en nuestro experimento están formados por tejidos de hilos metálicos, quedando en la parte superior de los mismos, y por tanto siendo la parte desechada, aquella que no pasa a través de ellos por ser de un tamaño superior. Usamos el tamiz nº 18, con un tamaño de luz o diámetro de 1mm.

Se han tenido en cuenta que los tamaños más pequeños en la biomasa adsorbente, han demostrado ser menos prácticos en otros experimentos de bioadsorción. Además, su separación una vez acabado el experimento de las aguas residuales era mucho más difícil y costoso [8].

4.1.2. Proceso de protonación

El proceso de protonación es la adicción de un protón (H^+) a un átomo, molécula o ión. Se trata de una reacción química fundamental y supone un paso en muchos procesos catalíticos y estequiométricos. La protonación y la desprotonación de una molécula o ión altera muchas propiedades químicas, más allá del cambio en la carga y la masa: hidrofiliidad, potencial de reducción ó propiedades ópticas. La protonación es también un paso esencial en ciertos procedimientos analíticos. La protonación y desprotonación ocurre en muchas reacciones acido-base; son la base de muchas teorías ácido-base.

Un ácido de Brønsted-Lowry es definido como una sustancia química que protona otra sustancia. Suelen ser rápidas, debido en parte al alto grado de movilidad de los protones en el agua. La velocidad de reacción está relacionada con la acidez de la especie protonada.

Los ácidos débiles protonan más débilmente que los ácidos fuertes. Las velocidades de protonación y desprotonación pueden ser especialmente lentas cuando la protonación induce a cambios estructurales significativos.

En nuestro caso, la biomasa inicial de pomelo la conocemos como pomelo natural. La que posteriormente llamaremos biomasa protonada se obtiene de la siguiente manera.

Se pusieron en contacto 10 g de pomelo natural por cada 145 ml de ácido sulfúrico 1M (procedente de Panreac, Barcelona), bajo una agitación lenta constante (30 rpm) en el dispositivo conocido como “Jar-test” durante 24 horas, como previamente se han realizado pruebas para otros materiales vegetales [9].

El objetivo de este paso es conseguir reemplazar los distintos cationes presentes en nuestro polvo de extracto de pomelo por protones.

Una vez transcurridas las 24 horas y el tratamiento ácido ha realizado su función, se retira de la agitación y se lava el bioadsorbente de manera efectiva con agua ultrapura procedente de un sistema 3-Elix Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EE.UU.), y se dejó secar a temperatura ambiente durante tres días.

La pérdida de peso experimentada por la biomasa seca después del tratamiento con ácido, alcanzó un valor de hasta el 67,21%. A este tipo de bioadsorbente, se le hará referencia como pomelo protonado.

En este trabajo se llevó a cabo una evaluación de los datos de ambos tipos de biomasa, con el fin de adquirir conocimientos sobre el rendimiento del proceso de protonación del pomelo y su rendimiento en la adsorción posterior.

4.2. Lotes de experimentos de bioadsorción

4.2.1. Preparación de la disolución del metal

Se denomina como solución a una mezcla homogénea, a nivel molecular ó iónico, de dos o más especies químicas que no reaccionan entre sí y cuyos componentes se encuentran en proporción que varía entre ciertos límites. Toda

disolución está formada por un soluto y un disolvente, o sustancia que está en mayor cantidad que el soluto en la disolución.

Se lleva a cabo la preparación de la solución del metal pesado para los experimentos de bioadsorción, en nuestro caso Cd^{+2} , empleando para ello el nitrato de cadmio tetrahidratado [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] (Panreac, Barcelona).

Se prepararon diferentes soluciones diluidas de cadmio a partir de una solución madre inicial más concentrada de 500 mg de Cd^{+2} / litro. A partir de la misma, se realizaron diluciones y se llevaron a cabo experimentos de adsorción en matraces de 50 ml Erlenmeyer, que contienen 30 ml de solución sintética de Cd (II), en un agitador a 60 rpm y a temperatura ambiente.

4.2.2. Características del filtro PVDF

La membrana de PVDF (Di-fluoruro de polivinilideno) es de naturaleza hidrofílica. Se trata de una membrana resistente a disolventes, y exhibe un nivel bajo de extraíbles de compuestos que absorben al UV.

El filtro Millex posee una membrana con capacidad bidireccional, que permite a los usuarios filtrar las soluciones acuosas tanto hacia delante (de la jeringa al vial) como hacia atrás (del vial a la jeringa). Las unidades de filtración Millex eliminan microorganismos, partículas, precipitados y polvos insolubles cuyas dimensiones sobrepasen el tamaño de los poros de la membrana.

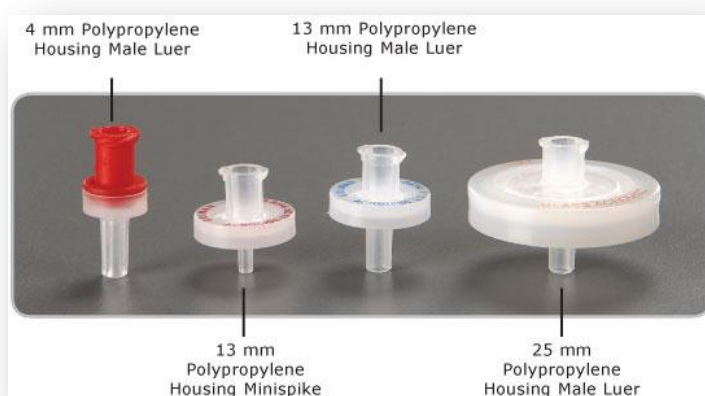


Figura 17. Tipos de filtros PVDF

Entre sus aplicaciones más comunes en el laboratorio cabe destacar la clarificación y/o filtración estéril de soluciones proteicas, medios de cultivo de

tejidos, aditivos, tampones y agua. Estas unidades de filtración son de un solo uso, ya que constan de un filtro de membrana, el cual está herméticamente sellado dentro de una carcasa acrílica. Son apirógenas y no tóxicas.

4.2.3. Evaluación de las técnicas de parámetros de adsorción

Se llevaron a cabo experimentos en lotes de 4 ó 5 matraces Erlenmeyer de 50 ml para determinar el efecto que la cantidad de extracto de pomelo añadido tenía sobre la adsorción de cadmio. Para cada uno de los ensayos se añadieron distintas cantidades de pomelo que van desde 0 a 0,50 gr, tanto del pomelo natural como del protonado, sobre 30 ml de patrón de cadmio en cada caso.

Siempre se utilizó la disolución, en la cual no se añadía extracto alguno para utilizarlo como blanco del experimento.

Como ya hemos citado anteriormente, en el conjunto de las 90 muestras, se realizaron diferentes ensayos, donde cada experimento se llevó a cabo de forma diferente, combinando así las distintas concentraciones, distintos tiempos de agitación y alternando para cada caso tanto el pomelo natural como el protonado.

4.3. Parte experimental

Una vez preparada la disolución, seguiremos adelante llevando a cabo el pesado de las diferentes cantidades de extracto de pomelo que vamos a estudiar, por medio de una balanza de precisión BP121S (Sartorius).

Para este procedimiento se tomaron distintas cantidades de extracto de pomelo, pesados sobre dicha balanza y con un papel de filtro para poder recoger la muestra una vez pesada.



Figura 18. Pesado de muestras

Cuando tenemos la cantidad exacta de pomelo a estudiar, retiramos el filtro de la balanza y depositamos dicha cantidad en un matraz para realizar el ensayo. Este matraz se numeró siguiendo un orden establecido, para su posterior tratamiento y estudio. La operación de verter el extracto de pomelo sobre el matraz se hace con la mayor delicadeza, utilizando un pincel, para evitar que se produzca ninguna pérdida de material.

Una vez que tenemos los matraces con el extracto de pomelo en su interior, ya siendo numerados, debemos añadir la solución preparada de Cd^{+2} hasta completar los 30 ml a estudiar. En cada ensayo realizado, las cantidades de pomelo varían en peso (incluso una de las muestras que se hará con cantidad cero de extracto de pomelo, sirviendo de blanco), pero el volumen total de disolución a estudio no varía, será de 30 ml en cada matraz. Para conseguir añadir la cantidad justa de disolución, utilizaremos una pipeta de 10 ml de capacidad.

Una vez que hemos terminado el proceso de preparado de las muestras, se lleva acabo la medición del pH para todas las muestras antes de comenzar su agitación. Se utilizará un medidor de pH GLP 22 de Crison. Para poder llevar a cabo cada una de las mediciones, el aparato debe estar calibrado, para evitar así los posibles errores en la medición. Para el ajuste del valor de pH, se utilizaron las soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio.

Se tomaron todos los datos de estas mediciones para su posterior estudio y análisis.

Una vez que disponemos de las muestras a estudio, pasamos a la fase de la agitación, para lo cual utilizaremos un miniagitador orbital DOS-20S (Elmi), utilizando unos imanes recubiertos de caucho, conseguiremos que los matraces queden fijados a superficie plana del agitador y así evitar que se puedan volcar o derramar.

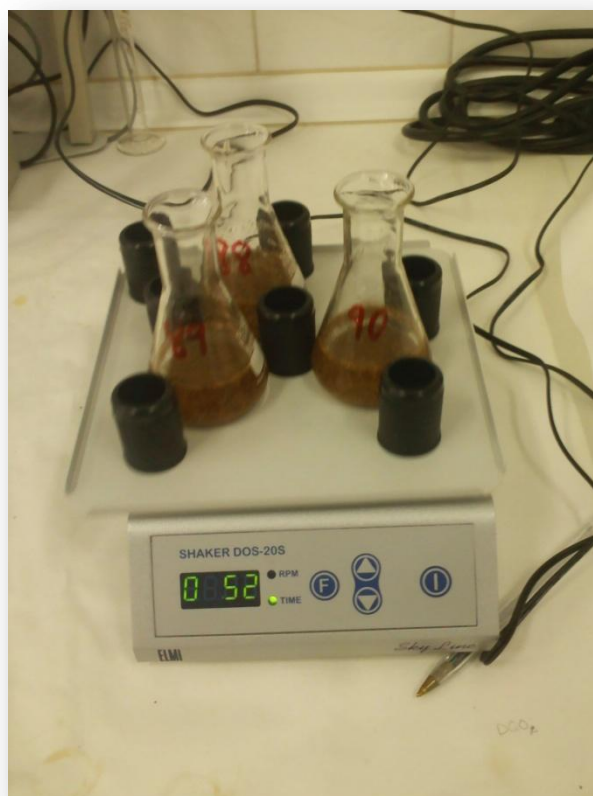


Figura 19. Agitación de las muestras

Finalmente, y una vez pasada la fase de agitación, llegamos a la hora de la extracción de las muestras para su posterior análisis. Previamente dejaremos reposar las muestras para así conseguir una mejor filtración.

De cada una de las muestras llevadas a ensayo se tomarán 15 ml de cada una, mediante una jeringa de capacidad 5 ml; se realizará la operación de filtrado tres veces, utilizando un filtro Millipore Millex- PVDF de 0,45 μm , situándolo en el extremo de salida de la jeringa y haciendo pasar la muestra a través de ella, quedando retenidos los restos de extracto.



Figura 19. Filtrado de las muestras mediante jeringa y filtro PVDF

De esta manera conseguimos pasar nuestras muestras obtenidas después de la agitación a los recipientes numerados para su posterior almacenaje hasta su estudio. Estos recipientes se depositarán en un frigorífico del laboratorio donde se mantendrán hasta ser realizados los análisis.



Figura 20. Almacenado en frigorífico de las muestras terminadas

Una vez acabado el experimento se llevó a cabo la limpieza de todo el material utilizado en su desarrollo. Todas las muestras, disoluciones o sustancias desechadas no se arrojaron a la red de saneamiento local a través de los fregadores disponibles en el laboratorio, sino que se habilitó un contenedor de gran volumen para el posterior tratamiento de esos residuos.

En resumen, se procesaron las muestras a través de diferentes experimentos de bioadsorción, siempre llevándose a cabo por duplicado y usando muestras en blanco. Las capacidades de adsorción para nuestras muestras fueron calculadas por balance de masa.

4.4. Análisis químico

Pasaremos ahora a describir la instrumentación y aquellos aparatos utilizados para llevar a cabo el análisis químico pertinente.

En primer lugar se utilizó un equipo Agilent 7500CE, equipado con espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado, ICP-MS (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE.UU.), además de la tecnología de celda de colisión de helio. Se utilizó para las mediciones del cadmio, calcio, magnesio y potasio.

El servicio de ICP-MS pone a disposición de nuestra experimentación, una de las tecnologías más adecuadas para el control analítico de la contaminación

ambiental por metales traza debido a su capacidad multielemental y rapidez de análisis, bajo límites de detección, capacidad isotópica y versatilidad.

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) surgió como fuente de excitación en espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES), pero en la última década ha crecido extraordinariamente su aplicación como fuente de ionización en espectrometría de masas. Este rápido desarrollo se debe a sus excelentes características para el análisis elemental.

Este equipo se proporciona junto con un nebulizador concéntrico Micromist y una cámara Scott-tipo aerosol, con los conos de interfaz de níquel.

Debemos entender como nebulización al proceso mediante el cual una masa líquida se transforma en un aerosol, el cual se puede definir como un conjunto de partículas sólidas o de gotas líquidas suspendidas en un gas. Por tanto, se puede decir que los nebulizadores son una parte fundamental del sistema de introducción de muestras líquidas en los equipos de espectrometría atómica.

Las muestras se introdujeron usando un automuestreador CETAC ASX-520.

La microscopía de barrido de electrones junto con la medición de la energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDX) se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N (Hitachi High-Technologies Corporation, Tokio, Japon).

Esta tecnología, es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. Se trata de una instalación útil para el estudio de todo tipo de materiales, así como muestras de origen biológico o mineral. También cabe saber, que el equipo está configurado para obtener imágenes tanto en alto vacío como en presión variable, así como para obtener buenos resultados a bajo voltaje, lo que permite en algunos casos evitar el pretratamiento de las muestras.

Las muestras fueron montadas en los talones de carbono mediante una cinta de carbono, y la morfología de la superficie del pomelo fue fotografiada con un aumento de 500x, un voltaje de aceleración de 15 KV y una presión de la cámara de 30 Pa.

La composición elemental de la biomasa de pomelo se establece con un analizador por energías dispersivas de rayos X, con la aplicación informática Quantax 200, acoplado a un microscopio electrónico de barrido (Broker AXS

Inc, Madison, WI, EE.UU.), con un detector de la energía con una resolución de 128 eV.

Los espectros infrarrojos se adquirieron con un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Thermo Nicolet 5700, provisto de un sulfato de triglicina deuterada (DTGS) y la óptica del detector de KBr.

Esta es una técnica de utilidad en la identificación de todo tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos, en la determinación de grupos funcionales en matrices orgánicas, así como en el estudio de la composición molecular de superficies.

Debido a que posee una extensa gama de accesorios de muestra, es posible analizar casi cualquier sólido, líquido o gas, de forma cualitativa y cuantitativa.

El sistema óptico utiliza el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo con conducción de espejo móvil mediante colchón neumático y dispone de una bancada óptica monobloque, construida con fundición de aleación de aluminio bajo presión, lo que le confiere una estabilidad excepcional, característica imprescindible en un sistema FTIR de altas prestaciones.

Los espectros conseguidos tenían una media de 20 exploraciones, con una resolución de 16 cm^{-1} en el intervalo de 400-4000 cm^{-1} . Los espectros fueron controlados y evaluados por medio del software OMNIC. Este software, distribuido por Nicolet Instrument Corporation, y desarrollado para Windows, tiene como funciones la de acumulación, procesamiento, análisis y manejo de datos de IR en ambiente gráfico. Además, este sistema puede ser usado como procesador de espectros con cualquier marca de espectrofotómetro.

El equipo utilizado para realizar la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) fue un Agilent 1100 con sistema HPLC (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE.UU.), equipado con un detector de diodos (DAD) y un LiChrospher C18 de 5 μm (diámetro interior (i.d.) 250 mm x 4mm) columna analítica (Merck, Darmstadt, Germany) con termostato a 30°C.

La fase móvil constó de dos solventes, es decir, un solvente A, formado por ácido acético/agua (2.5:97.5 v/v) y un solvente B, acetonitrilo al 95%.

La velocidad de flujo fue de 1 ml min^{-1} y la elución se monitorizó a 280 nm.

La fibra soluble e insoluble se determinó mediante el Método Oficial 985.29 de la Asociación Oficial de Químicos Analíticos (AOAC) y de acuerdo con la metodología enzimática propuesta por Li y Cardozzo, 1992 [10], y las proteínas por el Método Kjeldahl también descrito por la AOAC.

4.5. Modelado de isothermas de bioadsorción

Las isothermas de equilibrio de Freundlich [11], Langmuir [12] y Temkin [13] y Pyzhev se aplican con el propósito de modelar. La descripción clásica del modelo de Freundlich es la siguiente:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

donde q_e es el equilibrio de adsorción de ión metálico (en mg g^{-1}), K_f es el factor de capacidad de Freundlich o la constante de equilibrio de adsorción (mg g^{-1}), C_e es la concentración de equilibrio del ión metálico remanente en la solución (mg l^{-1}) y $1/n$ es el parámetro de intensidad de Freundlich, un parámetro empírico relacionado con la intensidad de la bioadsorción.

El modelo de Langmuir se presenta a través de la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} b C_e}{1 + b C_e}$$

donde $Q_{\text{máx}}$ es la capacidad máxima de bioadsorción (mg g^{-1}) y b es la constante de equilibrio de Langmuir (mg l^{-1}).

Los modelos de isothermas de Freundlich y Langmuir se determinaron a partir de sus formas linealizadas, como se expresan en las siguientes ecuaciones:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}}$$

El modelo de isoterma de Temkin y su forma lineal son representadas por las siguientes ecuaciones:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$$

donde R es la constante universal de los gases ($8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta de la solución (K), b_T es la variación de la adsorción de energía (KJ mol^{-1}) y K_T es el equilibrio constante de Temkin correspondiente a la energía máxima de unión (mg l^{-1}).

4.6. Modelado de la cinética

Los datos experimentales se ajustaron de acuerdo con la forma linealizada del modelo de pseudo-primer orden de Lagergren [14], la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

donde q_e y q_t son las cantidades de metales pesados en el bioadsorbidos en el equilibrio (meq g^{-1}) y en el tiempo t (min), respectivamente, y k_1 es la constante de velocidad de adsorción pseudo-primer orden ó la constante de velocidad de Lagergren (min^{-1}). Debido a la falta general de ajuste para los datos experimentales para el modelo Lagergren, se utilizó una ecuación de pseudo-segundo orden en su forma lineal, que queda expresada de la siguiente forma:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

donde k_2 es la constante de velocidad de bioadsorción de pseudo-segundo orden ($\text{g meq}^{-1} \text{min}^{-1}$) y el producto $k_2 q_e^2$ es la tasa de adsorción inicial.

4.7. Análisis estadístico y desarrollo del modelo

El tratamiento estadístico de los datos obtenidos en los ensayos de bioadsorción se llevó a cabo mediante el software estadístico SPSS 17.0 (Paquete Estadístico de Ciencias Sociales).

El coeficiente de correlación de Pearson (r) fue calculado entre los diferentes parámetros, y la importancia de los distintos modelos fue probada usando el F-test.

Dado un valor de p por debajo de 0.05, esto indicó una diferencia estadísticamente significativa.

Los modelos de equilibrio y cinética fueron evaluados por medio de:

- ✚ El coeficiente de correlación (r)
- ✚ El coeficiente de determinación (r^2)
- ✚ El error estándar de la estimación (S_e)
- ✚ La suma de regresión de los cuadrados (SS_{REG})
- ✚ La suma residual de los cuadrados (SS_{RES})

Además, el coeficiente de determinación ajustado (R^2_{adj}) era un índice útil para poder comprobar el poder explicativo de los diferentes modelos, *Bayo et al. 2009*, [15].

La prueba estadística de Durban-Watson se utiliza para detectar la ausencia de autocorrelación en los residuos del equilibrio y los modelos cinéticos.

Cuando un valor de Durban-Watson:

- ✚ Converge a 0, existe una fuerte correlación entre los residuos de la regresión.

- ✚ Converge a 2, indica una correlación débil o una distribución al azar entre los puntos sucesivos, *Rutledge y Barros, 2002* [16]

CAPÍTULO 5

Resultados y Discusión

Eliminación de cadmio (II) en agua mediante el uso de biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.) en estado natural y protonado: Isotermas y cinética de adsorción

5. Resultados y Discusión

5.1. Efecto del pH

La importancia que el valor del pH adquiere a lo largo de esta experimentación quedó demostrada, tanto en la extraibilidad de Cd (II) a partir de una solución acuosa, como en la disposición química de los grupos funcionales en el bioadsorbente; lo cual es necesario evaluar para no asumir un falso proceso de Bioadsorción.

Los experimentos de bioadsorción llevados a cabo estuvieron acotados en un intervalo de valores de pH e 3-6.5, manteniendo constantes los demás parámetros a estudio.

El coeficiente de correlación de Pearson, que es un índice encargado de medir la relación lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas, e independiente de la escala de medida de las variables, fue calculado para la adsorción de cadmio de acuerdo con valores de pH, y su valor fue de $r=0.401$ ($p<0,001$).

La experimentación en relación con el valor de pH se llevó a cabo realizando mediciones de la cantidad de cadmio bioadsorbido, dependiendo de los valores iniciales de pH. Estos valores estuvieron acotados entre 3 y 6.5, realizando mediciones a cada intervalo de 0.5 de pH. Los resultados se muestran en la siguiente figura:

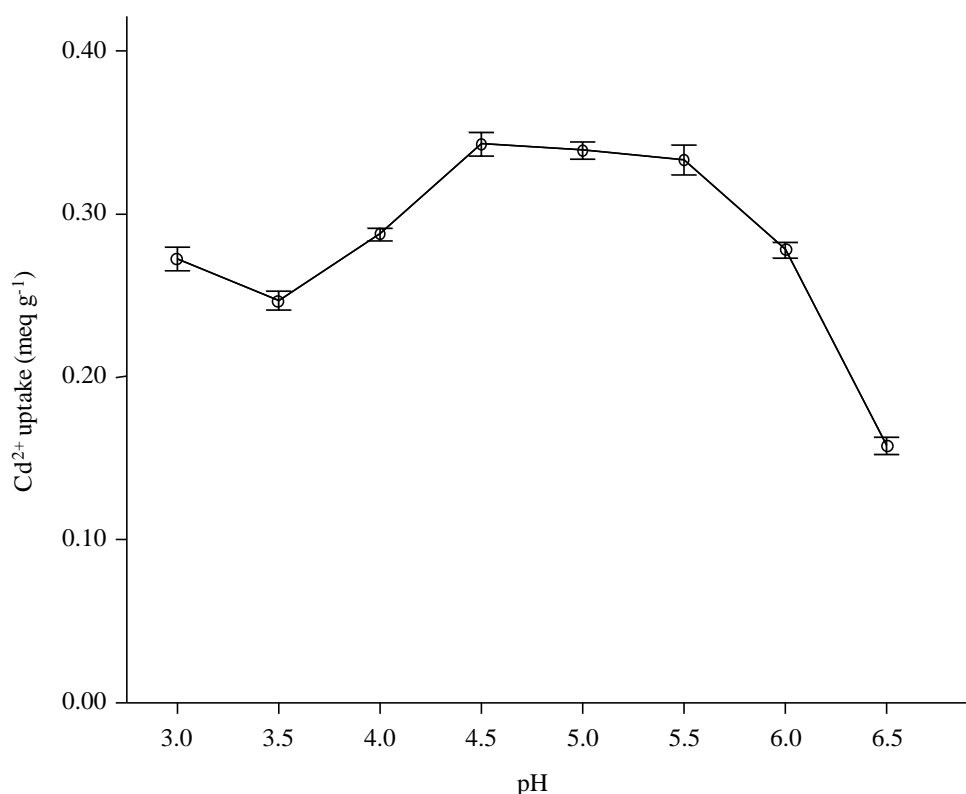


Figura 21. Efecto del pH sobre la bioadsorción de Cd⁺²

Podemos observar sobre la representación gráfica completa de los datos, que se puede realizar una división de la misma en varias regiones, observando el comportamiento que la bioadsorción de cadmio tiene con la variación del pH:

- Una primera región de menor tamaño, situada entre los valores de pH de 3 y 3.5, que podemos observar posee una pendiente negativa, que muestra una tendencia a la disminución en la bioadsorción de cadmio en nuestra solución.
- Una segunda región, acotada entre 3.5 y 4.5, que muestra un cambio de tendencia, favoreciéndose la bioadsorción de cadmio, y llegando al que finalmente, sería nuestro valor óptimo de pH para realizar nuestros ensayos.
- Una tercera región, situada entre 4.5 y 5.5 de valor de pH, viene a representar una zona de “meseta”, en la cual se estabiliza la tasa de bioadsorción, y tomando valores algo menores que el punto anteriormente citado como óptimo para el proceso.

- Finalmente, una última región, ubicada entre los puntos 5.5 y 6.5, que evidencia un descenso brusco en la viabilidad del proceso, y que nos lleva a un valor mínimo de bioadsorción, por debajo del alcanzado en el primer tramo, con valores de pH más ácidos.

En resumen, podemos exponer, que en los resultados obtenidos sobre valores de bioadsorción de cadmio para distintos valores de pH, la cantidad de cadmio bioadsorbido aumentó inicialmente con el pH, para después alcanzar una meseta, y llegando a un valor de adsorción máximo de equilibrio a un valor pH de 4.5, siendo este de $0,34 \text{ meq g}^{-1}$.

Es por esta razón por la que podemos decir que los grupos cargados negativamente en la superficie del pomelo, son necesarios para el proceso de adsorción.

Tal y como ha sido informado a través de otros autores, como *Blazquez et al. 2005, Panda et al. 2006 y Iqbal et al., 2007 [17-19]*, la existencia de una competencia entre los iones de Cd^{+2} con los H^+ y H_3O^+ para los sitios activos existentes podría explicar la disminución de la tasa de adsorción de metal, en puntos donde el valor de pH es mas bajo.

Cuando se produce una disminución en la acidez de nuestra solución, la desprotonación de los grupos funcionales presentes se hace más fuerte, lo que incrementa la atracción entre la biomasa cargada de pomelo y el cadmio, *Xiao et al. 2010 [6]*.

Al igual que observamos la disminución de los valores de bioadsorción para los valores de pH bajos, también debemos tener en cuenta el posterior descenso brusco, cuando el pH aumenta por encima de los valores de pH a 5.5 (una vez pasada la zona de meseta anteriormente representada).

Este hecho puede ser explicado por la baja solubilidad que posee el Cd^{+2} cuando se produce un aumento del pH, lo que parece ser un proceso de hidrolización, con la consecuente formación de $\text{Cd}(\text{OH})^+$, una especie con una menor capacidad de adsorción que la primera.

El proceso de hidrólisis es una reacción química entre una molécula de agua y otra molécula, donde la molécula de agua se divide y sus átomos, pasan a formar parte de otra especie química.

En nuestro estudio, no se llegó a probar a valores superiores de pH de 6.5, debido a la disminución de la solubilidad del metal y a la precipitación del hidróxido de cadmio.

Según lo informado por *Volesky, 2007 [21]*, en los ensayos de bioadsorción, para evitar los fenómenos de microprecipitación, debemos mantener el valor de pH por debajo de valores de 4.5-5.

Por todo lo descrito anteriormente, el valor de pH utilizado para los experimentos posteriores será de 4.5.

5.2. Efecto de la concentración inicial de cadmio

Uno de los factores más importantes a tener en cuenta dentro de nuestros ensayos es el estado en que se encuentra el cadmio en nuestras soluciones acuosas; aunque uno de los factores en donde podemos llevar a comprobación es el efecto que puede tener una mayor o menor concentración inicial de Cd^{+2} .

Podemos observar en la siguiente gráfica, la representación realizada del porcentaje de eliminación de Cd^{+2} , frente a diferentes concentraciones iniciales de cadmio, y se distinguen tanto los casos para la biomasa de pomelo natural como aquellos del pomelo protonado.

Las condiciones en las cuales se llevan a cabo los lotes de experimentación de bioadsorción son a concentraciones iniciales de cadmio entre 45 y 500 mg l^{-1} , a contactar con 16.67 g l^{-1} de biomasa de pomelo (ya sea esta de biomasa de pomelo natural o protonado), con un valor de pH de 4.5 y con una duración de 4 horas a 60 rpm. de velocidad de agitación.

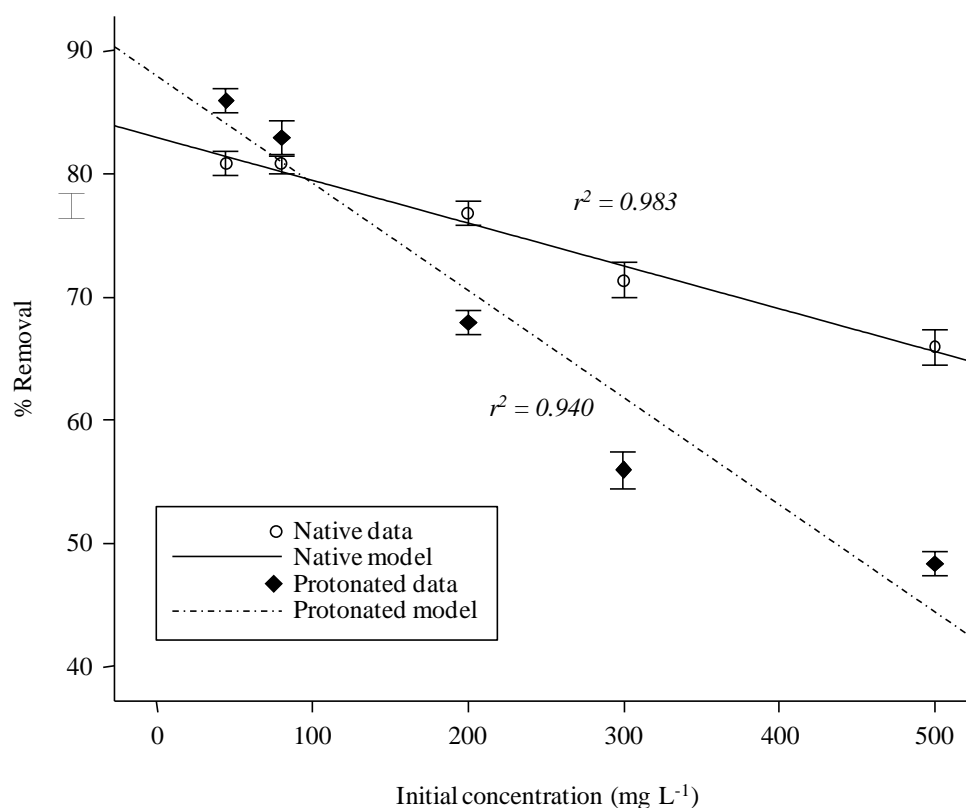


Figura 22. Efecto de la concentración inicial de cadmio sobre el porcentaje de eliminación con biomasa de pomelo natural y protonado (pH=4.5; concentración de biomasa 16.67 g l⁻¹; tiempo de contacto=4h.; 60 rpm)

Podemos interpretar a simple vista que la mayor eliminación de Cd (II), sea cual sea el tipo de biomasa observada, se alcanzó en los valores más bajos de concentración inicial de este metal pesado, que en nuestro caso es a 45 mg l⁻¹. Los valores que pudimos observar fueron de 80.81% para la biomasa de pomelo natural, y de 85.94% para la de protonado.

Conforme profundizamos en el análisis de dicha gráfica, vemos que el porcentaje de eliminación de cadmio se redujo con el aumento de concentración de cadmio inicial en la disolución. Aunque para la biomasa protonada el descenso fue mucho más acusado, en el caso de la natural también observamos la misma tendencia.

Del mismo modo, este hecho está relacionado con el aumento entre las diferencias en el porcentaje de eliminación de la biomasa natural y la protonada; ya que cuanto más acusado es el descenso en el caso de la biomasa protonada, mayor distancia existe con el mismo valor para la biomasa natural:

- ✚ A concentración inicial de cadmio de 200 mg l^{-1} , la diferencia porcentual entre el valor de eliminación de Cd (II) para la biomasa natural y la protonada es de 8.85%.
- ✚ Cuando la concentración inicial de cadmio aumenta hasta 500 mg l^{-1} , la diferencia porcentual entre el valor de eliminación de Cd (II) para la biomasa natural y la protonada aumenta hasta el valor de 17.60%.

Esa disminución en el porcentaje de eliminación de cadmio podría indicar la saturación de los sitios de unión presentes en nuestro compuesto.

A bajas concentraciones iniciales de metales pesados, la proporción existente en la solución entre los sitios de adsorción libres en la biomasa, y la cantidad de cadmio es bastante alta, lo que lleva a una mayor interacción entre ellos, al aumento de la tasa de eliminación del Cd(II) , y la posterior eliminación en la solución acuosa.

Sobre la gráfica también pudimos observar que existe un punto donde ambas representaciones gráficas se interceptan. Este hecho se produjo para un valor de concentración inicial de cadmio de 94.11 mg l^{-1} y con un valor de eliminación de cadmio asociado de 79.65%.

Debemos mencionar que los datos de la biomasa de pomelo se ajustaron a un modelo de regresión lineal, con valores para el coeficientes de determinación (r^2) de 0.983 para la biomasa natural y de 0.94 para la protonada.

5.3. Efecto de la dosis de bioadsorbente

Los ensayos que se realizaron anteriormente, variaron la concentración inicial de cadmio; en este caso se llevó a cabo la misma operación pero con la dosis de bioadsorbente, que en nuestro caso, es la biomasa de pomelo tanto natural como protonado.

En la gráfica que se muestra a continuación podemos observar la representación del porcentaje de eliminación de Cd^{+2} , en función del nivel de dosificación que se realiza de pomelo, tanto para la biomasa de pomelo natural como aquellos del pomelo protonado.

Las condiciones bajo las que se han llevado a cabo los experimentos de bioadsorción en este caso fueron una concentración inicial de Cd^{+2} de 250 mg l^{-1} , la dosis de bioadsorbente oscilará entre 50 y 650 mg , con valor de pH de 4.5 y durante un período de 4 horas de contacto a 60 rpm . de velocidad de agitación.

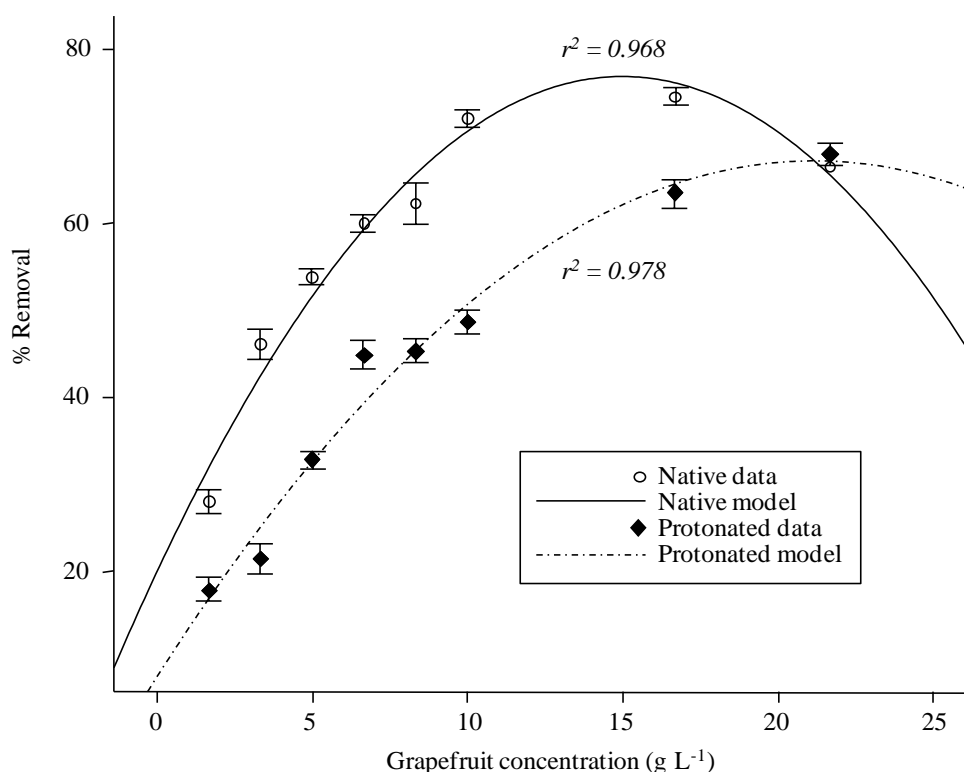


Figura 23. Efecto de la concentración de bioadsorbente sobre el porcentaje de eliminación de cadmio con biomasa de pomelo natural y protonado ($\text{pH}=4.5$; concentración inicial de $\text{Cd}^{+2} = 250 \text{ mg l}^{-1}$; tiempo de contacto= 4h. ; 60 rpm).

En primer lugar podemos observar como ambas curvas nos muestran un punto más alto, donde podemos fijar la eliminación máxima de cadmio. Este valor fue alcanzado para un valor de concentración de pomelo natural de $16,67 \text{ g l}^{-1}$.

Si comparamos la diferencia existente entre los porcentajes de eliminación de cadmio entre la biomasa natural y la protonada para cada una de las dosis de bioadsorbente, vemos la evolución de la misma en distintas regiones:

- en los primeros pares de datos ($0-2.5 \text{ g l}^{-1}$ de bioadsorbente) se puede observar que ambas curvas tienden a estar a una menor distancia.

- ❏ Aproximadamente en los pares de datos mas centrales de la gráfica (2.5-10 g l⁻¹ de bioadsorbente) observamos como esa distancia aumenta, llegando a estar casi paralelas entres sí (entre 8-11 g l⁻¹ de bioadsorbente). Es en este tramo donde se encuentra el punto máximo de eliminación de cadmio.

- ❏ En la región final de la gráfica, vemos como la pendiente de ambas curvas converge hasta llegar a tener un punto de intersección (entre 21-22 g l⁻¹ de bioadsorbente).

A partir del punto que hemos citado como máximo de eliminación de cadmio, podemos observar una disminución en el porcentaje de eliminación.

Es por este motivo por el cual, esta dosis de bioadsorbente se utilizará posteriormente para el equilibrio y para los experimentos cinéticos.

Tal y como se ha podido comprobar en varios estudios como *Reddy et al. (2010)[1]*, *Munagapati et al.(2010)[3]* y *Gupta y Rastogi (2008)[20]*, se ha podido observar que un mayor número de sitios activos disponibles y una mayor área de superficie de bioadsorbente, proporcionan un aumento en la adsorción de metal hasta un valor máximo.

Un exceso de biomasa de pomelo respecto al valor óptimo de dosificación a un pH dado, puede afectar al rendimiento de eliminación del catión por saturación de su superficie, lo que conllevaría a una disminución de los sitios disponibles de adsorción.

Una vez analizados y estudiados, podemos concretar que los datos se ajustan a un modelo de regresión cuadrática, con valores para el coeficientes de determinación (r^2) de 0.952 para la biomasa natural y de 0.976 para la protonada.

Este ajuste indica una estabilización en la eliminación con respecto a la dosificación de bioadsorbente.

5.4. Efecto de la presencia de metales alcalino-térreos sobre la bioadsorción del cadmio

Como último punto referido a las sustancias estudiadas que intervienen en las soluciones acuosas, tenemos los metales alcalinotérreos.

Se trata de estudiar el efecto que puede tener sobre la eliminación de cadmio, la presencia de calcio, magnesio y potasio en las soluciones acuosas a estudio. Se estudiarán tanto los bioadsorbentes de pomelo natural como protonado. Todos los lotes de experimentos, revelaron la presencia en menor o mayor proporción de estos cationes, los cuales, no estaban presentes en la solución antes del proceso de adsorción.

Ambos tipos de biomasa, tanto natural como protonada, mostraron un aumento estadísticamente significativo del Ca^{+2} eluido, además de aumentar la cantidad de Cd^{+2} bioadsorbido, resultando un valor para el coeficiente de correlación de Pearson de $r=0.45$ ($p<0.001$) para la biomasa natural y $r=0.818$ ($p<0.001$) para la protonada.

Estos datos nos revelan que ese aumento en el valor de adsorción de cadmio estaría asociado con una mayor liberación de calcio en la solución.

En nuestro caso, el ión más eluido en la solución es el de calcio, representando hasta un valor del 74.22% en el caso de la biomasa natural de pomelo.

Algunos autores como Marín y Ayele, 2002 [22] informó que se liberó hasta un 65% de Ca^{+2} en la bioadsorción de diferentes metales pesados por medio del abeto aserrín, Hawari y Mulligan, 2006 [23] informó de una liberación de Ca^{+2} de hasta un 82% con la adsorción de iones de cadmio en gránulos anaerobios, y Xu y Liu 2008 [] mostraron que para una bioadsorción de Cd^{+2} en condiciones aerobias se liberó una cantidad de Ca^{+2} de hasta el 75,51%.

Además, y a pesar del proceso de protonación del bioadsorbente utilizado, es estadísticamente significativa la liberación observada de metales como pueden ser el calcio y el magnesio, a la vez que se produce la adsorción de cadmio; para el caso del Ca^{+2} los valores de $F=46.29$ y $p<0.05$, y para el caso del Mg^{+2} unos valores de $F=220.42$ y $p<0.01$.

Teniendo en cuenta estos datos, podemos indicar que existe un mecanismo de intercambio iónico involucrado en el proceso de bioadsorción, teniendo una mayor afinidad para el cadmio que para el resto de los iones alcalino-térreos.

Debido a que pudo ser observado un proceso de intercambio no-estequiométrico o relación directamente proporcional, podemos llegar a sugerir que el mecanismo de intercambio iónico no fue el único que participó en la bioadsorción del cadmio.

En nuestro caso, se pudo observar una importante cantidad de potasio presente en la biomasa de pomelo natural, que además fue confirmado mediante la discusión analítica con SEM-EDX, anteriormente descrito.

Sin embargo, en nuestro caso este ión tuvo poco efecto sobre la bioadsorción de Cd^{+2} ($p > 0.05$); queda representado en un 14.20% para el pomelo natural, y en un 1.24% en el protonado.

5.5. Estudio de las isothermas de bioadsorción

En el desarrollo de este trabajo, se han utilizado varias ecuaciones de isothermas para el desarrollo del modelado del equilibrio en los sistemas de bioadsorción, que han sido establecidas a través de un equilibrio dinámico entre el adsorbato presente en solución y la cantidad adsorbida sobre el sorbente.

Estas curvas fueron desarrolladas bajo unas condiciones predeterminadas; se tomaron diferentes concentraciones de Cd^{+2} , un valor de pH constante de 4.5, una concentración de bioadsorbente de 16.67 g l^{-1} , y durante un tiempo de contacto de 4 horas a una velocidad de agitación de 60 rpm.

Para nuestro caso, el equilibrio de bioadsorción entre el Cd^{+2} en la biomasa y la solución fue calculado a través de las siguientes isothermas de adsorción, tanto para el pomelo natural como para el protonado:

ISOTERMA DE FREUNDLICH

El modelo de Freundlich es un modelo no lineal que sugiere una adsorción de múltiples capas del metal sobre la biomasa, con una superficie de adsorción heterogénea y una distribución energética, como indicó *Reddy et al., 2010* [1].

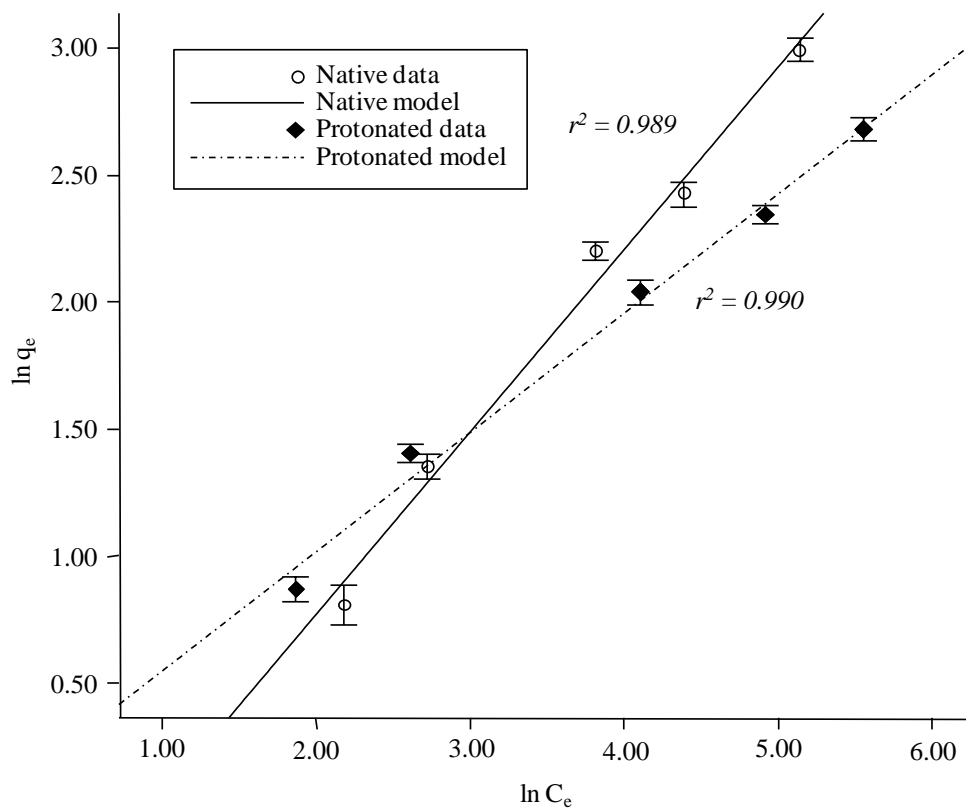


Figura 24. Isoterma linealizada de Freundlich para biomasa de pomelo natural y protonado ($\text{pH}=4.5$; concentración de biomasa 16.67 g l^{-1} ; tiempo de contacto= 4h. ; 60 rpm)

ISOTERMA DE LANGMUIR

El modelo de isoterma de Langmuir se trata también, como en el caso anterior, de un modelo no-lineal, en el cual se considera una superficie de adsorción monocapa, con solo un sitio de unión o una molécula de espesor, además de no reflejar interacciones entre las especies adsorbidas.

En este modelo, el número total de sitios libres representan el máximo número de iones de adsorbato que pueden caber geoméricamente sobre la superficie del adsorbente.

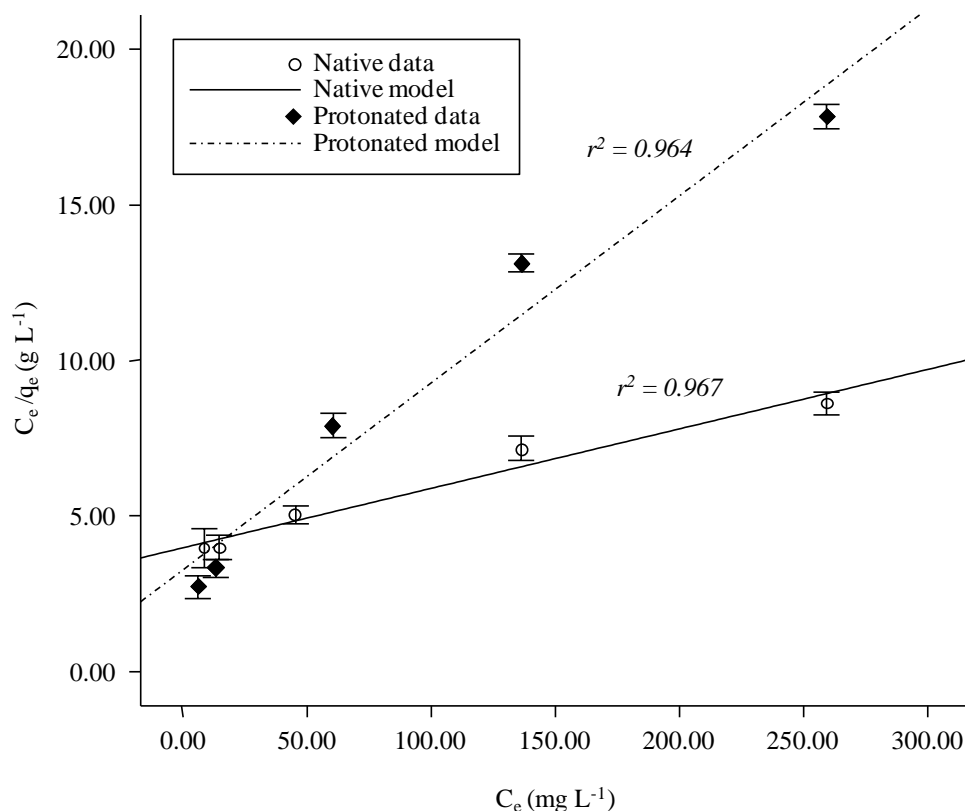


Figura 25. Isoterma linealizada de Langmuir para biomasa de pomelo natural y protonado ($pH=4.5$; concentración de biomasa 16.67 g l^{-1} ; tiempo de contacto= $4h.$; 60 rpm)

ISOTERMA DE TEMKIN

La isoterma de Temkin permite considerar el efecto de la interacción del adsorbato en el proceso de adsorción, teniendo en cuenta tanto una caída lineal de la energía de adsorción, como una distribución uniforme de las energías de unión.

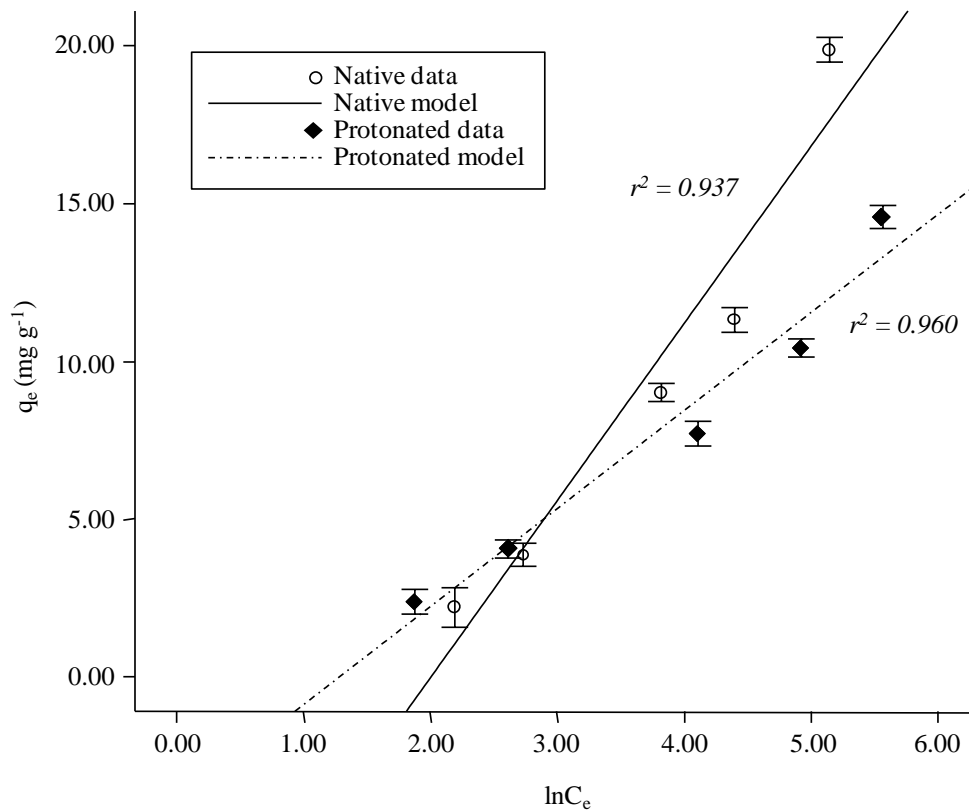


Figura 26. Isotherma linealizada de Temkin para biomasa de pomelo natural y protonado (pH=4.5; concentración de biomasa 16.67 g l⁻¹; tiempo de contacto=4h.; 60 rpm)

Los parámetros pertenecientes a cada uno de los modelos fueron calculados de la siguiente manera:

- Los parámetros de Freundlich, K_f y n, fueron calculados de acuerdo a la siguiente expresión y el trazado de la curva de Lnq_e Vs LnC_e:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

- Los parámetros de Langmuir, q_{máx} y b, se determinaron a partir de la intersección y la pendiente de la gráfica de C_e/q_e Vs C_e:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{máx}} + \frac{C_e}{q_{máx}}$$

- ❖ Los parámetros de Temkin, la constante de equilibrio (K_T) y la variación de la energía de adsorción (B_T) se calculan a partir de la intersección y la pendiente de la gráfica de q_e Vs $\ln C_e$:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$$

A continuación, mostraremos una tabla en la cual aparecen reflejados los parámetros de cada uno de los modelos anteriormente mostrados:

Tabla 3. Resultados obtenidos para pomelo natural y protonado para los modelos de Freundlich, Langmuir y Temkin

<u>Modelo</u>	Pomelo natural	Pomelo protonado
<u>Freundlich</u>		
Kf (mg g ⁻¹)	0,512	1,082
N	1,391	2,132
R	0,995	0,995
r ²	0,989	0,990
r ² _{adj}	0,986	0,987
Se	0,104	0,084
SS _{REG}	3,000	2,106
SS _{RES}	0,033	0,021
	275,939	296,127
F-test (p valor)	(<0,001)	(<0,001)
Durbin-Watson	1,966	2,488
<u>Modelo Langmuir</u>	Pomelo natural	Pomelo protonado
qmax (mg g ⁻¹)	52,63	16,67
b (l mg ⁻¹)	0,005	0,019
R	0,983	0,982
r ²	0,967	0,964
r ² _{adj}	0,956	0,952
Se	0,432	1,422
SS _{REG}	16,406	161,001

SS _{RES}	0,561	6,064
F-test (p valor)	87,774 (<0,01)	79,649 (<0,01)
Durbin-Watson	1,726	1,558
<u>Modelo Temkin</u>	Pomelo natural	Pomelo protonado
bT (KJ mol ⁻¹)	0,432	0,781
KT (l mg ⁻¹)	0,135	0,276
R	0,968	0,980
r ²	0,937	0,960
r ² _{adj}	0,916	0,947
Se	2,024	1,129
SS _{REG}	183,013	92,097
SS _{RES}	12,284	3,829
F-test (p valor)	44,696 (<0,01)	72,163 (<0,01)
Durbin-Watson	1,394	1,519

Basándonos en el resultado obtenido para el cálculo del coeficiente de determinación de regresión (r^2), los datos experimentales recogidos se ajustaron a los modelos de las isothermas de adsorción en el siguiente orden:

Freundlich > Langmuir > Temkin

En la representación gráfica de los tres modelos, hemos podido observar la existencia de un punto en común, donde se interceptan las rectas pertenecientes a los datos experimentales de la biomasa natural y la protonada para cada uno de los casos. Este hecho sugiere una capacidad de adsorción similar para ambas biomazas natural y protonado a una concentración de equilibrio de $15.57 \pm 0.96 \text{ mg l}^{-1}$ de cadmio.

Además, la presencia de ese punto común, hace que cada una de las gráficas exhiba dos regiones distintas para cada uno de los modelos.

Una vez obtenidos los datos experimentales, y una vez realizados los estudios estadísticos pertinentes, podemos decir que los modelos de Freundlich y

Langmuir se ajustan a los datos experimentales de equilibrio, dados los valores obtenidos para el coeficiente de determinación de regresión (r^2).

Dentro de estos resultados, sí podemos observar que para el caso del modelo de Freundlich, los valores de r^2 fueron ligeramente superiores que en el de Langmuir; obteniendo también un mayor valor del parámetro F-test.

Estos resultados indican que la biomasa de pomelo podría tener una distribución heterogénea en los sitios activos sobre la superficie de adsorción, y una mayor responsabilidad del grupo funcional en la bioadsorción del cadmio. Esta última afirmación se pudo confirmar más tarde con los resultados del análisis de FTIR.

Ambos tipos de modelos mostraron una mayor capacidad de adsorción a una concentración inicial superior de cadmio.

Como informó *Dang et al.* 2009 [16], la concentración inicial del metal pesado desempeña un papel fundamental como motor para superar la resistencia a la transferencia de masa entre la solución acuosa y el bioadsorbente sólido.

Esto indica, que a pesar de que tenemos previamente reportado una disminución en el porcentaje de eliminación de Cd^{+2} , a altas concentraciones de los metales pesados en solución, la bioadsorción eficaz de cadmio mediante pomelo, (en términos de mg de metal pesado por gramo de biomasa) aumentó con la concentración creciente de Cd^{+2} , probablemente debido a una mayor interacción entre el ion de metal pesado y el bioadsorbente.

De acuerdo con los resultados obtenidos por el modelo de Langmuir, la captación máxima de metal ($q_{máx}$) fue de 52.63 mg g^{-1} (0.94 meq g^{-1}) para el material bioadsorbente natural, que representa la capacidad teórica de saturación monocapa de Cd (II) en pomelo natural.

Los modelos de isotermas de Freundlich explicaron el comportamiento de la adsorción de la biomasa de pomelo, indicando que la biomasa protonada se desempeña mejor que el caso de la natural a bajas concentraciones de equilibrio, debido a un mayor valor de Q_e en la concentración de metal en el mismo equilibrio.

Este hecho se puede observar, ya que como fue comentado anteriormente, se produce una división en las gráficas del modelo cuando aparece el punto en común entre ambas rectas representadas. En este caso nos estamos refiriendo a los datos situados a la izquierda, y por tanto de menor valor, en la gráfica de

Freundlich; donde los puntos referidos a datos experimentales de la biomasa de pomelo protonado quedan situados por encima de los referidos a la biomasa natural del mismo.

La alta intensidad de adsorción existente entre el Cd^{+2} y el pomelo protonado también quedó reflejado en el valor de n , siendo este para ambos modelos siempre mayor que 1. Este parámetro está relacionado con la intensidad de adsorción. Además, este valor superior a la unidad implica también que se trata de un proceso favorable de adsorción física, tal y como informó *Senthil Kumar et al. 2010* [].

Para ambos modelos de isothermas, la de Freundlich y de Langmuir, según los datos obtenidos, podemos afirmar que existe una mayor fuerza de unión de iones de Cd^{+2} en el caso de la biomasa protonada que para la natural, ya que los valores de K_f y b son mayores en ambos casos para el protonado.

El valor de b , que depende de la tasa o proporción de adsorción / desadsorción de la energía aparente de adsorción, indica la formación de enlaces fuertes de biomasa protonada, a pesar de que fueran sitios de baja afinidad.

Debemos saber que cuando alcancemos un valor de $q_e = q_{\text{max}} / 2$, la expresión $1 / b$ representa matemáticamente la concentración de metal en el equilibrio (C_e). En este caso, la concentración de equilibrio fue mucho mayor para el pomelo natural ($\sim 200 \text{ mg l}^{-1}$) que para el protonado ($\sim 53 \text{ mg l}^{-1}$).

El factor de separación o constante de equilibrio para el modelo de isothermas de Langmuir (R_L) se calculó en nuestro caso para varias concentraciones iniciales de Cd^{+2} utilizadas en los experimentos (C_0).

La función que cumple este factor no es otra que indicar si la bioadsorción es favorable o no, además nos indica la forma de la isoterma. Su representación es la siguiente:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Los distintos posibles resultados que pueden resultar de esta expresión son los siguientes:

- Si $R_L = 0$, el proceso de adsorción es irreversible

- ✚ Si $0 < R_L < 1$, el proceso de adsorción es favorable
- ✚ Si $R_L = 1$, se trata de una adsorción lineal
- ✚ Si $R_L > 1$, el proceso de adsorción es desfavorable

En la siguiente tabla vamos a representar los valores de R_L calculados para nuestros ensayos:

Tabla 4. Valores de R_L para pomelo natural y protonado para diferentes valores de concentración inicial de Cd^{+2}

Concentración inicial de Cd^{+2} (mg l ⁻¹)	Pomelo Natural	Pomelo protonado
	RL (-)	RL (-)
45	0,7353	0,5391
80	0,6098	0,3968
200	0,3846	0,2083
300	0,2941	0,1493
500	0,2000	0,0952

Los valores presentados de R_L en esta tabla indican que se trata de un proceso de adsorción favorable ($0 < R_L < 1$), tanto para la biomasa de pomelo natural (entre 0.2-0.7353) como para la de pomelo protonado (0.0952-0.5391).

También cabe comentar que en el caso de la biomasa protonada, los datos indican que se encuentra más cerca de ser un proceso irreversible que la biomasa natural, en valores de la misma concentración inicial de Cd^{+2} .

En el caso de la isoterma de Temkin, observamos que los coeficientes de determinación (r^2) obtenidos, eran inferiores a los obtenidos para los modelos de Freundlich y Langmuir, aunque sí lo suficientemente altos como para no se ignorados.

Entre los parámetros de este modelo se encuentra b_T , que es la variación de energía de adsorción. Este valor fue positivo y superior para el caso de biomasa protonada que para la natural, mostrando así una reacción exotérmica de adsorción para ambos bioadsorbentes, con una afinidad mayor al metal

pesado para al forma protonada del pomelo, como ya anteriormente quedó reflejado mediante los modelos de isotermas de Freundlich.

Dado que los valores de r^2 para las isotermas de Temkin fueron inferiores a los asociados con modelos de Freundlich, se puede suponer que la disminución en la energía de adsorción a través de la multicapa era logarítmica en lugar de lineal, sin una distribución uniforme de las energías de enlace.

Teniendo como objetivo describir la base del proceso de adsorción, donde diferentes tipos de reacciones tienen lugar, se llevó a cabo el análisis de la viabilidad termodinámica de la bioadsorción de cadmio en la biomasa de pomelo a temperatura ambiente (298 K). Se analizó a través de la energía libre estándar (ΔG_0) para diferentes concentraciones iniciales de Cd^{+2} .

La energía estándar libre se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d$$

donde R es la constante universal de los gases ($8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta de la solución (K) y K_d representa el coeficiente de distribución para el proceso de adsorción, es decir, el cociente entre la cantidad de cadmio adsorbida por la biomasa de pomelo (mg) por litro de solución (C_a) y la concentración de equilibrio de metales pesados en la solución (mg l^{-1}), descrito previamente como C_e .

Los resultados obtenidos para nuestras ensayos son los siguientes:

Tabla 5. Valores de ΔG^0 para pomelo natural y protonado para diferentes valores de concentración inicial de Cd^{+2}

Concentración inicial de Cd^{+2} (mg l^{-1})	Pomelo natural	Pomelo protonado
	ΔG^0 (KJ mol^{-1})	ΔG^0 (KJ mol^{-1})
45	-15,1146	-14,9623
80	-13,7615	-13,6303
200	-11,6643	-12,0571
300	-9,7948	-11,3046
500	-8,6759	-10,4773

Entre los resultados obtenidos al calcular el valor de ΔG_0 podemos observar que los valores son negativos. Estos valores indican la factibilidad termodinámica y que se trata de un proceso espontáneo en la bioadsorción de cadmio con pomelo, en ambos casos, para la biomasa natural como protonada. Otro hecho que podemos observar es la disminución de los valores absolutos de ΔG_0 , conforme vamos aumentando la concentración inicial de Cd^{+2} . En el intervalo acotado de concentraciones iniciales, en el caso del pomelo natural se ha disminuido en un 42.60% su valor de ΔG_0 , y en el caso del protonado hasta un 29.98%. Este hecho indicia una disminución en la viabilidad del proceso de bioadsorción.

En nuestro estudio se utilizó la prueba estadística Durbin-Watson para detectar la ausencia de autocorrelación en los residuos de los tres modelos de isothermas estudiados.

Tal y como hemos comprobado en la Tabla 1, todos los modelos muestra un valor de Durbin-Watson lejos de cero, lo que demuestra que los residuos son independientes.

La bondad del ajuste de los modelos se comprobó también por los coeficientes de determinación ajustado (r^2_{adj}). Para este coeficiente se obtuvieron valores muy altos para cada uno de los modelos de isothermas de adsorción, por lo que nos indica una alta significancia para estos modelos.

5.6. Estudio cinético

A la hora de realizar nuestro estudio, fueron considerados los cambios que se pudieran producir en el tiempo para la adsorción de cadmio por parte de la biomasa de pomelo, tanto para el pomelo natural como para el protonado.

Para este caso fueron probados tanto los modelos de pseudo-primer orden de Lagergren como los de pseudo-segundo orden, siguiendo las siguientes ecuaciones:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los datos cinéticos experimentales fueron una concentración inicial de Cd⁺² de 250 mg l⁻¹ y de bioadsorbente de 16.67 g l⁻¹. La experimentación se llevó a cabo en diferentes tiempos de contacto, en el intervalo de 5 a 240 minutos, con una velocidad de agitación de 60 rpm. y bajo un valor de pH de 4.5.

En la siguiente tabla podemos observar los principales parámetros obtenidos de las gráficas de Log (qe-qt) Vs t en el caso de la cinética de pseudo-primer orden, y de la gráfica de t / qt Vs t para el modelo cinético de pseudo-segundo orden:

Tabla 6. Resultados para los parámetros de pomelo natural y pomelo protonado para los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden

	Pomelo natural	Pomelo protonado
qe,exp (meq g ⁻¹)	0,187	0,1812
<u>Modelo cinético pseudo-primer orden. Lagergren</u>		
qe,cal (meq g ⁻¹)	0,2291	0,1694
k ₁ (min ⁻¹)	0,0046	0,0046
r	0,726	0,772
r ²	0,528	0,597
r ² _{adj}	0,433	0,462
Se	0,1956	0,1757
SS _{REG}	0,214	0,137
SS _{RES}	0,191	0,093
F-test (p valor)	5,583 (<0,1)	4,438 (<0,1)
Durbin-Watson	2,492	2,101
<u>Modelo cinético</u>	Pomelo natural	Pomelo

<u>pseudo-segundo orden</u>		protonado
q _{e,cal} (meq g ⁻¹)	0,1819	0,1821
k ₂ (g meq ⁻¹ min ⁻¹)	1,8562	0,5357
h (meq g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0614	0,0178
r	0,945	0,991
r ²	0,892	0,983
r ² _{adj}	0,866	0,974
Se	1.481.593	428.149
SS _{REG}	728397,761	208019,246
SS _{RES}	87,800,725	3666,233
F-test (p valor)	33184 (<0,01)	113,478 (<0,01)
Durbin-Watson	2,757	2,073

En lo que se refiere a la toma de datos y la selección del intervalo de experimentación, aunque el número de iones adsorbidos de Cd⁺² aumentó considerablemente al aumentar el tiempo hasta los primeros 10 minutos de contacto, y llegó a alcanzar el equilibrio aproximadamente a los 30 minutos, los estudios cinéticos se llevaron a cabo con 240 minutos de contacto, que es un tiempo más que suficiente para establecer el equilibrio.

Si nos fijamos en los resultados obtenidos y reflejados en la anterior tabla, podemos observar que los coeficientes de determinación (r²) obtenidos para los modelos de Lagergren eran relativamente bajos, siendo sus valores de 0.528 para pomelo natural y 0.597 para el protonado. También se existe un claro desacuerdo entre los valores q_e calculados y los valores experimentales (q_{e,exp}).

Este hecho nos sugiere que la adsorción de cadmio por medio de la biomasa de pomelo no puede considerarse como una cinética de pseudo-primer orden.

Por lo contrario, se obtuvo una buena determinación (r²) por medio de los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden, con valores de 0.892 para pomelo natural y 0.983 para el protonado. Esto indica su mejor aplicabilidad para la retención de cadmio por medio de ambas biomásas.

Además, viendo los valores muy altos de los coeficientes de correlación (r), llegando a 0.945 en el natural, y hasta los 0.991 en el caso del protonado, se puede decir que mostraron una excelente correlación entre los valores previstos y los experimentales.

La siguiente gráfica, en la cual podemos ver la representación de t/q Vs t , nos permitió determinar el valor de q_e,cal y k_2 para los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden, a partir de la pendiente y la intersección de cada ecuación de pomelo:

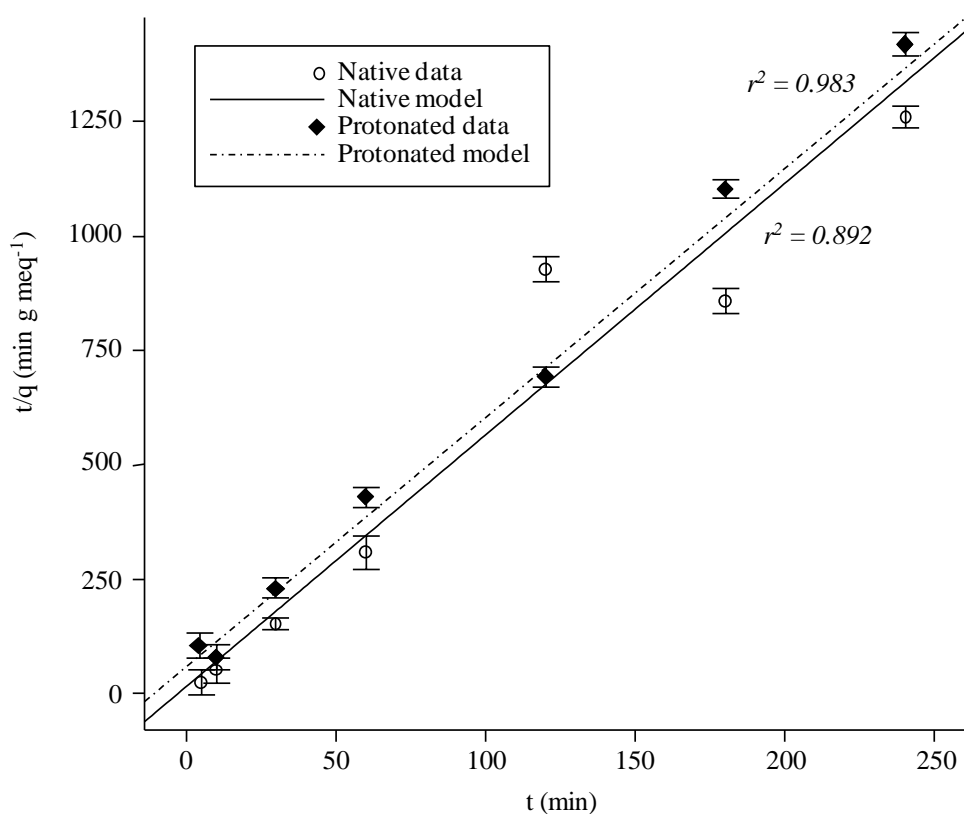


Figura 27. Linealización de cinética de pseudo-segundo orden para la biomasa de pomelo natural y protonado ($\text{pH}=4.5$; concentración de biomasa 16.67 g l^{-1} ; concentración inicial de $\text{Cd}^{+2} = 250 \text{ mg l}^{-1}$; 60 rpm)

Los valores experimentales de capacidad de adsorción ($q_{e,exp}$) demostraron estar muy cerca de los valores calculados para la capacidad de adsorción

(q_e, cal) para los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden. Esto se interpreta como un signo de su adecuación al proceso.

De acuerdo con los resultados cinéticos obtenidos, podemos concretar que el proceso de adsorción de cadmio sería proporcional al cuadrado del número de sitios libres de unión en la biomasa de pomelo, con un desplazamiento de los metales alcalinotérreos (Ca^{+2} ó Mg^{+2}) desde los sitios de bioadsorción de la biomasa, siendo además el número de sitios ocupados proporcional a la fracción de ión metálico adsorbido.

La constante de velocidad (k_2) del pomelo natural es de 1.8562, y de 0.5357 $g\ meq^{-1}\ min^{-1}$ en el caso del pomelo protonado, indicando así que la interacción entre los iones de Cd^{+2} y la biomasa fue más rápido para el caso del pomelo natural que para el protonado. Además, la velocidad de adsorción inicial (h) fue casi cuatro veces mayor para la biomasa natural que en la protonada.

Este hecho indica que aunque la cantidad de metales bioadsorbidos en el equilibrio (q_e, cal) fue casi la misma para ambas biomasa, se produjo un aumento importante en lo que se refiere a la velocidad de reacción para la biomasa de pomelo natural.

5.7. Caracterización del bioadsorbente

Para poder conseguir una mejor descripción del mecanismo de unión del cadmio a una biomasa, bajo se proponen diferentes metodologías para entender el mecanismo de unión del cadmio con diferentes biomasa.

En nuestro caso, y con el fin de obtener una perspectiva del mecanismo de la bioadsorción se analizaron: la constitución, la morfología superficial y la composición elemental de la biomasa de pomelo.

En primer lugar, está básicamente constituido por:

- ✚ Fibra insoluble (41,22%), con lignina y hemicelulosas

- ✚ Fibra soluble (4,52%), con polisacáridos y pectina (ácido poligalacturónico)

- Flavonoides (3,31%), principalmente naringina, narirutina, poncirin y naringenina
- Proteínas (1,42%)
- Ácidos fenólicos (0,72%)

El resto es el agua y disolventes residuales que se perdieron durante el pretratamiento del calentamiento.

La estructura de la biomasa de pomelo natural está constituida principalmente por los elementos carbono, oxígeno, potasio y calcio, que en conjunto representan el 99,13% de la composición, de acuerdo con los estudios realizados mediante microscopia electrónica de barrido (SEM).

Una vez estudiada la biomasa, podemos distinguir una superficie activa microporosa con alta porosidad.

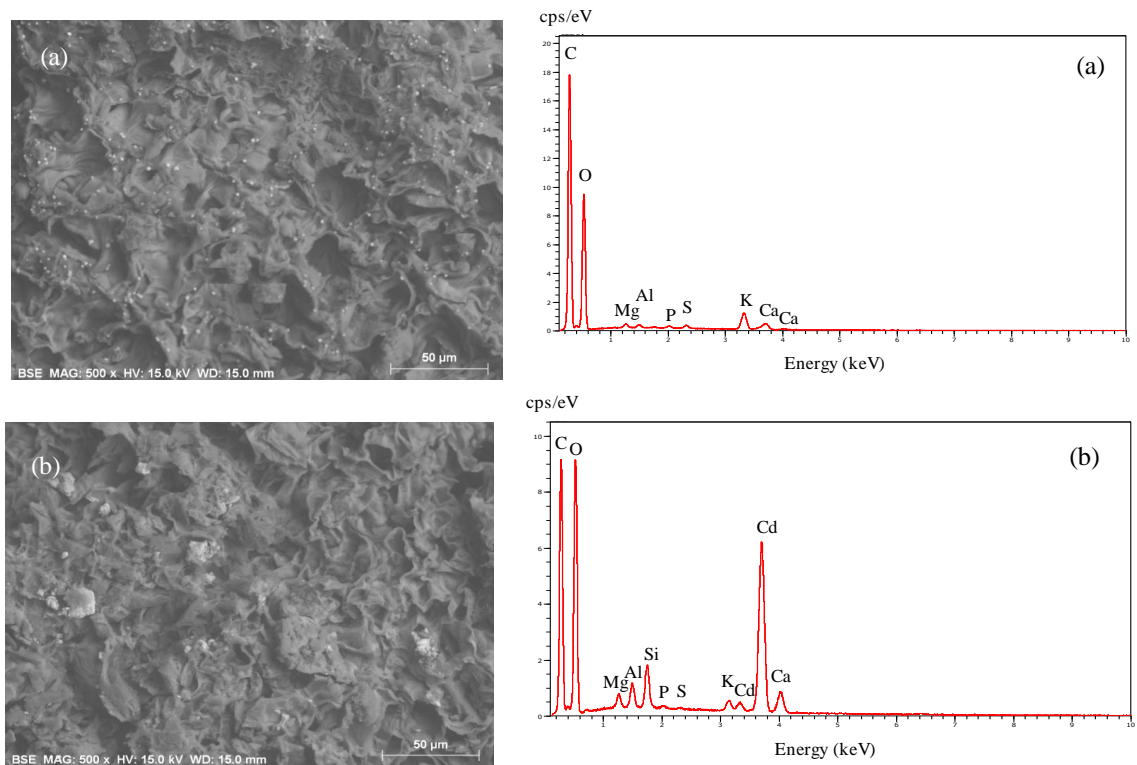


Figura 28. Imágenes del SEM y análisis del EDX para la biomasa de pomelo natural antes y después del contacto con el cadmio

Cuando el pomelo estaba condicionado por el tratamiento ácido, el potasio y el calcio descendieron en su valor del análisis, reduciéndose hasta el 97,91% y 86,11%, respectivamente.

La composición elemental de la biomasa de pomelo, tanto natural como protonado, cambió después de añadir las soluciones de Cd^{+2} .

La capacidad de adsorción de la biomasa se redujo en un 44,60% en comparación con la forma natural, indicando una mayor disponibilidad de retención del metal en la forma natural del pomelo, en altas concentraciones de cadmio, tal y como están descritos los resultados de las isotermas de Freundlich.

El análisis EDX para la biomasa natural con el cadmio cargado mostró una desaparición del pico de calcio y la presencia de cadmio, lo que sugiere un mecanismo de intercambio iónico.

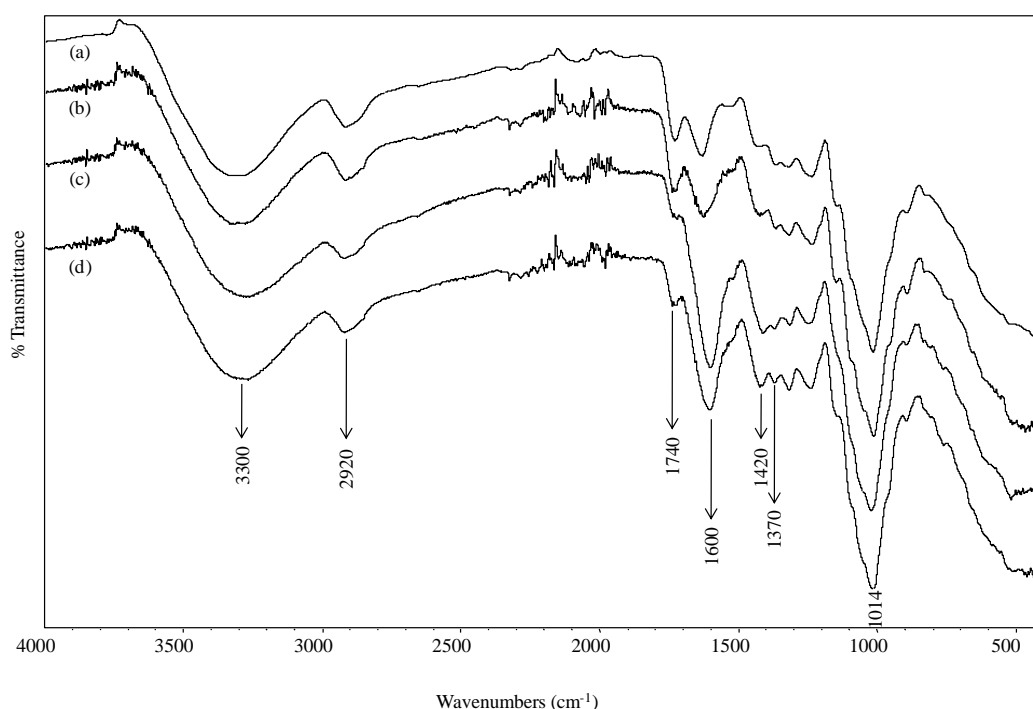


Figura 29. Espectro FTIR de la biomasa protonada (a), de la biomasa protonada después del contacto con el cadmio (b), de la biomasa natural (c) y de la biomasa protonada después del contacto con el cadmio (d)

En esta representación gráfica, donde aparecen los datos de transmitancia (%) frente a valores de números de onda (cm^{-1}), podemos ver los espectros de FTIR para las biomásas de pomelo natural y protonado, antes y después de la bioadsorción de Cd^{+2} .

Los espectros de FTIR mostraron una banda ancha de 3200 y 3400 cm^{-1} que representa el estiramiento de O-H de los compuestos poliméricos OH y un pico de adsorción a 2930-2910 cm^{-1} debido a una vibración asimétrica de CH_2 .

Tal y como se muestra en esa gráfica, ambas biomásas mostraron cambios de distinta medida después del contacto con la solución de Cd^{+2} para la primera banda de adsorción: en el caso del pomelo protonado cambia de 3331 a 3335 cm^{-1} después de la bioadsorción de cadmio, mientras que en el caso de la biomasa natural, se desplaza de 3267 a 3282 cm^{-1} después del contacto con Cd(II) .

Estos resultados indican que los grupos hidroxilo presentes en lignina, pectina, flavonoides, alifáticos y aromáticos, podrían ser los responsables de la bioadsorción de cadmio. Además, la pequeña cantidad de ácidos fenólicos sería la responsable de la formación de complejos con el Cd^{+2} .

Dependiendo del valor de la banda de adsorción (en cm^{-1}) se asignará un significado:

- ✚ Un valor de 1740 cm^{-1} se asigna al estiramiento de los grupos carboxílicos no ionizados de $\text{C} = \text{O}$, ambos de los grupos carbonilo en los grupos ester y carboxilo.
- ✚ A partir de 1600 a 1630 cm^{-1} (banda de estiramiento asimétrico) y en alrededor de 1420 cm^{-1} (banda de estiramiento simétrico) corresponden a la adsorción del grupo carboxilato.

Fijándonos ahora de una manera más general en cada una de las gráficas, dependiendo si se trata de la biomasa natural o protonada, antes o después de su contacto con el Cd^{+2} , llegaremos a las siguientes conclusiones.

Las intensidades de los picos en $1600-1630\text{ cm}^{-1}$ y 1420 cm^{-1} fueron claras para la biomasa natural, con un cambio importante después de la adsorción, lo que sugiere una participación activa de los grupos carboxilato (limitado a Ca^{+2} ó Mg^{+2}) en la adsorción de cadmio.

Por el contrario, después del tratamiento ácido de la biomasa, la banda de adsorción a 1740 cm^{-1} , se agudizó en el espectro en comparación con la forma natural, cuando esta banda era casi irrelevante.

Esto indicó un claro aumento en los grupos carboxílicos: la participación de R-COO en el proceso de sorción, con un pKa aparente en el rango de 3.5-5.0, tal y como informó *Schiewer y Iqbal, 2010,[51]*, se apoyaría por la dependencia de la adsorción de cadmio en valores de pH ácido, tal y como se venía indicando anteriormente.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

Eliminación de cadmio (II) en agua mediante el uso de biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.) en estado natural y protonado: Isotermas y cinética de adsorción

6. Conclusiones

La biomasa de pomelo natural y protonado, un subproducto de la industria de procesamiento de alimentos, se ensayó como un bioadsorbente natural de bajo costo para la eliminación de cadmio en soluciones acuosas.

Las conclusiones a las que se han podido llegar después de realizar este trabajo son las siguientes:

- El proceso fue dependiente del pH, con un valor óptimo a 4,5.
- Fue probado que la elución con pomelo de los metales alcalino-térreos calcio y potasio está relacionada con la absorción de cadmio, lo que indica un mecanismo de intercambio de iones en el proceso de bioadsorción.
- Los datos experimentales se ajustan a los modelos de isotermas de Freundlich > Langmuir > Temkin en ese orden, el objetivo de una distribución heterogénea de la adsorción activa en la superficie del sorbato.
- La biomasa protonada muestra una mayor afinidad de adsorción, mayor resistencia de unión y unos valores más cerca de la irreversibilidad para el cadmio que la de pomelo natural, aunque ambos tipos de biomasa mostraron un proceso de adsorción favorable, exotérmica y espontánea.
- Los datos cinéticos se ajustaron mejor a un modelo de pseudo-segundo orden, con una excelente correlación entre los valores calculados y los experimentales, además de una reacción más rápida para la forma natural que para la biomasa protonada de pomelo.
- La presencia y la participación de los grupos hidroxilo y carboxilo en la absorción de cadmio se confirmó por análisis FTIR.

- En general, el polvo de pomelo utilizado para el desarrollo de la biomasa natural y protonada, ha demostrado ser una herramienta eficaz de de bajo coste como bioadsorbente de Cd (II) en una solución acuosa.

Nuestra recomendación sería el uso de este en bioadsorbente en su forma natural, con una óptima absorción del metal y la tasa de reacción, evitando el tratamiento químico antes de su uso, en un proceso más barato y más respetuoso con el medio ambiente.

CAPÍTULO 7

Referencias Documentales

Eliminación de cadmio (II) en agua mediante el uso de biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.) en estado natural y protonado: Isothermas y cinética de adsorción

6. Referencias Documentales

- [1] D.H.K. Reddy, K. Sessaiah, A.V.R. Reddy, M.M. Rao, M.C. Wang, 2010. Biosorption of Pb^{2+} from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies, J. Hazard. Mater. 174, 831-838.
- [2] J. Bayo, S. Moreno-Grau, M.J. Martínez, J. Moreno, J.M. Angosto, J.J. Guillén Pérez, L. Garcia Marcos, J. Moreno-Clavel, Environmental and physiological factors affecting lead and cadmium levels in deciduous teeth, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 41 (2001) 247-254.
- [3] V.S. Munagapati, V. Yarramuthi, S.K. Nadavala, S.R. Alla, K. Abburi, Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, Chem. Eng. J. 157 (2010) 357-365.
- [4] Fecha de consulta: 17/09/2012
http://enciclopedia.us.es/index.php/Toxicidad_del_cadmio
- [5] Fecha de consulta: 19/9/2012
<http://www.lenntech.es/nanofiltracion-y-osmosis-inversa.htm>
- [6] X. Xiao, S. Luo, G. Zeng, W. Wei, Y. Wan, L. Chen, H. Guo, Z. Cao, L. Yang, J. Chen, Q. Xi, Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp. LSE10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L, Bioresour. Technol. 101 (2010) 1668-1674.
- [7] Consultado el día 14/09/2012
<http://www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ19.pdf>

- [8] V.B.H. Dang, H.D. Doan, T. Dang-Vu, A. Lohi, Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 211-219.
- [9] H. Barrera, F. Ureña-Núñez, B. Bilyeu, C. Barrera-Díaz, Removal of chromium and toxic ions present in mine drainage by *Ectodermis* of *Opuntia*, *J. Hazard. Mater. B* 136 (2006) 846-853.
- [10] B.W. Li, M.S. Cardozzo, Nonenzymatic-gravimetric determination of total dietary fiber in fruits and vegetables, *J. AOAC Int.* 75 (1992) 372-374.
- [11] H. Freundlich, Adsorption in solution, *Phys. Chem. Soc.* 40 (1906) 1361-1368.
- [12] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
- [13] M.I. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physiochim. URSS* 12 (1940) 327-356.
- [14] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetensk. Handl.* 24 (1898) 1-39.
- [15] J. Bayo, J.M. Angosto, M.D. Gómez-López, Ecotoxicological screening of reclaimed disinfected wastewater by *Vibrio fischeri* bioassay after a chlorination-dechlorination process, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 166-171.
- [16] D.N. Rutledge, A.S. Barros, Durbin-Watson statistic as a morphological estimator of information content. *Anal. Chim. Acta* 454 (2002) 277-295.

- [17] G. Blázquez, F. Hernáninz, M. Calero, L.F. Ruiz-Núñez, Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters, *Process Biochem.* 40 (2005) 2649-2654.
- [18] G.C. Panda, S.K. Das, S. Chatterjee, P.B. Maity, T.S. Bandopadhyay, A.K. Guha, Adsorption of cadmium on husk of *Lathyrus sativus*: Physico-chemical study, *Coll. and Surf. B: Biointerf.* 50 (2006) 49-54.
- [19] M. Iqbal, A. Saeed, S.I. Zafar, Hybrid biosorbent: An innovative matrix to enhance the biosorption of Cd(II) from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 47-55.
- [20] V.K. Gupta, A. Rastogi, Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 759-766.
- [21] B. Volesky, Review: Biosorption and me, *Wat. Res.* 41 (2007) 4017-4029.
- [22] J. Marin, J. Ayele, Removal of some heavy metal cations from aqueous solutions by spruce sawdust. I. Study of the binding mechanism through batch experiments, *Environ. Technol.* 23 (2002) 1157-1171.
- [23] A.H. Hawari, C.N. Mulligan, Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass, *Process Biochem.* 41 (2006) 187-198.
- [24] H. Xu, Y. Liu, Mechanisms of Cd²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ biosorption by aerobic granules,

Sep. Purif. Technol. 58 (2008) 400-411.

- [25] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, Desalination 261 (2010) 52-60.