

Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales

etsii UPCT

BIOADSORCIÓN DE CADMIO POR BIOMASA DE *OPUNTIA*

Titulación: Ingeniería Industrial

Alumno/a: Marta Rosique Hueso

Director/a/s: Jose Antonio Fernández López
Jose Manuel Moreno Angosto

Cartagena, 4 de Diciembre de 2013

ÍNDICE

Índice.....	1
Índice de tablas.....	3
Índice de figuras.....	5
I.- Introducción.....	7
II.- Justificación y Objetivos	11
III.- Antecedentes.....	15
III.1.- Metales Pesados.....	17
III.1.1.- Metales pesados en el Medio Ambiente.....	19
III.1.2.- Incorporación de metales pesados al medio.	20
III.1.3.- Cadmio.....	21
III.2.- Métodos para la eliminación de metales pesados.....	24
III.2.1.- Métodos físico-químicos.	24
III.2.2.- Métodos bioquímicos.....	33
III.3.- Bioadsorción.....	36
III.3.1.- Bioadsorbentes.....	37
III.3.2.- Mecanismos de bioadsorción.....	40
III.3.3.- Modelos teóricos.....	43
III.4.- El género <i>Opuntia</i>	53
III.4.1.- Historia.	53
III.4.2.- Descripción.	54
III.4.3.- Cultivo.....	56
III.4.4.- Importancia ecológica.	56
III.4.5.- Rendimiento de biomasa.....	57
IV.- Materiales y Métodos	59
IV.1.- Preparación previa.	61
IV.1.1.- Preparación del bioadsorbente.....	61
IV.1.2.- Preparación de las disoluciones de cadmio (II).....	64
IV.2.- Métodos de experimentación.....	64

IV.2.1.- Estudio de la influencia del pH.	64
IV.2.2.- Estudio de bioadsorción.	66
IV.2.3.- Estudio cinético.	69
IV.2.4.- Isotermas de adsorción de <i>Opuntia</i>	70
IV.3.- Tratamiento de datos estadísticos. SPSS.	70
V.- Resultados y Discusión	73
V.1.- Estudio de la influencia del pH.	75
V.2.- Estudio de Bioadsorción.....	77
V.2.1.- Estudio de bioadsorción con biomasa sin protonar.....	77
V.2.2.- Estudio de bioadsorción con biomasa protonada 0,1 M.	80
V.2.3.- Estudio de bioadsorción con biomasa protonada 1 M.	82
V.3.- Estudio estadístico de la bioadsorción.....	86
V.3.1.- Efecto de la protonación en la bioadsorción de Cd (II).	86
V.3.2.- Efecto de la dosis de biomasa en la bioadsorción de Cd (II).	87
V.3.3.- Efecto de la dosis inicial de metal en la bioadsorción de Cd (II).	89
V.4.- Estudio cinético.	90
V.4.1.- Ecuación de velocidad de pseudo primer orden.....	92
V.4.2.- Ecuación de velocidad de pseudo segundo orden.....	94
V.4.3.- Ecuación de Elovich	95
V.5.- Isotermas de adsorción de <i>Opuntia</i>	99
V.5.1.- Modelo de Langmuir.	99
V.5.2.- Modelo de Freundlich.	100
V.5.3.- Modelo de Temkin	102
V.6.- Estudio comparativo de la capacidad de bioadsorción de Cd (II) por cladodios de <i>Opuntia</i> con la de otras biomosas vegetales.	104
VI.- Conclusiones.....	107
VII.- Bibliografía.....	111
Anexo A.- Parámetros característicos de los modelos cinéticos.	121

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla III.1.- METALES CON EFECTO PERJUDICIAL SOBRE EL MEDIO ACUÁTICO.	18
Tabla III.2.- TECNOLOGÍAS DISPONIBLES PARA LA ELIMINACIÓN DE ALGUNOS METALES PESADOS (Eckenfelder 1989).....	24
Tabla III.3.- PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD DE ALGUNOS COMPUESTOS METÁLICOS. (Cotoruelo y Marqués 1999).....	26
Tabla III.4.- POTENCIAL DE ADSORCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO PARA ADSORBER ALGUNOS METALES. 33	
Tabla III.5.- USOS DE LA <i>OPUNTIA</i>	55
Tabla IV. 1.- VARIABLES DE EXPERIMENTACIÓN ADOPTADAS EN EL PFC.	66
Tabla V.1.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PH (PH 2, 4, 6 Y 8).....	75
Tabla V.2.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PH (PH 4, 5 Y 6).....	76
Tabla V.3.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA SIN PROTONAR CON Cd (II) [10 mg·L ⁻¹]	78
Tabla V.4.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA SIN PROTONAR CON Cd (II) [30 mg·L ⁻¹]	78
Tabla V.5.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA SIN PROTONAR CON Cd (II) [50 mg·L ⁻¹]	78
Tabla V.6.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 0,1M CON Cd (II) [10 mg·L ⁻¹]	80
Tabla V.7.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 0,1M CON Cd (II) [30 mg·L ⁻¹]	80
Tabla V.8.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 0,1M CON Cd (II) [50 mg·L ⁻¹]	80
Tabla V.9.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 1M CON Cd (II) [10 mg·L ⁻¹]	82
Tabla V.10.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 1M CON Cd (II) [30 mg·L ⁻¹]	82
Tabla V.11.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 1M CON Cd (II) [50 mg·L ⁻¹]	83
Tabla V.12.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA DE LA VARIABLE q_e POR TIPO DE PROTONACIÓN.....	86
Tabla V.13.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA Y DESCRIPTIVOS DE LA VARIABLE q_e POR TIPO DE PROTONACIÓN.	86
Tabla V.14.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA DE LA VARIABLE q_e POR DOSIS DE BIOMASA.	88
Tabla V.15.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA Y DESCRIPTIVOS DE LA VARIABLE q_e POR DOSIS DE BIOMASA... 88	
Tabla.16.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA DE LA VARIABLE q_e POR DOSIS INICIAL DE METAL.	90

Tabla V.17.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA Y DESCRIPTIVOS DE LA VARIABLE q_e POR DOSIS INICIAL DE METAL.	90
Tabla V.18.- ESTUDIO CINÉTICO $[Cd^{2+}]$ $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ BIOMASA PROTONADA $0,1\text{M}$ A $\text{pH } 5$..	91
Tabla V.19.- RESUMEN DE LOS PARÁMETROS CALCULADOS PARA CADA MODELO CON TODOS LOS DATOS.	97
Tabla V.20.- RESUMEN DE LOS PARÁMETROS CALCULADOS PARA CADA MODELO HASTA ALCANZAR EL EQUILIBRIO.	98
Tabla V.21.- RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN EL EQUILIBRIO.	99
Tabla V.22.- PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR.	99
Tabla V.23.- PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH.	101
Tabla V.24.- PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA ISOTERMA DE TEMKIN.	102
Tabla V.25.- RESUMEN DE LOS PARÁMETROS CALCULADOS PARA CADA MODELO.....	103
Tabla V.26.- COMPARACIÓN DEL POTENCIAL DE ADSORCIÓN DE VARIOS ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE CADMIO A PARTIR DE DISOLUCIONES ACUOSAS.	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III. 1.- FORMA COMÚN EN LA ISOTERMA DE LANGMUIR.	45
FIGURA III.2.- ETAPAS DE LA ADSORCIÓN.	49
Figura III.3.- PRODUCCIÓN DE HIGO CHUMBO EN LA REGIÓN DE MURCIA.	54
Figura IV.1.- CLADODIOS DE <i>OPUNTIA</i>	62
Figura IV.2. TAMIZ CON DIFERENTES PASOS DE LUZ.	63
Figura IV.3.- CLADODIOS DE <i>OPUNTIA</i> TRITURADOS Y TAMIZADOS.	64
Figura IV.4.- FILTRO CON MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSA DE 0,45 μm DE TAMAÑO DE PORO.	65
Figura IV.5.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN.	66
Figura IV.6.- DETALLE DE FILTRACIÓN DE LA MUESTRA.	67
Figura IV.7.- DIAGRAMA BIOMASA SIN PROTONAR	68
Figura IV.8.- DIAGRAMA BIOMASA PROTONADA 0,1 M HCl.	68
Figura IV.9.- DIAGRAMA BIOMASA PROTONADA 1 M HCl.	69
Figura IV.10.- ESPECTRÓMETRO DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA ACOPLADO. SAIT	70
Figura IV.11.- CAPTURA DE PANTALLA DEL PROGRAMA ESTADÍSTICO SPSS. DATOS.	71
Figura IV.12.- CAPTURA DE PANTALLA DEL PROGRAMA ESTADÍSTICO SPSS. GRÁFICOS.	71
Figura V.1.- INFLUENCIA DEL PH 2, 4, 6 Y 8.	75
Figura V.2.- INFLUENCIA DEL PH 4, 5 Y 6.	76
Figura V.3.- CANTIDAD MEDIA Y PORCENTAJE DE CADMIO (II) BIOADSORBIDO EN BIOMASA SIN PROTONAR.	79
Figura V.4.- CANTIDAD MEDIA Y PORCENTAJE DE CADMIO (II) BIOADSORBIDO EN BIOMASA PROTONADA 0,1 M	81
Figura V.5.- CANTIDAD MEDIA Y PORCENTAJE DE CADMIO (II) BIOADSORBIDO EN BIOMASA PROTONADA 1M.	83
Figura V.6.- COMPARATIVA DE LA CANTIDAD MEDIA DE Cd (II) ADSORBIDO ENTRE LOS DIFERENTES ESTUDIOS DE BIOMASA PROTONADA Y SIN PROTONAR	84
Figura V.7.- COMPARATIVA DEL PORCENTAJE MEDIO DE Cd (II) ADSORBIDO ENTRE LOS DIFERENTES ESTUDIOS DE BIOMASA PROTONADA Y SIN PROTONAR	85
Figura V.8.- EFECTO DE LA PROTONACIÓN EN LA BIOADSORCIÓN DE Cd (II).	86
Figura V.9.- EFECTO DE LA DOSIS DE BIOMASA EN LA BIOADSORCIÓN DE Cd (II).	87
Figura V.10.- EFECTO DE LA DOSIS INICIAL DE METAL EN LA BIOADSORCIÓN DE Cd (II).	89
Figura V.11.- ESTUDIO CINÉTICO $[\text{Cd}^{2+}]$ 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 0,5g $\cdot\text{L}^{-1}$ BIOMASA PROTONADA 0,1M A PH 5.	92
Figura V.12.- ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO PRIMER ORDEN (TODOS LOS DATOS).	93
Figura V.13.- ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO PRIMER ORDEN (HASTA ALCANZAR EL EQUILIBRIO).	93

Figura V.14.- ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN (TODOS LOS DATOS)..... 94

Figura V.15.- ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN (HASTA ALCANZAR EL EQUILIBRIO).
 95

Figura V.16.- ECUACIÓN DE ELOVICH (TODOS LOS DATOS)..... 96

Figura V.17.- ECUACIÓN DE ELOVICH (HASTA ALCANZAR EL EQUILIBRIO). 96

Figura V.18.- ISOTERMA DE LANGMUIR. 100

Figura V.19.- ISOTERMA DE FREUNDLICH. 101

Figura V.20.- ISOTERMA DE TEMKIN. 102

I.- INTRODUCCIÓN

I.- INTRODUCCIÓN

La presencia en el medio natural (agua, suelo y aire) de metales pesados puede llegar a convertirse en un problema ambiental que conviene tratar de un modo eficiente para evitar que éstos pasen a la cadena trófica y provoquen riesgos de difícil solución.

La actividad industrial representa en general la principal fuente de contaminación de metales pesados. Éstos se depositan inicialmente en el suelo, para pasar con posterioridad al medio acuático que actúa como dispersor del riesgo, amenazando los ecosistemas de ciertas zonas del planeta.

Los países desarrollados son cada vez más estrictos con su legislación medioambiental, de ahí que haya que adoptar medidas preventivas y desarrollar tecnologías novedosas que ayuden a disminuir la presencia de metales pesados en los efluentes industriales.

Los nuevos métodos de tratamiento deben ser eficaces en cuanto al rendimiento en la eliminación y económicos en cuanto al coste.

Las técnicas clásicas de eliminación de metales pesados en efluentes suponen la precipitación, ósmosis, intercambio iónico o tratamiento electroquímico de los mismos.

La adsorción es otra de las técnicas que se pueden emplear, implica la transferencia de una sustancia (adsorbato) desde el efluente a la superficie de una fase sólida añadida (adsorbente).

En el proceso de adsorción entran en juego una componente física (adsorción física) como consecuencia de la existencia de fuerzas de atracción electrostáticas y fuerzas de Van der Waals entre adsorbato y adsorbente. También una componente química (adsorción química) debida a la existencia de reacciones de desplazamiento y/o sustitución, que dependen de la naturaleza química del adsorbente y de la temperatura del medio. Ambos procesos no tienen por qué ocurrir de manera independiente, así es frecuente que ambos procesos sucedan de modo simultáneo.

Cuando se emplean como adsorbente biomasa vegetales o microbianas el proceso se denomina bioadsorción y en él se aprovechan las propiedades que poseen estas biomasa para enlazar y acumular determinados adsorbatos (entre ellos los metales pesados), por diferentes mecanismos como adsorción física, complejación, intercambio catiónico, etc.

Entre los bioadsorbentes disponibles se encuentran algunos residuos vegetales procedentes de procesos industriales o agrícolas y también otras biomasa procedentes de determinados vegetales que no presentan otros usos alternativos y

que son de fácil acceso y de bajo coste económico, como es el caso de los cladodios de *Opuntia*.

En el departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la UPCT se viene trabajando en los últimos años con posibles usos tecnológicos de frutos y biomasa procedente de *Opuntia* y dentro de estos trabajos de investigación se ha desarrollado este proyecto en el que se estudia la efectividad de la biomasa de *Opuntia* como bioadsorbente de cadmio en efluentes acuosos.

II.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

II.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Determinadas actividades industriales y el uso indiscriminado de fertilizantes y plaguicidas orgánicos e inorgánicos, determinan la posibilidad de contaminación del medio ambiente por metales pesados. Debido a su prolongada persistencia en los sistemas biológicos y su tendencia a la bioacumulación, la contaminación del agua por metales pesados es un peligro para los ecosistemas en todo el mundo. El cadmio, de gran importancia económica en algunas industrias, es uno de los principales contaminantes metálicos y, en las últimas décadas, la cantidad de cadmio en los ecosistemas acuáticos y terrestres ha aumentado como consecuencia de la acción antrópica. La descarga de efluentes procedentes de industrias de cubiertas electrodepositadas sobre hierro o acero, baterías níquel-cadmio, reactivo químico, fabricación de pigmentos, aleaciones de bajo punto de fusión, estabilizadores de plásticos, en la producción de cadmio fosforado y en barras de control y recubrimiento de reactores nucleares, constituye una de las principales causas de contaminación de las aguas por compuestos de cadmio, resultando de gran actualidad los procesos de desintoxicación de éstos

La bioadsorción puede ser definida simplemente como la eliminación de sustancias en disolución por materiales biológicos. Tales sustancias pueden ser orgánicas o inorgánicas, solubles o insolubles. La bioadsorción es una técnica que se está imponiendo como proceso de tratamiento de aguas residuales, caracterizándose por generar efluentes de alta calidad con bajas concentraciones de iones metálicos. Las principales ventajas de la bioadsorción sobre otros métodos de tratamiento convencionales son: menor precio, alta eficacia, generación mínima de residuos y la posibilidad de regeneración del material bioadsorbente y recuperación de los metales.

Los cladodios de *Opuntia* son candidatos, tanto por su disponibilidad como por su bajo coste, para ser usados como material bioadsorbente. Contienen un mucílago de naturaleza polisacárida con proporciones variables de galactosa, arabinosa, xilosa y ramnosa, así como de ácido galacturónico. Su composición química revela estrecha semejanza con pectinas, elementos estructurales de las paredes celulares primarias y regiones intercelulares de las plantas superiores.

El objetivo principal del presente trabajo es estudiar las posibilidades que presentan los cladodios de *Opuntia* como bioadsorbente de cadmio (II) cuando éste se encuentra en bajas concentraciones en disolución acuosa.

Los objetivos específicos de la investigación son:

1. Preparación del material bioadsorbente mediante secado, molienda y tamizado de los cladodios de *Opuntia*.
2. Estudiar la incidencia del pH del medio en la efectividad del proceso de bioadsorción.

3. Investigar el efecto que ejerce la protonación del material bioadsorbente, la concentración inicial de Cd(II) en la disolución y la dosis de bioadsorbente, sobre la capacidad de extracción del mismo.
4. Obtener la capacidad de bioadsorción y porcentajes de eliminación de Cd(II) de los diferentes ensayos propuestos.
5. Determinar las condiciones óptimas del proceso de bioadsorción de Cd(II) por biomasa (cladodios) de *Opuntia*.
6. Estudiar la cinética del proceso y su modelización en base a los modelos más usuales reportados por otros autores.
7. Ajustar los resultados obtenidos a diversas isothermas de adsorción propuestas con objeto de la mejor comprensión de los fundamentos del proceso.

III.- ANTECEDENTES

III.- ANTECEDENTES

III.1.- METALES PESADOS

De los 106 elementos químicos conocidos por el hombre, 84 son metales y es común su presencia en el ambiente. Hay que tener presente que los metales son materiales naturales que, desde la edad del hierro, han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones. El problema surge cuando prolifera su uso industrial y su empleo creciente en la vida cotidiana termina por afectar a la salud. De hecho, el crecimiento demográfico en zonas urbanas y la rápida industrialización han provocado serios problemas de contaminación y deterioro del medio ambiente, sobre todo, en los países en vías de desarrollo.

El término de *metal pesado* es empleado de forma genérica para definir a un conjunto de elementos químicos a los cuales se les atribuye diferentes efectos de contaminación, toxicidad y/o ecotoxicidad. A pesar de que existen diversas definiciones en la bibliografía para estos elementos en base a su densidad o masa atómica, hasta el presente no existe una definición definitiva, que provenga de alguna sociedad científica u organismo referente de alto nivel; no obstante, algunas fuentes bibliográficas consideran metales pesados no sólo a distintos elementos tales como los propios metales (excepto alcalinos y alcalino-térreos), sino también a los semimetales y, en ocasiones, a algunos de sus compuestos o, incluso, algún no metal. Como ejemplos de metales pesados se puede citar el mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr), talio (Tl), y el plomo (Pb) entre otros.

Dependiendo de su función en los organismos vivos los metales pesados se pueden agrupar en dos categorías:

- *Oligoelementos o micronutrientes.* Se trata de elementos esenciales para la vida de los seres vivos. Una disponibilidad baja o muy baja de los oligoelementos produce una disminución en la función que desempeñan por déficit, que puede llegar a la muerte. Superando los valores óptimos se pierde rápidamente la funcionalidad por el efecto tóxico del exceso, llegando también a la muerte del organismo si la ingesta supera la dosis letal. Entre estos elementos se encuentran Zn, Cu, Cr, Co, Fe y Mn.
- *Metales pesados sin función biológica conocida.* Estos metales son altamente tóxicos en dosis mínimas, ya que su presencia, aun en pequeñas cantidades, en los seres vivos, lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de los órganos. Dentro de este grupo se encuentra Pb, Hg, Cd, Au y As.

La Directiva 76/464/CEE, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad, establece dos listas de dichas sustancias. La Lista I incluye determinadas sustancias individuales escogidas principalmente por su toxicidad, persistencia y bioacumulación, con excepción de las biológicamente inofensivas o que se transforman rápidamente en sustancias biológicamente inofensivas. En esta lista se encuentran el Hg, Cd y los compuestos de ambos. La Lista II incluye sustancias que tienen un efecto perjudicial sobre el medio acuático, que sin embargo, puede limitarse a una determinada zona según las características de las aguas receptoras y su localización, debiendo someterse todo vertido de dichas sustancias a autorización previa que fije las normas de emisión. En la Tabla III.1 se recogen los metales incluidos en la Lista II.

TABLA III.1.- METALES CON EFECTO PERJUDICIAL SOBRE EL MEDIO ACUÁTICO.

METALES TÓXICOS			
1. Zinc	6. Selenio	11. Estaño	16. Vanadio
2. Cobre	7. Arsénico	12. Bario	17. Cobalto
3. Níquel	8. Antimonio	13. Berilio	18. Talio
4. Cromo	9. Molibdeno	14. Boro	19. Teluro
5. Plomo	10. Titanio	15. Uranio	20. Plata

La toxicidad de estos elementos es función directa de una serie de factores, entre los que cabe destacar los siguientes:

- *Forma química del metal.* Está demostrado que la disponibilidad y/o toxicidad de los metales para los organismos depende de la forma química en la que están presentes. Para metales divalentes como cobre, cadmio y zinc, la toxicidad de los iones metálicos libres es generalmente superior a la de sus complejos orgánicos, estos últimos en general muestran efectos tóxicos superiores a los de sus compuestos inorgánicos. La toxicidad de otros elementos también depende, entre otros factores, de su estado de oxidación.
- *Factores externos.* Existen una serie de factores externos que pueden influir en la toxicidad y que están relacionados con la biodisponibilidad de una sustancia como son:
 - *pH.* Los metales solo son solubles a pH ácido con lo que pueden pasar a la cadena trófica.
 - *Temperatura.* Un aumento de ésta favorece la reacción química de liberación y, por tanto, de incorporación al medio.
 - *Existencia de otros metales.* La peligrosidad de los metales pesados aumenta con la presencia de otras sustancias de composición parecida que el organismo reconozca como necesario.

- *Oxígeno disuelto.*
 - *Solubilidad.* La peligrosidad de los metales pesados aumenta con la solubilidad, ya que aumenta su disponibilidad.
- *Dosis y tiempo de exposición.* En función de estos parámetros se puede distinguir entre toxicidad aguda y toxicidad crónica. La *toxicidad aguda* se produce como resultado de una exposición a una cantidad relativamente elevada de tóxico en una dosis única. Mientras que la *toxicidad crónica* se produce como consecuencia de una exposición frecuente o infrecuente a niveles bajos del tóxico durante un largo periodo de tiempo, por lo general años. Los efectos agudos suelen ser bastante dramáticos e inmediatos tras el contacto del tóxico con el organismo, incluso llegando a causar muerte. Los efectos crónicos, aunque menos evidentes que los agudos, a largo plazo pueden ser letales o subletales.
- *Especie biológica expuesta.* La susceptibilidad de las distintas especies a la exposición a determinadas sustancias puede ser totalmente diferente. Estas diferencias pueden deberse a múltiples factores entre los que se encuentran las velocidades y tipos de metabolismo, diferencias genéticas, diferencias en la dieta, edad, sexo...

III.1.1.- METALES PESADOS EN EL MEDIO AMBIENTE.

Los metales pesados se encuentran de forma natural en rocas, suelos, agua y aire. La concentración de estos metales en suelos y rocas es muy superior a la existente en el agua. Al contrario que en rocas y suelos, donde son insolubles en la mayoría de los casos, los metales pesados presentes en el agua se encuentran en una forma química relativamente disponible para los seres vivos (Mas y Azcue 1993).

Estos metales se liberan al medio ambiente por fuentes naturales o como consecuencia de las actividades humanas. La principal fuente natural de metales en el medio ambiente es el proceso de erosión de las rocas. En zonas mineralizadas, los metales pesados se encuentran en elevadas concentraciones en el agua, suelos, vegetación... Otras fuentes naturales de metales son las erupciones volcánicas, arrastre de polvo de suelos contaminados, ciertos procesos biológicos, incendios forestales y el rocío marino.

La procedencia de los metales pesados encontrados en las aguas residuales es variada, asociándose las fuentes de contaminación a industrias establecidas en zonas urbanas o en polígonos industriales carentes de plantas de tratamiento, a talleres de automóviles, al pequeño y mediano comercio, a grandes infraestructuras como puertos y aeropuertos, a grandes áreas comerciales, al baldeo y limpieza de calles o a las de tipo propiamente doméstico.

Los agentes y vías de contaminación por metales pesados en las aguas residuales de origen urbano son igualmente diversos, destacando los vertidos ilegales a la red de alcantarillado de aceites lubricantes usados con altos contenidos de plomo (situación claramente en recesión, no solo por las mejoras introducidas en la gestión de dichos residuos, sino, fundamentalmente, por la introducción de gasolinas sin plomo), pinturas y colorantes con ciertos niveles de plomo, vertidos de taladrinas (sustancias utilizadas en la industria metalúrgica como refrigerantes y lubricantes) con alto contenido de metales, pilas de botón con elevados niveles de níquel, cadmio o mercurio procedentes del ámbito doméstico, residuos originarios de la industria del decapado, etc. También merece la pena considerar otras vías de contaminación como la procedente de la corrosión de tuberías y depósitos metálicos, así como la proveniente del arrastre por el baldeo de calles o por las aguas pluviales, siendo un buen ejemplo de ello el Pb procedente de la combustión de las gasolinas o los metales provenientes de procesos de la corrosión diversos depositados en el medio urbano.

Numerosos estudios han abordado el problema medioambiental de los metales pesados, existiendo unanimidad entre la comunidad científica respecto al carácter tóxico de los mismos para los seres vivos. Afectan a las cadenas alimenticias provocando un efecto de bioacumulación entre los organismos de la cadena trófica. Ello es debido a la alta persistencia de los metales pesados en el entorno, al no tener, la mayoría de estos, una función biológica definida. Bastante conocido es el caso en el que se incorporan a la cadena alimenticia a través de los organismos filtrantes presentes en los sedimentos marinos, habiéndose observado en ciertas especies un factor de bioconcentración (cociente entre la concentración del metal contaminante en el organismo vivo y en el agua circundante) de 291500 para Fe y Pb, 200000 para Cr o 2260000 para Cd.

III.1.2.- INCORPORACIÓN DE METALES PESADOS AL MEDIO.

La incorporación de metales pesados al *agua*, ya sea dulce o salada, es debida a vertidos industriales, a lluvia con partículas provenientes de vertidos a la atmosfera o de sedimentos, pasando a estuarios y océanos. Se debe de tener en cuenta que a igual concentración la toxicidad es mayor en aguas saladas.

Al *suelo*, la incorporación de metales pesados es debida a actividades asociadas a la minería, fundición y producción de electricidad, también se pueden incorporar desde la atmosfera a través de la lluvia o desde el agua de riego, acumulándose en forma de sedimentos cargados de estos metales.

A la *atmosfera*, la incorporación se produce de manera directa en forma de vapores con micropartículas provenientes de zonas mineras o industriales.

III.1.3.- CADMIO.

Uno de los mayores agentes tóxicos asociado a contaminación ambiental e industrial es el cadmio, pues reúne cuatro de las características más temidas de un tóxico:

1. Efectos adversos para el hombre y el medio ambiente.
2. Bioacumulación.
3. Persistencia en el medio ambiente.
4. "Viaja" grandes distancias con el viento y en los cursos de agua.

A partir de la mitad del siglo pasado, la producción y el uso de cadmio a nivel industrial se ha expandido rápidamente, y su eliminación se ha convertido en un serio problema para el ambiente. Los usos más habituales de este metal son la industria de la galvanoplastia, la fabricación de baterías y la estabilización de algunos plásticos, aunque el cadmio se ha utilizado también en la elaboración de algunos plaguicidas y fertilizantes.

Estas actividades, lo remueven de sus depósitos naturales insolubles, distribuyéndolo en los diferentes elementos ambientales, como aire, tierra y agua, siendo éste el más importante. Esta dinámica ambiental del metal conlleva la exposición crónica de los organismos, con consecuencias tanto a escala individual como poblacional como consecuencia de los procesos de bioacumulación. Por ello, los impactos son variados y ocurren a distintas escalas, desde el organismo hasta ecosistema.

III.1.3.1.- CARACTERÍSTICAS

El cadmio es un elemento químico, su símbolo es Cd, con número atómico 48; tiene relación estrecha con el zinc, con el que se encuentra asociado en la naturaleza. Es un metal dúctil, de color blanco con un ligero matiz azulado. Es más blando y maleable que el zinc, pero un poco más duro que el estaño. Su densidad es de 112,40 g·mL⁻¹ y su densidad relativa es de 8,65. Su punto de fusión es de 320,9°C y el de ebullición de 765°C, inferiores a los del zinc. Hay ocho isótopos estables en la naturaleza y se han descrito once radioisótopos inestables de tipo artificial. El cadmio es miembro del grupo 12 (zinc, cadmio y mercurio) en la tabla periódica, y presenta propiedades químicas intermedias entre las del zinc metálico en disoluciones ácidas de sulfato. El cadmio es divalente en todos sus compuestos estables y su ion es incoloro.

En lo ambiental, el cadmio es un elemento relativamente raro en la litosfera. La greenockita (sulfuro de cadmio), único mineral del cadmio, no es una fuente comercial del metal. Casi todo el que se produce es obtenido como subproducto de la fundición y refinamiento de los minerales del zinc, los cuales por lo general contienen de 0,2 a

0,4% de cadmio. Estados Unidos, Canadá, México, Australia, Bélgica, Luxemburgo y República de Corea son fuentes importantes, aunque no todos son productores.

III.1.3.2.- EFECTOS SOBRE LA SALUD HUMANA.

El cadmio entra en el cuerpo humano mayoritariamente a través de la comida. Los alimentos que son ricos en cadmio pueden incrementar en gran medida la concentración de cadmio en los humanos. Ejemplos de ellos son patés, champiñones, mariscos, mejillones, cacao y algas.

La contaminación de cadmio en seres humanos también puede ocurrir por inhalación o ingestión de agua. Corren riesgo de inhalación de cadmio personas que viven en las zonas cercanas a los vertederos de residuos peligrosos o fábricas que liberan cadmio en el aire y gente que trabaja en las industrias de refineras del metal. También contiene cadmio el humo del tabaco. Cuando la gente respira el cadmio éste puede dañar severamente los pulmones, incluso puede causar la muerte. El cadmio primero es transportado hacia el hígado por la sangre, allí se une a proteínas formando complejos que son transportados hacia los riñones donde se acumula, causando daño en el mecanismo de filtración. Esto causa la excreción de proteínas esenciales y azúcares del cuerpo y su consecuente daño de los riñones.

Otros efectos sobre la salud que pueden ser causados por el cadmio son:

- Diarreas, dolor de estómago y vómitos severos.
- Fractura de huesos.
- Fallos en la reproducción y posibilidad incluso de infertilidad.
- Daño al sistema nervioso central.
- Daño al sistema inmune.
- Desordenes psicológicos.
- Posible daño al ADN o desarrollo de cáncer.

III.1.3.3.- EFECTO SOBRE EL MEDIO AMBIENTE.

Se liberan grandes cantidades de cadmio de forma natural, sobre 25.000 toneladas al año. La mitad de este cadmio es liberado en los ríos a través de la descomposición de rocas, una pequeña parte de cadmio es liberado al aire a través de fuegos forestales y volcanes y el resto es liberado por las actividades humanas.

Las aguas residuales que contienen cadmio procedentes de las industrias suelen acabar contaminando el suelo. Las causas de estas corrientes de residuos son por ejemplo la producción de zinc, minerales de fosfato y las bioindustrias de estiércol. El cadmio de las corrientes residuales puede también entrar en el aire a través de la incineración de residuos urbanos y de la quema de combustibles fósiles. Gracias a las

regulaciones, actualmente sólo una pequeña cantidad de cadmio entra en el agua a través del vertido de aguas residuales.

Otra fuente importante de emisión de cadmio es la producción de fertilizantes fosfatados artificiales. Parte del cadmio terminará en el suelo después de que el fertilizante se aplique en las granjas y el resto terminará en las aguas residuales de las compañías productoras.

El cadmio es fuertemente adsorbido por la materia orgánica del suelo y puede ser transportado a grandes distancias cuando es adsorbido por el lodo. Esto puede ser extremadamente peligroso ya que pasa a las plantas, llegando así a los animales que se alimenten de ellas. Esto es un daño potencial para los animales que dependen de las plantas para sobrevivir, ya que el cadmio puede acumularse en sus cuerpos especialmente cuando estos comen muchas plantas diferentes. Las vacas pueden tener grandes cantidades de cadmio en sus riñones debido a esto.

Las lombrices y otros animales esenciales para el suelo son extremadamente sensibles al envenenamiento por cadmio, pueden morir a muy bajas concentraciones, alterando el ecosistema del suelo.

En ecosistemas acuáticos el cadmio puede bioacumularse en mejillones, ostras, gambas, langostas y peces. La susceptibilidad al cadmio puede variar ampliamente entre organismos acuáticos. Se sabe que organismos de agua salada son más resistentes al envenenamiento por cadmio que organismos de agua dulce. Animales que comen o beben cadmio algunas veces tienen la presión sanguínea alta y daños en el hígado y en el cerebro.

III.1.3.4.- PRINCIPALES INDUSTRIAS Y PROCESOS.

En el pasado, un uso comercial importante del cadmio fue como cubierta electrodepositada sobre hierro o acero para protegerlos contra la corrosión. Actualmente esta aplicación representa un 8% del consumo total de este metal. La mayor aplicación (78% del consumo aparente de cadmio) es en baterías de níquel-cadmio y la tercera como reactivo químico y pigmento.

Se recurre a cantidades apreciables en aleaciones de bajo punto de fusión semejantes a las del metal de Wood, en rociadoras automáticas contra el fuego y en cantidad menor, en aleaciones de latón, soldaduras y cojinetes. Los compuestos de cadmio se emplean como estabilizadores de plásticos y en la producción de cadmio fosforado. Por su gran capacidad de absorber neutrones, en especial el isótopo 113, se usa en barras de control y recubrimiento de reactores nucleares (Lenntech 2013).

III.2.- MÉTODOS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS.

El tratamiento de las aguas residuales tiene una doble finalidad; por un lado, cumplir la legislación vigente y, por otro, siempre que sea posible, reutilizar dichas aguas.

Los tratamientos de aguas residuales están basados en procesos de separación mediante los cuales se obtendrían dos o más productos de composición distinta. El proceso de separación utilizado puede variar en función del metal contaminante y de la concentración del mismo, en la Tabla III.2 se presentan algunas de las tecnologías disponibles para la eliminación de algunos metales pesados, así como de la concentración final alcanzada (Eckenfelder 1989)

TABLA III.2.- TECNOLOGÍAS DISPONIBLES PARA LA ELIMINACIÓN DE ALGUNOS METALES PESADOS (ECKENFELDER 1989)

METAL	CONCENTRACIÓN ALCANZABLE (mg·L ⁻¹)	MÉTODO
Arsénico	0,050	Precipitación como sulfuro con filtración.
	0,060	Adsorción en carbón.
	0,005	Coprecipitación como sulfato.
Bario	0,500	Precipitación como sulfato.
Cadmio	0,050	Precipitación como hidróxido a pH 10-11.
	0,050	Coprecipitación con hidróxido férrico.
	0,008	Precipitación como sulfuro.
Cobre	0,020-0,070	Precipitación como hidróxido.
	0,010-0,020	Precipitación como sulfuro.
Mercurio	0,010-0,020	Precipitación como sulfuro.
	0,001-0,0010	Coprecipitación como sulfato de aluminio.
	0,0005-0,005	Coprecipitación con hidróxido férrico.
	0,0001-0,005	Intercambio iónico.
Níquel	0,120	Precipitación como hidróxido a pH10.
Selenio	0,050	Precipitación como sulfuro.
Zinc	0,100	Precipitación como hidróxido a pH11.

Desde el punto de vista de la naturaleza del proceso de tratamiento, se pueden distinguir métodos físico-químicos, utilizados de forma tradicional, y métodos biológicos, como alternativa a los primeros.

III.2.1.- MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS.

Son métodos de separación basados en las diferentes propiedades físicas o químicas de los componentes de la disolución a tratar. Convencionalmente, los

métodos utilizados para la descontaminación de aguas residuales con metales pesados, incluyen alguno de los siguientes procesos: precipitación química, filtración, sedimentación, flotación, osmosis inversa, electrodiálisis, resinas de intercambio iónico, adsorción por carbón activo, extracción con disolventes, dilución y recuperación por vapor. A continuación, se detallan algunos de estos procesos.

III.2.1.1.- PRECIPITACIÓN QUÍMICA.

Es la técnica más ampliamente utilizada para la recuperación metálica. El método consiste en la adición de un reactivo iónico a la disolución metálica, con el fin de que se combine con el catión metálico formando un compuesto insoluble.

Los tratamientos que se emplean más comúnmente en el tratamiento de agua tienen por finalidad la precipitación de los iones Ca(II) y Mg(II) y la precipitación de hidróxidos metálicos.

En cuanto a la precipitación de hidróxidos metálicos, se utiliza esencialmente para la eliminación de metales pesados (cadmio, cobre, níquel, zinc, hierro, etc.) que se encuentran principalmente en vertidos de talleres de tratamiento de superficies. Estos metales tienen la propiedad común, siempre que no se encuentren formando complejos, de precipitar en forma de hidróxidos o incluso de hidocarbonatos, en una zona de pH característica de cada uno de ellos. Como reactivos de precipitación se emplean habitualmente $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , sales de bario, etc.

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

En la Tabla III.3 se presentan los productos de solubilidad de algunos compuestos formados en la precipitación de metales pesados (Cotoruelo y Marqués 1999).

TABLA III.3.- PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD DE ALGUNOS COMPUESTOS METÁLICOS. (COTORUELO Y MARQUÉS 1999)

METAL	COMPUESTO	PRODUCTO DE SOLUBILIDAD
Ag	AgOH	$1,52 \cdot 10^{-8}$
	Ag ₂ CO ₃	$6,15 \cdot 10^{-12}$
	Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$
Cd	CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
Cr	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$
Fe	Fe(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-36}$
	Fe(OH) ₂	$1,64 \cdot 10^{-14}$
	FeS	$1,0 \cdot 10^{-19}$
Hg	HgS	$2,0 \cdot 10^{-49}$
Ni	NiS	$1,4 \cdot 10^{-24}$
Pb	Pb(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-19}$
	PbCO ₃	$8,5 \cdot 10^{-45}$
	PbS	$2,0 \cdot 10^{-47}$
Zn	Zn(OH) ₂	$1,8 \cdot 10^{-14}$
	ZnS	$1,2 \cdot 10^{-22}$

III.2.1.2.- EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES.

La extracción con disolventes es una operación que consiste en la adición de un compuesto orgánico al agua, con el fin de conseguir la separación o concentración de los iones o compuestos metálicos presentes en la misma, aprovechando la afinidad existente entre dicho producto orgánico y los elementos metálicos que se encuentran en la disolución.

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

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

La extracción con disolventes es una técnica relativamente moderna que comenzó a utilizarse para la extracción, concentración y purificación del uranio. En la

actualidad se está extendiendo su uso al campo de la metalurgia no férrea, para la eliminación de metales pesados tales como el zinc, cobre, cadmio...

III.2.1.3.- OSMOSIS INVERSA.

La *osmosis inversa* es una operación en la que se separa el agua de las sales disueltas en la misma mediante filtración a través de una membrana semipermeable, a una presión superior a la presión osmótica.

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

Una membrana de osmosis debe considerarse como una barrera de difusión no porosa en la que la transferencia tiene lugar por disolución de las especies moleculares de la disolución en el interior de la membrana, y seguidamente por difusión de las mismas (solutos y solventes), bajo el efecto de gradientes de concentración y de presión que modifican el potencial químico de la solución, en el material de la membrana.

En osmosis inversa, las membranas no solo retienen partículas insolubles, sino también moléculas o iones disueltos. La acumulación de estos últimos en la proximidad de la membrana da lugar a fenómenos de polarización, y su concentración produce un aumento de la presión osmótica de la solución a tratar, seguido a veces por fenómenos de precipitación.

Para que el funcionamiento de las unidades de osmosis inversa sea adecuado, es necesario que el agua que alimenta a las mismas sea de gran calidad. La presencia de materia coloidal en el influente puede provocar la obstrucción de las membranas; de igual manera, la existencia de hierro y manganeso en el agua puede dar lugar a la aparición de incrustaciones carbonatadas. Por este motivo, es usual realizar un pretratamiento y un ajuste previo del pH (a un valor comprendido entre 4 y 7,5) del influente para evitar que se produzcan los problemas mencionados anteriormente. También es necesario realizar una limpieza química periódica de los elementos de la membrana.

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

III.2.1.4.- ELECTRODIÁLISIS.

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

El rendimiento en la eliminación de sólidos disueltos por este método depende de diferentes factores, entre los que cabe destacar los siguientes:

- Temperatura del agua residual.
- Corriente eléctrica que se hace circular.
- Tipo y cantidad de iones presentes.
- Selectividad de la membrana.
- Potencial que presenta el agua para producir obturaciones e incrustaciones.
- Caudal de agua residual.
- Número y configuración de las etapas empleadas.

Los problemas que puede presentar este método están relacionados con la posible obstrucción de la membrana por la materia coloidal existente en el agua, así como la precipitación química de sales poco solubles en la superficie de la membrana. Para reducir estos problemas se suele llevar a cabo un pretratamiento del agua con carbón activo, incluso precedido de una precipitación química y filtración.

Además hay que añadir la imposibilidad de conseguir aguas altamente desmineralizadas, ya que el costo del agua tratada aumenta rápidamente con la salinidad del agua entrante y deben eliminarse previamente el conjunto de sales susceptibles de precipitar en los compartimentos de concentración.

III.2.1.5.- ULTRAFILTRACIÓN.

Sistema de tratamiento alternativo a los procesos tradicionales de eliminación de metales pesados. El proceso de separación-concentración "selectiva" de metales pesados, está basado en la formación de complejos metálicos con ligandos poliméricos solubles en agua. La disolución se bombea a un módulo de ultrafiltración, obteniéndose una corriente, *permeado*, libre del metal que se desea separar, y una corriente, *rechazo*, que se devuelve al reactor o se recoge para un tratamiento posterior de separación del metal y recuperación del ligando complejante.

Como agente polimérico se puede seleccionar la *polietilenimina*, debido a su elevada selectividad por metales de transición y la fuerte dependencia de la unión polímero-metal del pH.

III.2.1.6.- INTERCAMBIO IÓNICO.

En los sistemas de *intercambio iónico* los iones de los metales pesados son intercambiados por iones no tóxicos, quedando retenidos en el intercambiador iónico. Estos son sustancias granuladas insolubles que tienen en su estructura molecular radicales ácidos o básicos que pueden ser intercambiados. Los iones positivos o negativos fijados en estos radicales son reemplazados por iones del mismo signo que se encuentran en solución en el líquido en contacto con ellos. Mediante esta permutación, denominada intercambio de iones, se modifica la composición iónica del líquido objeto de tratamiento. El intercambio iónico se puede considerar como un proceso de adsorción debido a que los grupos funcionales cargados en los que ocurre el intercambio están en la superficie del sólido y porque los iones cambiables deben sufrir una transferencia de fase, desde la fase líquida a la superficie de la fase sólida (Weber 1979).

La velocidad de intercambio iónico está determinada por las siguientes velocidades relativas:

1. Transporte de los iones cambiables desde el seno de la disolución hasta la superficie externa del sólido.
2. Transporte a través de la película de líquido externa o capa contigua a la superficie del sólido (difusión externa).
3. Transporte dentro de los poros internos del sólido hacia los lugares de intercambio activo (difusión intraparticular).
4. Proceso real de intercambio.
5. Transporte dentro de los poros internos del sólido desde los lugares activos hacia la capa contigua a la superficie del sólido (difusión intraparticular).
6. Transporte a través de la película o capa contigua a la superficie del sólido (difusión externa).
7. Transporte de los iones cambiados desde la superficie externa del sólido hasta el seno de la disolución.

La velocidad global del proceso generalmente está controlada por los procesos de transporte: por la difusión iónica a través de la película de disolución que rodea al sólido (difusión externa) y/o por la difusión de los iones en el interior de los poros del sólido (difusión intraparticular).

Los intercambiadores iónicos forman un grupo de materiales muy heterogéneo, cuya única característica común es que contiene una carga eléctrica fija capaz de enlazar a iones de carga opuesta. Se clasifican en tres grandes grupos: intercambiadores orgánicos, inorgánicos y resinas impregnadas. Los tres incluyen materiales sintéticos y naturales.

- *Intercambiadores iónicos inorgánicos:*
 - *Naturales.* Son aluminosilicatos como zeolitas, arcillas minerales y feldspatos.
 - *Sintéticos.* A su vez se dividen en:
 - Óxidos metálicos hidratados, como por ejemplo óxido de titanio hidratado, ácido poliantimónico...
 - Sales insolubles de metales polivalentes, como fosfato de titanio.
 - Sales insolubles de heteropoliácidos, como molibdenofosfato amónico.
 - Sales complejas basadas en hexacianoferratos insolubles.
 - Zeolitas sintéticas, como minerales de aluminosilicatos microporosos con estructura cristalina bien definida.
- *Intercambiadores iónicos orgánicos:*
 - *Resinas orgánicas naturales.* Existen varios polímeros que actúan como intercambiadores iónicos, como celulosa, ácido algínico, quitina, quitosan y también derivados de éstos.
 - *Resinas orgánicas sintéticas.* Las resinas sintéticas de intercambio iónico son una matriz polimérica reticulada por la acción de un agente entrecruzante y derivatizada con grupos inorgánicos que actúan como grupos funcionales. Son los materiales más habituales en las aplicaciones de intercambio iónico en la industria.
- *Resinas impregnadas.* Consta de un soporte polimérico que se impregna con una disolución orgánica que contiene un extractante selectivo para un metal en concreto. Poseen un gran inconveniente, la pérdida de disolvente durante su uso, lo cual reduce mucho su aplicabilidad.

Un factor importante a tener en cuenta en los procesos de intercambio iónico es la preferencia de ciertas resinas por unos iones determinados.

III.2.1.7.- ADSORCIÓN.

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

componentes de disoluciones gaseosas o líquidas. La sustancia que se adsorbe se denomina *adsorbato* y el material sobre el que lo hace se llama *adsorbente*, el proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción. (Tubert y Talanquer 1997)

La adsorción se distingue de la absorción en que esta última implica acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en la superficie.

La operación de adsorción implica diversas etapas:

1. Puesta en contacto del sólido adsorbente y la fase fluida.
2. Difusión del soluto desde el seno de la fase fluida hasta la superficie del sólido.
3. Difusión del soluto desde la superficie hacia los centros activos en el interior del sólido.
4. Adsorción.
5. Separación de las dos fases: sólido agotado-fase fluida.

Podemos distinguir dos tipos de adsorción:

- a. *Adsorción física (o adsorción ideal)*. La adsorción sobre la superficie del sólido se produce por la acción de fuerzas de Van der Waals. Las especies adsorbidas no quedan fijadas en un lugar específico de la superficie y tienen libertad de movimiento sobre la misma. La adsorción de este tipo predomina a baja temperatura y se caracteriza por una energía de adsorción relativamente baja.
- b. *Adsorción química (quimisorción o adsorción activa)*. Se caracteriza por la interacción química que se produce entre adsorbato y adsorbente, con la formación de nuevos enlaces. En este caso, las especies adsorbidas no tienen libertad de movimiento en la superficie del sólido, al encontrarse fuertemente enlazadas en los centros activos del adsorbente. Los procesos de adsorción química exhiben elevadas energías de adsorción, debido a la fuerza de los enlaces que se forman, y se ven favorecidos a elevadas temperaturas.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción, es decir, las diversas fuerzas que actúan en los diferentes tipos de adsorción, a menudo interaccionan dando lugar a la concentración de un soluto determinado en la superficie de un sólido. De hecho no es fácil distinguir entre adsorción física y química. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la adsorción física y cerca de $-2000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la quimisorción (Atkins 1991)

Aunque hay muchos métodos para la eliminación de metales pesados disueltos, como la precipitación química, complejación, extracción con disolventes y procesos con membranas (Patterson y Minear 1975), la adsorción es el proceso que muestra las mayores ventajas; es más selectivo, más efectivo y puede eliminar niveles muy bajos de metales pesados en disolución (Al-Asheh, Banat, y otros 2000), siendo mucho más eficaz que otros métodos cuando la concentración de iones en el medio es baja (Al-Asheh y Duvnjak 1998).

El fenómeno de la adsorción fue estudiado por Langmuir, quien consideraba que la superficie del adsorbente contenía un número fijo de lugares de adsorción y cada uno solo podía adsorber una sola molécula, no habiendo interacción entre las moléculas adsorbidas y siendo el calor de adsorción igual para todos los lugares independientemente de la fracción de superficie cubierta.

En el equilibrio, la capacidad de adsorción de un adsorbente depende de:

- *La superficie desarrollada del material.* A mayor superficie, mayor es la capacidad de adsorción. El tamaño de la partícula no tiene efecto sobre la capacidad de adsorción pero sí tiene efecto sobre la velocidad para alcanzar el equilibrio. Los mejores adsorbentes son, por consiguiente, sólidos muy porosos, tales como carbón y gel de sílice, que tienen superficies internas de hasta $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y los polvos muy finos.
- *La temperatura.* Un aumento permite generalmente llegar al equilibrio más rápidamente, pero la cantidad de impureza adsorbida es menos, lo cual quiere decir que si el tiempo no fuera importante, se podría lograr una mayor adsorción a menor temperatura, lo cual rara vez es práctico a nivel industrial, por lo que aumentar la temperatura normalmente resulta beneficioso, cuando sea posible.
- *La concentración de adsorbato en la disolución.* Se establece un equilibrio entre las concentraciones en la disolución y en el sólido adsorbente.
- *Las características hidrodinámicas del intercambio.* La velocidad relativa de las dos fases y, en especial, del tiempo de contacto entre las fases sólida y líquida.
- *La afinidad* de la superficie por la sustancia considerada y, por tanto, de la naturaleza de los productos que han de adsorber. Esta afinidad es función del pH.

El equilibrio entre las fases sólida y líquida se alcanza cuando la velocidad de adsorción de soluto sobre la superficie del sólido coincide con la velocidad de desorción, existiendo en ese momento una distribución definida de soluto entre las fases líquida y sólida. Esta distribución de soluto queda reflejada en las isotermas de

adsorción, que representan las concentraciones de adsorbato en las fases sólida y líquida en contacto, una vez alcanzado el equilibrio.

El adsorbente más utilizado para la eliminación de metales pesados es el carbón activado. En la Tabla III.4 se muestra el potencial del carbón activado para adsorber algunos metales (Alves 1992).

TABLA III.4.- POTENCIAL DE ADSORCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO PARA ADSORBER ALGUNOS METALES.

Potencial adsortivo	Metal	Potencial adsortivo	Metal
Elevado	Antimonio	Bueno	Plata
	Arsénico		Mercurio
	Bismuto		Cobalto
	Cromo		Cobre
	Estaño		Cadmio
Razonable	Zirconio	Bajo	Zinc
	Plomo		Bario
	Níquel		Selenio
	Titanio		Manganeso
	Vanadio		Molibdeno
	Hierro		

La principal desventaja de la adsorción en carbón activado es el alto precio del adsorbente, lo cual incrementa considerablemente el precio del tratamiento del agua residual (Dimitrova 2002). Como alternativa a la utilización de carbón activado, durante las últimas décadas se está estudiando el empleo como adsorbentes de materiales naturales renovables o residuales de bajo coste o nulo. Entre dichos materiales adsorbentes se utilizaron diferentes biomásas en el proceso conocido como biosorción. Ésta no sólo es considerada como una técnica fiable sino también como un método muy económico, lo que le da un gran atractivo para usarlo en la eliminación de metales pesados existentes en las aguas residuales (Volesky 2001).

III.2.2.- MÉTODOS BIOQUÍMICOS.

A pesar de que los métodos físico-químicos han sido los más utilizados en las últimas décadas para la separación de metales pesados, tienen múltiples desventajas. La principal de ellas es la gran producción de lodos, por lo que transforman la contaminación del agua en otro problema asociado con la eliminación de los desechos sólidos generados. Así mismo, estos métodos resultan poco efectivos o muy caros a concentraciones metálicas bajas ($0-100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) siendo todavía algunos metales, a estas concentraciones, extremadamente tóxicos para el medio ambiente.

El uso de materiales biológicos (biomasas) ha abierto nuevas expectativas para el tratamiento de las aguas residuales, tanto para la eliminación de metales contaminantes o para la recuperación de metales valiosos de las mismas (Volesky 1990). El estudio de la aplicabilidad de estos métodos biológicos tendría como finalidad el evitar problemas ambientales, económicos y técnicos, asociados al uso de métodos físico-químicos. Entre estos métodos biológicos más conocidos se pueden distinguir dos grupos. El primero estaría formado por aquellos métodos basados en la actividad biológica de los organismos que componen la biomasa siendo necesario, por tanto, el uso de mecanismos con vida, así como el uso de condiciones de manejo que aseguren la misma. Y el segundo grupo estaría formado por los métodos que son independientes de la actividad biológica pudiendo, por tanto, emplearse biomasa muerta con la ventaja de poder suprimir la metodología necesaria para mantenerla viva. En este grupo se incluye, principalmente, la bioadsorción.

III.2.2.1.- MÉTODOS BASADOS EN LA ACTIVIDAD BIOLÓGICA.

Existen microorganismos con capacidad de adsorber o precipitar metales. Dichos microorganismos se nutren de diversos compuestos de los que contaminan las aguas. Los flóculos que se forman por agregación de microorganismos son separados en forma de lodos. Entre las operaciones que utilizan microorganismos para llevar a cabo la depuración de encuentran:

- *Lodos activos*. Se añade agua con microorganismos a las aguas residuales en condiciones aerobias (burbujeo o agitación del agua).
- *Filtros bacterianos*. Los microorganismos están fijos en un soporte sobre el que fluyen las aguas a depurar. Se introduce oxígeno suficiente para asegurar que el proceso sea aerobio.
- *Biodiscos*. Intermedio a los dos anteriores. Grandes discos dentro de una mezcla de agua residual con microorganismos facilitan la fijación y el trabajo de microorganismos.
- *Lagunas aireadas*. Se realiza el proceso biológico en lagunas de gran extensión.
- *Degradación anaerobia*. Procesos con microorganismos que no necesitan oxígeno para su metabolismo.
- *Reducción*. La reducción microbiana de metales implica una disminución de la valencia del metal. En algunos casos, la reducción es parcial (el metal reducido aún exhibe una carga neta), mientras que en otros el ion metálico es reducido a su estado libre o metálico.

Para la eliminación de metales pesados por métodos biológicos se puede destacar la utilización de humedales artificiales. Este método explota la capacidad de diversas plantas y organismos acuáticos para retirar metales pesados y otros

contaminantes presentes en aguas residuales. Los principales factores que afectan a la eliminación de los metales pesados son la precipitación, adsorción sobre los organismos bentónicos, asimilación por las plantas flotantes (*Eichhornia crassipes*, *Azolla pinnata*...) y, en menor medida, por las plantas emergentes (*Phragmites australis*, *Scirpus lacustris*...) cultivadas sobre un sustrato determinado (Ellis, y otros 1994). El rendimiento es bastante alto, y en 3-6 días se puede eliminar más del 80% de los metales presentes en el agua (Reed, Crites y Middlebrooks 1995).

Dentro de estos humedales los hay diseñados con agua libre (a modo de laguna) o bien haciendo pasar el agua residual a través de un lecho de grava.

Entre las plantas acuáticas empleadas para la eliminación de metales pesados destaca la *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua). El jacinto de agua ha sido utilizado con éxito por la NASA/NSTL (National Aeronautics and Space Administration / National Space Technology Laboratories) para eliminar productos orgánicos y metales pesados contenidos en residuos químicos, antes de su vertido (Wolverton y McDonald 1977). De igual manera, en experimentos realizados en laboratorio, la *Eichhornia* adsorbe rápidamente oro, plata, cobalto, estroncio, cadmio, níquel, plomo y mercurio, concentrándose un 97% del cadmio y níquel en las raíces de la planta en un plazo de 24 horas. El sistema de meandro usado en la mina de Pb Homestake (MO. EEUU), hace pasar sus efluentes con Pb, Cu, Zn, Mn, Fe, Ni y Cd a través de canales que contienen algas, cianobacterias y plantas superiores (Gale y Wixson 1979).

III.2.2.2.- MÉTODOS INDEPENDIENTES DE LA ACTIVIDAD BIOLÓGICA.

En este grupo se incluye, principalmente, la bioadsorción. La *bioadsorción* es un tipo particular del proceso de adsorción comentado anteriormente, con la particularidad que en este caso el material adsorbente es de origen biológico, por lo que, dada la complejidad de estos materiales, el proceso de recuperación metálica puede ser más complicado que la adsorción sobre materiales no biológicos como carbón activo o resinas de intercambio (Volesky 2003).

El proceso de bioadsorción, en los últimos años, ha sido ampliamente estudiado en la eliminación de efluentes contaminados con metales pesados. Consiste en la fijación de metales pesados que se encuentran en disolución acuosa sobre la superficie de una determinada biomasa. Ésta fijación puede ser como adsorción física, como adsorción química y como intercambio de cationes, que se da entre los iones metálicos y los iones o protones de los grupos funcionales de la superficie de la biomasa. Este proceso por ser central en el desarrollo de este trabajo, será descrito en profundidad en el siguiente apartado.

III.3.- BIOADSORCIÓN.

La *bioadsorción* o *biosorción* consiste en la captación de diversas especies químicas por una biomasa (viva o muerta) a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico, o metabólicos, cuando se utiliza biomasa viva.

Entre los materiales que presentan una adecuada capacidad de adsorción se puede mencionar entre otros, el bagazo de la caña de azúcar (Anoop Krishnan y Anirudhan 2003), las hojas de coníferas (Aoyama, y otros 2000), la cascara de arroz (Feng, y otros 2004), la fibra de coco (Namasivayam y Kadirvelu 1999), así como, también, hojas muertas de *Posidonia oceánica* (Allouche, Mameri y Guibal 2011) y algas pardas como *Sargassum sp* (Davis, Volesky y Vieira 2000).

El proceso de biosorción implica una fase sólida –biomasa- (*bioadsorbente*) y una fase líquida que contiene las especies disueltas (*adsorbato*) que van a ser retenidas por el sólido. Al existir afinidad del adsorbente por los adsorbatos, estos últimos son transportados hacia el sólido donde son retenidos por diferentes mecanismos. Esta operación continúa hasta que se establece un equilibrio entre adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido.

El uso de biomasa muerta tiene ventajas sobre la utilización de biomasa viva: no es necesario adicionar nutrientes, la operación es inmune a la toxicidad o a condiciones de operación adversas para la vida, los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas, la recuperación de los metales retenidos es más fácil y la biomasa se comporta como un intercambiador de iones. Pero también deben tenerse en cuenta los inconvenientes que conlleva: rápida saturación, el secuestro por adsorción es sensible al pH, el estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, entre otros (Macaskie 1990).

Los primeros intentos en el campo de la biosorción se atribuyen a Adams y Holmes (1935). Estos investigadores describieron la eliminación de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por resinas de tanino. Ya han transcurrido más de 75 años desde estos primeros intentos de biosorción, pero solo desde la década de los 90, y por razones fundamentalmente de tipo económico, las investigaciones desarrolladas se han centrado principalmente en el empleo de esta técnica para la eliminación de especies metálicas presentes en efluentes acuosos.

Hay un gran volumen de documentación relativa a la eliminación de los diferentes metales pesados usando para ello diferentes bioadsorbentes y en diferentes condiciones experimentales, donde se demuestra que cada bioadsorbente tiene sus propias características y las prestaciones de cada uno están influidas por una serie de factores como el pH y la presencia de otros iones en disolución (Schiewer y Volesky 1995)

La elección y la viabilidad del empleo de determinados materiales naturales como bioadsorbentes está influenciada por una serie de factores como pueden ser el coste, su acondicionamiento previo, la selectividad del material y la regeneración de los mismos.

Se puede hacer una primera clasificación atendiendo al coste del bioadsorbente, diferenciando entre bioadsorbentes de *bajo coste* y de *alto coste*.

Denominamos *bioadsorbentes de bajo coste* a aquellos cuyo procesamiento es muy escaso, son muy abundantes en la naturaleza o se obtienen como subproducto o material de desecho de otra industria. (Bailey, y otros 1999).

Los cladodios de *Opuntia*, bioadsorbente usado en nuestro estudio, se puede clasificar como bioadsorbentes de bajo coste, ya que es un material abundante en la naturaleza, especialmente en la Región de Murcia, con un procesado bastante sencillo.

Según Volesky, la capacidad de la biomasa para concentrar y movilizar metales pesados, depende, en cierta medida de los siguientes factores:

- Tipo de biomasa.
- Mezcla de la disolución a tratar.
- Preparación previa de la biomasa.
- Proceso físico-químico aplicado.

Los bioadsorbentes son capaces de secuestrar los iones metálicos disueltos y diluir soluciones complejas con una alta eficiencia y rapidez, por lo que son candidatos ideales para el tratamiento de altos volúmenes de agua residual con una baja concentración de iones.

III.3.1.- BIOADSORBENTES

Existen numerosos materiales naturales que pueden actuar como biosorbentes: microorganismos, algas, bacterias, hongos, desechos de las industrias agroalimentarias... Estos materiales han demostrado su capacidad para eliminar metales pesados presentes en aguas residuales a un bajo coste debido a su gran abundancia en la naturaleza.

III.3.1.1.- RESIDUOS VEGETALES PROCEDENTES DE PROCESOS INDUSTRIALES O AGRÍCOLAS.

Estos bioadsorbentes deberían obtenerse gratuitamente o a muy bajo coste, de ahí su interés de estudio.

Los productos agrícolas están compuestos principalmente de lignina y celulosa, con grupos funcionales como alcohol, aldehídos, cetonas, fenoles y éteres (Lesmana, y otros 2009).

Estos grupos tienen la capacidad de unirse a los metales pesados formando complejos con los iones metálicos en disolución a través de la donación de electrones del grupo funcional del bioadsorbente (Ofojama y Ho 2007).

Debido a la complejidad en la estructura de estos materiales son varios los mecanismos que intervienen en el proceso de adsorción (intercambio iónico, complejación, adsorción física, quimisorción, precipitación) (Veglio y Beolchini 1997).

Es necesario realizar a estos materiales un pretratamiento para mejorar las propiedades mecánicas, de permeabilidad y la capacidad de adsorción. Además los bioadsorbentes sin tratar tienden a lixiviar grandes cantidades de compuestos orgánicos durante el tratamiento del agua, como se puede observar en el color verde o amarillo del agua de bioadsorción. Con el fin de mejorar las propiedades y evitar el problema de lixiviados, un bioadsorbente debe ser tratado antes de su uso (Chen, Yoon y Yiacoumi 2003).

Estas modificaciones suelen ser protonación, aminación o incorporación de polietileniminas o poliacrilamidas con objeto de incrementar los lugares activos del bioadsorbente y aumentar así su capacidad de sorción (Volesky 2003).

Algunos residuos vegetales procedentes de procesos industriales o agrícolas, ya usados como bioadsorbentes son: cáscara de almendra, madera de abedul, corteza de coco, orujo de oliva, harina de coco, fibra de coco, cáscara de nuez, piel de limón, piel de naranja, corteza de pino, residuos de té.

III.3.1.2.- BIOMASA MICROBIANA.

BIOADSORBENTES BACTERIANOS.

A principios de 1980 se descubrió que algunos microorganismos tenían una alta capacidad de acumular metales (Vijayaraghavana, y otros 2004). Entre dichos microorganismos se encuentran las bacterias que se emplean como bioadsorbentes debido a su pequeño tamaño, su ubicuidad, la capacidad de controlar sus condiciones de crecimiento, así como su resistencia a los diferentes medios donde se desarrolle (Urrutia 1997).

Especies de bacterias como *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, han sido probadas ya como bioadsorbentes (Wang y Chen 2009).

Las bacterias pueden poseer la capacidad de bioadsorción de muchos elementos o, dependiendo de la especie, solamente de algunos. Es probable que en el futuro, los microorganismos se adapten para un elemento específico o un grupo de elementos mediante modificación genética (Mann 1990).

BIOADSORBENTES A BASE DE HONGOS.

Tanto las levaduras como los hongos filamentosos han sido objeto de estudio por su capacidad de adsorber metales como el plomo y el cadmio de aguas residuales y la recuperación de metales preciosos como el oro y la plata de aguas de proceso (Kapoor y Viraraghavan 1997).

La biomasa de hongos y levaduras obtenida como subproducto de los procesos de fermentación industrial puede ser empleada como materia prima para la formulación de bioadsorbentes de metales pesados. Mediante el empleo de subproductos de desecho se puede lograr el control de la contaminación de los efluentes, (Wang y Chen 2009).

La biomasa a base de levaduras se ha usado con éxito como bioadsorbente para la eliminación de plata, oro, cadmio, cobalto, cobre, cromo, níquel, plomo, uranio, talio y zinc en disolución acuosa.

BIOADSORBENTES A BASE DE ALGAS.

Las algas abundan en la naturaleza, en hábitats acuáticos de agua dulce, agua marina y en los suelos húmedos. Al tener una fácil disponibilidad hace que sea una especie de interés como bioadsorbente.

En bioadsorción, se han usado varios tipos de algas y se investigó su utilización para eliminar metales pesados.

Sin embargo, existen pocas publicaciones sobre bioadsorción de algas, en comparación con los que utilizan otros tipos de biomasa. De entre la literatura publicada, son las algas pardas las que han recibido una mayor atención. Estas pueden acumular altas concentraciones de metales pesados en ecosistemas contaminados, presentando una alta afinidad por el plomo, seguida del cadmio, cobre, níquel y zinc. Como resultado pueden ser usadas como biomonitores en áreas costeras. Además algunas especies de algas como la *P. gymnospora* sintetizan una gran cantidad de polisacáridos para evitar acumulación de metales en sus células. Este comportamiento puede ser considerado como un mecanismo de defensa contra la adsorción de metales (Andrade, Pulido y Correa 2010).

III.3.2.- MECANISMOS DE BIOADSORCIÓN.

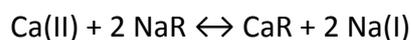
Los mecanismos de bioadsorción son muy variados y dependen en cada caso del metal y del material adsorbente. Puede ser una o la combinación de intercambio iónico, formación de complejos o quelación, adsorción... La extracción de metales mediante biosorbentes vegetales se atribuye a sus proteínas, carbohidratos y componentes fenólicos que contienen grupos carboxil, hidroxil, sulfatos, fosfatos y amino que pueden atrapar los iones metálicos (Villaescusa, y otros 2004). Cuando los bioadsorbentes son de origen orgánico, la extracción de metales se atribuye a los grupos amino y fosfatos en los ácidos nucleicos; grupos amino, amido y carboxílicos en las proteínas; grupos hidroxil, carboxil y sulfatos de polisacáridos en algas marinas; polisacáridos estructurales en hongos y grupos acetamido en la quitina (Martínez, y otros 2006) (Volesky 2001).

Debido a la compleja estructura de estos materiales se cree que probablemente varios mecanismos actúen simultáneamente en el proceso de adsorción. Los principales mecanismos de adsorción son:

III.3.2.1.- INTERCAMBIO IÓNICO.

Gran parte de los bioadsorbentes contienen grupos funcionales enlazados que aportan carga iónica (sales de Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II)) en sus estructuras; estos cationes pueden ser intercambiados con los iones metálicos y quedar unidos al material. Estudios previos proponen el intercambio iónico como el principal mecanismo en la sorción de Cu(II), Cd(II), Ni(II) con corteza de pino (Al-Asheh y Duvnjak 1998), de Cd(II) y Zn(II) con restos de cassava (Horsfall y Abia 2003) y de Cu(II) y Ni(II) con raspa de uva (Villaescusa, y otros 2004), se cree que este mecanismo de sorción está presente en la mayoría de adsorbentes de origen vegetal.

El intercambio iónico se expresa como una reacción reversible que comprende cantidades químicamente equivalentes. Un ejemplo común, es la reacción para el ablandamiento del agua, donde R es un centro activo aniónico y estacionario del bioadsorbente.



III.3.2.2.- ADSORCIÓN FÍSICA.

La unión entre la superficie del sorbente y el metal se produce por fuerzas de atracción electrostática o de Van der Waals. La molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas.

Este mecanismo está presente en la sorción de diversos metales con biomasa microbiana. Estudios previos de la adsorción de torio, uranio, cobre, níquel, zinc y cadmio con *Rhizopus arrhizus* han concluido que la unión del metal al sorbente se produce principalmente mediante adsorción física sobre algunos componentes de la pared celular. La adsorción física también se considera el principal mecanismo de la mayoría de las sustancias orgánicas en agua con carbón activado.

III.3.2.3.- COMPLEJACIÓN.

La unión entre el adsorbente y el metal se produce a través de formación de complejos en la superficie del material, ésta contiene ligandos unidentados o polidentados (quelación), según si pueden coordinar uno o más electrones con el metal. Este mecanismo está presente en la sorción de uranio y torio por el hongo *Rhizopus arrhizus* (Pascoal Neto, y otros 1995), el mecanismo principal es la adsorción pero también se forman complejos del metal con el nitrógeno de los componentes de la pared celular.

III.3.2.4.- QUIMIOSORCIÓN.

En la quimiosorción la unión entre el bioadsorbente y el metal se produce por enlaces químicos mediante el intercambio de electrones, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactivo y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada.

III.3.2.5.- PRECIPITACIÓN.

La precipitación o microprecipitación se asocia a un mecanismo de defensa de algunos microorganismos, los cuales pueden producir sustancias que precipitan los elementos tóxicos acumulados en su interior o en el medio que los rodea (Alós y Juvina 2005).

La cantidad de metal depositado o adsorbido no depende únicamente del bioadsorbente sino también de factores físico-químicos como la temperatura, pH, fuerza iónica o la presencia de otros metales pesados (Volesky 2003).

III.3.2.6.- EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Se ha observado que la temperatura puede influenciar en el proceso de bioadsorción. Un aumento elevado de temperatura puede causar un cambio en la textura del bioadsorbente y un deterioro del material que desemboca en una pérdida de capacidad de adsorción (Avilés González 2010).

El efecto de la temperatura en la bioadsorción depende del calor de adsorción. La constante de equilibrio de adsorción se describe termodinámicamente como:

$$K_{int} = \exp\left(\frac{-\Delta H^0 + T \cdot \Delta S^0}{R \cdot T}\right)$$

Siendo: ΔH^0 , incremento de entalpía; ΔS^0 , incremento de entropía; R , constante de gases ideales y T , temperatura.

III.3.2.7.- INFLUENCIA DEL PH.

El pH es el parámetro más importante en el proceso de bioadsorción, ya que puede afectar a la especiación del metal (distribución del metal, precipitación, complejación...) a la estabilidad de la biomasa (degradación potencial, lixiviación de algunos compuestos y grupos funcionales), y al estado químico de sus grupos reactivos (protonación/desprotonación), (Allouche, Mameri y Guibal 2011).

También es un parámetro importante debido a que los iones hidrógeno son fuertes competidores de los adsorbatos (Schiewer y Volesky 1995) e influyen en el tipo de especie iónica de los metales y en la ionización de los grupos funcionales superficiales (Schiewer y Volesky 1996).

El tratamiento previo de la biomasa con HCl permite la reducción de la variación del pH durante la adsorción del metal. Esto es importante para la estabilización de la materia y para reducir la posible aparición de fenómenos locales de microprecipitación del metal. Un bioadsorbente que cambie el pH de la disolución dificulta la comparación de los resultados de adsorción y la determinación de sus características, (Allouche, Mameri y Guibal 2011).

El pH óptimo para la bioadsorción aniónica, $\text{pH} > 4,5$; es el contrario que el óptimo para la bioadsorción catiónica, pH de 1,5 a 4.

Hay tres maneras de ver cómo influye el pH (Avilés González 2010):

- El estado de las zonas químicamente activas puede cambiar según el pH de la disolución.
- Valores de pH extremos, como los utilizados en la regeneración del bioadsorbente (desorción), puede dañar la estructura del material bioadsorbente produciendo una disminución de la capacidad de adsorción y pérdida de masa.
- La especiación del metal en solución depende del pH ya que en soluciones acuosas se produce la hidrólisis de iones incluso cuando el pH es bajo, especialmente en aniones metálicos de elevada carga y tamaño pequeño.

III.3.2.8.- EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA.

La influencia de la fuerza iónica no ha sido establecida hasta que Schiewer y Volesky estudiaron sistemáticamente el efecto de la fuerza iónica en la bioadsorción de cationes como Zn, Cd, Cu y Na.

El incremento de la fuerza iónica suprime la acción bioadsorbente como resultado de un incremento en la carga electrostática.

Sin embargo, se han hecho estudios del efecto de la fuerza iónica (Navarro, y otros 2009), en la eliminación de fenol usando como adsorbente arcillas organofílicas, y demuestra que ocurre lo contrario. La presencia de electrolitos en solución aumenta significativamente la capacidad de adsorción de fenol, tanto de la arcilla natural como de las modificadas, al mismo tiempo que, a mayor cantidad de electrolito (correspondiente con mayor fuerza iónica) presente en la solución, mayor es la capacidad de fenol removido de la solución.

III.3.2.9.- PRESENCIA DE OTROS IONES.

La presencia de iones en la disolución hace que estos puedan competir con el metal de interés en las zonas de adsorción.

Para la biosorción de cationes, como es el caso del Cd, se ha concluido que los metales ligeros se adhieren con menor fuerza que los iones metálicos pesados.

III.3.3.- MODELOS TEÓRICOS.

III.3.3.1.- ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

En sistemas simples se puede obtener una curva de equilibrio correspondiente a la relación de la concentración del soluto adsorbido para distintas concentraciones iniciales de soluto en la fase fluida. Esta curva se obtiene, normalmente, a una temperatura específica, y por lo tanto, se conoce con el nombre de isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción representa, por tanto, la relación de equilibrio del soluto adsorbido frente a soluto inicial en la fase fluida, a una temperatura determinada. En el caso de los gases, la concentración viene dada generalmente como fracción molar o como presión parcial, mientras que en el de los líquidos, la concentración se expresa habitualmente en masa por unidad de volumen.

Como resultado de la adsorción del soluto, su concentración en el fluido disminuye desde el valor inicial a un valor final en el equilibrio. La capacidad de adsorción del adsorbente viene dada por la expresión:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{w}$$

Dónde:

- q_e : es la cantidad de soluto adsorbida por cantidad de adsorbente (masa de adsorbato/masa del adsorbente)
- C_0 : es la concentración inicial de adsorbato (masa adsorbato/volumen disolución)
- C_e : es la concentración de adsorbato en el equilibrio (masa adsorbato/volumen disolución)
- V : es el volumen de solución
- w : es la cantidad de adsorbente

El término $(C_0 - C_e) \cdot V$, representa, por tanto, la cantidad, en masa, de adsorbato que ha sido adsorbido.

MODELO LINEAL.

Esta isoterma permite un tratamiento matemático sencillo de la adsorción basándose en la ley de Henry, que describe adecuadamente la variación de la capacidad de adsorción para valores bajos de la concentración de equilibrio, resultando la siguiente expresión:

$$q_e = K \cdot C_e$$

Donde K es la constante de adsorción.

MODELO DE LANGMUIR.

La ecuación de Langmuir se desarrolló por Irving Langmuir en 1918 para describir la adsorción de moléculas gaseosas en una superficie plana. Fue aplicada, en un primer momento, para diferentes estudios en los suelos; (Fried y Shapiro 1956), (Olsen y Watanabe 1957) para la descripción de la adsorción de fosfatos en los suelos. Pasado el tiempo, ha sido empleada ampliamente en muchos campos para describir la adsorción en superficies sólidas.

Se basa (en tanto como hipótesis) en lo siguiente:

- Sólo tiene lugar una adsorción monomolecular, sin interacción entre las moléculas adsorbidas.
- Ocurre en una superficie homogénea.
- La adsorción es localizada.
- La energía de adsorción es independiente del recubrimiento de la superficie.

- La adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente.
- La energía de adsorción es constante y uniforme en toda la superficie del adsorbente
- No existe transmigración de adsorbato en el plano de la superficie
- Cada sitio sólo acomoda una superficie activa.
- Toda adsorción se produce bajo el mismo-mecanismo.
- La velocidad de adsorción es la misma que la de desorción.

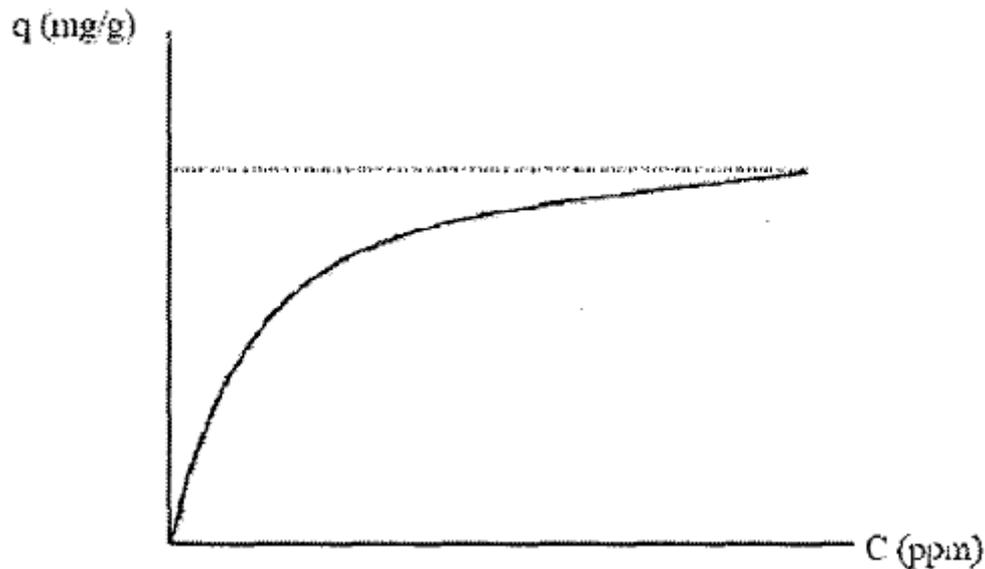


FIGURA III. 1.- FORMA COMÚN EN LA ISOTERMA DE LANGMUIR.

La expresión matemática de la ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = q_{max} \cdot \frac{C_e \cdot b}{1 + b \cdot C_e}$$

siendo q_e la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e es la concentración de equilibrio de soluto en el seno de la disolución ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_{max} es la capacidad de adsorción máxima ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y b es una constante relacionada con la energía libre de adsorción ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

MODELO DE FREUNDLICH.

El modelo de Freundlich propone una adsorción monosuperficial con una distribución heterogénea de la energía en los puntos energéticos, y con interacciones entre las moléculas adsorbidas. Este modelo isotérmico se refiere a una ecuación semiempírica atribuida a Freundlich (Freundlich 1906). Esta isoterma, que con frecuencia se describe como la ecuación clásica, es utilizada de forma extensa, en

particular dentro del rango de concentraciones bajas hasta intermedias según la siguiente ecuación:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

donde K es una constante indicativa de la capacidad de adsorción relativa del adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y n es una constante indicativa de la intensidad de la adsorción. Se trata, por tanto, de una expresión exponencial y asume que al aumentar la concentración de adsorbato, también aumenta la concentración de adsorbato en la superficie del adsorbente.

Esta ecuación puede ser linealizada de la forma:

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

y los parámetros se obtienen a partir de la representación de $\ln q_e$ frente a $\ln C_e$.

MODELO DE DUBININ Y RADUSHKEVINCH (DR).

El modelo DR también ha sido ampliamente usado para describir la adsorción en materiales microporosos, especialmente en aquellos de origen carbonoso. La isoterma DR no asume una superficie homogénea o un potencial constante de adsorción. Este modelo ha sido comúnmente aplicado en la forma de las ecuaciones siguientes:

$$q_e = Q_0 \cdot \exp(K_{DR} \cdot \varepsilon^2) \rightarrow \log q_e = \log Q_0 - K_{DR} \cdot \varepsilon^2$$

Donde K_{DR} es una constante relacionada con la energía de adsorción, Q_0 es la capacidad teórica de saturación, ε es el potencial Polanyi, calculado de la siguiente manera:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

El cálculo de las constantes K_{DR} y Q_0 de la isoterma DR se obtiene de la pendiente y de la intercepción de la gráfica $\ln q_e$ frente a ε^2 .

La medición de la energía libre de adsorción (E), se define como el cambio de energía libre cuando un mol de iones se trasfiere desde la solución a la superficie de los sólidos, se calcula a partir del valor de K_{DR} utilizando la ecuación:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$$

La importancia del modelo de DR radica en la magnitud de E por su utilidad en la determinación del tipo de adsorción.

Con el fin de predecir la eficiencia de la adsorción del proceso, el parámetro de equilibrio adimensional fue determinado por la siguiente ecuación:

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

Donde: C_0 es la concentración inicial de adsorbato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), y b es la constante de la isoterma de Langmuir. Valores de $r < 1$ representa un comportamiento favorable de adsorción y valores mayores representan un comportamiento desfavorable.

MODELO DE TEMKIN.

A diferencia de la isoterma de Langmuir, la isoterma de Temkin incorpora un factor que tiene en cuenta explícitamente las interacciones adsorbato - especies que se adsorben. En la isoterma de Temkin, la energía de adsorción de todas las moléculas en el plano de adsorción disminuye de manera lineal con la ocupación superficial (Kim, y otros 2004). Este modelo asume que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de energías de enlace, hasta una energía de enlace máxima. La isoterma de Temkin generalmente es utilizada en la forma:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(\alpha C_e)$$

Donde α es la constante de enlace de equilibrio correspondiente a la energía de enlace máxima. La isoterma de Temkin puede ser simplificada a la siguiente expresión:

$$q_e = \beta \ln \alpha + \beta \ln C_e$$

donde $\beta = RT/b$ está relacionada con la temperatura de adsorción, T es la temperatura absoluta en Kelvin y R es la constante universal de los gases, $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La constante b ($\text{J}\cdot\text{mg}^{-1}$) está relacionada con la energía de adsorción. La pendiente de la intersección entre q_e y $\ln C_e$ determina las constantes β y α .

III.3.3.2.- CINÉTICAS DE ADSORCIÓN.

El estudio de las isotermas de adsorción nos permite determinar para un sistema soluto-adsorbente dado, el grado de separación que se puede lograr y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del soluto.

Pero además de la isoterma, el conocimiento de la eficacia cinética del proceso de adsorción resulta fundamental para un conocimiento global del proceso de adsorción. El análisis cinético permite conocer la velocidad de retención del soluto, lo que determina el tiempo de residencia necesario para completar la reacción de adsorción. En general puede decirse que la cinética de la adsorción es la base para determinar la eficacia del sistema de adsorción.

La velocidad efectiva de la adsorción depende tanto de las condiciones de operación (flujo, temperatura, composición y presión), como de la configuración del sistema (intermitente, columna, etc.) y del tamaño del equipo donde se realizará la operación. El estudio de estos efectos incluye el conocimiento de los mecanismos de transporte.

Para que una partícula de soluto pueda ser adsorbida en la superficie de un poro del adsorbente, el soluto tiene que pasar del seno de la fase líquida a la superficie del adsorbente. En este proceso existen varias resistencias al movimiento del soluto que pueden visualizarse principalmente como:

- Resistencia de la película del líquido que rodea al adsorbente: el soluto difunde desde el seno del líquido a través de la película de líquido que rodea a la partícula de adsorbente (transporte de material externo: transporte del soluto desde el fluido hasta la superficie externa del adsorbente).
- Resistencia a la difusión dentro del poro: la adsorción se efectúa principalmente dentro del poro, por lo que el soluto debe difundir a través del líquido al interior de los poros (difusión interna: transporte del adsorbato hacia el interior de la partícula a través de los poros de esta).
- Resistencia a la reacción en la superficie: el soluto se une al sitio de adsorción por medio de una reacción de superficie, la cual es más rápida que los procesos anteriores (adsorción: las moléculas en los poros son adsorbidas desde la solución a la fase sólida).

Durante los últimos años se han propuesto distintos modelos para describir los datos de adsorción que se suelen encuadrar en dos grandes grupos: modelos de adsorción-difusión y modelos de adsorción-reacción. Aunque son básicamente distintos, ambos modelos se han utilizado para describir el proceso de adsorción.

Los modelos de adsorción-difusión consideran la existencia de tres etapas consecutivas:

1. Difusión de la capa líquida que rodea a las partículas adsorbentes (difusión externa).
2. Difusión a través del líquido contenido en los poros y/o en las paredes del poro (difusión interna o difusión intrapartícula)
3. Adsorción-desorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente.

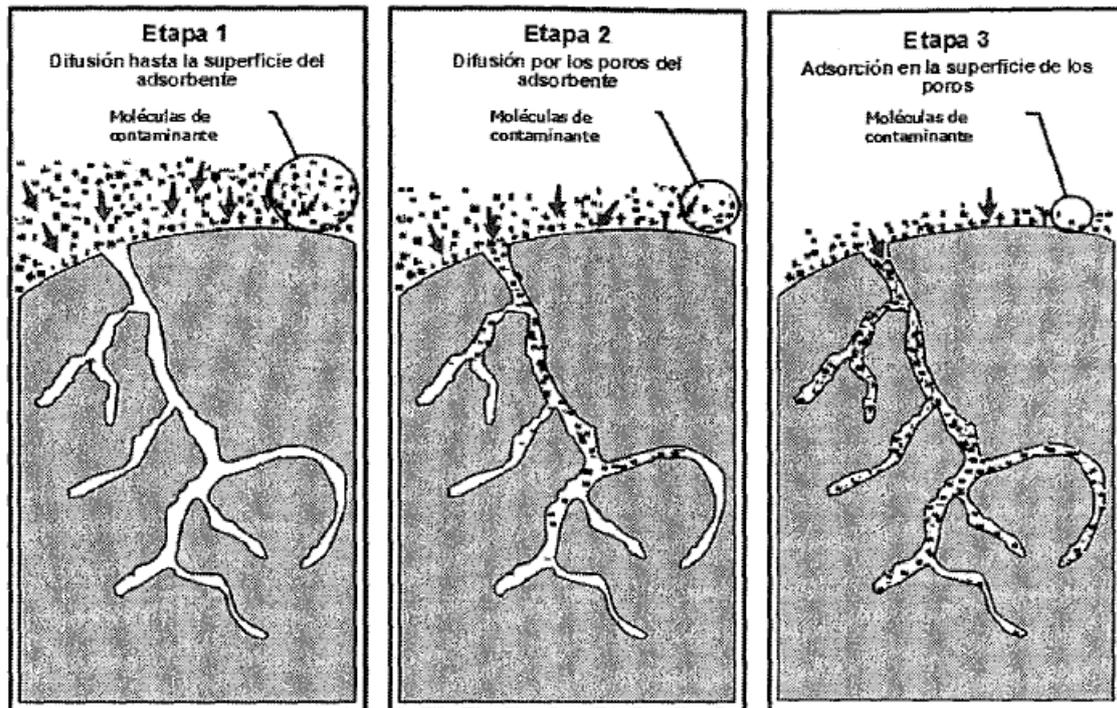


FIGURA III.2.- ETAPAS DE LA ADSORCIÓN.

Por el contrario los modelos de adsorción-reacción, que tienen su origen en la ingeniería de la reacción química, consideran de manera global el proceso de adsorción, sin diferenciar o distinguir ninguna etapa específica.

MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN-DIFUSIÓN.

Se acepta de manera general que la adsorción líquido sólido implica la difusión a través de la capa límite, la difusión intrapartícula y la interacción de superficie (adsorción propiamente dicha). Para el caso de la adsorción física, la interacción de superficie suele ser un proceso muy rápido que puede despreciarse en el estudio cinético, siendo la cinética controlada, en este caso, por la difusión en la capa límite o por la difusión intrapartícula (uno de los dos será la etapa limitante de la velocidad de la reacción). De acuerdo con ello, los modelos de adsorción-difusión se elaboran fundamentalmente para describir los procesos de difusión en la capa límite o de difusión intrapartícula (Vadivelan y Kumar 2005).

A continuación, y de un modo breve se indican las expresiones y modelos más significativos que componen cada una de las etapas mencionadas:

MODELO DE DIFUSIÓN EN LA CAPA LÍMITE

Ley de velocidad de la fuerza conductora lineal

En la adsorción líquido/sólido, el balance de masa permite establecer que la velocidad de acumulación del soluto en la fase sólida es igual a la de transferencia del soluto a través de la capa límite. La velocidad de acumulación del soluto en la partícula sólida viene dada por $V_p \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$, donde \bar{q} representa la concentración media de soluto en el sólido y V_p el volumen de la partícula. La velocidad de transferencia del soluto a través de la capa límite es proporcional al área superficial de la partícula A_s y a la fuerza conductora de la concentración $(C - C_i)$. Por tanto es igual a $k_f \cdot A_s \cdot (C - C_i)$. Por tanto puede escribirse que $V_p \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_f \cdot A_s \cdot (C - C_i)$ donde C_i y C representan la concentración de soluto en la interfase líquido/partícula y en el seno de la disolución, respectivamente. Esta ecuación puede escribirse de la forma $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_f \cdot \frac{A_s}{V_p} \cdot (C - C_i)$, y llamando S_0 al área superficial de partícula por unidad de volumen A_s/V_p , la ecuación quedaría $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_f \cdot S_0 \cdot (C - C_i)$, conocida como *ley de velocidad de la fuerza conductora lineal*, que se utiliza habitualmente para describir la transferencia de masa a través de la capa límite.

Ecuación de velocidad de la transferencia de materia por difusión en la capa límite

Se ha descrito esta ecuación de velocidad de la forma $\ln\left(1 - \frac{q_e}{q_i}\right) = -R' \cdot t$, en la que R' (min^{-1}) es la constante de difusión en la capa límite, que viene dada por $R' = \frac{3D'_e}{r_0 \cdot \Delta r_0 \cdot k'}$ en la que D'_e ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) es el coeficiente de difusión efectivo de la capa límite, r_0 el radio de las partículas de adsorbente, Δr_0 el espesor de la capa límite y k' la constante del equilibrio de adsorción. Si la difusión a través de la capa límite es la etapa determinante de la velocidad, la representación de $\ln\left(1 - \frac{q_e}{q_i}\right)$ frente a t dará una línea recta de pendiente $-R'$. Conocido R' , es posible calcular el valor del coeficiente de difusión efectivo de la capa límite D'_e .

MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTÍCULA

Uno de los modelos más típicos de difusión intrapartícula es denominado modelo de difusión en sólido homogéneo que describe la transferencia de materia en una esfera amorfa y homogénea. La ecuación representativa de este modelo es:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{D_s}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right)$$

donde D_s es el coeficiente de difusión intrapartícula, r es la posición radial y q es la cantidad de soluto adsorbido en el sólido en función de la posición radial a tiempo t .

Esta ecuación se ha resuelto para el caso de partículas esféricas, inicialmente libres de soluto, considerando que la concentración de soluto en la superficie es constante, es decir, despreciando la resistencia al transporte de la capa límite. La solución se expresa de la forma $\frac{q}{q_s} = 1 + \frac{2 \cdot r}{\pi \cdot R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin \frac{n \cdot \pi \cdot r}{R} \cdot e^{-\frac{D_s \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{R^2}}$, donde R es el radio total de la partícula.

El valor medio de q en una partícula esférica a un tiempo t , viene dado por:

$$\bar{q} = \frac{3}{R^3} \int_0^R q(r) \cdot r^2 \cdot dr$$

siendo $q(r)$ el valor local de la concentración en la fase sólida. Introduciendo el valor de $q(r)$ en la ecuación de \bar{q} se obtiene $\frac{\bar{q}}{q_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-\frac{D_s \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{R^2}}$, donde q_{∞} representa la concentración media en el sólido a tiempo infinito.

Para tiempos cortos $\frac{\bar{q}}{q_{\infty}} < 0,3$, esta ecuación puede simplificarse, obteniendo $\frac{\bar{q}}{q_{\infty}} = 6 \cdot \left(\frac{D_s}{R \cdot \pi}\right)^{1/2} \cdot t^{1/2}$, expresión de la que es posible obtener un valor de D_s a tiempos cortos representando $\frac{\bar{q}}{q_{\infty}}$ frente a $t^{1/2}$. De esta expresión puede también deducirse que la velocidad de adsorción disminuye al aumentar el tamaño de la partícula de adsorbente.

Para tiempos largos la ecuación de $\frac{\bar{q}}{q_{\infty}}$ puede expresarse de la forma:

$$\frac{\bar{q}}{q_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{D_s \cdot \pi^2 \cdot t}{R^2}}$$

cuya linealización conduce a $\ln\left(1 - \frac{\bar{q}}{q_{\infty}}\right) = 1 - \frac{D_s \cdot \pi^2}{R^2} \cdot t + \ln \frac{6}{\pi^2}$. Igualmente el valor de D_s puede obtenerse representando $\ln\left(1 - \frac{\bar{q}}{q_{\infty}}\right)$ frente al tiempo. No obstante la suposición de concentración constante con el tiempo puede no cumplirse a tiempos largos, por lo que suele ser más válida la ecuación para tiempos cortos.

MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN-REACCIÓN.

En cuanto a los modelos cinéticos de este tipo, destacan los modelos establecidos por Lagergren (también llamado ecuación de velocidad de pseudo primer orden), así como el descrito por Hoy-Mackay (ecuación de velocidad de pseudo segundo orden).

ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO PRIMER ORDEN

Lagergren presentó una ecuación de velocidad de primer orden para describir la adsorción sobre sólidos de compuestos disueltos en una fase líquida. Se considera como el primer modelo relacionado con la velocidad de adsorción, basado en la capacidad de adsorción. El modelo puede describirse como $\frac{dq_{p1}}{dt} = k_{p1} \cdot (q_e - q_t)$ donde q_e y q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y a tiempo t , respectivamente, k_{p1} (h^{-1}) la constante de velocidad de pseudo primer orden del modelo cinético. La integración de esta ecuación en las condiciones límite de $q_t = 0$ a $t = 0$ y $q_t = q_t$ a $t = t$ conduce a la ecuación $\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_{p1} \cdot t$ que puede ser reorganizada de la forma $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2,303} \cdot t$. (Lagergren 1898)

Para distinguir las ecuaciones cinéticas basadas en la capacidad de adsorción de aquellas basadas en la concentración, a las primeras se les ha llamado de "pseudo primer orden".

ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN

En su estudio de la cinética del proceso de adsorción de metales divalentes sobre carbón (turba), Ho y Mackay propusieron una ecuación de velocidad de segundo orden del tipo $\frac{dq_t}{dt} = k_{p2} \cdot (q_e - q_t)^2$, o bien, $\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_{p2} \cdot dt$ que integrando y tomando como límites de integración $q_t = 0$ a $t = 0$ y $q_t = q_t$ a $t = t$ da lugar a $\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{p2} \cdot t$ expresión que puede escribirse de la forma $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} \cdot t$ siendo $V_0 = k_{p2} \cdot q_e^2$ donde V_0 es ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) es la velocidad inicial de adsorción. Los valores de V_0 y de q_e pueden obtenerse de la representación de t/q_t frente a t . Al igual que en el caso anterior, para diferenciar las ecuaciones cinéticas basadas en la capacidad de adsorción de la basadas en la concentración de la disolución, se le conoce como ecuación de velocidad de pseudo segundo orden. (Ho y McKay 1999)

ECUACIÓN DE ELOVICH

Elovich propuso una ecuación cinética para describir aquellos procesos de adsorción en los que la velocidad de adsorción decrece exponencialmente con la cantidad de compuesto adsorbido.

Esta ecuación fue inicialmente diseñada para describir la cinética de la quimisorción de fases sobre superficies sólidas. La teoría usada consideraba un intercambio de especies en la superficie no homogénea del sólido, lo que supone diferentes procesos de intercambio de isótopos en el mismo momento. Posteriormente, fue modificada y utilizada en procesos de retención de metales en suelos, con resultado exitoso (Atkinson, Posner y Quirk 1971); (Carrasco, y otros 1993). Además, recientemente se ha aplicado este modelo exitosamente en procesos de

adsorción de contaminantes en solución acuosa (Cheung, Porter y McKay 2001); (Juang y Chen 1997).

Esta ecuación puede escribirse de la forma $\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t}$ donde q_t representa la cantidad de compuesto adsorbido a tiempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) (capacidad de adsorción a tiempo t), α la velocidad inicial de adsorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) y β la constante de desorción ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$), relacionada con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción.

Si se integra la ecuación entre los límites $q_t = 0$ a $t = 0$ y $q_t = q_t$ a $t = t$ y se considera que $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$, la ecuación queda de la forma $q_t = \frac{\ln(\alpha \cdot \beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta}$ La representación de q_t frente a $\ln t$ dará una línea recta de pendiente será $1/\beta$ y de ordenada en el origen $\ln(\alpha \cdot \beta)/\beta$.

III.4.- EL GÉNERO *OPUNTIA*.

La no toxicidad, la biocompatibilidad y el bajo coste de los cladodios de la *Opuntia* son las características principales que han motivado el estudio de este biomaterial para su empleo como adsorbente de metales pesados en aguas residuales industriales.

III.4.1.- HISTORIA.

La *Opuntia*, más conocida comúnmente como chumbera encuentra su origen en Centroamérica, concretamente en México, donde se conoce como tuna, tunal.

Hace más de 9000 años ya era consumido por sus habitantes, como puso de manifiesto Callen en 1995 tras estudiar restos humanos y semillas de higos con esa antigüedad.

Tras el descubrimiento del Nuevo Mundo por parte de los españoles, el higo chumbo fue uno de los primeros productos que se transportaron a España. Es posible que en aquellos momentos se denominara Higo de las Indias, aludiendo a su origen, denominación que ha quedado reflejada de manera parcial en su nomenclatura científica

Los cronistas de la época, entre ellos Gonzalo Fernández de Oviedo y Valdés, relata en 1935 como al acercarse la época de fructificación de las chumberas, los pobladores se alimentaban de sus frutos. Además los antiguos relatos hacen mención a la gran variedad que se encontraban disponibles así como sus usos.

Las similares características climatológicas de la Cuenca Mediterránea con el país de origen del higo chumbo propiciaron una veloz expansión por la ribera del Mare Nostrum a partir del siglo XVI, creciendo de forma asilvestrada en zonas áridas de la mitad sur peninsular, a menudo con profusión en paisajes del litoral mediterráneo y de Canarias, así como cultivada para la obtención de sus frutos.



FIGURA III.3.- PRODUCCIÓN DE HIGO CHUMBO EN LA REGIÓN DE MURCIA.

III.4.2.- DESCRIPCIÓN.

Las plantas del genero *Opuntia* son de naturaleza xerófila, suculenta, espinosa y arborescente representativas de las regiones de clima árido o semiárido, originarias del continente americano. Es una alternativa agrícola y alimentaria interesante para zonas de pluviosidad limitada, dado que, como todas las cactáceas, efectúa el metabolismo CAM que le dota de gran resistencia a la sequía.

La chumbera está formada por tallos constituidos por cladodios ovales y aplanadas, unidas unas con otras, pudiendo alcanzar los 4-5 metros de altura. De estos tallos parten las hojas, que desaparecen muy jóvenes, siendo sustituidas por espinas o pinchas de 4-5 mm de longitud. Desprendiéndose durante el desarrollo de la penca. Ante la carencia tan temprana de las hojas sus funciones las realiza a través del tallo.

Las flores de la chumbera poseen entre 6 y 7 cm de longitud y son solitarias, de colores cálidos y vivos, entre los que destacan el amarillo, anaranjado o rojo.

Las flores dan lugar a los higos chumbos, bayas carnosas con forma de cilindro abombado en el centro, que pueden medir de 5 a 11 cm de longitud y entre 5-7 cm de diámetro, pesando de 50 a 220 gramos (esta última cifra la alcanzan en casos excepcionales). Su cáscara o piel exterior es dura, gruesa, protegiendo un interior de pulpa blanda que contiene las semillas. Una de sus características principales es la presencia de pinchas o pelusas, pequeñas y muy finas, en su piel, que se desprenden con facilidad cuando el fruto está maduro, resultando muy molestas para su recolección.

Las pencas de la chumbera muestran tonalidades con diferentes intensidades de verde, mientras que sus frutos presentan colores diferentes dependiendo de su madurez y variedad (amarillo, verdoso, anaranjado y rojizo). La carne o pulpa destaca por sus tonos amarillos o rojizos, de mayor o menor intensidad según la madurez del higo.

La industrialización no está aún bien desarrollada, aunque son diversos los usos potenciales que se le reconocen, mostrados en la Tabla III.5 (Flores-Hernández, y otros 2004):

TABLA III.5.- USOS DE LA *OPUNTIA*.

Industria	Uso
Alimentaria	Fruto, zumo, mermelada, repostería, bebida alcohólica, vinagre, miel, levadura.
Medicinal	Diurético (flor), descongestionante, antidiabético (cladodios), cosmético (mucílago).
Forrajero	Cladodios, ectodermis del fruto.
Agronómica	Fijación de suelos, cortavientos, fertilizante verde.
Ornamental	Cercados.
Energética	Bioalcohol.
Colorante	Betalainas, ácido carmínico.

Los higos chumbos no escapan a las investigaciones de aprovechamiento de las diferentes partes del fruto tratando de aumentar el rendimiento, diversificar su utilización y lograr una gama amplia de productos secundarios y principales que motiven mayores esfuerzos para su utilización.

Por tanto, se han estudiado la extracción y caracterización de aceites a partir de sus semillas y su piel (Ramadan y Mörsel 2003) y en relación a las cáscaras se han llevado a cabo trabajos para la extracción y caracterización de mucilagos y pectinas (Sáenz 2000); (Majdoub, Roudesli y Deratani 2001), obtención de pieles deshidratadas

a partir del secado solar (Lahsani 2004) y extracción de pigmentos (Sáenz 2000), entre algunas de las aplicaciones.

III.4.3.- CULTIVO.

El cultivo de la chumbera se desarrolla con plenitud en climas templados o cálidos, con un nivel alto de insolación al año y escasas precipitaciones, en torno a $125 \text{ mm}\cdot\text{año}^{-1}$, aunque los excesos de humedad pueden provocar enfermedades fungosas y daños por insectos.

Sin embargo, existen diferentes factores ambientales que pueden limitar el crecimiento de las plantas, tales como elevada oscilación térmica, escasez de agua y limitación en la disponibilidad de nutrientes. La evolución de las cactáceas en estos ambientes ha conducido a que las diferentes especies del género *Opuntia* desarrollen características morfológicas, fisiológicas y bioquímicas que les permitan adaptarse a estas condiciones ambientales adversas.

Para su óptimo desarrollo, requiere una temperatura anual entre los 18 y 25°C, aunque existen algunas especies resistentes a las bajas temperaturas donde pueden soportar hasta 16°C bajo cero, siempre y cuando no se presenten estas temperaturas durante periodos prolongados.

Generalmente crecen en suelos con poca necesidad de nutrientes, porosos, pero que muestran cierta inclinación y un drenaje acuoso, ya que se trata de una especie que no soporta la acumulación de agua o humedad.

Dichos suelos tienen una profundidad media, con un pH preferentemente alcalino y a altitudes que varían entre los 800 y 2500 m, aunque también pueden encontrarse a altitudes menores cerca de la costa.

La multiplicación de la chumbera se realiza a través de esqueje, es decir, cualquier parte del tallo que se plante en condiciones óptimas para el desarrollo de la planta puede enraizarse y crear una chumbera nueva. Por este motivo es usual encontrarla formando grupos de mayor o menor tamaño.

La fructificación de esta especie tiene lugar durante los meses estivales.

III.4.4.- IMPORTANCIA ECOLÓGICA.

Las pencas (cladodios) son utilizadas como forraje en épocas de sequía, donde los pastos y en general las partes utilizables de la vegetación, prácticamente desaparecen, sufriendo los animales hambre y sed, constituyendo una excelente fuente de agua.

Opuntia puede ser un recurso importante en la economía rural y de las zonas áridas en general, por los altos rendimientos que se pueden obtener en la fruta del higo y demás usos en las vastas superficies que no cuentan con una precipitación pluvial adecuada para el cultivo de cereales o de otras especies más exigentes en agua y suelo.

Así, *Opuntia* y otras cactáceas, son muy eficaces para adaptarse y crecer donde confluyen mayor número de factores limitantes que no son favorables para la mayoría de especies vegetales. Es por estos aspectos entre otros que debe tenerse en cuenta en programas encaminados a detener la acelerada degradación de los suelos por la escasa o nula cobertura vegetal, provocados por acción antrópica o por condiciones de aridez o erosión natural.

Se dice entonces que *Opuntia ficus indica* como tal tiene un papel muy importante dentro de los ecosistemas xerofíticos, por incorporar la energía solar, producir biomasa y reservar agua para las necesidades animales y microbiales de esos hábitats. Contribuye a la acción antierosiva al amarrar con sus raíces las capas superficiales del suelo donde las condiciones favorecen el arrastre por el agua y el viento.

III.4.5.- RENDIMIENTO DE BIOMASA.

Los países de América del Sur, México e Italia poseen en la actualidad abundantes cosechas de higos chumbos (incluso en México es utilizado su tallo a modo de verdura). A ellos se han unido en los últimos años otras zonas dentro de la franja climática templada o cálida, como Brasil, Estados Unidos (mayoritariamente Texas), Sudáfrica, Marruecos y Túnez.

La producción en la Región de Murcia de higos de pala registra cifras comprendidas entre las 185 y 210 toneladas anuales. Pero estos índices pueden ser engañosos, ya que la proliferación de palas o chumberas silvestres en los campos murcianos hace que una gran parte de su consumo provenga de la recolección de particulares, con números que no recogen datos oficiales de la administración regional. (Saenz, y otros 2006).

IV.- MATERIALES Y MÉTODOS

IV.- MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se va a describir de manera detallada los distintos materiales y métodos que se han precisado para alcanzar los objetivos establecidos en el Capítulo II.

A continuación se explica de forma resumida las etapas llevadas a cabo para la realización del Proyecto Fin de Carrera.

Inicialmente se procede a la recolección de los cladodios de *Opuntia* de Alhama de Murcia (Murcia) y acondicionamiento de la muestra.

Para estudiar la capacidad adsorbente de los cladodios de *Opuntia*, se realizarán una serie de disoluciones de cadmio (II) a distintas concentraciones y, éstas, se pondrán en contacto con la biomasa a diferentes dosis y distintos estados de protonación de manera que se determinará mediante la técnica de Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo el porcentaje de eliminación de los iones de cadmio presentes en dichas disoluciones. También se va a estudiar la influencia que tiene el pH sobre dicha adsorción, así como, la influencia de la concentración inicial de cadmio en disolución (Isotermas de adsorción) y el estudio de adsorción a lo largo del tiempo (Estudio cinético).

Algunos de los análisis que se han precisado para la realización del presente proyecto, se han realizado en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena.

IV.1.- PREPARACIÓN PREVIA.

IV.1.1.- PREPARACIÓN DEL BIOADSORBENTE.

La recolección de los cladodios de *Opuntia* se llevó a cabo en Alhama de Murcia, en plantaciones marginales de chumberas.

Para recoger estos cladodios se ha empleado un muestreo manual pretendiendo recoger una cantidad adecuada de muestra. Además es necesaria la recolección de especies sanas sin el ataque de cochinilla.

Una vez recolectados los cladodios se procede a su preparación para ser utilizados como bioadsorbente. Para ello se lavan con agua desionizada para eliminar el polvo y las impurezas solubles y se escurren. A continuación se procede a cortarlos en tiras de unos cuatro centímetros de ancho con ayuda de cuchillos de acero inoxidable de buen filo. Para acelerar el proceso de secado, teniendo en cuenta la

cantidad de agua que contienen estos en su interior, se realiza una incisión por la parte interior separándolo en dos mitades.



FIGURA IV.1.- CLADODIOS DE *OPUNTIA*.

Una vez obtenidas las tiras de los cladodios se procede a su secado en un horno de ventilación forzada a 65°C hasta conseguir peso constante (entre 2 y 3 días), lo cual nos indicará que ha perdido toda el agua.

Posteriormente se procede a triturar y tamizar los cladodios. Para ello se utilizó un tamiz con diferentes luces de paso, siendo sus fracciones de menor a mayor tamaño: F1 (<250 μ m), F2 (250-500 μ m), F3 (500-850 μ m), F4 (>850 μ m). Obteniendo así el producto con una granulometría uniforme, siendo F3 el que se ha empleado para la realización de los diferentes ensayos.



FIGURA IV.2. TAMIZ CON DIFERENTES PASOS DE LUZ.

Diferentes estudios han demostrado que la protonación del bioadsorbente es útil para desplazar los iones naturales presentes en los cladodios de *Opuntia* y obtener así cladodios químicamente modificados donde los huecos débilmente ácidos son ocupados por protones (Schiewer y Volesky 1995), por ello nosotros procedemos a la protonación de los mismos. Para ello se pesan 15 gramos de biomasa seca y se trata con 250mL de 0,1 M HCl durante una hora en constante agitación, posteriormente se lava a fondo con agua desionizada y se seca en un horno a 60°C. La biomasa seca se volvió a triturar y tamizar para separarla en las diferentes fracciones. A continuación, se procede de la misma manera pero esta vez con una disolución 1 M HCl. De esta forma se tendrán dos niveles de protonación y, por tanto, tres parámetros de experimentación (Sin protonar, protonado con HCl 0,1 M y protonada con HCl 1 M).

de Cd(II) en los cladodios de *Opuntia* se determina el pH al cual dicha adsorción es máxima, es decir, se estudia el pH óptimo para la bioadsorción.

Para ello se hacen diferentes ensayos a partir de biomasa sin protonar con una disolución de cadmio (II) a una concentración de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a distinto pH. Según varios estudios reportados en la bibliografía (Huamán Pino y Leonardo Torem 2009); (Reddy, y otros 2012) el pH óptimo se encuentra en torno a 5. Por ello nuestro estudio comprende en una primera aproximación a pH 2, 4, 6 y 8. Y más tarde se realiza otro estudio tomando pH 4, 5 y 6.

Para preparar 250 mL de disolución de cadmio (II) [$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$] a partir de la disolución madre $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a distinto pH se procede de la siguiente manera: se coge una cantidad de 2,5 mL de la disolución madre y se pone en un vaso de precipitado. Se añade agua desionizada próximo a 250 mL. Se va añadiendo HCl 1M o 0,1M o NaOH 1M o 0,1M con una micropipeta hasta alcanzar el pH deseado, este proceso se hace en constante agitación con ayuda de un agitador magnético. Una vez alcanzado el pH deseado se pasa la disolución a un matraz aforado y éste se enrasa hasta los 250 mL. Para rescatar el cadmio de la disolución se lava bien el vaso de precipitado y se enrasa con estos lavados.

El ensayo se realiza a 240 rpm durante 24 horas a temperatura constante de 25°C . En cinco matraces Erlenmeyer diferentes de 250 mL se ponen 100 mL de cada una de las disoluciones de Cd(II) que se han preparado a diferente pH junto a una dosis de biomasa sin protonar de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Transcurridas las 24 horas se toman muestras de aproximadamente 10 mL en tubos de PE previamente filtradas con una membrana de acetato de celulosa de $0,45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro. Estas muestras y los blancos de las mismas se analizaron en un espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, de la marca Agilent 720/725 ICP-OES system (Agilent Technol., Santa Clara, CA, USA). Además el pH es medido al finalizar el ensayo.



FIGURA IV.4.- FILTRO CON MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSA DE $0,45 \mu\text{m}$ DE TAMAÑO DE PORO.

IV.2.2.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN.

Para estudiar la capacidad adsorbente de los cladodios de *Opuntia*, se ha partido de distintas concentraciones de disoluciones de cadmio (II), a las que se han añadido distintas dosis de biomasa a distintos grados de protonación. Con ello, se pretende determinar la capacidad que tiene el material vegetal para eliminar dicha especie iónica. A continuación se muestra una tabla con las variables de experimentación adoptadas en el presente proyecto.

TABLA IV. 1.- VARIABLES DE EXPERIMENTACIÓN ADOPTADAS EN EL PFC.

Concentración de Cd⁺² (mg·L⁻¹)	10 (mg·L ⁻¹)	30 (mg·L ⁻¹)	50 (mg·L ⁻¹)
Grado de protonación (M)	Sin protonar	0,1 M HCl	1 M HCl
Dosis de biomasa (g·L⁻¹)	0,5 (g·L ⁻¹)	1 (g·L ⁻¹)	2 (g·L ⁻¹)

Para el ensayo se toman 100 mL de cada una de las disoluciones de cadmio (II) preparadas, a las que se le añade una cantidad de 0,05 g, 0,1 g o 0,2 g de biomasa sin protonar o protonado a 0,1 M o 1 M (muestra de cladodios de *Opuntia*). Tras el estudio de la influencia del pH, se ha determinado que el pH óptimo para la bioadsorción es 5. Antes de poner la biomasa en contacto con la disolución, a ésta última se le ajusta el pH añadiendo HCl 0,1 M o 1 M con una micropipeta, hay que tener la precaución de que esté siempre en constante agitación para que el ácido clorhídrico se distribuya uniformemente por toda la disolución.



FIGURA IV.5.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN.

Dichas disoluciones se han puesto en agitación a 240 rpm durante 24 horas. Para determinar la cantidad de cadmio adsorbido, se analiza la cantidad de éste ion

presente en la disolución mediante el ICP-OES. Para ello se extrae una muestra de 10 mL al comienzo del ensayo y otra transcurridas las 24 horas. Éstas se pasan por unos filtros de acetato de celulosa de 0,45 μm de tamaño de poro para evitar que la biomasa pase a la muestra. También se mide el pH al finalizar el experimento.



FIGURA IV.6.- DETALLE DE FILTRACIÓN DE LA MUESTRA.

En las Figuras IV.7., IV.8. y IV.9. se presentan de manera esquemática el diseño del experimento para estudiar la capacidad de bioadsorción de los cladodios de *Opuntia*.

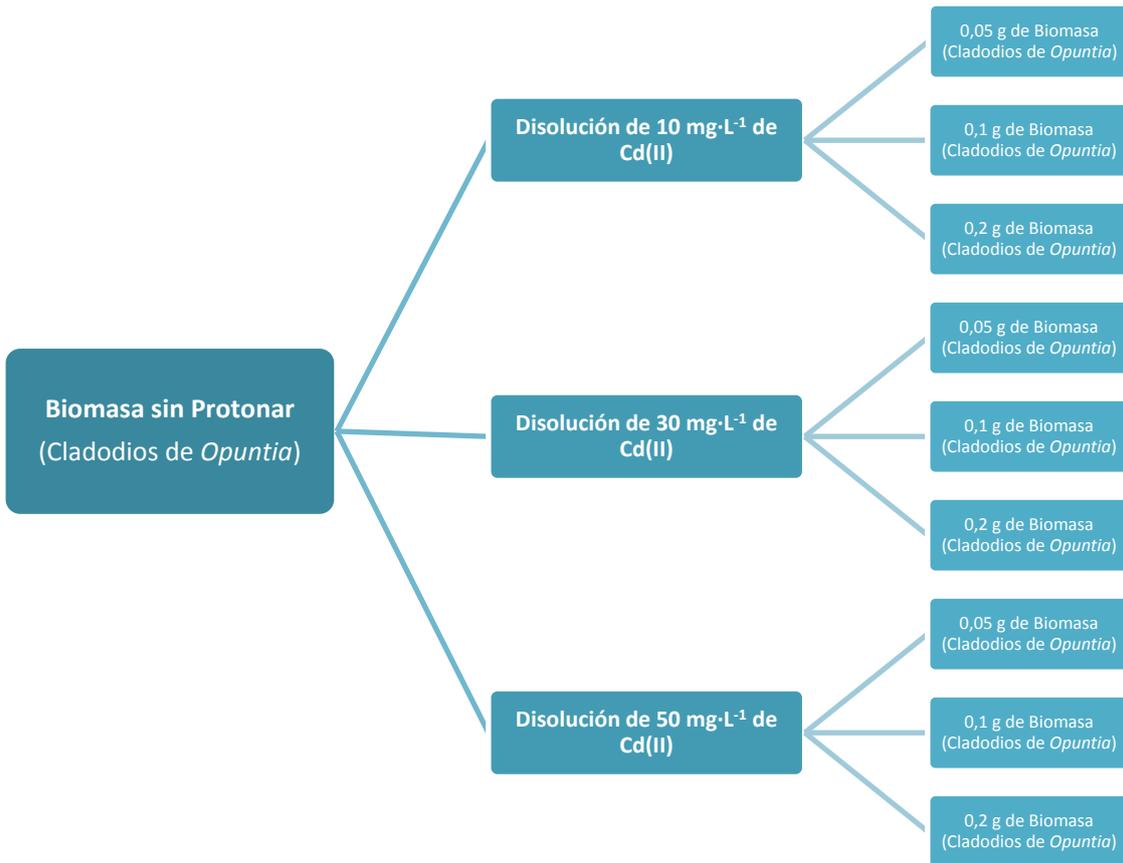


FIGURA IV.7.- DIAGRAMA BIOMASA SIN PROTONAR

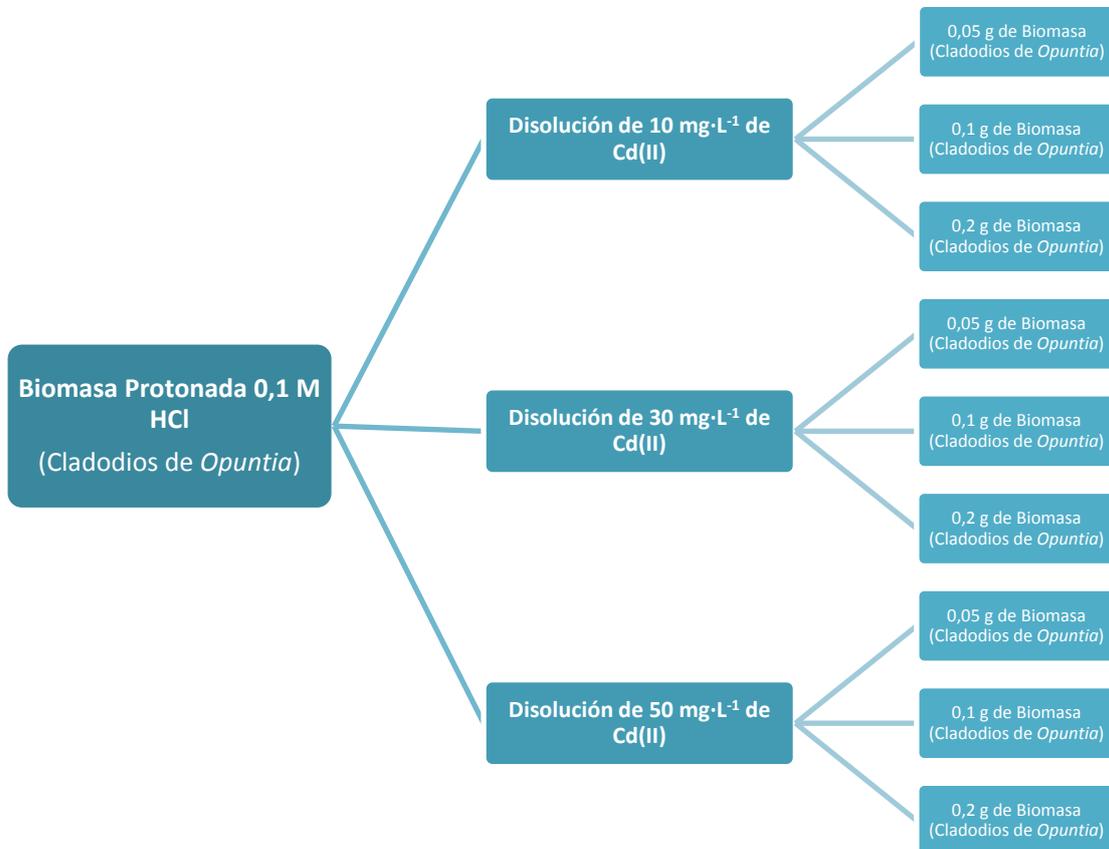


FIGURA IV.8.- DIAGRAMA BIOMASA PROTONADA 0,1 M HCl.

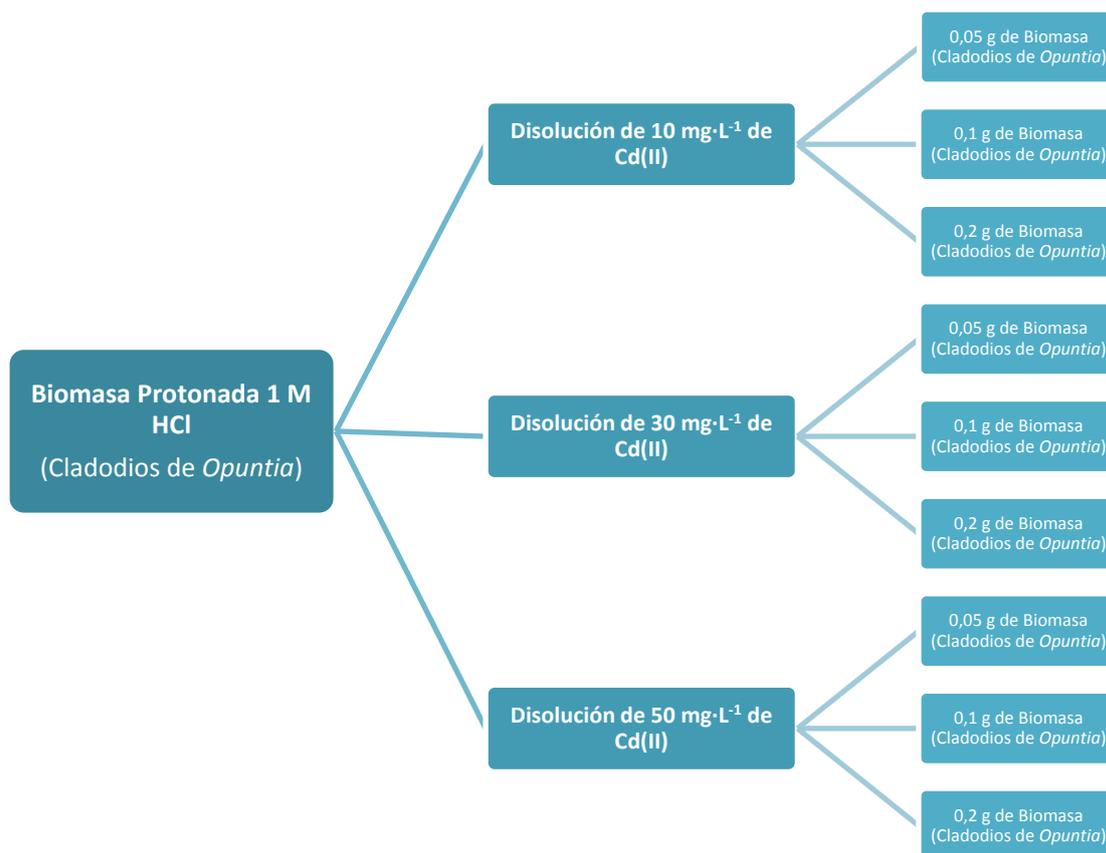


FIGURA IV.9.- DIAGRAMA BIOMASA PROTONADA 1 M HCl.

IV.2.3.- ESTUDIO CINÉTICO.

Para el estudio cinético se utilizó un litro de una disolución de cadmio (II) con una concentración de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH 5 y una dosis de bioadsorbente de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ protonada con HCl 0,1 M. El ensayo estuvo en agitación continua a 240 rpm durante 24 horas y se tomaron muestras a intervalos de tiempo pequeños al principio y mayores conforme se alcanzaba el equilibrio. En total se tomaron 22 muestras. Estas se filtraron, se midió el pH y se analizaron con el ICP-OES.



FIGURA IV.10.- ESPECTRÓMETRO DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA ACOPLADO. SAIT

IV.2.4.- ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE *OPUNTIA*.

El ensayo de las isotermas de adsorción se realiza a pH óptimo, es decir, a pH 5. La dosis de biomasa utilizada es de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y ésta está protonada con HCl $0,1 \text{ M}$. La concentración inicial del metal varía entre 5 y $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Se ensayan 100 mL de disolución durante 24 horas en un agitador rotatorio a 240 rpm . Finalmente la suspensión fue filtrada con una membrana de acetato de celulosa de $0,45 \mu\text{m}$, se midió el pH y se analizó con el ICP-OES.

IV.3.- TRATAMIENTO DE DATOS ESTADÍSTICOS. SPSS.

SPSS es un programa estadístico informático muy usado no solo en las ciencias sociales y las empresas de investigación de mercado sino también en estudios científicos. Originalmente SPSS fue creado como el acrónimo de *Statistical Package for the Social Sciences* aunque también se ha referido como "Statistical Product and Service Solutions" (Pardo y Ruiz 2002).

En el presente trabajo se ha utilizado la versión 20.

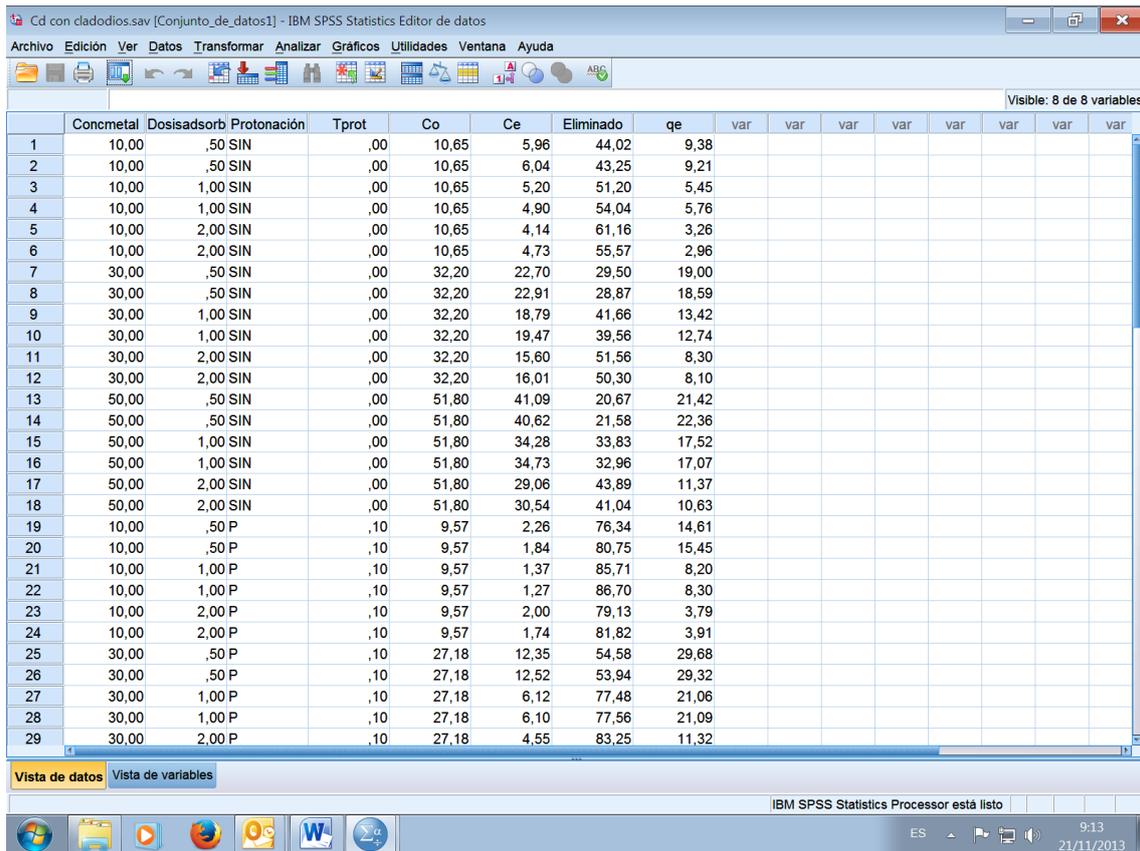


FIGURA IV.11.- CAPTURA DE PANTALLA DEL PROGRAMA ESTADÍSTICO SPSS. DATOS.

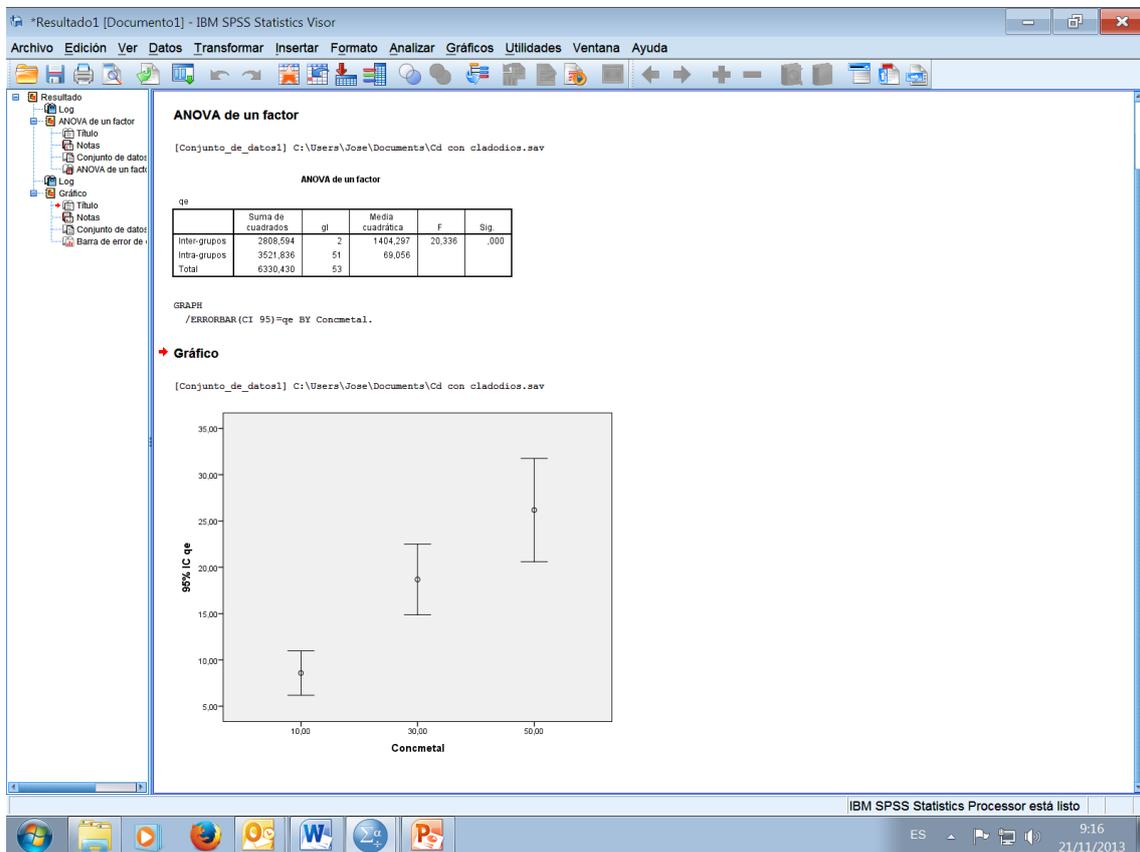


FIGURA IV.12.- CAPTURA DE PANTALLA DEL PROGRAMA ESTADÍSTICO SPSS. GRÁFICOS

V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PH.

La concentración de protones en el proceso de adsorción se considera uno de los parámetros más importantes que influyen en el fenómeno de adsorción de iones metálicos en disoluciones acuosas. Esto se debe a que los protones son fuertes competidores junto a los iones metálicos en los centros de adsorción. En un primer estudio se analizaron valores de pH de 2, 4, 6 y 8. La Tabla V.1. muestra los datos de la influencia del pH en la bioadsorción de Cd (II) por biomasa de *Opuntia*.

TABLA V.1.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PH (PH 2, 4, 6 Y 8).

pH	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _e (mg·L ⁻¹)	q _e =[V(C ₀ -C _e)]/w (mg Cd(II)·g ⁻¹)
2,0	11,88	11,53	0,36
4,0	10,89	6,87	4,02
6,0	11,56	6,49	5,08
8,0	9,46	6,59	2,87

Tras analizar los datos, se observa que la mayor adsorción se produce para pH 6. En la Figura V.1. quedan reflejados, de forma gráfica, estos datos.

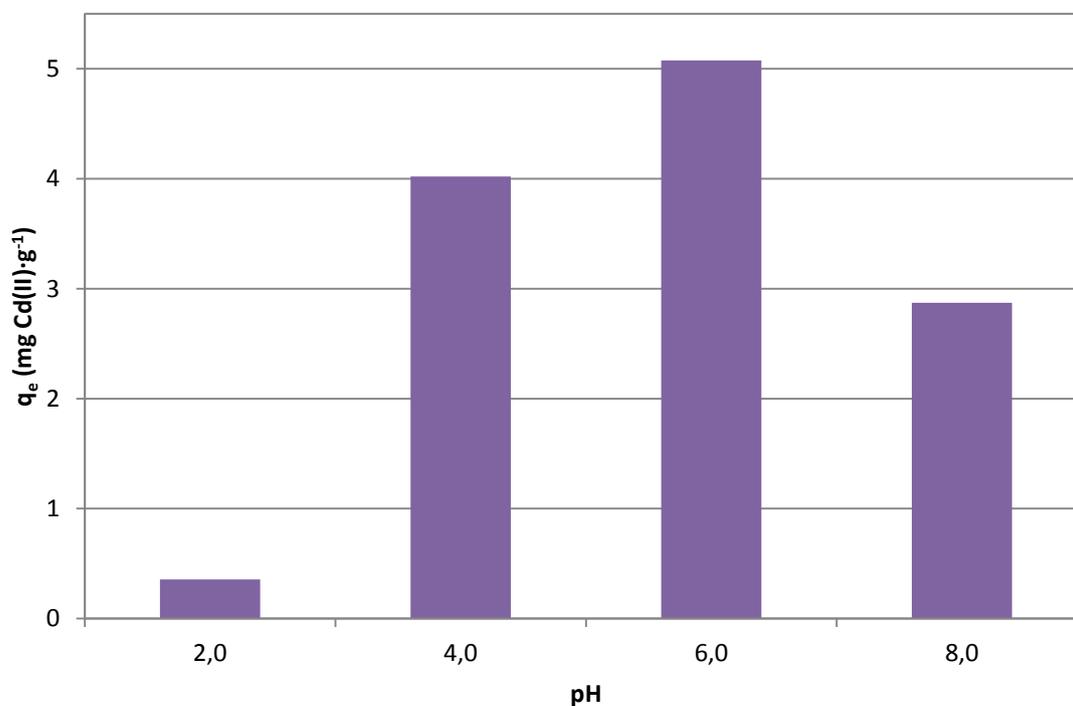


FIGURA V.1.- INFLUENCIA DEL PH 2, 4, 6 Y 8.

Los estudios por encima de pH 8 no han lugar ya que la precipitación de los iones sería, probablemente, como hidróxidos. La mínima bioadsorción se produce a pH 2, esto puede deberse al hecho de que a alta concentración y alta movilidad de los iones H^+ , los iones hidrógeno se adsorben preferentemente en lugar de los iones metálicos. A mayores valores de pH, el bajo número de H^+ y el mayor número de ligandos con carga negativa hace que la cantidad de iones metálicos bioadsorbidos sea mayor. (Torab-Mostaedi, Asadollahzadeh, y otros 2013).

Teniendo en cuenta la multitud de estudios donde se hace referencia a que el pH óptimo se alcanza alrededor de pH 5 (apartado IV.2.1.- Estudio de la influencia del pH). Se realiza otro ensayo donde los pH utilizados son pH 4, 5 y 6. En la Tabla V.2. se muestran los datos obtenidos tras 24 horas de ensayo.

TABLA V.2.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PH (PH 4, 5 Y 6).

pH	C_0 ($mg \cdot L^{-1}$)	C_e ($mg \cdot L^{-1}$)	$q_e = [V(C_0 - C_e)]/w$ ($mg \text{ Cd(II)} \cdot g^{-1}$)
4,0	7,46	4,60	0,29
5,0	7,86	4,75	0,31
6,0	7,80	4,91	0,29

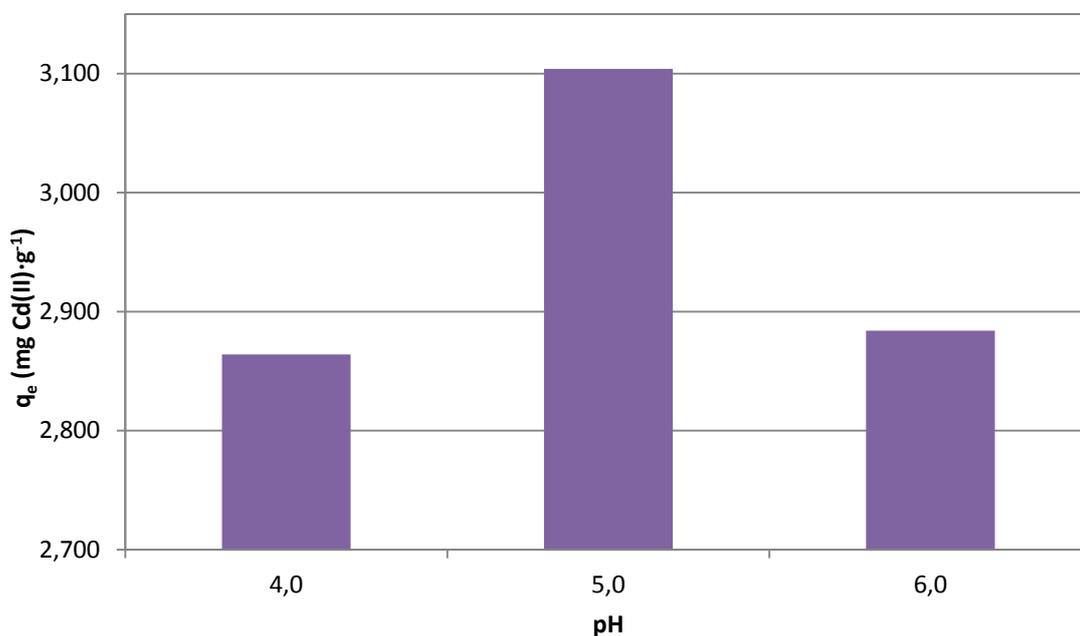


FIGURA V.2.- INFLUENCIA DEL PH 4, 5 Y 6.

En la Figura V.2. se observa que la adsorción es mayor a pH 5, tal y como nos sugerían los estudios consultados.

V.2.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN.

Se ha procedido al estudio de la capacidad bioadsorbente de los cladodios de *Opuntia* para la eliminación de metales pesados en aguas residuales. Para ello, se han realizado una serie de disoluciones de cadmio con diferentes características para comprobar la cantidad de metal eliminado empleando el material vegetal de *Opuntia*.

Mediante estos ensayos se pretende valorar la eficacia de los cladodios de *Opuntia* como material bioadsorbente, por ello, es necesario calcular el porcentaje de metal eliminado en cada una de las distintas situaciones objeto de estudio, mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{Cadmio adsorbido} = \left(\frac{\text{Concentración Inicial (Cd)} - \text{Concentración Final (Cd)}}{\text{Concentración Inicial (Cd)}} \right) \cdot 100$$

Es necesario destacar que la concentración inicial de Cd, tomada como referencia para el cálculo del porcentaje de eliminación, se refiere a la concentración a tiempo 0, es decir, a las concentración de cada una de las disoluciones madre de Cd (II) de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ o $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sin añadir el material vegetal.

Por otra parte también se calcula la cantidad de metal retenido por parte de la biomasa (q_e), ésta se realiza a partir de los siguientes datos experimentales: volumen de la disolución, V , las concentraciones inicial y de equilibrio, C_0 y C_e , respectivamente, y del peso del adsorbente, w . Con todo ello la ecuación queda de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{w}$$

A continuación se detallan los datos obtenidos atendiendo, por un lado, al grado de protonación de la biomasa y dentro de esta clasificación, atendiendo a la concentración de las disoluciones de cadmio (II) y a la dosis del bioadsorbente.

V.2.1.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN CON BIOMASA SIN PROTONAR.

En este supuesto se ha estudiado el grado de bioadsorción de los cladodios de *Opuntia* sin protonar. Las dosis de biomasa utilizadas son $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, éstas se han ensayado con cada una de las concentraciones de las disoluciones de cadmio(II), estas son $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para comprobar la repetitividad de nuestro estudio los ensayos se reproducen dos veces para cada una de las condiciones, como se muestra a continuación:

TABLA V.3.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA SIN PROTONAR CON Cd (II) [10 mg·L⁻¹]

	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _e (mg·L ⁻¹)	Cd adsorbido (%)	q _e =[V(C ₀ -C _e)]/w (mg Cd(II)·g ⁻¹)	q _e (medio)
Blanco	10,65				
0,5 g·L⁻¹ (I)	10,65	5,96	44,02	9,38	
0,5 g·L⁻¹ (II)	10,65	6,04	43,25	9,21	9,30
1,0 g·L⁻¹ (I)	10,65	5,20	51,20	5,45	
1,0 g·L⁻¹ (II)	10,65	4,90	54,04	5,76	5,60
2,0 g·L⁻¹ (I)	10,65	4,14	61,16	3,26	
2,0 g·L⁻¹ (II)	10,65	4,73	55,57	2,96	3,11

TABLA V.4.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA SIN PROTONAR CON Cd (II) [30 mg·L⁻¹]

	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _e (mg·L ⁻¹)	Cd adsorbido (%)	q _e =[V(C ₀ -C _e)]/w (mg Cd(II)·g ⁻¹)	q _e (medio)
Blanco	32,20				
0,5 g·L⁻¹ (I)	32,20	22,70	29,50	19,00	
0,5 g·L⁻¹ (II)	32,20	22,91	28,87	18,59	18,80
1,0 g·L⁻¹ (I)	32,20	18,79	41,66	13,42	
1,0 g·L⁻¹ (II)	32,20	19,47	39,56	12,74	13,08
2,0 g·L⁻¹ (I)	32,20	15,60	51,56	8,30	
2,0 g·L⁻¹ (II)	32,20	16,01	50,30	8,10	8,20

TABLA V.5.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA SIN PROTONAR CON Cd (II) [50 mg·L⁻¹]

	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _e (mg·L ⁻¹)	Cd adsorbido (%)	q _e =[V(C ₀ -C _e)]/w (mg Cd(II)·g ⁻¹)	q _e (medio)
Blanco	51,80				
0,5 g·L⁻¹ (I)	51,80	41,09	20,67	21,42	
0,5 g·L⁻¹ (II)	51,80	40,62	21,58	22,36	21,89
1,0 g·L⁻¹ (I)	51,80	34,28	33,83	17,52	
1,0 g·L⁻¹ (II)	51,80	34,73	32,96	17,07	17,30
2,0 g·L⁻¹ (I)	51,80	29,06	43,89	11,37	
2,0 g·L⁻¹ (II)	51,80	30,54	41,04	10,63	11,00

De los datos anteriores se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La mayor cantidad de metal retenido por parte de la biomasa sin protonar se observa para una concentración de 50 mg·L⁻¹ de disolución de cadmio (II) a una dosis de bioadsorbente de 0,5 g·L⁻¹.

- En la Figura V.33 se puede observar que la tendencia de la cantidad de cadmio adsorbido para una misma dosis de bioadsorbente es aumentar conforme

aumenta la concentración de la disolución de metal. Esto se debe a la mayor cantidad de iones Cd (II) presentes.

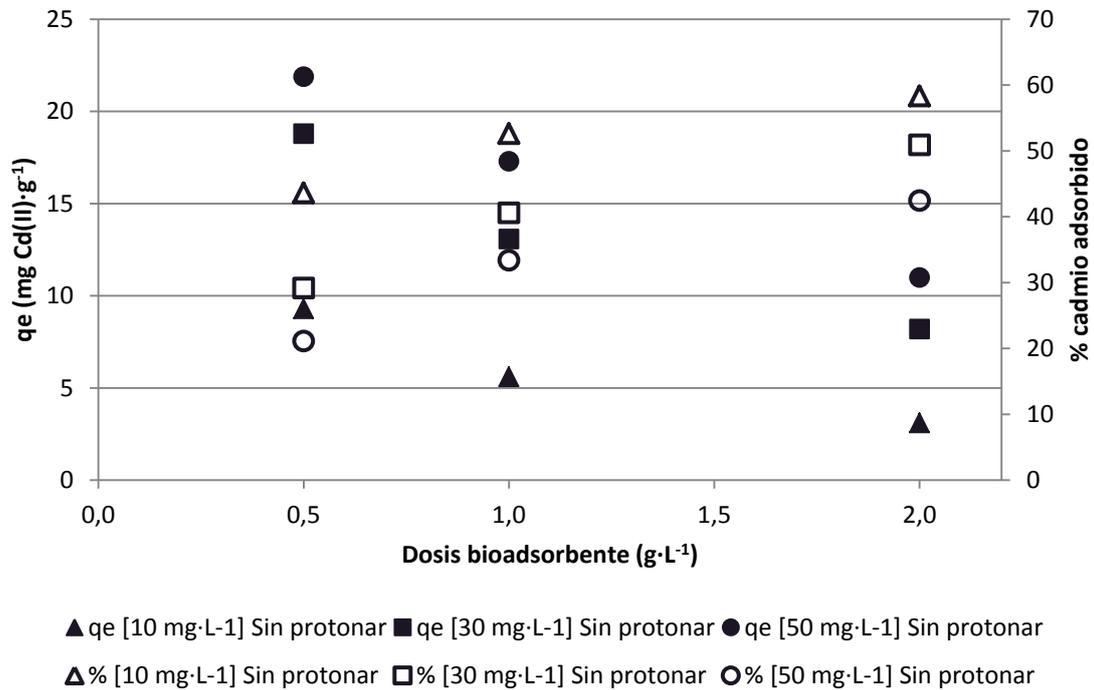


FIGURA V.3.- CANTIDAD MEDIA Y PORCENTAJE DE CADMIO (II) BIOADSORBIDO EN BIOMASA SIN PROTONAR

Sin embargo, la tendencia de la q_e para una misma concentración de la disolución de metal a diferentes dosis de biomasa es disminuir conforme ésta aumenta. A pesar de la menor concentración de Cd (II) encontrada en la disolución al aumentar la dosis de biomasa tras el análisis en el ICP-OES, la disminución de la q_e puede explicarse atendiendo al denominador de la ecuación, pues este es la dosis de biomasa, y si este aumenta en mayor grado que la cantidad de cadmio adsorbida, la q_e disminuye. Si se observa el porcentaje de material adsorbido, al depender únicamente de la concentración inicial y final, este porcentaje aumenta al aumentar la dosis de bioadsorbente, este hecho también lo han observado otros investigadores (Ding, y otros 2012).

Diversos autores señalan, que un aumento en la cantidad de cadmio eliminado cuando se emplea una mayor cantidad de biomasa, se puede deber al incremento de la superficie de adsorción, así como al aumento del número de sitios de adsorción. No obstante, encuentran que para algunos materiales adsorbentes tiene lugar una disminución de la capacidad de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), lo que explica que se debe a una superposición o coincidencia de los sitios de adsorción como resultado de la presencia de gran cantidad de partículas adsorbentes (Torab-Mostaedi, Asadollahzadeh, y otros 2013).

V.2.2.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN CON BIOMASA PROTONADA 0,1 M.

A continuación se muestran los resultados de la experimentación para el estudio de la bioadsorción con biomasa protonada 0,1 M. Las dosis de bioadsorbente usadas son las mismas que en el estudio con biomasa sin protonar, al igual que las concentraciones de las disoluciones de cadmio (II).

TABLA V.6.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 0,1M CON Cd (II) [10 mg·L⁻¹]

	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _e (mg·L ⁻¹)	Cd adsorbido (%)	q _e =[V(C ₀ -C _e)]/w (mg Cd(II)·g ⁻¹)	q _e (medio)
Blanco	9,57				
0,5 g·L⁻¹ (I)	9,57	2,26	76,34	14,61	
0,5 g·L⁻¹ (II)	9,57	1,84	80,75	15,45	15,03
1,0 g·L⁻¹ (I)	9,57	1,37	85,71	8,20	
1,0 g·L⁻¹ (II)	9,57	1,27	86,70	8,30	8,25
2,0 g·L⁻¹ (I)	9,57	2,00	79,13	3,79	
2,0 g·L⁻¹ (II)	9,57	1,74	81,82	3,91	3,85

TABLA V.7.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 0,1M CON Cd (II) [30 mg·L⁻¹]

	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _e (mg·L ⁻¹)	Cd adsorbido (%)	q _e =[V(C ₀ -C _e)]/w (mg Cd(II)·g ⁻¹)	q _e (medio)
Blanco	27,18				
0,5 g·L⁻¹ (I)	27,18	12,35	54,58	29,68	
0,5 g·L⁻¹ (II)	27,18	12,52	53,94	29,32	29,50
1,0 g·L⁻¹ (I)	27,18	6,12	77,48	21,06	
1,0 g·L⁻¹ (II)	27,18	6,10	77,56	21,09	21,07
2,0 g·L⁻¹ (I)	27,18	4,55	83,25	11,32	
2,0 g·L⁻¹ (II)	27,18	4,46	83,58	11,36	11,34

TABLA V.8.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 0,1M CON Cd (II) [50 mg·L⁻¹]

	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _e (mg·L ⁻¹)	Cd adsorbido (%)	q _e =[V(C ₀ -C _e)]/w (mg Cd(II)·g ⁻¹)	q _e (medio)
Blanco	45,03				
0,5 g·L⁻¹ (I)	45,03	20,94	53,50	48,18	
0,5 g·L⁻¹ (II)	45,03	21,85	51,47	46,36	47,27
1,0 g·L⁻¹ (I)	45,03	14,13	68,63	30,90	
1,0 g·L⁻¹ (II)	45,03	14,07	68,75	30,96	30,93
2,0 g·L⁻¹ (I)	45,03	8,16	81,88	18,44	
2,0 g·L⁻¹ (II)	45,03	7,87	82,52	18,58	18,51

- En la Figura V.4 se observa que la tendencia de la cantidad de cadmio retenida para una misma dosis de biomasa es aumentar conforme aumenta la

concentración de cadmio en las disoluciones. Siendo la máxima cantidad retenida de 47,27 mg Cd (II)·g⁻¹ bioadsorbente, ésta se da para una concentración de cadmio de 50 mg·L⁻¹ y una dosis de bioadsorbente de 0,5 g·L⁻¹.

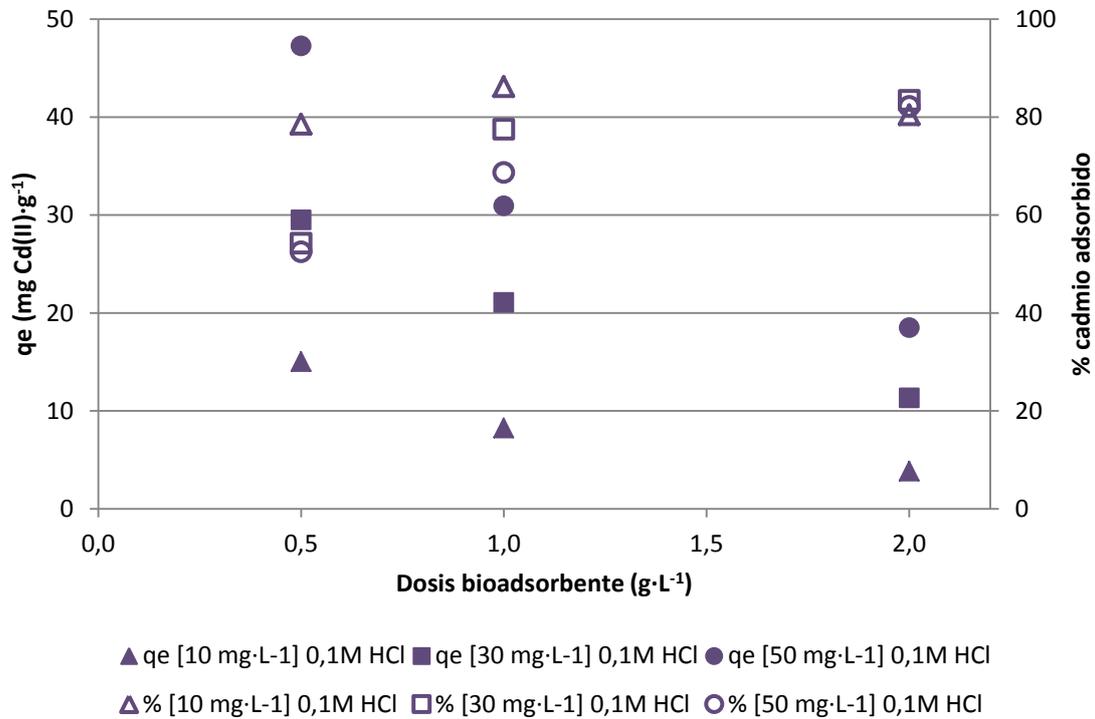


FIGURA V.4.- CANTIDAD MEDIA Y PORCENTAJE DE CADMIO (II) BIOADSORBIDO EN BIOMASA PROTONADA 0,1 M

- Al igual que ocurría para la biomasa sin protonar la tendencia del metal retenido para una misma concentración de cadmio es disminuir conforme aumenta la dosis de bioadsorbente.

Sin embargo los porcentajes de cadmio difieren en comparación con los resultados para el estudio de la biomasa sin protonar. Para una concentración de cadmio de 10 mg·L⁻¹ el porcentaje adsorbido apenas varía y se encuentra en torno al 80% para todas las dosis de bioadsorbente, habiendo, incluso, un decremento al aumentar la dosis de biomasa, cosa que no ocurre para el resto de estudios. Esto puede deberse principalmente a la no saturación de los lugares de adsorción por parte de la reacción de adsorción. Donde, la agregación de los lugares de adsorción daría lugar una disminución en el área de la superficie total del adsorbente. (Rao, y otros 2008).

Para una dosis mayor de 0,8 g de bioadsorbente protonado el incremento de cadmio adsorbido comienza a ser muy lento ya que la concentración de los iones en la superficie de la biomasa y la concentración de los iones metálicos en la disolución están en equilibrio los unos con los otros. Por tanto, un incremento en la dosis de bioadsorbente no mejora el porcentaje de adsorción de los iones metálicos de estudio (Lasheen, Ammar y Ibrahim 2012).

V.2.3.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN CON BIOMASA PROTONADA 1 M.

En las siguientes tablas y gráficos se muestran los resultados para el estudio con bioadsorbente protonado con ácido clorhídrico 1 molar. Al igual que en los estudios anteriores de bioadsorción las dosis de biomasa usadas y las concentraciones de cadmio (II) en disolución son las mismas.

TABLA V.9.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 1M CON Cd (II) [10 mg·L⁻¹]

	C_0 (mg·L ⁻¹)	C_e (mg·L ⁻¹)	Cd adsorbido (%)	$q_e=[V(C_0-C_e)]/w$ (mg Cd(II)·g ⁻¹)	q_e (medio)
Blanco	10,42				
0,5 g·L⁻¹ (I)	10,42	1,63	84,38	17,58	
0,5 g·L⁻¹ (II)	10,42	1,70	83,61	17,41	17,50
1,0 g·L⁻¹ (I)	10,42	0,81	92,18	9,60	
1,0 g·L⁻¹ (II)	10,42	0,89	91,44	9,52	9,56
2,0 g·L⁻¹ (I)	10,42	0,42	95,93	5,00	
2,0 g·L⁻¹ (II)	10,42	0,44	95,77	4,99	4,99

TABLA V.10.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 1M CON Cd (II) [30 mg·L⁻¹]

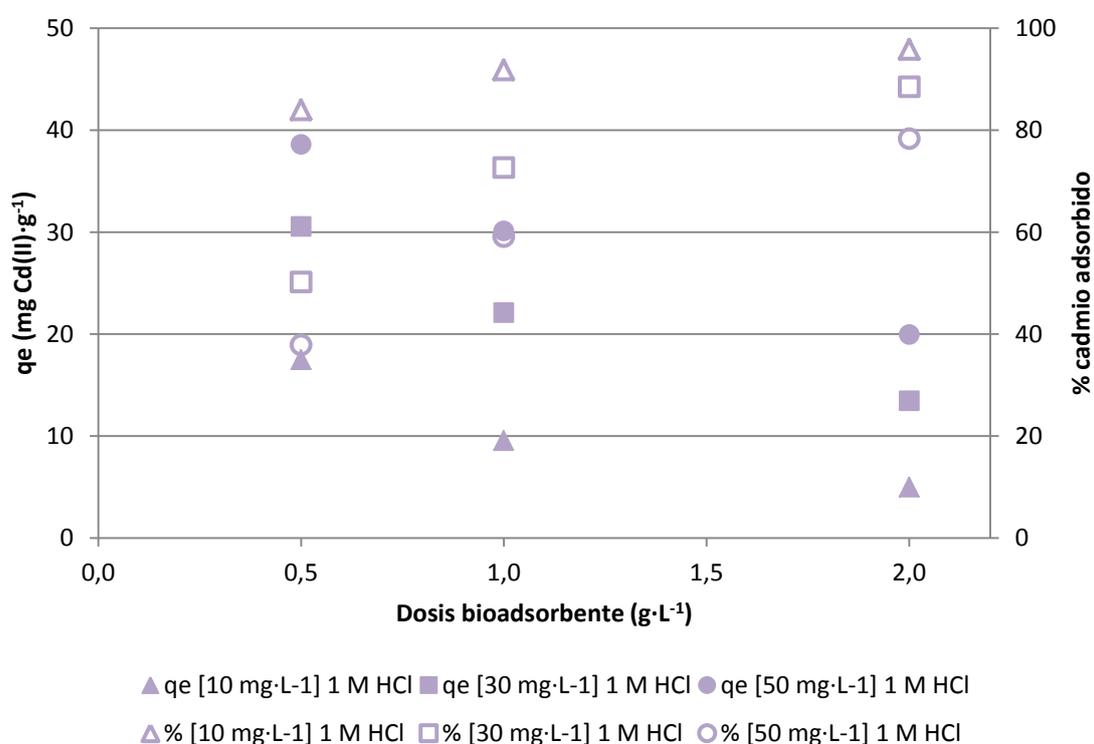
	C_0 (mg·L ⁻¹)	C_e (mg·L ⁻¹)	Cd adsorbido (%)	$q_e=[V(C_0-C_e)]/w$ (mg Cd(II)·g ⁻¹)	q_e (medio)
Blanco	30,42				
0,5 g·L⁻¹ (I)	30,42	14,93	50,91	30,98	
0,5 g·L⁻¹ (II)	30,42	15,35	49,56	30,15	30,56
1,0 g·L⁻¹ (I)	30,42	8,14	73,24	22,28	
1,0 g·L⁻¹ (II)	30,42	8,48	72,12	21,94	22,11
2,0 g·L⁻¹ (I)	30,42	3,38	88,90	13,52	
2,0 g·L⁻¹ (II)	30,42	3,60	88,16	13,41	13,47

TABLA V.11.- ESTUDIO DE BIOADSORCIÓN A DIFERENTES DOSIS DE BIOMASA PROTONADA 1M CON Cd (II) [50 mg·L⁻¹]

	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _e (mg·L ⁻¹)	Cd adsorbido (%)	q _e =[V(C ₀ -C _e)]/w (mg Cd(II)·g ⁻¹)	q _e (medio)
Blanco	50,95				
0,5 g·L⁻¹ (I)	50,95	31,07	39,02	39,76	
0,5 g·L⁻¹ (II)	50,95	32,21	36,78	37,48	38,62
1,0 g·L⁻¹ (I)	50,95	20,77	59,23	30,18	
1,0 g·L⁻¹ (II)	50,95	20,88	59,02	30,07	30,12
2,0 g·L⁻¹ (I)	50,95	11,00	78,42	19,98	
2,0 g·L⁻¹ (II)	50,95	11,06	78,29	19,94	19,96

- La máxima cantidad media de cadmio bioadsorbido en los experimentos realizados es de 38,62 mg Cd(II)·g⁻¹ de bioadsorbente. Ésta se da para una concentración de cadmio de 50 mg·L⁻¹ y una dosis de biomasa de 0,5 g·L⁻¹.

- La tendencia observada es la misma que en el estudio para biomasa sin protonar, es decir, para una misma dosis de cladodios la adsorción es mayor conforme aumenta la concentración en cadmio de la disolución. En la Figura V.5. se observa también la tendencia para una misma concentración de metal, la bioadsorción disminuye al aumentar la dosis de biomasa.

**FIGURA V.5.-** CANTIDAD MEDIA Y PORCENTAJE DE CADMIO (II) BIOADSORBIDO EN BIOMASA PROTONADA 1M

- En la Figura V.5. también se representa el porcentaje de cadmio bioadsorbido donde se ve que la tendencia es de aumentar conforme aumenta la dosis

de bioadsorbente para una misma concentración de metal. Y disminuye al aumentar la concentración de cadmio para una misma dosis de bioadsorbente. El mayor porcentaje medio de cadmio adsorbido es de 95,85% y se encuentra para una dosis de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y una concentración de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A continuación en las Figuras V.6. y V.7. se muestra una comparativa entre los tres estudios de bioadsorción a diferentes dosis de biomasa sin protonar y protonada a 0,1 M y 1 M, de la q_e y el porcentaje de metal removido.

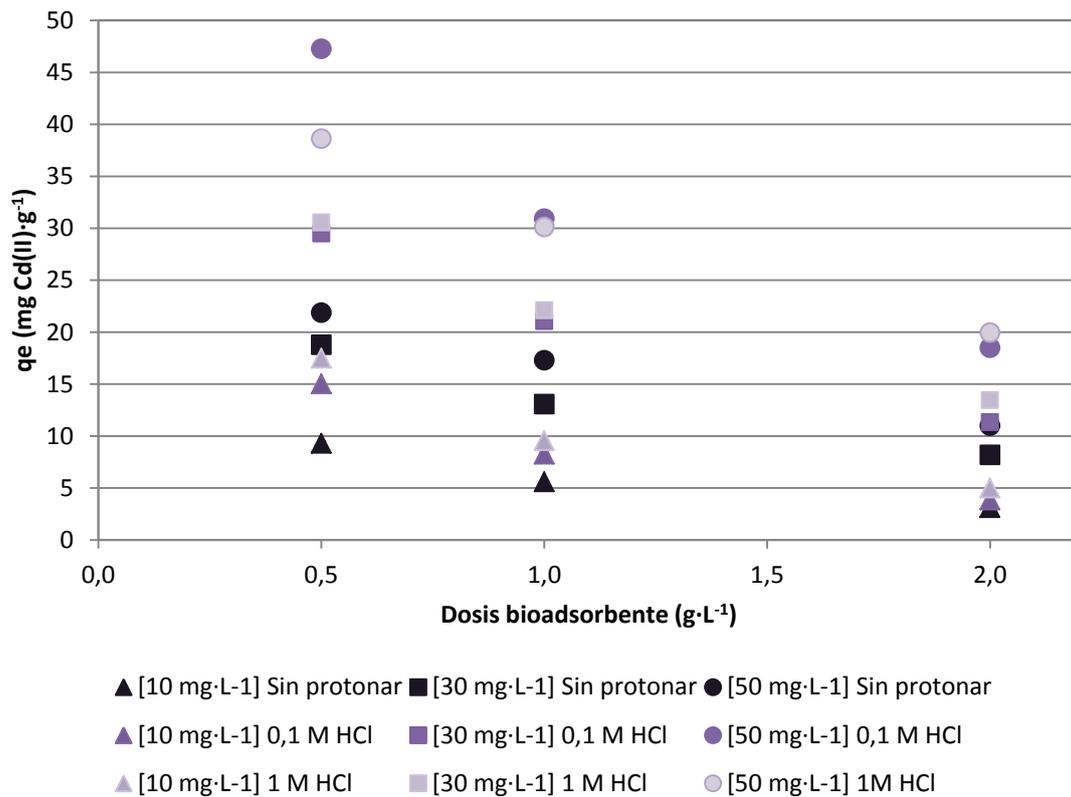


FIGURA V.6.- COMPARATIVA DE LA CANTIDAD MEDIA DE Cd (II) ADSORBIDO ENTRE LOS DIFERENTES ESTUDIOS DE BIOMASA PROTONADA Y SIN PROTONAR

Se observa que la tendencia es la misma para todos los casos; la adsorción disminuye al aumentar la dosis de bioadsorbente debido al denominador de la ecuación de la cual se hace uso, anteriormente descrito.

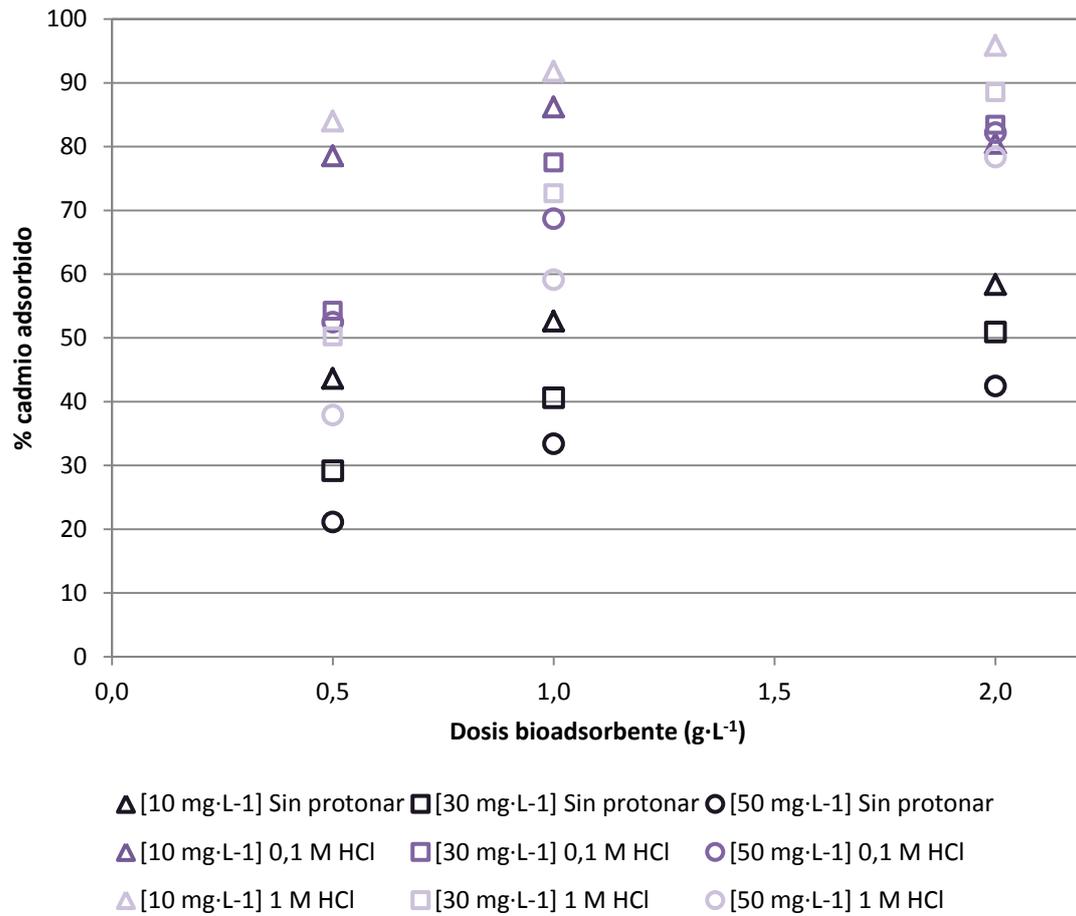


FIGURA V.7.- COMPARATIVA DEL PORCENTAJE MEDIO DE Cd (II) ADSORBIDO ENTRE LOS DIFERENTES ESTUDIOS DE BIOMASA PROTONADA Y SIN PROTONAR

El porcentaje de metal bioadsorbido aumenta al aumentar la dosis de biomasa, excepto para la experimentación con biomasa protonada 0,1 M con una concentración de cadmio de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, este hecho ya se explicó en el apartado V.2.2.

V.3.- ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LA BIOADSORCIÓN.

V.3.1.- EFECTO DE LA PROTONACIÓN EN LA BIOADSORCIÓN DE Cd (II).

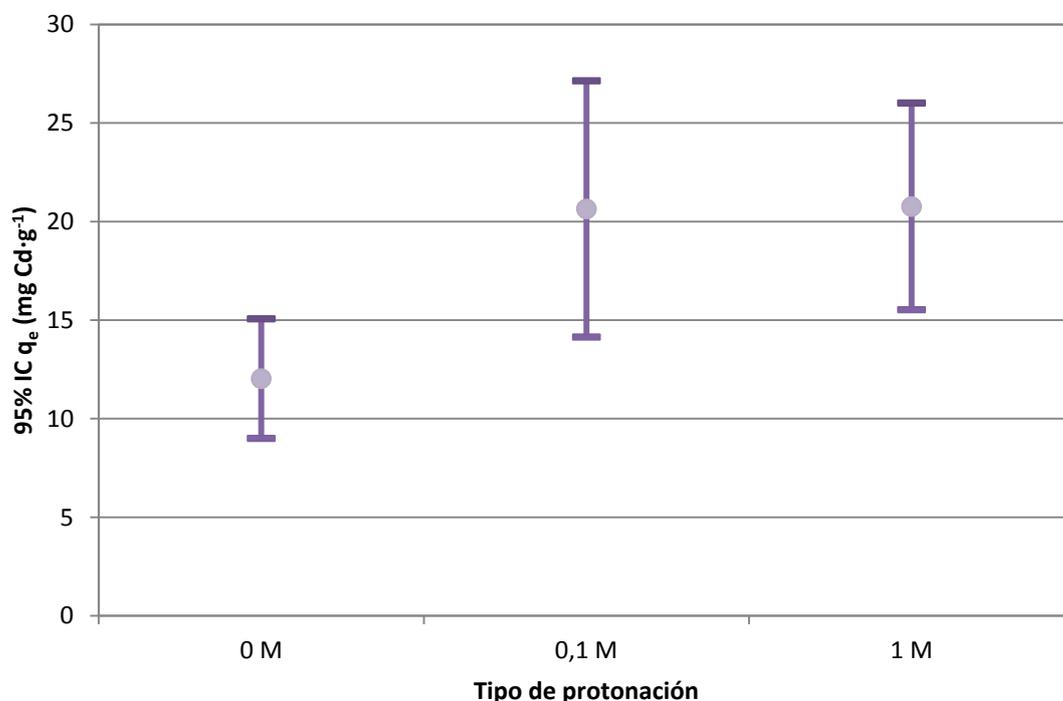


FIGURA V.8.- EFECTO DE LA PROTONACIÓN EN LA BIOADSORCIÓN DE Cd (II).

Media e intervalo de confianza al 95% de los valores de q_e expresados como mg de Cd adsorbidos para cada tipo de protonación.

TABLA V.12.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA DE LA VARIABLE q_e POR TIPO DE PROTONACIÓN.

Protonación	N	q_e Medio	Desviación típica	Error típico	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
0,0	18	12,030	6,102	1,438	8,996	15,065	2,96	22,36
0,1	18	20,639	13,073	3,081	14,138	27,141	3,79	48,18
1,0	18	20,766	10,542	2,485	15,524	26,009	4,99	39,76
Total	54	17,812	10,929	1,487	14,829	20,795	2,96	48,18

TABLA V.13.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA Y DESCRIPTIVOS DE LA VARIABLE q_e POR TIPO DE PROTONACIÓN.

	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	902,749	2	451,375	4,241	0,020
Intra-grupos	5427,681	51	106,425		
Total	6330,430	53			

Del análisis estadístico de los valores de q_e (mg Cd(II) extraídos por cada gramo de biomasa empleada) mediante la técnica de análisis multivariante ANOVA, se puede afirmar que existen diferencias con significación estadística (nivel de significación al 99%) para los distintos tipos de protonación considerados inicialmente.

A la vista de los resultados representados en la Figura V.8 se pueden observar esas diferencias en función de las características de la protonación. Más concretamente, y según los valores de la Tabla V.12, podemos decir que los menores valores de q_e se corresponden para aquellos casos en los que no se protonaba el material vegetal. En cuanto a los otros dos tratamientos en los que se realizaba protonación, los resultados finales de q_e obtenidos son muy similares, lo que hizo que por las dosis de ácido a emplear en la protonación del bioadsorbente, optáramos finalmente por emplear una dosis de ácido 0,1 M.

V.3.2.- EFECTO DE LA DOSIS DE BIOMASA EN LA BIOADSORCIÓN DE Cd (II).

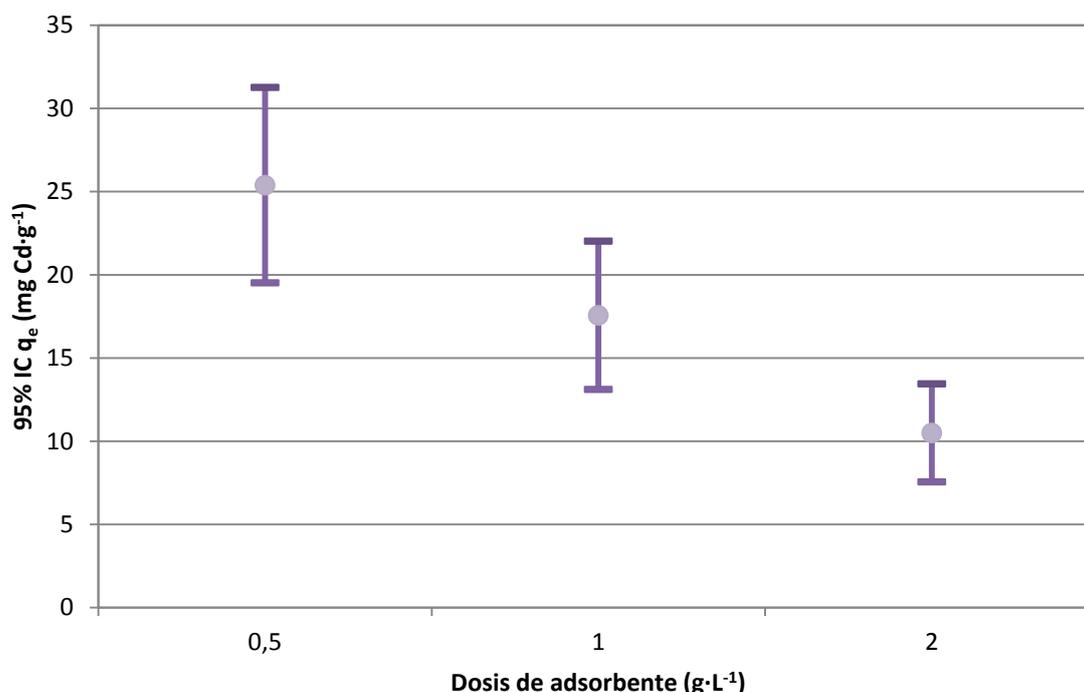


FIGURA V.9.- EFECTO DE LA DOSIS DE BIOMASA EN LA BIOADSORCIÓN DE Cd (II).

Con objeto de seguir obteniendo las mejores condiciones para la bioadsorción de Cd(II), se procedió a estudiar los resultados de q_e cuando se trabajaba con diferente dosis de bioadsorbente. Para ello, nuevamente se realizó un estudio del análisis de la varianza mediante la técnica ANOVA para ver qué dosis proporcionaba un mejor resultado y si existían diferencias cuando se empleaban distintas dosis.

En la Figura V.9, se representa para cada dosis de bioadsorbente que se empleó, el valor medio de q_e e intervalo de confianza al 95% obtenido. Como se puede

apreciar a simple vista en esta figura, podemos afirmar que existen diferencias para las distintas dosis empleadas.

En la Tabla V.14, se recogen los distintos estadísticos obtenidos del ANOVA para las diferentes dosis de bioadsorbente empleadas. Como se puede apreciar, los mayores valores de q_e se obtuvieron para la dosis de 0,5 g de biomasa empleada por litro, obteniéndose además diferencias con significación estadística, tal y como refleja el nivel de significación recogido en la Tabla V.15.

Estos resultados obtenidos, nos permitieron elegir la dosis de bioadsorbente de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ como la más conveniente a emplear en el resto de experimentos.

Media e intervalo de confianza al 95% de los valores de q_e expresados como mg de Cd adsorbidos por mg de biomasa empleada.

TABLA V.14.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA DE LA VARIABLE q_e POR DOSIS DE BIOMASA.

Dosis biomasa	N	q_e Medio	Desviación típica	Error típico	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
0,5	18	25,384	11,806	2,783	19,514	31,255	9,210	48,180
1	18	17,559	8,968	2,114	13,099	22,019	5,450	30,960
2	18	10,492	5,921	1,396	7,548	13,437	2,960	19,980
Total	54	17,812	10,929	1,487	14,829	20,795	2,960	48,180

TABLA V.15.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA Y DESCRIPTIVOS DE LA VARIABLE q_e POR DOSIS DE BIOMASA.

	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	1997,732	2	998,866	11,758	0,000
Intra-grupos	4332,698	51	84,955		
Total	6330,430	53			

V.3.3.- EFECTO DE LA DOSIS INICIAL DE METAL EN LA BIOADSORCIÓN DE Cd (II).

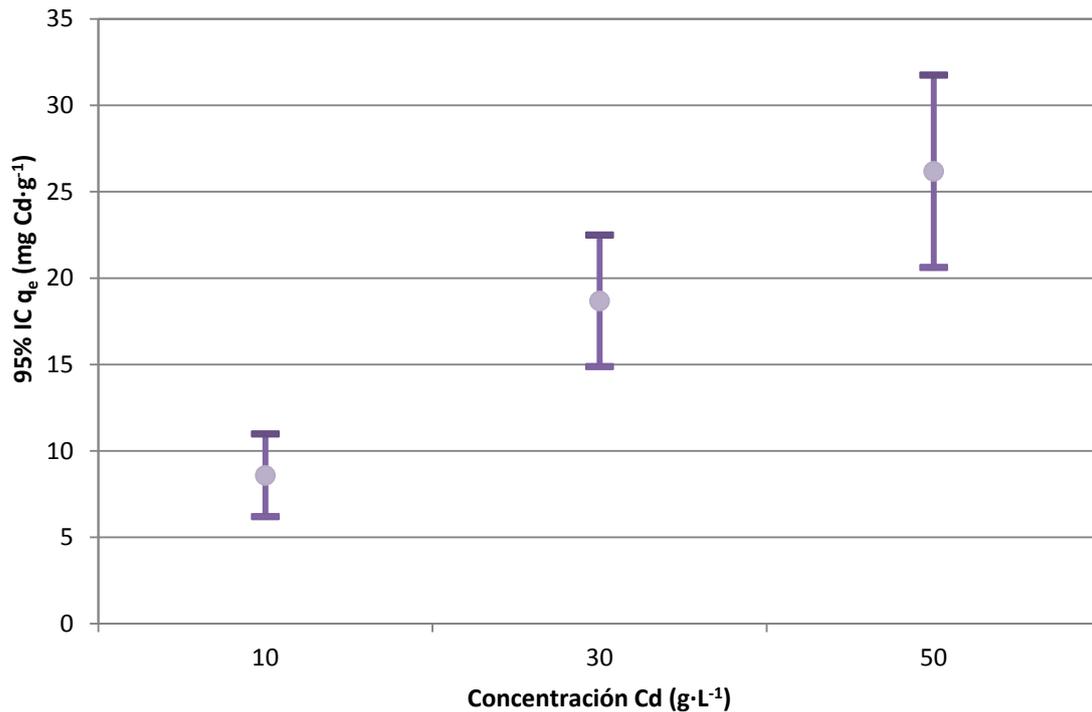


FIGURA V.10.- EFECTO DE LA DOSIS INICIAL DE METAL EN LA BIOADSORCIÓN DE Cd (II).

Una vez que ya habíamos estudiado y obtenido las mejores condiciones de trabajo para la protonación y dosis de biomasa a emplear, pasamos a estudiar el efecto de la concentración de Cd(II) en el valor de q_e obtenido.

En la Figura V.10 se representa la media e intervalo de confianza de los valores de q_e para cada una de las concentraciones de Cd(II) empleadas, concretamente de 10, 30 y 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De la representación gráfica de esos valores, se puede apreciar que existen diferencias apreciables entre las distintas concentraciones empleadas, obteniéndose los mejores resultados para la concentración de 50 mg de Cd(II) $\cdot\text{L}^{-1}$.

En la tabla V.16 se recogen los resultados obtenidos tras realizar el análisis de la varianza para la distintas concentraciones empleadas. Los resultados del ANOVA nos indican que existen diferencias con significación estadística entre las distintas concentraciones empleadas a la vista del nivel de significación del 99%. Además, podemos afirmar que los mejores valores de Cd(II) extraído por cada gramo de biomasa empleado se consiguió para aquellos casos en los que se emplearon concentraciones iniciales de metal de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, siendo esta concentración la elegida para la realización del resto de experimentos.

Media e intervalo de confianza al 95% de los valores de q_e expresados como mg de Cd adsorbidos para concentración inicial de metal.

TABLA V.16.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA DE LA VARIABLE q_e POR DOSIS INICIAL DE METAL.

Dosis inicial metal	N	q_e Media	Desviación típica	Error típico	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
10	18	8,577	4,813	1,134	6,183	10,970	2,960	17,580
30	18	18,681	7,658	1,805	14,873	22,489	8,100	30,980
50	18	26,178	11,196	2,639	20,610	31,746	10,630	48,180
Total	54	17,812	10,929	1,487	14,829	20,795	2,960	48,180

TABLA V.17.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA Y DESCRIPTIVOS DE LA VARIABLE q_e POR DOSIS INICIAL DE METAL.

	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	2808,594	2	1404,297	20,336	0,000
Intra-grupos	3521,836	51	69,056		
Total	6330,430	53			

V.4.- ESTUDIO CINÉTICO.

El tiempo en alcanzar el equilibrio es uno de los parámetros más importantes para seleccionar el sistema de tratamiento de las aguas residuales. Tras el estudio de bioadsorción a diferentes dosis de biomasa protonada y sin protonar, se realiza el estudio cinético. Éste se lleva a cabo con las condiciones de trabajo donde se ha obtenido la q_e máxima, es decir, para una $[Cd^{2+}]$ de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y una dosis de biomasa protonada $0,1 \text{ M}$ de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ todo ello a pH 5. A continuación en la Tabla V.18. se muestran los datos obtenidos tras el ensayo. Las muestras tomadas a diferentes periodos de tiempo se analizaron con el ICP-OES.

TABLA V.18.- ESTUDIO CINÉTICO $[\text{Cd}^{2+}]$ $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ BIOMASA PROTONADA $0,1\text{M}$ A PH 5.

Tiempo (h)	q_e ($\text{mg Cd(II)}\cdot\text{g}^{-1}$)
0,00	0,00
0,05	2,80
0,08	3,25
0,17	5,05
0,25	11,21
0,33	14,09
0,42	14,28
0,58	19,53
0,75	25,13
1,00	28,32
1,50	33,33
2,00	37,49
2,50	41,62
3,00	44,09
3,50	45,79
4,00	46,57
4,50	47,06
5,00	47,11
5,50	47,15
6,00	47,18
10,00	47,25
12,00	47,59
24,00	47,90

A la vista de los datos que se presentan en la tabla anterior, se puede apreciar un aumento paulatino en la eliminación de cadmio a lo largo del tiempo, lo que pone de manifiesto el potencial de utilizar los cladodios de *Opuntia* como material bioadsorbente.

Como se observa en la Figura V.11. la adsorción de los iones de cadmio (II) en cladodios de *Opuntia* protonados empieza a partir de la puesta en contacto entre la biomasa y la disolución, a los tres minutos ya se puede apreciar dicha adsorción. El equilibrio puede decirse que se alcanza entorno a las 4 horas desde el comienzo de la experimentación.

La cinética en un adsorbente depende no solamente de la presencia de los sitios metálicos activos sino que también depende de la accesibilidad de estos. Esto significa que el mecanismo de adsorción depende de las características físicas y químicas del adsorbente, así como, del proceso de transferencia de materia.

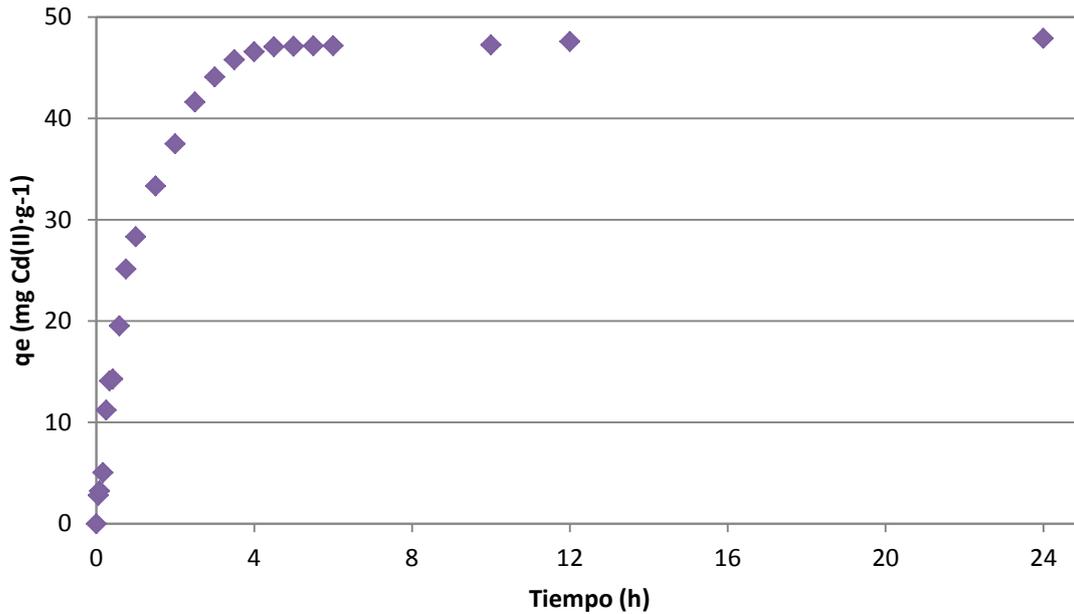


FIGURA V.11.- ESTUDIO CINÉTICO $[\text{Cd}^{2+}] 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ BIOMASA PROTONADA $0,1\text{M}$ A PH 5

Los datos experimentales de adsorción del cadmio sobre cladodios de *Opuntia* han sido analizados por tres modelos cinéticos diferentes, ecuación de velocidad de pseudo primer orden, ecuación de velocidad de pseudo segundo orden y ecuación de Elovich. A continuación se muestran las gráficas obtenidas, así como una tabla resumen de los parámetros y coeficientes de correlación obtenidos para cada modelo.

V.4.1.- ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO PRIMER ORDEN

La ecuación linealizada de velocidad de pseudo primer orden es la siguiente:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p_1}}{2,303} \cdot t$$

siendo q_e y q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y a tiempo t , respectivamente, k_{p_1} (h^{-1}) la constante de velocidad de pseudo primer orden del modelo cinético.

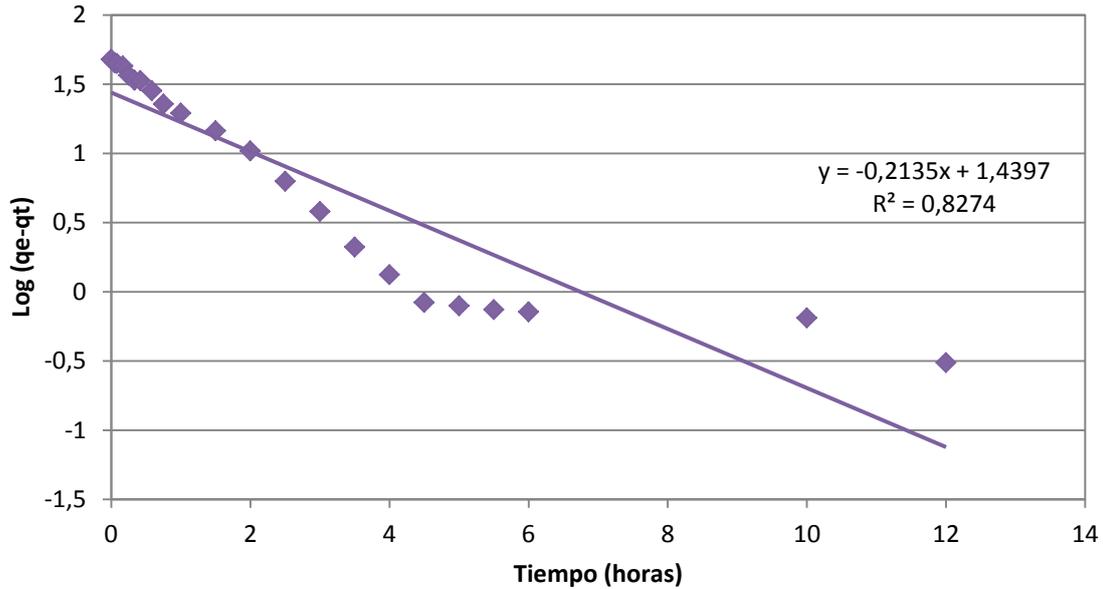


FIGURA V.12.- ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO PRIMER ORDEN (TODOS LOS DATOS).

De la recta de regresión se puede obtener:

$$\text{Pendiente de la recta} \rightarrow \frac{k_{p1}}{2,303} = 0,2135 \rightarrow k_{p1} = 0,4917(\text{h}^{-1})$$

$$\text{Ordenada en el origen} \rightarrow \log q_e = 1,4397 \rightarrow q_e = 27,5233 (\text{mg Cd(II)} \cdot \text{g}^{-1})$$

El coeficiente de regresión es $R^2 = 0,8274$

En la figura siguiente se ven representados los datos obtenidos hasta alcanzar el equilibrio a las 4 horas.

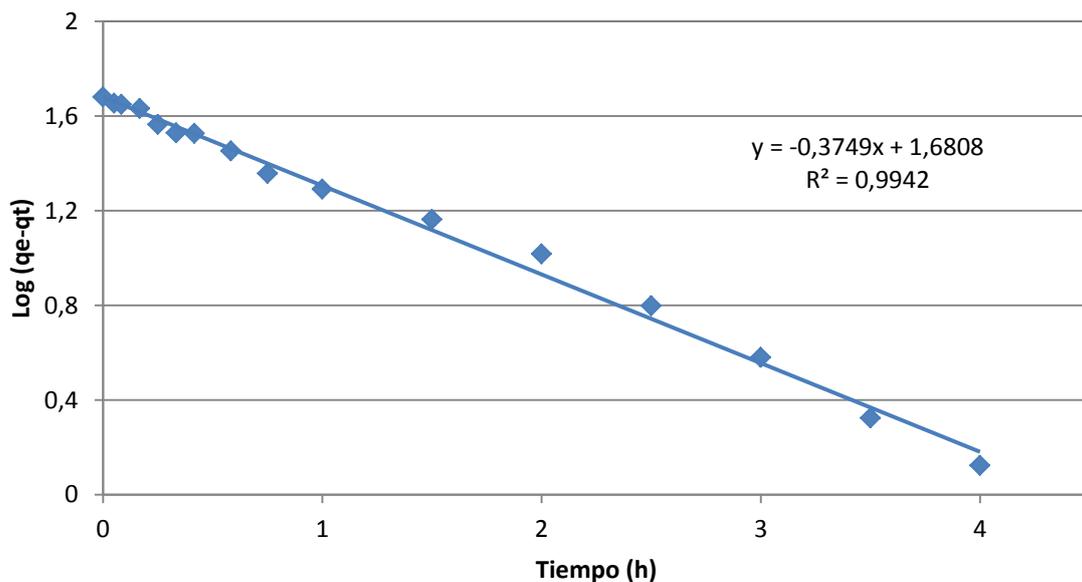


FIGURA V.13.- ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO PRIMER ORDEN (HASTA ALCANZAR EL EQUILIBRIO).

Como se puede apreciar, ahora, el coeficiente de regresión es más aceptable $R^2 = 0,9942$. De la recta de regresión se puede obtener $q_e = 47,9513$ (mg Cd(II) · g⁻¹) y $k_{p1} = 0,8634$ (h⁻¹).

V.4.2.- ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN

La ecuación linealizada de velocidad de pseudo segundo orden es $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{V_0 \cdot t} + \frac{1}{q_e}$ siendo $V_0 = k_{p2} \cdot q_e^2$ donde V_0 es (mg·g⁻¹·h⁻¹) es la velocidad inicial de adsorción, q_e y q_t (mg·g⁻¹) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y a tiempo t, respectivamente.

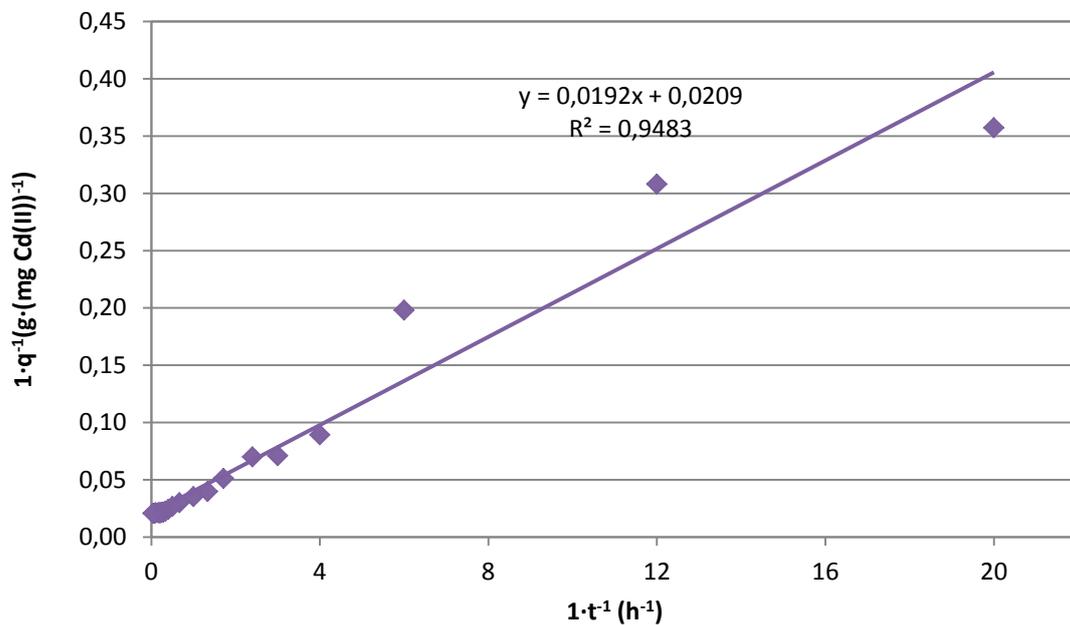


FIGURA V.14.- ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN (TODOS LOS DATOS).

A partir de la recta de regresión se pueden obtener V_0 y q_e . En este caso el coeficiente de regresión es aceptable con un valor de $R^2 = 0,9483$.

$$\text{Pendiente de la recta} \rightarrow \frac{1}{V_0} = 0,0192 \rightarrow V_0 = 52,0833 \rightarrow k_{p2} = 0,023 \text{ (h}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Ordenada en el origen} \rightarrow \frac{1}{q_e} = 0,0209 \rightarrow q_e = 47,8469 \text{ (mg Cd(II) } \cdot \text{ g}^{-1}\text{)}$$

Al igual que se ha hecho para la ecuación de velocidad de pseudo primer orden se van a representar aquellos datos desde tiempo cero hasta alcanzar el equilibrio a las 4 horas.

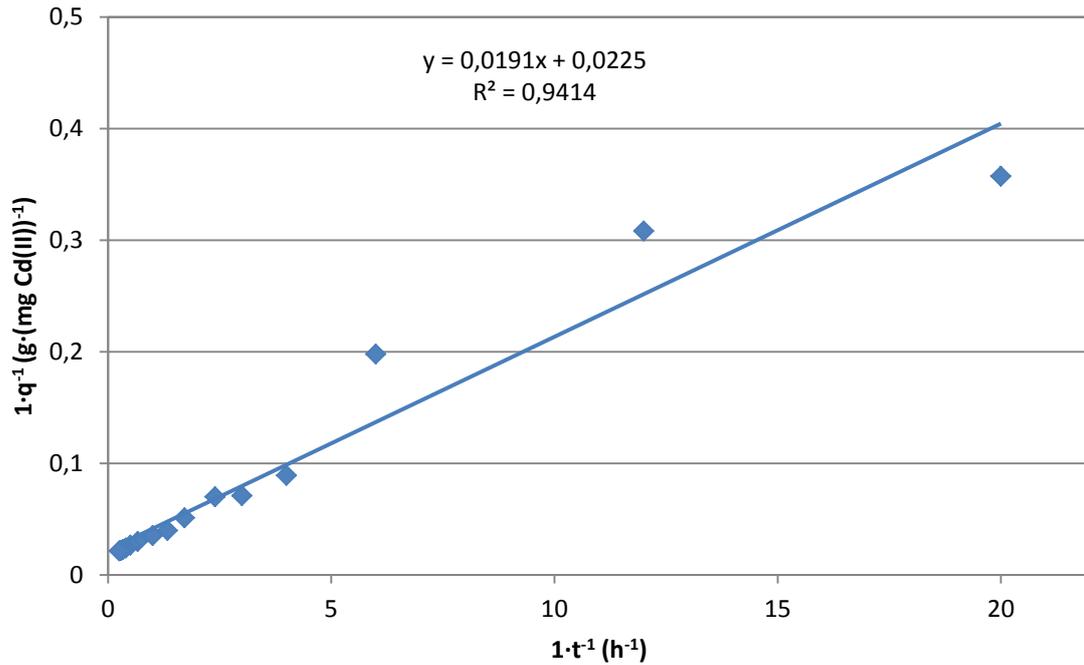


FIGURA V.15.- ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN (HASTA ALCANZAR EL EQUILIBRIO).

En este caso el coeficiente de regresión $R^2 = 0,9414$ es menor que para la gráfica con todos los datos, esto puede deberse a que la ecuación de velocidad de pseudo segundo orden se ajusta mejor a los datos. De la recta de regresión se puede obtener $q_e = 44,444$ ($\text{mg Cd(II)} \cdot \text{g}^{-1}$) y $k_{p_2} = 0,0228$ (h^{-1}).

V.4.3.- ECUACIÓN DE ELOVICH

La ecuación de Elovich queda de la forma es $q_t = \frac{\ln(\alpha \cdot \beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta}$ siendo α la velocidad inicial de adsorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) y β la constante de desorción ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$), relacionada con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción y q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) la capacidad de adsorción a tiempo t .

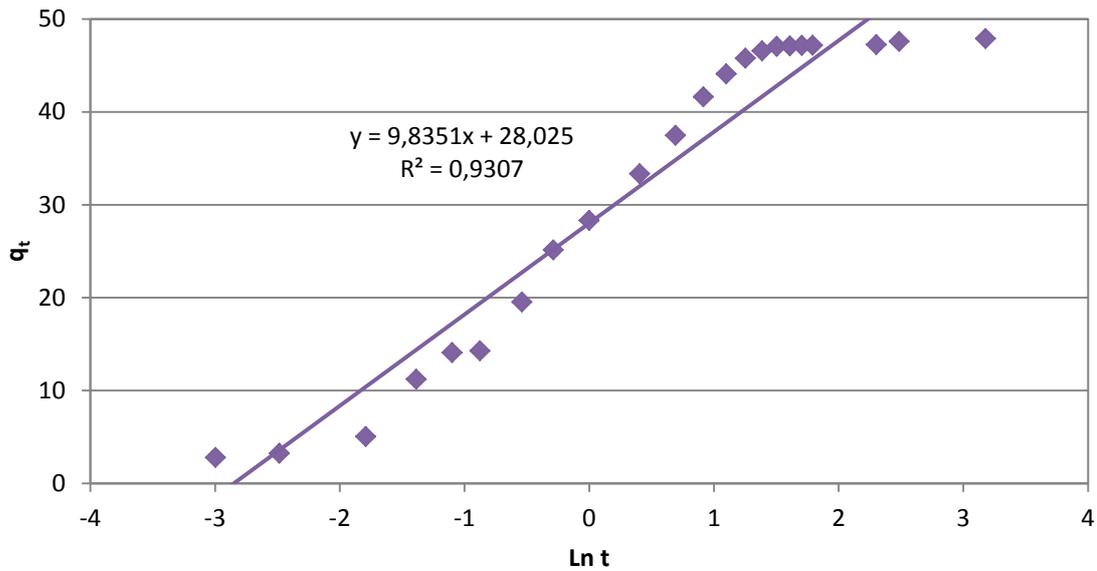


FIGURA V.16.- ECUACIÓN DE ELOVICH (TODOS LOS DATOS).

A partir de la recta de regresión se pueden obtener β y α . En este caso el coeficiente de regresión es $R^2 = 0,9307$.

$$\text{Pendiente de la recta} \rightarrow \frac{1}{\beta} = 9,8351 \rightarrow \beta = 0,1017 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$$

$$\text{Ordenada en el origen} \rightarrow \frac{\ln(\alpha \cdot \beta)}{\beta} = 28,025 \rightarrow \alpha = 169,94 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$$

A continuación se representan aquellos datos comprendidos entre tiempo cero hasta alcanzar el equilibrio a las 4 horas.

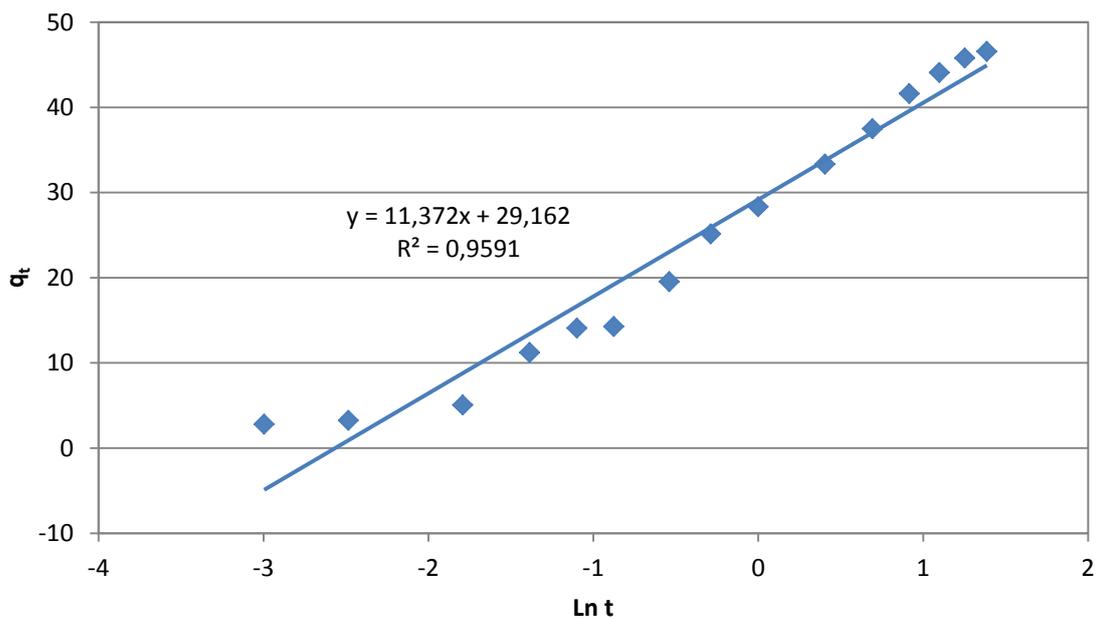


FIGURA V.17.- ECUACIÓN DE ELOVICH (HASTA ALCANZAR EL EQUILIBRIO).

En este caso el coeficiente de regresión $R^2 = 0,9591$ aumenta con respecto a la gráfica para todos los datos. De la recta de regresión se puede obtener $\beta = 0,0879(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$ y $\alpha = 147,75 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$.

En las Tablas V.19 y V.20 se resumen los valores obtenidos para los parámetros de cada una de las ecuaciones cinéticas estudiadas, así como sus coeficientes de regresión.

TABLA V.19.- RESUMEN DE LOS PARÁMETROS CALCULADOS PARA CADA MODELO CON TODOS LOS DATOS.

Ecuación de velocidad de pseudo primer orden	
Pendiente	0,2135
Ordenada en el origen	1,4397
$k_{p1} (\text{h}^{-1})$	0,4917
$q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	27,5233
R^2	0,8274
Ecuación de velocidad de pseudo segundo orden	
Pendiente	0,0192
Ordenada en el origen	0,0209
$V_0 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	52,0833
$k_{p2} (\text{h}^{-1})$	0,023
$q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	47,8469
R^2	0,9476
Ecuación de Elovich	
Pendiente	9,8351
Ordenada en el origen	28,025
$\beta (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	0,1017
$\alpha (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	169,94
R^2	0,9307

Si se tienen en cuenta todos los datos para aplicar los modelos de las cinéticas. A partir de los coeficientes de correlación calculados y comparando los valores de q_e obtenidos con los que resultaron de la experimentación se observa que el modelo cinético que mejor se ajusta es el de pseudo segundo orden, el cual se fundamenta en que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa.

TABLA V.20.- RESUMEN DE LOS PARÁMETROS CALCULADOS PARA CADA MODELO HASTA ALCANZAR EL EQUILIBRIO.

Ecuación de velocidad de pseudo primer orden	
Pendiente	0,3749
Ordenada en el origen	1,6808
k_{p1} (h^{-1})	0,8634
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	47,9513
R^2	0,9942
Ecuación de velocidad de pseudo segundo orden	
Pendiente	0,0191
Ordenada en el origen	0,0225
V_0 ($mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	52,356
k_{p2} (h^{-1})	0,0228
q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	44,444
R^2	0,9414
Ecuación de Elovich	
Pendiente	11,372
Ordenada en el origen	29,162
β ($g \cdot mg^{-1}$)	0,0879
α ($mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	147,75
R^2	0,9591

Si se atiende a los datos obtenidos desde la puesta en contacto de la disolución con la biomasa, esto es tiempo cero, hasta alcanzar el equilibrio, aproximadamente a las 4 horas. Se observa que el modelo cinético que mejor se ajusta es el de pseudo primer orden, también llamado de Lagergren, el cual se fundamenta en que la velocidad de adsorción es proporcional al número de sitios de adsorción disponibles.

Además del ajuste al modelo de pseudo primer orden, también se comprueba que el cadmio presenta buena concordancia con el modelo de Elovich, de lo cual se puede extraer la existencia de quimiosorción, con sitios activos del adsorbente heterogéneos y con diferentes energías de activación, de tal manera que la velocidad de adsorción decrece exponencialmente con la cantidad de compuesto adsorbido.

De las conclusiones expuestas hasta aquí se debe concluir que el proceso de adsorción de cadmio, por su complejidad, no puede ser descrito únicamente por un modelo cinético, sino que debe ser expuesto como una combinación de varios de ellos.

V.5.- ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE *OPUNTIA*.

Para el estudio de las isotermas de adsorción se utilizó una dosis de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de biomasa protonada $0,1 \text{ M HCl}$ con 100 mL de disoluciones de cadmio (II) a las siguientes concentraciones: $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ todas ajustadas a pH 5. El ensayo tuvo una duración de 24 horas con una agitación constante de 240 rpm. En la Tabla V.21. se muestran los resultados obtenidos en el equilibrio.

TABLA V.21.- RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN EL EQUILIBRIO.

C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_e=[V(C_0-C_e)]/w$ ($\text{mg Cd(II)}\cdot\text{g}^{-1}$)
5,02	0,45	9,14
10,30	1,88	16,85
34,23	13,79	40,88
54,28	32,39	43,77
72,08	49,06	46,04

Se van a representar algunas de las isotermas más importantes citadas en el presente trabajo (Langmuir, Freundlich y Temkin).

V.5.1.- MODELO DE LANGMUIR.

La ecuación que describe la isoterma de Langmuir es $q_e = q_{max} \cdot \frac{C_e \cdot b}{1 + b \cdot C_e}$. Operando matemáticamente queda la ecuación $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{b \cdot q_{max}}$, la cual se representa como C_e frente a $\frac{C_e}{q_e}$. A continuación se muestran los datos calculados para representar dichas isotermas.

TABLA V.22.- PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR.

C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_e \cdot q_e^{-1}$
0,45	0,05
1,88	0,11
13,79	0,34
32,39	0,74
49,06	1,07

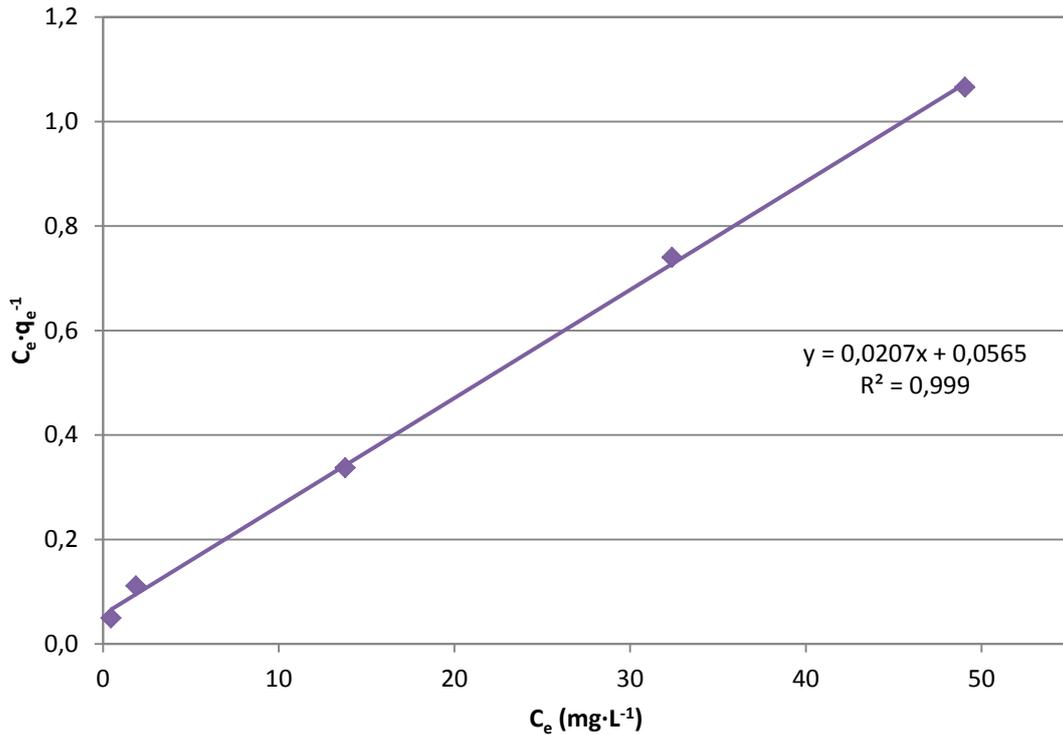


FIGURA V.18.- ISOTERMA DE LANGMUIR.

En la Figura V.18. se muestra la representación de los datos anteriores. A partir de la recta de regresión se puede obtener la pendiente de la recta y la ordenada en el origen. La recta de regresión es igual a $y = 0,0207x + 0,0565$ y el coeficiente de regresión de esta recta es más que aceptable $R^2 = 0,999$.

$$\text{Pendiente de la recta} \rightarrow \frac{1}{q_{max}} = 0,0207 \rightarrow q_{max} = 48,309 \text{ (mg Cd(II)} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Ordenada en el origen} \rightarrow \frac{1}{b \cdot q_{max}} = 0,0565 \rightarrow b = 0,3664 \text{ (L} \cdot \text{mg}^{-1}\text{)}$$

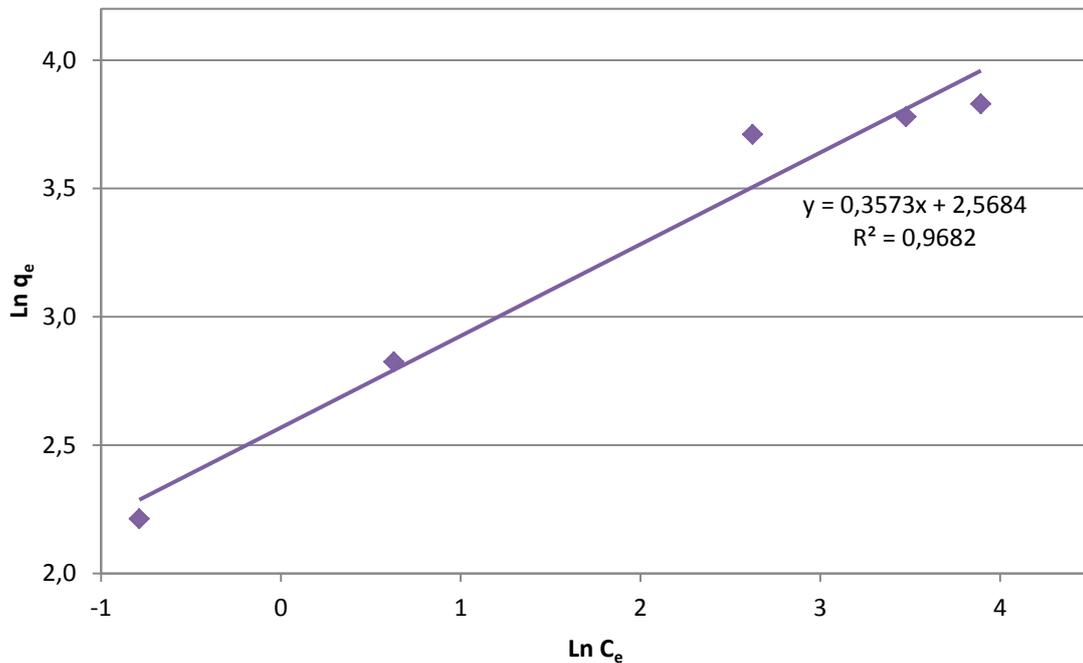
Siendo el valor de la capacidad máxima de adsorción (q_{max}) igual a 48,309 $\text{mg Cd(II)} \cdot \text{g}^{-1}$. b es la constante de energía libre de adsorción.

V.5.2.- MODELO DE FREUNDLICH.

La ecuación que describe la isoterma de Freundlich es $q_e = K \cdot C_e^{1/n}$. La expresión linealizada de la ecuación anterior queda de la siguiente manera $\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$. Los datos para la representación de la isoterma se muestran a continuación.

TABLA V.23.- PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH.

$\ln C_e$	$\ln q_e$
-0,788	2,213
0,629	2,824
2,624	3,711
3,478	3,779
3,893	3,830

**FIGURA V.19.-** ISOTERMA DE FREUNDLICH.

Los parámetros n y K se obtienen de la pendiente y de la ordenada en el origen respectivamente. El coeficiente de regresión es igual a $R^2 = 0,9682$.

$$\text{Pendiente de la recta} \rightarrow \frac{1}{n} = 0,3573 \rightarrow n = 2,7988$$

$$\text{Ordenada en el origen} \rightarrow \ln K = 2,5684 \rightarrow K = 13,0449(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$$

Donde K es una constante indicativa de la capacidad de adsorción relativa del adsorbente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y n es una constante indicativa de la intensidad de la adsorción.

V.5.3.- MODELO DE TEMKIN

Temkin describió la siguiente ecuación para las isotermas de adsorción $q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e)$, donde A es la constante de enlace de equilibrio correspondiente a la energía de enlace máxima. La isoterma de Temkin puede ser simplificada a la siguiente expresión:

$$q_e = \beta \ln \alpha + \beta \ln C_e$$

donde $\beta = RT/b$ está relacionada con la temperatura de adsorción, T es la temperatura absoluta en Kelvin y R es la constante universal de los gases, $8,314\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$. La constante b está relacionada con la energía de adsorción. Y α es la constante de enlace de equilibrio correspondiente a la energía de enlace máxima. A continuación se muestran los datos necesarios para representar las isotermas.

TABLA V.24.- PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA ISOTERMA DE TEMKIN.

$q_e = [V(C_0 - C_e)]/w$ (mg Cd(II)·g ⁻¹)	$\ln C_e$
9,14	-0,788
16,85	0,629
40,88	2,624
43,77	3,478
46,04	3,893

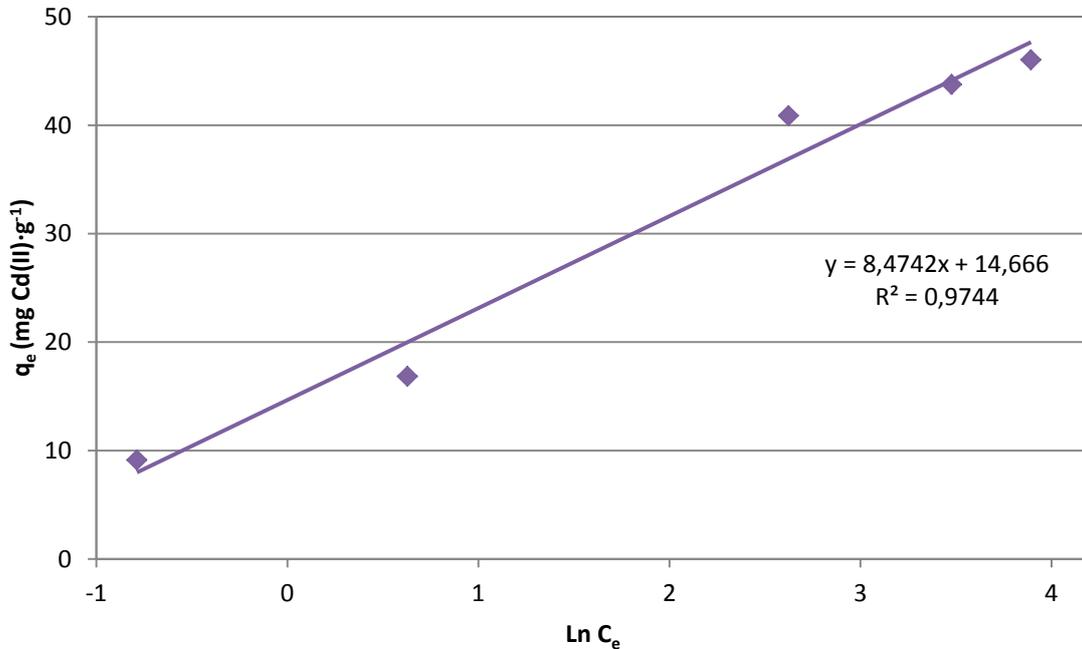


FIGURA V.20.- ISOTERMA DE TEMKIN.

La pendiente de la intersección entre q_e y $\ln C_e$ determina las constantes β y α , sabiendo que la temperatura es de 298 K, se obtiene el valor de b . El coeficiente de regresión es igual a $R^2 = 0,9744$.

$$\text{Pendiente de la recta} \rightarrow \beta = 8,4742 \text{ (mg}^{-1}\text{)} \rightarrow \beta = \frac{RT}{b} \rightarrow b = 0,2924 \text{ (J} \cdot \text{mg}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Ordenada en el origen} \rightarrow \beta \ln \alpha = 14,666 \rightarrow \alpha = 5,6444 \text{ (L}^{-2}\text{)}$$

En la Tabla V.25. se resumen los valores obtenidos para los parámetros de cada una de las isothermas estudiadas, así como sus coeficientes de regresión.

TABLA V.25.- RESUMEN DE LOS PARÁMETROS CALCULADOS PARA CADA MODELO.

Langmuir	
Pendiente	0,0207
Ordenada en el origen	0,0565
q_{max} (mg·g ⁻¹)	48,309
b (L·mg ⁻¹)	0,3664
R^2	0,999
Freundlich	
Pendiente	0,3573
Ordenada en el origen	2,5684
n	2,7988
K (mg·g ⁻¹)	13,0449
R^2	0,9682
Temkin	
Pendiente	8,4742
Ordenada en el origen	14,666
β (mg ⁻¹)	8,4742
α (L ⁻²)	5,6444
b (J·mg ⁻¹)	0,2924
R^2	0,9744

Las isothermas de Freundlich y de Temkin tienen dos parámetros ajustables, mientras que la isoterma de Langmuir tiene sólo uno. Por ello las dos primeras pueden ajustarse con éxito a numerosos sistemas. Sin embargo, se ha podido demostrar que las isothermas de Freundlich, Temkin, y otras que responden a situaciones de no idealidad tienen en la isoterma de Langmuir una forma límite (Izquierdo, y otros 2004).

Observando en la tabla anterior los distintos coeficientes de regresión, la isoterma que mejor se adapta a los resultados experimentales es la isoterma de Langmuir, con un coeficiente de correlación $R^2=0,999$.

Este modelo describe un tipo de adsorción en una sola capa, en el que todos los sitios activos del sólido tienen igual actividad para la adsorción, son idénticos y pueden albergar una sola molécula de adsorbato, no existiendo interacción entre las moléculas adsorbidas.

Además de este ajuste al modelo de isoterma de Langmuir, también se obtiene un coeficiente R^2 aceptable para el modelo de Temkin ($R^2=0,9744$). Éste, en contraposición con el anterior, se fundamenta en una distribución uniforme de energías de enlace, hasta una energía de enlace máxima, incorporando un factor que tiene en cuenta las interacciones adsorbato-especies que se adsorben.

Por último, aunque más bajo, el coeficiente de regresión de la isoterma de Freundlich es también aceptable ($R^2=0,9682$). Este modelo se fundamenta en una distribución irregular de la energía en los puntos energéticos, con interacciones entre las moléculas adsorbidas.

Dado que el ajuste a las tres isotermas es válido, se debe concluir que el proceso de adsorción llevado a cabo sobre los cladodios de *Opuntia* es un proceso complejo, que no puede tratar de ajustarse tan sólo a un modelo de isoterma.

V.6.- ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CAPACIDAD DE BIOADSORCIÓN DE Cd (II) POR CLADODIOS DE *OPUNTIA* CON LA DE OTRAS BIOMASAS VEGETALES.

La máxima capacidad de adsorción en monocapa para el Cd (II) es de 48,309 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. En comparación con varios adsorbentes alternativos de la bibliografía presentados en la Tabla V.26, se encuentra que los cladodios de *Opuntia* es un prometedor bioadsorbente para la eficaz eliminación de iones Cd (II) a partir de disoluciones acuosas.

TABLA V.26.- COMPARACIÓN DEL POTENCIAL DE ADSORCIÓN DE VARIOS ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE CADMIO A PARTIR DE DISOLUCIONES ACUOSAS.

Adsorbente	q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$)	Referencia bibliográfica
<i>Eleocharis acicularis</i>	33,71	(Myretzky, Munz y Carrillo-Chavez 2010)
<i>Escherichia coli</i>	10,30	(Anayurt, Sari y Tuzen 2009)
<i>Hypnea valentiae</i>	28,65	(Simsek, y otros 2009)
<i>Aspergillus niger</i>	4,00	(Kapoor y Viraraghavan 1998)
Ceniza de cáscara de arroz	3,02	(Srivastava, Mall y Mishra 2009)
<i>Pleurotus platypus</i>	34,96	(Vimala y Das 2009)
Piel de pomelo	21,83	(Saikaew y Kaewsarn 2009)
Madera de papaya	17,22	(Asma, Waheed y Muhammad 2005)
Carbón activo	3,40	(An, Park y Kim 2001)
Hueso de aceituna	7,33	(Calero, y otros 2009)
Perlita expandida	1,79	(Torab-Mostaedi, Ghassabzadeh, y otros 2010)
Barro rojo	106,04	(Apak, Güçlü y Turgut 1998)
Mazorca de maíz	5,04	(Leyva-Ramos, y otros 2005)
<i>Spirulina platensis</i>	73,64	(Çelekli y Bozkurt 2011)
Akaganeita del tipo nanocristales	17,02	(Deliyanni y Matis 2005)
Bagazo de caña de azúcar	6,97	(Ibrahim, Hanafiah y Yahya 2006)
<i>Oscillatoria sp. H1</i>	30,10	(Katircioğlu, y otros 2008)
Biomasa de hongo (<i>Trametes versicolor</i>)	166,60	(Subbaiah, y otros 2011)
Piel de pomelo	42,09	(Torab-Mostaedi, Asadollahzadeh, y otros 2013)
Cladodios de <i>Opuntia</i>	48,31	Presente estudio

VI.- CONCLUSIONES

VI.- CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en los estudios realizados se puede concluir:

1. La técnica ICP-OES resulta adecuada para el análisis directo de Cd(II) en disoluciones de concentración hasta $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
2. Los cladodios de *Opuntia* presentan una óptima capacidad de retención de Cd(II).
3. El proceso de bioadsorción se ve influenciado por el pH medio, presentando la mayor capacidad de retención a pH 5.
4. De los factores considerados en la optimización del proceso (dosis de biomasa, concentración inicial de Cd(II) y nivel de protonación de la biomasa) la mayor capacidad de retención se consigue con una dosis de biomasa protonada con HCl 0,1 M de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y concentración inicial de Cd(II) de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
5. El valor de q_e obtenido en esas condiciones es de 47,3 mg de Cd(II) retenido por gramo de biomasa.
6. El estudio de la cinética del proceso mediante ajuste a modelos conocidos (pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich) reveló una mayor aproximación a un modelo cinético de pseudo segundo orden con valores de q_e muy similares a los reales y coeficiente de regresión superior a 0,9.
7. Los valores experimentales en el equilibrio se aproximaron a los modelos isotermos de Langmuir, Freundlich y Temkin, obteniendo los parámetros característicos de cada uno de ellos con coeficientes de regresión muy próximos a 1.
8. La máxima capacidad de adsorción predicha por la isoterma de Langmuir de 48,3 mg de Cd(II) por gramo de bioadsorbente revela la gran afinidad del bioadsorbente por este ion metálico.
9. Cuando se compara el valor de q_{max} de este bioadsorbente para el Cd(II) con el de otros bioadsorbentes en trabajos publicados en la bibliografía se demuestra que la biomasa de *Opuntia* figura entre las tres biomasa vegetales de mayor afinidad.
10. Los resultados obtenidos vienen a confirmar que la biomasa de *Opuntia* se puede considerar como bioadsorbente de bajo coste para la detoxificación de Cd(II) en medios acuosos.

VII.- BIBLIOGRAFÍA

VII.- BIBLIOGRAFÍA

- Al-Asheh, S., F. Banat, R. Al-Omari, y Z. Duvnjak. «Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data.» *Chemosphere* 41 (2000): 659-665.
- Al-Asheh, S., y Z. Duvnjak. «Binary Metal Sorption by Pine bark: Study of Equilibria and Mechanisms.» *Separation Science and Technology* 33 (1998): 1303-1329.
- Allouche, F.N., N. Mameri, y E. Guibal. «Pb(II) biosorption on *Posidonia oceanica* biomass.» *Chemical Engineering Journal* 168 (2011): 1174-1184.
- Alós, R., y J. Juvina. «Monitorización potenciométrica de la biosorción de ión cobre (II) en raspa de uva.» Barcelona: ETSEIB. Proyecto final de carrera., 2005.
- Alves, M. M. «Recuperação de Produtos de Efluentes de Industrias Alimentares- Tecnicas de Caracterização Efluentes.» Universidade do Minho, 1992.
- An, H.K., B.Y. Park, y D.S. Kim. «Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution.» *Water Research* 35 (2001): 3551-3556.
- Anayurt, R.A., A. Sari, y M. Tuzen. «Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass.» *Chemical Engineering Journal* 2009 (2009): 255-261.
- Andrade, L.R., M.J. Pulido, y J.A. Correa. «The effect of organic ligands exuded by intertidal seaweeds on copper complexation.» *Chemosphere* 78 (2010): 397-401.
- Anoop Krishnan, K., y T.S. Anirudhan. «Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies.» *Water S.A.* 29 (2003): 147-156.
- Aoyama, M., M. Tsuda, N.S. Cho, y S. Doi. «Adsorption of trivalent chromium from dilute solution by conifer leaves.» *Wood Science and Technology* 34 (2000): 55-63.
- Apak, R., K. Güçlü, y M.H. Turgut. «Modeling of copper(II), cadmium(II), and lead(II) adsorption on red mud.» *Journal of Colloid and Interface Science* 27 (1998): 122-130.
- Asma, S., A.M. Waheed, y I. Muhammad. «Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent.» *Separation and Purification Technology* 45 (2005): 25-31.

- Atkins, P.W. *Fisicoquímica*. 3ª. USA: Addison-Wesley Iberoamericana, 1991.
- Atkinson, R.J., A.M. Posner, y J.P. Quirk. «Kinetics of heterogeneous isotopic exchange reactions: derivation of an Elovich equation.» *Proceedings of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences* 324, nº 1558 (1971): 247-256.
- Avilés González, M.D. «Caracterización química de la ectodermis del fruto de Opuntia para utilizar como adsorbente de iones metálicos en aguas residuales industriales.» Cartagena: Proyecto Fin de Carrera. UPCT, 2010.
- Bailey, S.E., T.J. Olin, R.M. Bricka, y D.D. Adrian. «A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.» *Water Research* 33 (1999): 2469-2479.
- Calero, M., F. Hernainze, G. Blazquez, M.A. Martín-Lara, y G. Tenorio. «Biosorption kinetics of Cd(II), Cr(III) and Pb(II) in aqueous solutions by olive stone.» *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26 (2009): 265-273.
- Carrasco, M. A., X. Tapia, J. D. Opazo, y C Benavides. «Kinetics of phosphorus retention in agriculture soils of alluvial and volcanic origin.» *Agricultura Técnica (Chile)* 53 (1993): 331-339.
- Çelekli, A., y H. Bozkurt. «Bio-sorption of cadmium and nickel ions using *Spirulina platensis*: kinetic and equilibrium studies.» *Desalination* 275 (2011): 141-147.
- Chen, J.P., J.T. Yoon, y S. Yiacoumi. «Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns.» *Carbon* 41 (2003): 1635-1644.
- Cheung, C. W., J. F. Porter, y G. McKay. «Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char.» *Water Research* 35 (2001): 605-612.
- Cotoruelo, L.M., y M.D. Marqués. «Los metales pesados en las aguas (II). Acciones químicas.» *Ingeniería química* 5 (1999): 213-218.
- Davis, T.A., B. Volesky, y R. Vieira. «Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals.» *Water Research* 34 (2000): 4270-4278.
- Deliyanni, E.A., y K.A. Matis. «Sorption of Cd ions onto akaganeite-type nanocrystals.» *Separation and Purification Technology* 45 (2005): 96-102.
- Dimitrova, S.V. «Use of granular slag columns for lead removal.» *Water Research* 36 (2002): 4001-4008.

- Ding, Y., D. Jing, H. Gong, L. Zhou, y X. Yang. «Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw.» *Bioresource Technology* 114 (2012): 20-25.
- Eckenfelder, W.W. *Industrial Water Pollution Control*. 2ª. New York: McGraw Hill International Aditions., 1989.
- Ellis, J.B., R.B. Shutes, D.M. Revitt, y T.T. Zhang. «Use of macrophytes for pollution treatment in urban wetlands.» *Resources, Conservation and Recycling* 11 (1994): 1-12.
- Feng, Q., Q. Lin, F. Gong, S. Sugita, y M. Shoya. «Adsorption of lead and mercury by rice husk ash.» *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004): 1-8.
- Flores-Hernández, A., I. Orona-Castillo, B. Murillo-Amador, J.L. García-Hernandez, y E. Troyo-Diequez. «Yield and physiological traits of prickly pear cactus 'nopal' (*Opuntia* spp.) cultivars under drip irrigation.» *Agricultural Water Management* 70 (2004): 97-107.
- Freundlich, H.M.F. *Über die Adsorption in Lösungen*. Wilhelm Engelmann, 1906.
- Fried, M., y R. E. Shapiro. «Phosphate Supply Pattern of Various Soils.» *Soil Science Society of America Journal* 20 (1956): 471-475.
- Gale, N.L., y B.G. Wixson. «Removal of heavy metals from industrial effluents by algae.» *Development Industrial Microbiology* 20 (1979): 259-273.
- Ho, Y.S., y G. McKay. «Pseudo-second order model for sorption processes.» *Process Biochemistry* 34 (1999): 451-465.
- Horsfall, M.Jr., y A.A. Abia. «Sorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass (*Manihot sculenta* Cranz).» *Water Research* 37 (2003): 4913-4923.
- Huamán Pino, G., y M. Leonardo Torem. «Biosorción de metales pesados contenidos en efluentes utilizando biomasa orgánica.» Perú: Perumin, 2009.
- Ibrahim, S.C., M.A.K.M. Hanafiah, y M.Z.A. Yahya. «Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto sugarcane bagasse.» *American-Eurasian Journal Agriculture and Environment Science* 1 (2006): 179-184.
- Izquierdo, J.F., F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, y C. Fité. *Cinética de las reacciones químicas*. Primera. Barcelona: Edicions de la Universitat de Barcelona, 2004.
- Juang, R. S., y M. L. Chen. «Application of the Elovich Equation to the Kinetics of Metal Sorption with Solvent-Impregnated Resins.» *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997): 813-820.

- Kapoor, A., y T. Viraraghavan. «Application of immobilized *Aspergillus niger* biomass in the removal of heavy metals from industrial wastewater.» *Water Research* 32 (1998): 1968–1977.
- Kapoor, A., y T. Viraraghavan. «Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*.» *Bioresource Technology* 61 (1997): 221-227.
- Katircioğlu, H., B. Aslim, A.R. Türker, T. Atici, y Y. Beyatli. «Removal of cadmium(II) ion from aqueous system by dry biomass, immobilized live and heat-inactivated *Oscillatoria* sp. H1 isolated from freshwater (Morgan Lake).» *Bioresource Technology* 99 (2008): 4185-4199.
- Kim, Y., C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, y J. Yi. «Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method.» *Environmental Science Technology* 38 (2004): 924-931.
- Lagergren, S. «Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens.» *Handlingar* 24 (1898): 1-39.
- Lahsani, S., Kouhila, M., Mahrouz, M., Jaouhari, J. «Thin layer convective solar drying and mathematical modeling of prickly pear peel (*Opuntia ficus indica*).» *Energy* 29 (2004): 211-224.
- Lasheen, M. R., N. S. Ammar, y H. S. Ibrahim. «Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies.» *Solid State Sciences* 14 (2012): 202-210.
- Lenntech. *Cadmio. Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente*. Mayo de 2013. <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cd.htm>.
- Lesmana, S.O., N. Febriana, F.E. Soetaredjo, J. Sunarso, y S. Ismadji. «Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater.» *Biochemical Engineering Journal* 44 (2009): 19-41.
- Leyva-Ramos, R., P.E. Díaz-Flores, A. Aragón-Pina, J. Mendoza-Barron, y R.M. Guerrero-Coronado. «Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob.» *Separation and Purification Technology* 45 (2005): 41–49.
- Macaskie, L.E. «An immobilized cell bioprocess for the removal of heavy metals from aqueous flows.» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 49 (1990): 357-379.
- Majdoub, H., S. Roudesli, y A. Deratani. «Polysaccharides from prickly pear peel and nopals of *Opuntia ficus-indica*: extraction, characterization and polyelectrolyte behavior.» *Polymer International* 50 (2001): 552-560.

- Mann, H. «Removal and recovery of heavy metals by biosorption.» En *Biosorption of heavy metals*, editado por B. Volesky, 93-137. Boca Ratón: CRC press, 1990.
- Martínez, M., N. Miralles, S. Hidalgo, N. Fiol, I. Villaescusa, y J. Poch. «Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste.» *Journal of Hazardous Materials* 133 (2006): 203-211.
- Mas, A., y J.M. Azcue. *Metales en sistemas biológicos*. Barcelona: Promociones Publicaciones Universitarias, 1993.
- Myretzky, P., C. Munz, y A. Carrillo-Chavez. «Cd (II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies.» *Bioresource Technology* 101 (2010): 2637-2642.
- Namasivayam, C., y K. Kadirvelu. «Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith.» *Carbon* 37 (1999): 79-84.
- Navarro, A.E., N.A. Cuizano, J.C. Lazo, M.R. Sun-Kou, y B.P. Llanos. «Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents.» *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009): 1439-1446.
- Ofojama, A.E., y Y.S. Ho. «Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal.» *Journal of Hazardous Materials* 139 (2007): 356-362.
- Olsen, S. R., y F. S. Watanabe. «A Method to Determine a Phosphorus Adsorption Maximum of Soils as Measured by the Langmuir Isotherm.» *Soil Science Society of America Journal* 21 (1957): 144-149.
- Pardo, A., y M. A. Ruiz. *SPSS 11. Guía para el análisis de datos*. Madrid: McGraw-Hill, 2002.
- Pascoal Neto, C., y otros. «C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork.» *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 4 (1995): 143-151.
- Patterson, J.W., y R.A. Minear. «Physical–chemical methods of heavy metals removal. Heavy Metals in the Aquatic Environment: An International Conference Krenkel, P.A.» New York: Pergamon Press, 1975. 261-272.
- Ramadan, M.F., y J. Mörsel. «Oil cactus pear (*Opuntia ficus-indica* L.).» *Food Chemistry* 82 (2003): 339-345.
- Rao, M.M., G.P. Rao, K. Sessaiah, N.V. Choudary, y M.C. Wang. «Activated carbon from *Ceiba pentandra* hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions.» *Waste Manage* 28 (2008): 849-858.

- Reddy, H. K., K. Sessaiah, A.V.R. Reddy, y S.M. Lee. «Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder.» *Carbohydrate Polymers* 88 (2012): 1077-1086.
- Reed, S.C., R.W. Crites, y E.J. Middlebrooks. *Natural systems for waste management and treatment*. 2ª. New York: McGraw Hill, 1995.
- Sáenz, C. «Processing technologies: an alternative for cactus pear (*Opuntia* spp.) fruits and cladodes.» *Journal of Arid Environments* 46 (2000): 209-225.
- Saenz, C., y otros. *Utilización agroindustrial del nopal*. Roma: FAO, 2006.
- Saikaew, W., y P. Kaewsarn. «Peel Pomelo: agricultural waste for biosorption of cadmium ions from aqueous solutions.» *World Academy of Science Engineering Technology* 56 (2009): 287-291.
- Schiewer, S., y B. Volesky. «Modeling Multi-Metal Ion Exchange in Biosorption.» *Environmental Science and Technology* 30 (1996): 2921-2927.
- Schiewer, S., y B. Volesky. «Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption.» *Environmental science and technology* 29 (1995): 3049-3058.
- Simsek, N., A. Karadeniz, Y. Kalkan, O.N. Keles, y B. Unal. «*Spirulina platensis* feeding inhibited the anemia and leucopenia induced lead and cadmium in rats.» *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009): 1304-1309.
- Srivastava, V.C., I.D. Mall, y I.M. Mishra. «Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash.» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48 (2009): 370-379.
- Subbaiah, M.V., G. Yuvaraja, Y. Vijaya, y A. Krishnaiah. «Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by fungus (*Trametes versicolor*) biomass.» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42 (2011): 965-971.
- Torab-Mostaedi, M., H. Ghassabzadeh, M. Ghannadi-Maragheh, S.J. Ahmadi, y H. Taheri. «Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite.» *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 27 (2010): 299-308.
- Torab-Mostaedi, M., M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, y A. Khosravi. «Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel.» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013): 295-302.
- Tubert, I., y V. Talanquer. «Sobre Adsorción.» *Educación Química* 8 (1997): 186-190.

- Urrutia, M.M. «General bacterial sorption processes.» En *Biosorbents for metal ions*, editado por C. Forster J. Wase, 39-66. London, UK: CRC Press, 1997.
- Vadivelan, V., y K.V. Kumar. «Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk.» *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005): 90-100.
- Veglio, F., y F. Beolchini. «Removal of metals by biosorption: a review.» *Hydrometallurgy* 44 (1997): 301-316.
- Vijayaraghavana, K., J. Jegana, K. Palanivelub, y M. Velana. «Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column.» *Journal of Hazardous Materials* 113 (2004): 223-230.
- Villaescusa, I., N. Fiol, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, y J. Serarols. «Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes.» *Water Research* 38 (2004): 992-1002.
- Vimala, R., y N. Das. «Biosorption of cadmium(II) and lead(II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study.» *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009): 376-382.
- Volesky, B. *Biosorption of heavy metals*. Boca Raton, Florida: CRC press, 1990.
- Volesky, B. «Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century.» *Hydrometallurgy* 59 (2001): 203-216.
- . *Sorption and Biosorption*. Montreal, Canadá.: BV-Sorbex, Inc., 2003.
- Wang, J., y C. Chen. «Biosorbents for heavy metals removal and their future.» *Biotechnology Advances* 27 (2009): 195-226.
- Weber, W.J.Jr. En *Control de la calidad del agua. Procesos fisicoquímicos.*, 64-144. Barcelona: Reverté, S.A., 1979.
- Wolverton, B.C., y R.C. McDonald. «Wastewater treatment utilizing water Hyacinths (*Eichhornia Crassipes*) (Mart) solms.» *Proceedings of the 1977 national conference on treatment and disposal of industrial wastewaters and residues*. Houston, 1977. 205-208.

ANEXO A.- PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LOS MODELOS CINÉTICOS.

La capacidad de adsorción en el equilibrio es: $q_e = 47,897$, igual para todos los modelos.

ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO PRIMER ORDEN. $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2,303} \cdot t$

t	q_t	$q_e - q_t$	$\log(q_e - q_t)$
0,00	0,00	47,90	1,68
0,05	2,80	45,10	1,65
0,08	3,25	44,65	1,65
0,17	5,05	42,85	1,63
0,25	11,21	36,68	1,56
0,33	14,09	33,81	1,53
0,42	14,28	33,62	1,53
0,58	19,53	28,37	1,45
0,75	25,13	22,76	1,36
1,00	28,32	19,58	1,29
1,50	33,33	14,57	1,16
2,00	37,49	10,41	1,02
2,50	41,62	6,28	0,80
3,00	44,09	3,81	0,58
3,50	45,79	2,11	0,32
4,00	46,57	1,33	0,12
4,50	47,06	0,84	-0,08
5,00	47,11	0,79	-0,10
5,50	47,15	0,74	-0,13
6,00	47,18	0,72	-0,14
10,00	47,25	0,65	-0,19
12,00	47,59	0,31	-0,51
24,00	47,90	0,00	

ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN. $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{V_0 \cdot t} + \frac{1}{q_e}$

<i>t</i>	$\frac{1}{t}$	$\frac{1}{q_t}$
0,00		
0,05	20,00	0,35727
0,08	12,00	0,30817
0,17	6,00	0,19798
0,25	4,00	0,08918
0,33	3,00	0,07098
0,42	2,40	0,07005
0,58	1,71	0,05120
0,75	1,33	0,03979
1,00	1,00	0,03531
1,50	0,67	0,03000
2,00	0,50	0,02668
2,50	0,40	0,02403
3,00	0,33	0,02268
3,50	0,29	0,02184
4,00	0,25	0,02147
4,50	0,22	0,02125
5,00	0,20	0,02123
5,50	0,18	0,02121
6,00	0,17	0,02120
10,00	0,10	0,02116
12,00	0,08	0,02101
24,00	0,04	0,02088

ECUACIÓN DE ELOVICH. $q_t = \frac{\ln(\alpha \cdot \beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta}$

<i>t</i>	<i>ln t</i>	<i>q_t</i>
0,00		
0,05	-3,00	2,80
0,08	-2,48	3,25
0,17	-1,79	5,05
0,25	-1,39	11,21
0,33	-1,10	14,09
0,42	-0,88	14,28
0,58	-0,54	19,53
0,75	-0,29	25,13
1,00	0,00	28,32
1,50	0,41	33,33
2,00	0,69	37,49
2,50	0,92	41,62
3,00	1,10	44,09
3,50	1,25	45,79
4,00	1,39	46,57
4,50	1,50	47,06
5,00	1,61	47,11
5,50	1,70	47,15
6,00	1,79	47,18
10,00	2,30	47,25
12,00	2,48	47,59
24,00	3,18	47,90