



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA E ENXEÑARÍA QUÍMICA I

ELIMINACIÓN DE MERCURIO DE  
EFLUENTES ACUOSOS CON MATERIALES  
DE BAJO COSTE: PROCESO COMBINADO  
DE BIOADSORCIÓN-REDUCCIÓN

LETICIA M CARRO DE DIEGO

TESIS DOCTORAL 2012



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA E ENXEÑARÍA QUÍMICA I

**ELIMINACIÓN DE MERCURIO DE EFLUENTES ACUOSOS CON  
MATERIALES DE BAJO COSTE: PROCESO COMBINADO DE  
BIOADSORCIÓN-REDUCCIÓN**

Leticia M Carro de Diego

Tesis Doctoral 2012

Directores: Dr. Roberto Herrero Rodríguez

Dr. José Luis Barriada Pereira



DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

**MERCURY REMOVAL FROM AQUEOUS EFFLUENTS WITH  
LOW COST MATERIALS: A BIOSORPTION-REDUCTION  
COMBINED PROCESS**

Leticia M Carro de Diego

PhD Thesis 2012

Supervisors: Dr. Roberto Herrero Rodríguez

Dr. José Luis Barriada Pereira





**ROBERTO HERRERO RODRÍGUEZ y JOSÉ LUIS BARRIADA PEREIRA,**  
Profesores Titulares del Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I de  
la Universidade da Coruña,

**CERTIFICAN**

que el presente trabajo de investigación titulado *Eliminación de mercurio de efluentes acuosos con materiales de bajo coste: proceso combinado de bioadsorción-reducción* ha sido realizado por la Licenciada en Química **Leticia M Carro de Diego** en el Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I, grupo de Físico-Química de Aguas Naturales, y que, como Directores del mismo, autorizan su presentación como Tesis Doctoral a fin de que pueda ser juzgada por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, expiden y firman la presente en A Coruña, a 17 de Octubre de 2012

Fdo. Roberto Herrero Rodríguez

Fdo. José Luis Barriada Pereira



*“Por eso ahora estoy escribiendo. Soy de ese tipo de personas que no acaba de comprender las cosas hasta que las pone por escrito”*

*Tokio Blues, Haruki Murakami*





### *Agradecimientos*

Son muchas las personas que me han ayudado a lo largo de esta etapa, bien de forma personal o desde un punto de vista laboral; esos aportes son los que han hecho posible la realización de este trabajo. A todas esas personas (y a algunas que se me puedan olvidar por el camino) van dirigidos mis agradecimientos.

En primer lugar, agradecer al Dr. Manuel E. Sastre de Vicente sus buenas ideas, colaboración y apoyo para desarrollar la tesis dentro del grupo de Físico-Química de Aguas Naturales.

A mis tutores, al Dr. Roberto Herrero Rodríguez y al Dr. José Luis Barriada Pereira, mi más sincero agradecimiento por todo lo aportado en este trabajo, por su orientación continua a lo largo de la etapa de doctorado y por su confianza, tanto en el ámbito profesional como personal.

Je voudrais remercier Dr. Thibaud Coradin de sa grande aide ainsi que une bonne communication qui ont facilité la réalisation d'une partie de ce travail dans le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Merci beaucoup.

A las demás profesoras del grupo de investigación; a la Dra. Teresa Vilariño, gracias por su amistad, todos sus consejos y su inestimable ayuda (¡tantas y tantas veces!) y a la Dra. Pilar Rodríguez por los buenos ratos del día a día.

A la Xunta de Galicia, por haberme financiado los primeros meses de doctorado mediante un contrato María Barbeito y al Ministerio de Educación, por la financiación del resto de esta etapa, a través de una beca FPU. También me gustaría agradecer a la Universidad de A Coruña la ayuda económica recibida para la realización de la estancia predoctoral.

A la gente que ha pasado por el laboratorio durante todo este periodo, por sus aportes en el trabajo y sobre todo, por hacer mucho más agradables tantas horas compartidas en la facultad. Especialmente a Giovanna, Cristina y Mayuric.

À tous ceux qui ont contribué a faire de mon séjour à Paris une étape géniale: merci Hiva, Louise, Huihui, Laura, Irma, Benjamin, Xico et Guillaume. También me gustaría agradecer a Marisol su amistad y su ayuda para que todo fuese mucho más fácil gracias al francés!

A Barri, gracias de un modo especial, por ser la brújula de mi trabajo, por su inestimable apoyo en todo, paciencia a diario (¡muchas veces excesiva!) y cercanía.

A Pablo (Dr. Pablo Lodeiro) por toda su colaboración y sus ideas a nivel laboral y por los buenos momentos compartidos.

A Carlos, por estar siempre del “otro lado”, por las islas y la empatía.

A los analíticos (y sin embargo amigos). A Deby por aportar continuamente una sonrisa y esas charlas que tanto se echan de menos en el pasillo del laboratorio. A Gus, por enseñarme a apreciar los silencios y ser siempre tan buena compañía.

A todos mis amigos. A los rondallistas, por ser un “oasis” asegurado y por tantos buenos momentos juntos, muy especialmente a Íñigo, Lozano y Pili. A mis niñas; a Antia por ser la mezcla perfecta de locura y cariño y a Lore, por la fuerza, cordura y ánimos constantes. A Alber, por ser más que un amigo y por estar ahí después de tanto tiempo.

A la mejor compañera de esta etapa y de tantas otras cosas, gracias Marta.

A toda mi familia por sus inmensas dosis de cariño. A mi madrina, por su "fe" incondicional en mí. A César, por ser un buen amigo y un gran apoyo. Y por último, a mi madre, por estar a mi lado en todo y ser mi soporte, de forma absolutamente inmejorable.



*A mi abuela,*

*por tantas razones como momentos en los que me acuerdo de ti*



## **RESUMEN**

El aumento de compuestos contaminantes en el medioambiente, nocivos para la salud humana y los organismos vivos, hace necesaria la búsqueda de tecnologías que permitan su eliminación de forma eficaz y económica. En este contexto, surge la utilización de biomasa natural como material adsorbente, que de forma pasiva y mediante procesos no metabólicos, retiene elevadas cantidades de contaminantes. Este proceso es lo que se denomina bioadsorción.

En este trabajo se estudia la capacidad de algunos materiales naturales para eliminar mercurio de disolución. Al mismo tiempo, se profundiza en el conocimiento del proceso desde un punto de vista físico-químico, estudiando los parámetros que influyen en la interacción entre el metal y los grupos funcionales presentes en la biomasa, con el objetivo final de describir el mecanismo que tiene lugar durante la eliminación.

## **RESUMO**

O aumento de compostos contaminantes no medioambiente, nocivos para a saúde humana e os organismos vivos, fai necesaria a búqueda de tecnoloxías que permitan a súa eliminación de maneira eficaz e económica. Neste contexto, xurde a utilización de biomasa natural como material adsorbente, que de forma pasiva e mediante procesos non metabólicos, rentén elevadas cantidades de contaminantes. Este proceso é o que se denomina bioadsorción.

Neste traballo estúdiase a capacidade dalgúns materiais naturais para eliminar mercurio de disolución. Ó mesmo tempo, profundízase no coñecemento



do proceso desde ó punto de vista físico-químico, estudiando os parámetros que inflúen na interacción entre o metal e os grupos funcionais presentes na biomasa, co obxectivo final de describir o mecanismo que ten lugar durante a eliminación.

## **SUMMARY**

Pollutant compounds present in the environment are harmful for human health and living organisms, therefore it is necessary to find an effective and economical removal technology. Based on this requirement, during the last years natural biomass has been used as adsorbent material. Natural materials retain high amounts of pollutants throughout passive and non-metabolic processes. This is usually known as biosorption.

In the present work, mercury removal capacity with different natural materials has been researched. In addition, the influence of the physico-chemical parameters in the interaction between the metal species and functional groups over material surface has been studied. The description of the mechanism taking place during elimination process has been the final target of this project.





## ABSTRACT

The high toxicity of heavy metals as well as different organic compounds together with the increase of their presence in the environment make necessary to find an effective new technology to eliminate these compounds from effluents. In addition, the elimination process should be economical and at the same time it should not generate high amounts of wastes. *Biosorption* fits well in this context. This technique can be defined as the elimination of pollutants from solution through non-metabolic processes, using natural materials. These materials should be easily obtained, widespread in the environment and require little processing for their use.

This dissertation encompasses several studies based on pollutant elimination from aqueous solutions using low cost materials. Therefore, the search of natural materials with high heavy metal elimination capacity from solution has been the first objective of the present study, mainly focused on *mercury* elimination. Subsequently, the studies moved on the analysis of physical-chemical parameters which determine and affect the metal elimination process. These studies can help to describe the mechanism which is taking place but also to optimize experimental conditions for the metal-biomass interaction.

Different studies have been performed to attain the proposed targets:

- *Screening* of natural materials to select those of them which present high mercury elimination capacities to continue with kinetic and equilibrium studies.

- *pH dependence* and *ionic strength* analysis in mercury elimination have been determined using different kinds of natural materials.
- *Competition* studies with other *pollutants* in solution, such as divalent cations or organic compounds, have been carry out to determine their influence in mercury sequestration. In addition, materials capacity has been tested to eliminate from solution not just mercury but also other compounds simultaneously.
- Materials capacity for industrial applications has been tested through *continuous flow experiments*.
- Chemical modifications of the biomass were performed to improve materials stability and pollutant removal capacity. Besides, sol-gel technique has been developed to immobilize the biomass in an inorganic matrix to obtain a new composite material with better mechanical properties. Both modification and immobilization processes, have been carried out to enhance natural materials properties for their industrial application through continuous flow experiments.
- Characterization techniques have been used to analyze materials structure and properties as well as to identify functional groups over material surface.

The present work has been mainly developed in the “Físico-Química de Aguas Naturales” group, which has an extensive background in the field of heavy metals and organic compounds biosorption. This research group has been studying the physico-chemical parameters and the application of different theoretical models which allow describing the biosorption process in depth. In addition, the section in this dissertation dealing with sol-gel technique to create a new

composite material silica/hydroxyapatite has been done in the “Matériaux et Biologie” group in the “Chimie de la Matière Condensée” laboratory in Paris under the supervision of Professor Dr. Thibaud Coradin.

This dissertation consists of eight chapters which include a bibliographic revision, an experimental section and results divided in six different chapters. Additional information to experimental data is attached at the end of the volume.

Most of the results presented in this dissertation has already been published in the following research papers:

*Mercury removal: a physicochemical study of metal interaction with natural materials.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology 84, 1688-1696 (2009)

*A dynamic proof of mercury elimination from solution through a combined sorption-reduction process.* Bioresource Technology 101, 8969-8974 (2010)

*Adsorptive behaviour of mercury on algal biomass: Competition with divalent cations and organic compounds.* Journal of Hazardous Materials 192, 284-291 (2011)



## ÍNDICE

Nomenclatura .....	1
Abreviaturas y acrónimos .....	3

### 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. Metales pesados .....	8
1.1.1. Mercurio .....	10
Reducción del mercurio .....	15
Fuentes del mercurio .....	16
Toxicidad .....	17
1.1.2. Cadmio, plomo y cobre .....	19
1.2. Compuestos orgánicos.....	22
1.2.1. Colorantes.....	22
1.2.2. Fenoles .....	23
1.3. Eliminación de contaminantes en aguas. Bioadsorción.....	24
1.3.1. Tecnologías convencionales.....	24
1.3.2. Bioadsorción .....	28
1.3.3. Factores que afectan al proceso de bioadsorción.....	30
1.3.4. Mecanismos de eliminación de contaminantes.....	37
Eliminación de mercurio .....	40
1.3.5. Desorción .....	44
1.3.6. Etapas del proceso de bioadsorción .....	44
1.4. Bioadsorbentes.....	46
1.4.1. Algas.....	47
1.4.2. Materiales con lignina .....	52
1.4.3. Taninos.....	54
1.4.4. Quitina y quitosano .....	54
1.4.5. Otros materiales de bajo coste.....	56
1.4.6. Sitios de enlace .....	59



1.4.7. Modificación de la biomasa .....	61
1.5. Modelización de los procesos de equilibrio .....	62
1.5.1. Isoterma de Langmuir .....	66
1.5.2. Isoterma de Langmuir-Freundlich .....	68
1.5.3. Ecuación de Dubinin-Radushkevich .....	69
1.5.4. Isoterma BET .....	70
1.5.5. Termodinámica de la bioadsorción .....	72
1.5.6. Propiedades ácido-base .....	73
1.6. Modelos cinéticos .....	75
1.6.1. Deducción de los modelos cinéticos .....	77
Modelo de pseudo-primero orden .....	79
Modelo de pseudo-segundo orden .....	80
1.6.2. Modelo cinético de Weber y Morris .....	83
1.7. Inmovilización de la biomasa .....	87
1.7.1. Inmovilización en gel de sílice .....	90
1.8. Estudios en continuo .....	95
1.8.1. Columnas de lecho fijo .....	96
Parámetros generales .....	98
1.8.2. Modelización de los procesos en continuo .....	104
Referencias bibliográficas .....	107

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales .....	123
2.1.1. Modificaciones de la biomasa .....	124
2.2. Métodos de medida .....	128
2.2.1. Espectrofotometría .....	129
2.2.2. Determinaciones voltamétricas .....	130
2.2.3. Determinaciones potenciométricas .....	133
2.2.4. Espectrofotometría de absorción atómica .....	136
Determinación de cadmio, plomo, cobre y calcio .....	137
Determinación de mercurio .....	138
2.3. Barrido de materiales .....	139

2.4. Influencia del pH.....	141
2.5. Estudios cinéticos .....	141
2.6. Estudios de equilibrio.....	143
2.6.1. Isotermas de adsorción.....	143
2.6.2. Estudios de desorción .....	144
2.7. Influencia de la adición de sales y presencia de otros compuestos en la eliminación de mercurio .....	144
2.8. Experimentos en columna .....	147
2.9. Intercambio con calcio.....	150
2.10. Inmovilizaciones de la biomasa .....	151
2.10.1. Inmovilización de <i>Sargassum muticum</i> .....	152
2.10.2. Formación de un material compuesto SiO <sub>2</sub> /Hidroxiapatita .....	154
2.11. Caracterización.....	159
Referencias bibliográficas .....	161

### 3. ELIMINACIÓN DE MERCURIO: ESTUDIO FÍSICO-QUÍMICO DE LA INTERACCIÓN DEL METAL CON MATERIALES NATURALES

3.1. <i>Abstract</i> .....	165
3.2. Introducción .....	165
3.3. Resultados y discusión.....	168
3.3.1. Caracterización de los adsorbentes .....	168
3.3.2. Barrido de materiales.....	172
3.3.3. Estudios cinéticos .....	178
3.3.4. Isotermas de adsorción .....	181
3.3.5. Estudios de desorción .....	186
3.4. Conclusiones.....	188
Referencias bibliográficas .....	191

**4. PRUEBA DINÁMICA DE LA ELIMINACIÓN DE MERCURIO DE DISOLUCIÓN A TRAVÉS DE UN PROCESO COMBINADO DE ADSORCIÓN-REDUCCIÓN**

4.1. <i>Abstract</i> .....	197
4.2. Introducción .....	197
4.3. Resultados y discusión .....	200
4.3.1. Efecto del pH.....	200
4.3.2. Efecto de la salinidad .....	202
4.3.3. Competición con cationes divalentes.....	206
4.3.4. Experimentos en columna .....	209
4.3.5. Resultados de SEM y EDS.....	213
4.4. Conclusiones .....	214
Referencias bibliográficas .....	217

**5. COMPORTAMIENTO DE LA ADSORCIÓN DE MERCURIO EN BIOMASA DE ALGA: COMPETICIÓN CON CATIONES DIVALENTES Y COMPUESTOS ORGÁNICOS**

5.1. <i>Abstract</i> .....	225
5.2. Introducción .....	225
5.3. Resultados y discusión .....	227
5.3.1. Estudios de eliminación de mercurio en ausencia de otros contaminantes .....	227
Efecto del pH .....	227
Estudios cinéticos y de equilibrio .....	231
5.3.2. Estudios de competición .....	238
Efecto de la salinidad.....	238
Eliminación de mercurio en mezclas con otros contaminantes.....	240
5.3.3. Experimentos en continuo .....	244
5.3.4. Análisis SEM y EDS .....	246
5.4. Conclusiones .....	248
Referencias bibliográficas .....	251

**6. MODIFICACIONES SUPERFICIALES DE LA BIOMASA DEL ALGA SARGASSUM MUTICUM PARA LA ELIMINACIÓN DE MERCURIO: ESTUDIO FÍSICO-QUÍMICO EN BATCH Y CONDICIONES DE FLUJO CONTINUO**

6.1. <i>Abstract</i> .....	259
6.2. Introducción .....	259
6.3. Resultados y discusión.....	262
6.3.1. Experimentos de eliminación en <i>batch</i> .....	262
6.3.2. <i>Sargassum muticum</i> : comparación de la capacidad de eliminación .....	266
6.3.3. Competición con compuestos orgánicos .....	267
6.3.4. Estudios cinéticos .....	270
6.3.5. Estudios de equilibrio .....	274
6.3.6. Experimentos de flujo en continuo.....	280
6.3.7. Análisis SEM y EDS.....	285
6.4. Conclusiones.....	287
Referencias bibliográficas .....	289

**7. ESTUDIOS DEL MECANISMO DE INTERCAMBIO DE METALES PESADOS SOBRE SARGASSUM MUTICUM TRATADO CON CALCIO**

7.1. <i>Abstract</i> .....	297
7.2. Introducción.....	297
7.3. Resultados y discusión .....	300
7.3.1. Estudios variando la concentración inicial del metal .....	300
7.3.2. Estudios cinéticos .....	306
7.4. Conclusiones.....	310
Referencias bibliográficas .....	311

**8. ESTUDIOS SOL-GEL: INMOVILIZACIÓN DE *SARGASSUM MUTICUM* EN UNA MATRIZ DE GEL DE SÍLICE Y SÍNTESIS DE UN MATERIAL COMPUESTO SÍLICE/HIDROXIAPATTA**

8.1. <i>Abstract</i> .....	317
8.2. Introducción .....	318
8.3. Resultados y discusión.....	320
8.3.1. Inmovilización de <i>S. muticum</i> mediante un proceso sol-gel ...	320
Estudio de la capacidad de eliminación de mercurio del alga inmovilizada.....	321
Estudio cinético .....	324
8.3.2. Síntesis de un material compuesto de sílice/HAp para su aplicación en procesos de adsorción de contaminantes .....	327
Caracterización del material .....	327
Estudios de adsorción .....	338
8.4. Conclusiones .....	344
Referencias bibliográficas .....	345
<b>CONCLUSIONS</b> .....	349
<b>ANEXO I</b> .....	355
<b>ANEXO II</b> .....	369
<b>ANEXO III</b> .....	375





---

## NOMENCLATURA

$\mu$	Potencial químico
$\gamma_i$	Coefficiente de actividad de la especie i
$Q_e$	Capacidad de adsorción en el equilibrio
$Q_{max}$	Capacidad máxima de adsorción
$Q$ o $Q_t$	Capacidad de adsorción a un tiempo dado
$V$	Volumen
$C_i$ o $C_0$	Concentración inicial
$C_e$	Concentración en el equilibrio
$C_t$	Concentración a tiempo t
$m_s$	Masa de adsorbente
$E(\%)$	Porcentaje de eliminación
$K_{int}$	Constante intrínseca de equilibrio
$K_M$ o $b$	Constante de afinidad o de Langmuir
$K_f$	Constante de Freundlich
$K_a$	Constante de acidez
$n$	Constante de Freundlich. Grado de heterogeneidad Constante de Katchalsky
$Q_H$	Cantidad de protones enlazados a la biomasa



$Q_{max, H}$	Número total de grupos protonables
$\beta$	Coefficiente relacionado con la energía de adsorción en DR
$\varepsilon$	Potencial de Polanyi
$\alpha$	Grado de disociación
$P$	Presión de equilibrio del N <sub>2</sub>
$P_0$	Presión de saturación del N <sub>2</sub>
$v$	Cantidad de gas adsorbido
$v_m$	Cantidad de gas adsorbido en monocapa
$c$	Constante de la isoterma BET
$S_{BET}$	Superficie específica BET
$k_1$	Constante de velocidad del modelo de pseudo-primer orden
$k_2$	Constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden
$D_i$	Coefficiente de difusión
$k_i$	Constante de difusión intrapartícula
$r$	Radio de las partículas de adsorbente
$F$	Velocidad de flujo de disolución
$R$	Constante de separación o parámetro de equilibrio (estudios en continuo)

---

### ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AB 25	Azul ácido 25
AEDT	Ácido etilendiaminotetraacético
AM	Azul de metileno
COD	Carbono orgánico disuelto
DR	Dubinin-Radushkevich
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy/ Espectroscopía de energía dispersada de rayos-X
EPA	Environmental protection agency/ Agencia de Protección Medioambiental
FTIR	Fourier transform infrared espectroscopy/ Espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier
HAp	Hidroxiapatita
OMS	Organización mundial de la salud
SEM	Scanning electron microscopy/ Microscopía electrónica de barrido
TEM	Transmission electro microscopy/ Microscopía electrónica de transmisión



## 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---



El análisis de la capacidad de adsorción de metales pesados y otros compuestos contaminantes por materiales naturales requiere abarcar el conocimiento de diferentes áreas que van desde la química del propio metal objeto de estudio, las propiedades del adsorbente y sus características estructurales, hasta el estudio de los parámetros que definen la interacción entre ambos. Así, a lo largo de esta sección, se hará una revisión de los aspectos fundamentales de este tema comenzando por los metales pesados y sus propiedades químicas, su toxicidad y sus principales fuentes de contaminación ambiental, así como las tecnologías más utilizadas para eliminarlos; con especial atención a las características del mercurio. También se describirán las propiedades de algunos compuestos orgánicos como colorantes y derivados fenólicos, utilizados en este estudio.

Dentro de las tecnologías de eliminación de contaminantes en disolución, se desarrollará la bioadsorción utilizando materiales de bajo coste. Se hará especial hincapié en todos los conceptos que abarcan esta técnica, los principales factores que afectan a la interacción contaminante-biomasa, así como también posibles mecanismos implicados en el proceso. Además se describirán en detalle algunos de los adsorbentes que se han probado, sus características estructurales y los principales grupos funcionales que pueden participar en el enlace con los metales pesados o compuestos orgánicos. Dentro de los bioadsorbentes, también se abarcarán los procesos de pretratamiento o modificación e inmovilización de la biomasa, tratando los inconvenientes y ventajas que suponen estos procesos sobre la utilización de la biomasa nativa.

Con el fin de conocer en profundidad el proceso de adsorción, se desarrollarán los modelos teóricos que mejor ajustan y describen el comportamiento experimental observado. Por un lado se llevará a cabo la modelización del equilibrio, mediante las isothermas de adsorción, principalmente las de Langmuir y Freundlich; así como la obtención de parámetros físico-químicos que completan el estudio y permiten describir mejor la interacción. Por otro lado, se desarrollarán los principales modelos cinéticos empleados, los más extendidos

en estudio de bioadsorción, el de pseudo primer orden y pseudo segundo orden y el modelo de difusión intrapartícula.

Por último se describirán las características de la adsorción en continuo, centrándose en la utilización de columnas de lecho fijo.

Todo este desarrollo teórico constituye la base físico-química y biológica sobre la que se sustenta el estudio experimental que se ha llevado a cabo en este campo.

### 1.1. METALES PESADOS

El estudio de metales pesados en aguas naturales requiere conocer las distintas formas químicas en que dichos metales se encuentran, para entender la termodinámica y cinética de los procesos o transformaciones que tengan lugar en el medio. Por ello, la investigación en aguas naturales se puede dividir en las siguientes etapas (Merian, E. and Clarkson, T. W., 1991).

- Identificación y determinación cuantitativa de las distintas especies
- Determinación de los procesos de equilibrio
- Cinética y mecanismo del proceso químico

Entre los elementos químicos conocidos, existen en torno a 80 metales que pueden dividirse en dos grupos: los que son esenciales para la vida (como el hierro o el calcio) o aquellos que no son esenciales y presentan elevada toxicidad (como el plomo y el cadmio). Estos metales tóxicos no se degradan por vía metabólica y su acumulación en tejidos vivos causa serios daños en la salud. Además, la descarga y elevada concentración en aguas naturales hace que puedan circular a través de la cadena alimentaria. Estos elementos pueden entrar en el medioambiente por procesos naturales o antropogénicos. La contaminación derivada de procesos antropogénicos puede dar lugar a concentraciones locales elevadas de dichos

compuestos, originando efectos nocivos en animales y en seres humanos (Wang, L. K. et al., 2009; Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

Muchos elementos metálicos juegan un papel esencial en los organismos vivos ya que constituyen un requerimiento nutricional, pero un exceso de estos elementos y sobre todo su substitución por aquellos compuestos no esenciales, puede dar lugar a intoxicaciones o incluso la muerte de los organismos. Los seres humanos reciben las dosis necesarias de estos elementos traza a través de la cadena alimentaria. La asimilación de metales tiene lugar en las plantas o a nivel microbiano, y los elementos tienden a concentrarse al ascender en la cadena alimentaria, por lo que cantidades excesivas que aumentan al avanzar a lo largo del ciclo alimentario puede derivar en problemas directos en la salud humana (Wang, L. K. et al., 2009). Este fenómeno de incremento de concentración de los metales en cada nivel de la cadena alimentaria se conoce como bio-magnificación (Alluri, H. K. et al., 2007).

El carácter tóxico de estos metales deriva de la capacidad que presentan para enlazarse a grupos funcionales presentes en las biomoléculas. En general, tienen una elevada afinidad por los grupos sulfuro de las enzimas por lo que pueden interferir en las funciones metabólicas; asimismo también se enlazan con facilidad a los grupos carboxílicos y amino de las proteínas (Manahan, S., 1999).

Los metales pesados se utilizan en muchos procesos industriales debido a su importancia tecnológica. En las últimas décadas, el rápido desarrollo de actividades como la minería, utilización de galvanizados, industrias de fertilizantes, empleo de baterías, industria del papel y pesticidas, ha elevado las descargas indirectas o directas de aguas residuales con elevado contenido en metales pesados. Los residuos provenientes de estos procesos deben ser convenientemente tratados para evitar la contaminación medioambiental y los efectos en el organismo de las especies vivas (Febrianto, J. et al., 2009; Ngah, W. S. W. and Hanafiah, M. A. K. M., 2008).



Algunos de los metales pesados tóxicos de mayor importancia en el tratamiento de aguas residuales son el zinc, cobre, níquel, cadmio, plomo, cromo y mercurio.

Como se ha descrito en la introducción, este trabajo se centra principalmente en el mercurio inorgánico y su eliminación de aguas contaminadas. Al mismo tiempo también se presentan estudios con cadmio, plomo o cobre.

### 1.1.1. Mercurio

El mercurio es un metal denso y de color blanco plateado que funde a  $-38.9^{\circ}\text{C}$ . Sobre la superficie terrestre está presente en una concentración media de  $0.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Su mena más común es el cinabrio ( $\text{HgS}$ ). Las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias contienen mercurio en concentraciones superiores a  $0.25$ ,  $0.40$  y  $3.25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectivamente (Wang, L. K. et al., 2009).

El mercurio en el medio acuático existe esencialmente en tres formas: mercurio elemental,  $\text{Hg}^0$ ; mercurio inorgánico, como ion divalente  $\text{Hg}^{2+}$ , que puede aparecer hidratado o complejoado con cloruro, sulfuro, hidróxido o con materia orgánica disuelta (Leopold, K. et al., 2010; Wang, Q. et al., 2004) y mercurio orgánico, principalmente como monometil mercurio que es la especie más nociva para la salud humana (Merian, E. and Clarkson, T. W., 1991; Wase, J. and Forster, C. F., 1997). Su toxicidad se relaciona con la elevada biomagnificación a través de la cadena alimentaria (por encima de  $10^6$ ) y por su gran liposolubilidad (Gao, Y. et al., 2012).

Con una solubilidad de  $0.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ , el  $\text{Hg}^0$  es un componente común en las aguas naturales, se encuentra en las profundidades del océano y habitualmente está supersaturado, especialmente en aguas superficiales y en las capas medias constituye cerca del 50% del mercurio total (Wang, L. K. et al., 2009). El  $\text{Hg}^{2+}$  forma con facilidad complejos con ligandos inorgánicos y orgánicos, como  $[\text{HgCl}_x]^{2-x}$ ,  $[\text{Hg}^{\text{II}}\text{-COD}]$  o  $\text{HgS}$ . La permanencia de estos compuestos en el aire

es muy corta y rápidamente son eliminados por deposición, debido a su elevada actividad superficial y solubilidad en agua. Más del 90% del mercurio en las aguas superficiales proviene de deposición atmosférica. El compuesto  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  es más soluble en agua que el  $\text{HgCl}_2$ , y por tanto, su toxicidad es mayor. La mayor parte del mercurio inorgánico como  $\text{Hg}^{1+}$  se encuentra principalmente en suelos y sedimentos, debido a su escasa solubilidad. El  $\text{Hg}^{2+}$  sufre procesos de biometilación dando lugar a monometilmercurio y dimetilmercurio. Estas reacciones son reversibles mediante procesos de desmetilación inducidos por microorganismos y/o descomposición fotolítica. El  $\text{Hg}^{2+}$  y metilmercurio en aguas dulces se complejan con ácidos húmicos mientras que en el agua de mar aparecen principalmente como clorocomplejos (Leopold, K. et al., 2010).

El metilmercurio también se ha encontrado en el océano profundo pero casi no se detecta en las capas medias o mares periféricos donde se dan pérdidas por evaporación y descomposición por fotólisis o inestabilidad térmica. La proporción de mercurio orgánico en aguas marinas está por debajo del 5% de la concentración total de mercurio, mientras que en aguas dulces esta fracción se encuentra en torno al 30%.

La movilidad de las especies de mercurio entre los distintos ecosistemas terrestres se describe en el ciclo biogeoquímico del mercurio (Fitzgerald, W. F. et al., 2007; Leopold, K. et al., 2010) (**Figura 1.1**).

La solubilidad y especiación química del mercurio en aguas naturales está gobernada por las condiciones redox, que determinan el estado de oxidación del metal (0, I, II) y la formación de complejos orgánicos e inorgánicos así como de especies alquiladas. Los complejos con cloruros e hidroxilos son los predominantes en aguas naturales ( $\text{Hg}(\text{OH})_{n^{2-n}}$ ,  $n=1,2$ ;  $\text{HgCl}_{n^{2-n}}$ ,  $n=1,4$ ;  $\text{HgOHCl}$ ), mientras otros ligandos como sulfatos, nitratos o fosfatos, no afectan significativamente la especiación de este metal; aunque también se puede formar  $\text{HgS}(s)$  en presencia de  $\text{SH}^-$  (Allard, B. and Arsenie, I., 1991). El diagrama potencial vs. pH para el mercurio se muestra en la **Figura 1.2**.

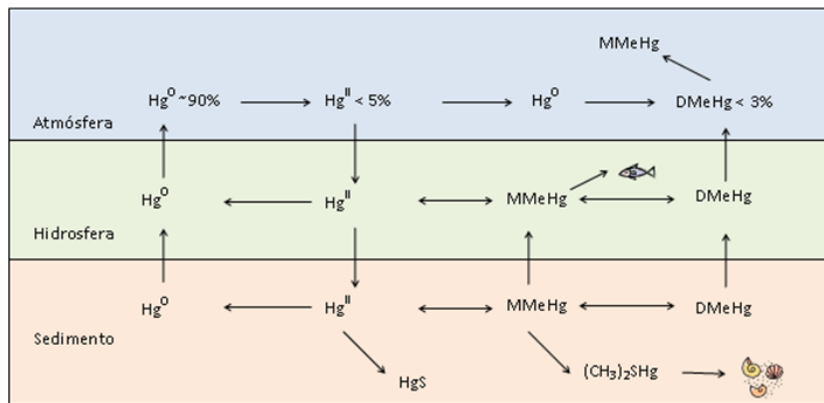


Figura 1.1. Ciclo biogeoquímico del mercurio

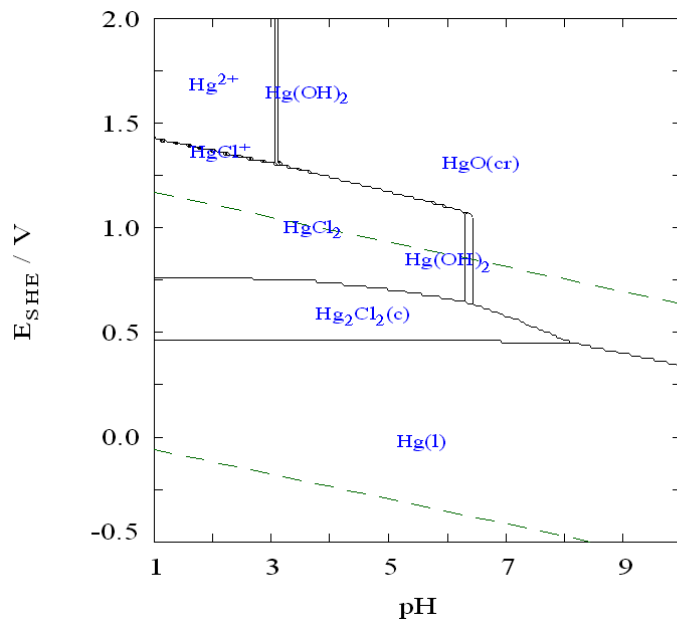
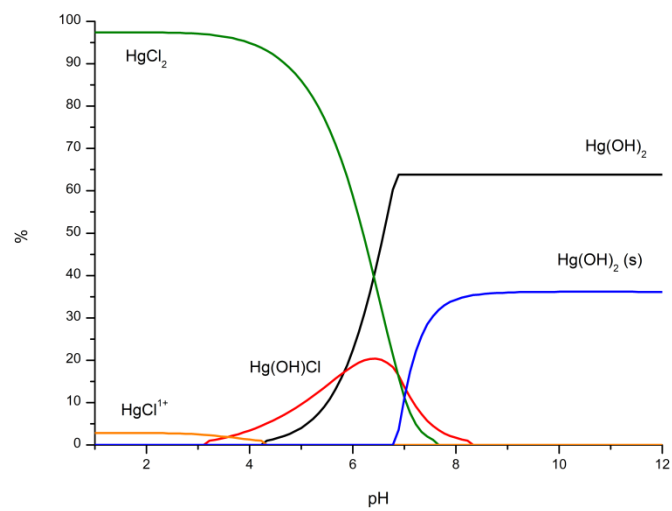
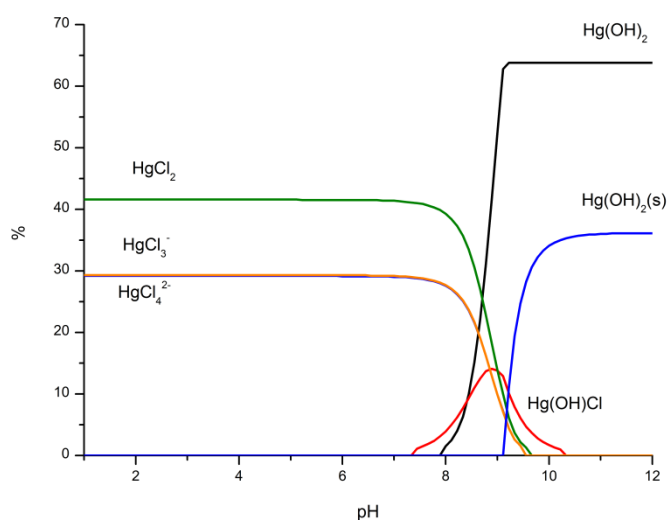


Figura 1.2. Diagrama de Pourbaix para el mercurio. Concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  0.5 mM y de  $\text{Cl}^-$  1 mM. 25°C.



**Figura 1.3.** Diagrama de especiación de mercurio. Concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  0.5 mM y de Cl<sup>-</sup> 1 mM.

Las especies predominantes en presencia de oxígeno y en ausencia de cloruro en el medio son  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$ . La presencia de cloruros da lugar a la formación de especies como  $\text{HgCl}_2(\text{aq})$  a pH bajos (ver diagrama de especiación de la **Figura 1.3**),  $\text{HgOHCl}(\text{aq})$  y  $\text{HgCl}_4^{2-}$  o  $\text{HgCl}_3^-$  en concentraciones altas de cloruro (**Figura 1.4**), mejorándose la estabilidad general de  $\text{Hg}^{2+}$  como catión libre (Allard, B. and Arsenie, I., 1991).



**Figura 1.4.** Diagrama de especiación de mercurio en presencia de cloruro de sodio. Concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  0.5 mM y de  $\text{Cl}^-$  0.1 M.

Los compuestos orgánicos de mercurio presentan diversas estructuras donde el metal se une al carbono mediante enlaces covalentes. En este grupo se encuentran, principalmente, los compuestos de alquilvercurio, arilvercurio y alcoialquilvercurio. Los cationes orgánicos de mercurio forman sales con ácidos orgánicos e inorgánicos y reaccionan rápidamente con ligandos biológicos, principalmente con grupos sulfhidrilos, por lo que atraviesan con facilidad las membranas biológicas. Además, los compuestos de dialquilvercurio son liposolubles y más resistentes a la biodegradación que los compuestos de arilvercurio o alcoilvercurio.

## Reducción del mercurio

Cuando se estudia la química del mercurio en disolución, es fundamental considerar la importancia de las reacciones de reducción de este metal. Estas reacciones dependen directamente de las condiciones del medio y de la presencia de sustancias orgánicas que favorezcan el proceso redox.

En el medio natural la reducción de  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  se puede iniciar principalmente por microorganismos, por fotólisis directa o por sustancias húmicas. La reducción fotoquímica tiene lugar en aguas superficiales en presencia de oxígeno o a través de microorganismos y particulado mineral en medios anóxicos (Zheng, W. et al., 2012).

La materia orgánica disuelta que se encuentra en el medio acuático enlaza fuertemente a los metales, afectando a su especiación, solubilidad, movilidad y toxicidad y en particular, interacciona con el mercurio de formas diferentes y modifica su transporte, transformación y biodisponibilidad.

En el medio acuático, el 80% de la materia orgánica disuelta está formada por sustancias húmicas, una mezcla compleja que proviene de residuos de la descomposición de animales y plantas. El mercurio y otros metales traza están generalmente enlazados a los grupos ácidos de la materia orgánica; siendo los más abundantes los ácidos carboxílicos y los fenoles. Las fracciones de ácidos fúlvicos y húmicos en la materia orgánica son capaces de reducir el mercurio iónico a mercurio metálico. Asimismo, la disponibilidad de mercurio puede disminuir para los procesos de metilación gracias a que la materia orgánica mejora la reducción fotoquímica de  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  (Ravichandran, M., 2004).

Algunos estudios demuestran que en ambientes anóxicos, la materia orgánica reducida no sólo es capaz de llevar a cabo la reducción del mercurio sino que también reacciona con el  $\text{Hg}^0$  para formar complejos Hg-materia orgánica (Gu, B. H. et al., 2011). Las sustancias húmicas acuáticas tienen una elevada capacidad de complejación de metales, debido principalmente a la presencia de grupos

carboxílicos; además, la presencia de grupos sulfuro en las sustancias húmicas hace que se formen complejos estables con el mercurio. En aguas naturales, la especiación de este metal está gobernada por los complejos Hg-ácidos húmicos (Allard, B. and Arsenie, I., 1991).

Se ha comprobado que la presencia de iones que compiten con el metal, como el  $\text{Cl}^-$  que forma complejos con el mercurio o el europio que a su vez se compleja con los ácidos fúlvicos presentes en el medio, puede inhibir la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  (Allard, B. and Arsenie, I., 1991).

### Fuentes de mercurio

El mercurio puede entrar en el medioambiente a través de diferentes fuentes que individualmente no contribuyen en exceso a la toxicidad del metal pero el efecto global puede ser importante. Las fuentes de mercurio se podrían agrupar en naturales, antropogénicas y reemisiones.

Las principales emisiones naturales proceden de la desgasificación de depósitos minerales, desgasificación de sistemas acuáticos o terrestres contaminados, de emisiones volcánicas y quemas forestales. Es difícil estimar este tipo de emisiones con precisión y aplicar un método de control porque están muy extendidas y no se sitúan en puntos concretos.

Las emisiones antropogénicas derivan de la incineración de restos sólidos, los procesos pirometalúrgicos y la producción de plata y oro; siendo la fuente más importante la combustión de carbón y aceite.

Dado que el objetivo del presente estudio es determinar el mercurio en el medio acuoso, cabe destacar que las principales *fuentes de contaminación en el agua* son (Wang, Q. et al., 2004):

- Depositiones atmosféricas. El mercurio se encuentra principalmente en estado gaseoso y por su elevada volatilidad puede permanecer en la

atmósfera más de un año. Otra fracción de este metal se encuentra formando parte del particulado atmosférico. Además, debido a los procesos de oxidación atmosféricos, el  $\text{Hg}^0$  pasa a  $\text{Hg}^{2+}$  que tiende a precipitar sobre la superficie terrestre.

- Fuentes derivadas de la erosión. Los procesos erosivos naturales o derivados de la actividad humana provocan contaminación de depósitos acuáticos adyacentes a suelos contaminados.
- Fuentes urbanas. La alteración del ciclo del mercurio por actividades humanas incrementa la presencia del metal en el medio.
- Fuentes agrícolas. Aunque en la actualidad están restringidos, los pesticidas y fungicidas con contenido en mercurio fueron usados en agricultura durante un largo periodo de tiempo y debido a la persistencia del metal en el medioambiente todavía existen hoy en día problemas de contaminación por su uso masivo en el pasado.
- Fuentes mineras. Incluye minas de plata, oro, mercurio y plomo.
- Procesos industriales y combustión. El mercurio de las combustiones va a la atmósfera depositándose más tarde en la superficie terrestre y en las aguas o permaneciendo en la atmósfera pasando a formar parte del ciclo del metal.

Las plantas químicas son el principal foco de contaminación industrial. Cabe destacar las aguas residuales de blanqueo de pasta de papel, donde se lleva en cabo la electrolisis en celdas de mercurio, así como contribuciones de industrias de refinado de petróleo, plásticos o baterías (Merian, E. and Clarkson, T. W., 1991).

## **Toxicidad**

La elevada toxicidad del mercurio ya se conocía en la época romana y el antiguo oriente; sin embargo, los primeros casos de intoxicación por este metal no se registraron hasta los siglos XVIII y XIX.



El uso del mercurio está cada vez más restringido y controlado, pero tanto el metal como sus compuestos se siguen empleando en preparaciones dentales, termómetros, lámparas fluorescentes y ultravioleta y en productos farmacéuticos, como fungicidas en pinturas, aguas de procesos industriales y revestimiento de semillas. La industria del papel también consume grandes cantidades de este metal como fenil acetato de mercurio, un fungicida, así como en sosa cáustica, que puede contener más de  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de impurezas (Wang, L. K. et al., 2009).

A lo largo de la historia, este metal se ha utilizado ampliamente con fines terapéuticos, tratándose con él casos de sífilis, empleándose el  $\text{HgCl}_2$  como antiséptico y llegando incluso a servir como diurético a principios del siglo XX. Pero su elevada toxicidad, hizo que se eliminase esta aplicación del metal (Merian, E. and Clarkson, T. W., 1991). El mercurio puede causar efectos adversos sobre el sistema nervioso central, afectar a la función renal y causar alteraciones cromosómicas. También puede causar ceguera, parálisis o daños en el feto. El envenenamiento por mercurio es difícil de detectar debido a su carácter acumulativo, sus efectos no son inmediatos y muchos de los síntomas tienen un origen psicopatológico (Manahan, S., 1999).

La apariencia, carácter y extensión de la toxicidad depende de un gran número de factores: la forma química, el compuesto de mercurio y su potencial de ionización, la dosis, la duración de la exposición y la ruta de administración.

Su absorción como mercurio metálico a través de la ingestión es despreciable. En humanos, la ingestión accidental de mercurio metálico aumenta los niveles de mercurio en sangre, pero sólo en algunos casos estas dosis pueden causar enfermedades clínicas. Las sales solubles de  $\text{Hg}^{2+}$  se absorben poco y las pocas sales solubles de  $\text{Hg}^{1+}$  se absorben todavía menos que las anteriores. Sin embargo, el mercurio orgánico es rápidamente absorbido en humanos, con valores del 95% de absorción. La absorción depende del tamaño de partícula, solubilidad y del grado de descomposición de las sales en los fluidos biológicos (Wang, L. K. et al., 2009).

Uno de los episodios más destacados de contaminación por este metal fue el de la bahía de Minamata (Japón), dónde en el periodo de 1953 a 1960 se dieron 111 casos de envenenamiento por mercurio y 43 muertes entre la gente que había consumido pescado procedentes de la bahía. La contaminación se debía a vertidos procedentes de una planta química. Los daños causados afectaron también a niños cuyas madres habían consumido este pescado durante el embarazo. Otro episodio de envenenamiento por mercurio tuvo lugar en Iraq en 1972, dónde se consumió grano tratado con fungicidas que contenían mercurio orgánico (Leopold, K. et al., 2010).

La Agencia Americana de Protección Medioambiental (EPA) ha estimado concentraciones de mercurio en aire de  $5 \cdot 10^{-6}$  mg·m<sup>-3</sup> en zonas rurales y de  $3 \cdot 10^{-5}$  en zonas urbanas. Las concentraciones del metal en aguas potables y superficiales se encuentran habitualmente por debajo de 0.001 mg·L<sup>-1</sup>, si se supera este nivel es debido a efluentes industriales (Wang, L. K. et al., 2009).

Actualmente, la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda una dosis máxima de metilmercurio de 1.6 µg·kg<sup>-1</sup> por semana; mientras que la EPA y el Consejo Nacional de Investigación (NRC) toman como referencia una dosis de 0.1 µg·kg<sup>-1</sup> de peso corporal de un adulto y por día (Leopold, K. et al., 2010). La Directiva Europea de aguas clasifica el mercurio y sus compuestos como sustancias de riesgo e indica como valores máximos permitidos 0.07 µg·L<sup>-1</sup> en aguas superficiales ([http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/com\\_2011\\_876.pdf](http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/com_2011_876.pdf)).

### 1.1.2. Cadmio, plomo y cobre

El *cadmio* es un metal de color blanco plateado, blando y dúctil y que tiene una presión de vapor relativamente elevada. Se encuentra casi siempre como catión divalente, puede aparece asociado a minas de zinc, por presentar una química similar a este metal, y aparece también en depósitos naturales o minas que contienen otros elementos. Su distribución en la corteza terrestre no es uniforme y

la media de concentración se sitúa entre 0.15 y 0.2 mg·kg<sup>-1</sup>. Se encuentra en la naturaleza formando compuestos inorgánicos y complejoado por agentes quelatantes naturales; los compuestos orgánicos de cadmio son extremadamente inestables y no se detectan en el medioambiente (Mudhoo, A. et al., 2012; Wang, L. K. et al., 2009).

Su principal uso es en galvanizados, pigmentos de pintura, plásticos, baterías y recubrimientos. La contaminación por cadmio en aguas naturales deriva principalmente de la industria de galvanizado así como de su uso en baterías.

Es un elemento altamente tóxico para el ser humano y se considera no esencial para los organismos vivos, pudiendo causar serios daños, afectando principalmente al hígado y los huesos. Fue clasificado por la EPA como un potencial agente carcinogénico. Está asociado a la enfermedad conocida como “Itai-Itai”, que hace que los huesos se debiliten causando múltiples fracturas. La adsorción de cadmio tiene lugar principalmente a través del riñón e hígado, órganos donde mayoritariamente se acumula. La OMS recomienda una dosis máxima de 0.4-0.5 mg/semana y los máximos admisibles en agua se sitúan en 5 µg·L<sup>-1</sup> (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011; Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

El *plomo* es el metal pesado más común. Es un metal blando, que resiste la corrosión y con punto de fusión a 327°C. Es importante tener en cuenta sus niveles en aguas potables, ya que el plomo se ha usado universalmente en tuberías y en soldaduras en sistemas de distribución de aguas. Sin embargo, la principal fuente de contaminación del metal al medio ambiente derivaba de emisiones atmosféricas que provenían de los escapes de los vehículos. Con la introducción de la gasolina sin plomo, estas emisiones han descendido (Wang, L. K. et al., 2009).

En el medioambiente acuático se encuentra principalmente como plomo inorgánico divalente. Puede también existir como catión tetravalente y hay evidencias de que determinadas bacterias pueden llevar a cabo la metilación del plomo inorgánico, lo que significa que el plomo presente en suelos o sedimentos puede ser distribuido en el medioambiente en una forma más tóxica que el metal

inorgánico (Wase, J. and Forster, C. F., 1997). La solubilidad de los compuestos de plomo es función del pH, dureza, salinidad y de la presencia de compuestos húmicos (Mudhoo, A. et al., 2012).

El plomo se utiliza en acumuladores eléctricos y baterías, en construcción, en recubrimiento de cables y en munición; además también se empleaba como aditivo en gasolinas, pero esta aplicación ha ido decayendo paulatinamente. Tanto su presencia en tuberías o sistemas de distribución de agua, como su uso en diferentes actividades industriales, hace que pueda estar presente en agua potable, en alimentos o en el medioambiente.

La toxicidad de este metal es altamente conocida y estudiada. El plomo puede ser absorbido por inhalación, ingestión, contacto dérmico o transferido por la placenta. Los síntomas iniciales de intoxicación por plomo se relacionan con trastornos psíquicos, puesto que afecta al sistema nervioso central. Afecta también al hígado, riñón y sistema reproductivo. Uno de los problemas más destacados de este metal es su capacidad para sustituir el calcio de los huesos y acumularse permaneciendo como una reserva en el organismo (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011; Wang, L. K. et al., 2009). Los niveles permitidos en la actualidad por la EPA y OMS para plomo en aguas potables se sitúan en  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente (Mudhoo, A. et al., 2012).

Plomo, cadmio y mercurio son los tres metales pesados que constituyen un mayor riesgo para el ser humano y el medioambiente (Volesky, B. and Holan, Z. R., 1995).

El **cobre** es un metal rojo que aparece en la naturaleza principalmente como compuestos de Cu(I) y Cu(II), que presentan propiedades muy distintas al metal. Una de las mayores aplicaciones es su utilización como conductor, ya que, además de la plata, el cobre es el elemento que presenta mejores propiedades para conducir el calor y la electricidad. También se emplea cobre en tuberías, utensilios de cocina, en material químico y farmacéutico y como pigmento (Merian, E. and Clarkson, T. W., 1991).

Se trata de un elemento esencial para el ser humano, sin embargo grandes dosis pueden resultar extremadamente tóxicas para los organismos vivos. Algunas evidencias indican que incluso puede ser un elemento carcinogénico. Puede causar daños a la fauna acuática y es fitotóxico (Mudhoo, A. et al., 2012; Wase, J. and Forster, C. F., 1997). Una acumulación de cobre en los tejidos puede dar lugar a la enfermedad de Wilson, que es hereditaria y que afecta al sistema neurológico, a la vista y al hígado (Merian, E. and Clarkson, T. W., 1991).

## **1.2. COMPUESTOS ORGÁNICOS**

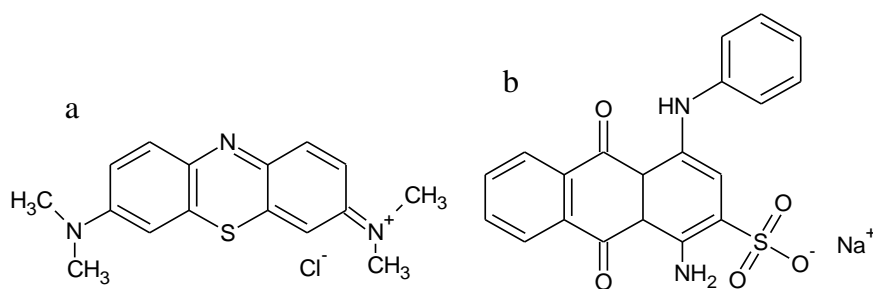
Al igual que los metales pesados, existen numerosos contaminantes orgánicos que llegan al medioambiente como producto de procesos naturales o actividades antropogénicas y que constituyen un riesgo para los organismos vivos. En este trabajo de doctorado se han empleado dos tipos de compuestos orgánicos: colorantes y derivados fenólicos.

### **1.2.1. Colorantes**

Los colorantes presentan una estructura aromática compleja que los hace moléculas estables y dificulta su degradación. Generalmente tiene origen sintético y se pueden clasificar en: colorantes aniónicos (ácidos y reactivos), colorantes catiónicos, (básicos) y colorantes no iónicos (Aksu, Z., 2005).

La presencia de colorantes en efluentes constituye un problema debido a su elevada toxicidad, así como por razones estéticas, ya que la percepción de la calidad del agua está directamente influenciada por el color que presenta (Rafatullah, M. et al., 2010). Además, los colorantes en agua afectan a la actividad fotosintética porque reducen la penetración de luz solar. Estos compuestos pueden ser mutagénicos, carcinogénicos y causan daños al ser humano, como disfunción renal, daños en el aparato reproductor, hígado, cerebro y sistema nervioso central (Aksu, Z., 2005; Salleh, M. A. M. et al., 2011).

Entre los colorantes más utilizados en procesos industriales se encuentran el azul de metileno y el azul ácido 25. Industrias como la textil, del cuero, papel, plástico, etc. utilizan colorantes para teñir sus productos al mismo tiempo que consumen grandes cantidades de agua, por lo que el resultado es un volumen considerable de agua residual coloreada. El rápido desarrollo de estas industrias hace que los colorantes hayan llegado a ser uno de los principales problemas de contaminación en aguas (Nghah, W. S. W. et al., 2011).



**Figura 1.5.** Estructura de a) Azul de Metileno, b) Azul Ácido 25

El **azul de metileno** es un colorante catiónico, su estructura se basa en grupos aromáticos sustituidos (Figura 1.5(a)). Es un compuesto ampliamente utilizado en la industria textil; es la sustancia más común para colorear algodón, madera y seda. El **azul ácido 25** es un colorante aniónico. Los colorantes ácidos tienen una elevada solubilidad en agua pero son perjudiciales para el ser humano por tener en su estructura ácidos sulfónicos orgánicos (Figura 1.5(b)) (Salleh, M. A. M. et al., 2011).

### 1.2.2. Fenoles

Los fenoles son otro grupo de contaminantes orgánicos de elevada importancia ya que son sustancias muy perjudiciales para el organismo incluso a

bajas concentraciones. Se ha comprobado que concentraciones de  $0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en agua potable pueden dar lugar a problemas de olor y sabor que las haga no aptas para el consumo. Las principales fuentes de contaminación de fenoles y sus derivados son las aguas residuales de las industrias del hierro-acero, coque, petróleo, pesticidas, pinturas, disolventes, farmacéuticas, papel y productos químicos para preservar la madera (Aksu, Z., 2005).

### 1.3. ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS. BIOADSORCIÓN

La creciente presencia de contaminantes en el medio acuático, así como su elevada toxicidad, previamente analizada, hace necesaria la búsqueda y el desarrollo de técnicas que permitan eliminar estos compuestos de forma eficaz, económica y que al mismo tiempo hagan posible alcanzar los estándares sanitarios permitidos.

#### 1.3.1. Tecnologías convencionales

Para la eliminación de metales pesados de disoluciones acuosas, así como para la eliminación de compuestos orgánicos, se han aplicado tecnologías como la precipitación química, procesos de oxidación/reducción, separación sólido-líquido, tecnologías de membrana o procesos de intercambio iónico (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011; Wase, J. and Forster, C. F., 1997). Cada una de estas técnicas presentan diferentes ventajas y limitaciones que se exponen a continuación:

- *Precipitación química.* Es una técnica muy efectiva y ha sido la más aplicada para eliminación de metales al tratarse de una tecnología sencilla y barata. Las especies metálicas se precipitan variando el pH del medio, normalmente por adición de algún compuesto químico, quedando así como residuo un lodo cargado con el metal que se puede separar por sedimentación o filtración. Las precipitaciones químicas más utilizadas

son las que implican formación de un hidróxido o un sulfuro (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011; Volesky, B., 2003; Wang, L. K. et al., 2009).

Las principales desventajas de esta técnica residen en la necesidad de añadir compuestos químicos de forma precisa, la eliminación del metal no siempre alcanza los mínimos requeridos por las regulaciones medioambientales y es necesario tratar el lodo cargado de metales obtenido como residuo (Lodeiro, P. et al., 2006b; Volesky, B., 2003; Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

Esta tecnología también se ha desarrollado combinada con otras como la nanofiltración o el intercambio iónico para mejorar su eficacia (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011).

- *Intercambio iónico.* Al igual que la precipitación química, el intercambio iónico es una técnica efectiva, presenta una elevada capacidad de tratamiento de residuos y una cinética rápida; sin embargo no es muy utilizada especialmente a gran escala por tratarse de una técnica cara (Volesky, B., 2003).

Los intercambiadores iónicos son sustancias granulares que presentan en su estructura molecular radicales ácidos o básicos que pueden intercambiar los iones negativos o positivos fijados en estos radicales por iones del mismo signo en la disolución en contacto con ellos. Las resinas iónicas son polímeros insolubles con grupos químicos activos. Las más comunes son las que tienen grupos ácido sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) y grupos ácido carboxílico ( $-\text{COOH}$ ) (Wang, L. K. et al., 2009).

En los últimos tiempos se han estudiado algunos minerales naturales, como las zeolitas, que actúan como buenos intercambiadores de metales pesados, sin embargo sus capacidades son inferiores a las resinas sintéticas y hasta ahora se aplican tan sólo a escala de laboratorio (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011).



- *Filtración con membrana.* Diferentes tipos de membrana presentan elevadas capacidades de retención de metales pesados. La filtración es una técnica fácil a nivel operacional y requiere poco espacio. Dentro de la filtración con membrana se engloban la ultrafiltración, la ósmosis inversa, nanofiltración y la electrodiálisis (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011). Los inconvenientes relacionados con las técnicas de membrana se asocian a la sensibilidad de la membrana, que puede dejar pasar diferentes tipos de compuestos. Además el proceso puede encarecerse, como en el caso de la ósmosis inversa, por la necesidad de utilizar presiones elevadas (Wang, L. K. et al., 2009).
  
- *Coagulación y floculación.* La coagulación es la desestabilización de coloides por neutralización de las fuerzas que los mantienen separados, es una de las técnicas más utilizadas pero principalmente se aplica a los coloides hidrófobos y a las partículas en suspensión. Por su parte, la floculación es la acción de los polímeros de formar puentes entre los flóculos (entendidos como agregación de sólidos en suspensión en el medio líquido) y unir las partículas en grandes aglomerados. Una vez separadas en grandes grupos se pueden eliminar del medio por filtración o flotación.

Generalmente coagulación y floculación no permiten tratar todos los metales pesados en aguas residuales por lo que requieren de la utilización de otra técnica acoplada para completar el proceso (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011).
  
- *Tratamiento electroquímico.* Los procesos electroquímicos implican la aplicación de un potencial para mover partículas iónicas cargadas en disolución de un medio a otro. Esta técnica conlleva la deposición de los iones metálicos en la superficie de un cátodo y permite recuperar los metales en su estado fundamental. Los metales pueden ser eliminados de forma selectiva variando el potencial eléctrico aplicado. No ha sido muy

utilizada en procesos de eliminación de contaminantes por tratarse de un método caro. En algunos casos, con esta tecnología tampoco se alcanzan los niveles requeridos de eliminación del metal debido a la baja velocidad de transferencia de masa de los iones que migran en disolución (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011; Wang, L. K. et al., 2009).

- *Oxidación-Reducción*: las reacciones de oxidación-reducción se usan en el tratamiento de aguas contaminadas con metales para transformar un estado de oxidación del metal en el que está disuelto en otro estado de oxidación que permita su eliminación como precipitado. El control del pH es determinante para llevar a cabo esta técnica (Wang, L. K. et al., 2009; Wase, J. and Forster, C. F., 1997).
- *Extracción líquido-líquido*: se basa en la separación de un soluto de un líquido inerte por medio de otro líquido utilizado como disolvente. Se utiliza mucho para la extracción de fenoles de residuos que provienen de refinerías. Se consiguen elevadas eliminaciones del contaminante (Wang, L. K. et al., 2009).

Además de las técnicas ya descritas, la **adsorción** es también una tecnología ampliamente utilizada para la eliminación de compuestos contaminantes de aguas residuales (Volesky, B. and Holan, Z. R., 1995; Wase, J. and Forster, C. F., 1997). El término adsorción hace referencia a la acumulación de una sustancia en la interfase entre dos fases, sólida y líquida o sólida y gas (Bhatnagar, A. and Sillanpää, M., 2010). Esta técnica se basa en la capacidad de ciertos materiales para retener moléculas en superficie. Es una tecnología eficaz, que ofrece además flexibilidad en el diseño y en el proceso. En algunos casos es reversible, por lo que el adsorbente utilizado puede ser regenerado a través de un proceso de desorción adecuado (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011).

El proceso de interacción entre el adsorbente y adsorbato es complejo y depende de varios factores: la superficie del material, los parámetros físico-

químicos del medio, como el pH, temperatura, fuerza iónica, etc., el tipo de interacción (química o física) entre el adsorbente y el compuesto y el tiempo de contacto entre ambos (Wang, L. K. et al., 2009).

El adsorbente más extendido y ampliamente estudiado es el *carbón activo*. Su eficacia deriva de la cantidad de microporos y mesoporos en su estructura que dan lugar a una elevada superficie específica. Es destacable su elevada capacidad de retener la mayoría de compuestos orgánicos (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011; Wang, L. K. et al., 2009; Wase, J. and Forster, C. F., 1997). Sin embargo, el uso de carbones activos hace de la adsorción una alternativa cara y es además poco efectivo para cationes. Por ello lo que se plantea la posibilidad de buscar nuevos adsorbentes de bajo coste que permitan mejorar las desventajas de la técnica y que consigan eliminar el contaminante, incluso a bajas concentraciones (Mudhoo, A. et al., 2012). En este marco se encuadra la *bioadsorción*.

### 1.3.2. Bioadsorción

La utilización, desarrollo y estudio de esta técnica a lo largo del presente trabajo hace necesaria la definición de algunos conceptos básicos con los que se relaciona.

En primer lugar, se entiende por **bioadsorción** la técnica de eliminación de compuestos en disolución utilizando diferentes tipos de biomasa muerta que actúa mediante procesos no metabólicos. Este término hace referencia a un tipo de adsorción basado en el uso de una fase sólida, el adsorbente, que puede ser cualquier tipo de biomaterial o biomasa. El prefijo “bio” significa que el adsorbente es de origen biológico, es decir, la superficie de contacto con el contaminante será una matriz biológica (Chojnacka, K., 2010). Las mayores ventajas que presenta esta nueva tecnología, frente a las ya descritas en este apartado, son su elevada capacidad de eliminación y el uso como adsorbente de materiales de *bajo coste* (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011; Volesky, B., 2003). Además, esta tecnología no requiere de organismos vivos, se facilita la manipulación, las condiciones fisiológicas del

medio son menos restrictivas, no se requieren condiciones asépticas. Por otra parte, el proceso puede ser reversible, recuperando el material utilizado y minimizando los residuos o lodos cargados con compuestos químicos o biológicos. Sin embargo, como principales desventajas del proceso de bioadsorción, el metal o compuesto orgánico tiene que ser desorbido del material para su posterior reutilización. Otra desventaja es que, debido al gran número de materiales naturales que se pueden emplear, es complejo conocer en profundidad su estructura y composición, lo que facilitaría la descripción del proceso de eliminación de contaminantes (Farooq, U. et al., 2010).

La bioadsorción se debe distinguir de la **bioacumulación**, que se entiende como la eliminación metabólica de compuestos químicos por medio de células vivas (Volesky, B., 2003; Wang, L. K. et al., 2009). Bioadsorción y bioacumulación se encuadran dentro de las técnicas de biorremediación, de *bio* (vivo) y *remediación* (curar o fijar), rama de la biotecnología que usa bacterias u otros organismos en procesos de descontaminación (Chojnacka, K., 2010; Gavrilescu, M., 2004).

Un **material de bajo coste** es aquel que es abundante en la naturaleza (en algunos casos incluso puede tratarse de una especie invasiva) o es un material de desecho industrial, de fácil obtención o recolección y que requiere poco tratamiento para su utilización (Bailey, S. E. et al., 1999). Existen diferentes tipos de materiales que pueden cumplir dichas características. Generalmente la eficacia de los mismos en procesos de adsorción depende de la naturaleza de los grupos funcionales en sus estructuras y del contaminante a eliminar.

En la bioadsorción, dependiendo del mecanismo implicado en la interacción entre la superficie del material y el contaminante, podemos distinguir entre *fisisorción*, que implica la participación de fuerzas de atracción con la superficie del adsorbente y *quimisorción*, que se relaciona con la formación de enlaces químicos (Volesky, B., 2003). De forma global, se puede afirmar que la bioadsorción es un mecanismo complejo en el que se dan principalmente procesos

de intercambio iónico, quelación, adsorción y difusión a través de la pared celular, influidos por la especie utilizada, el origen y procesado de la biomasa y la química en disolución (Gavrilescu, M., 2004; Mudhoo, A. et al., 2012).

A lo largo de los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios de bioadsorción de metales pesados y compuestos orgánicos utilizando todo tipo de materiales naturales y se ha avanzado en profundidad en el estudio de esta técnica y del análisis de los resultados obtenidos experimentalmente a través de diferentes modelos. Prueba de ello son los numerosos trabajos de revisión publicados en este campo: (Bailey, S. E. et al., 1999; Bhatnagar, A. and Sillanpää, M., 2010; Febrianto, J. et al., 2009; Volesky, B. and Holan, Z. R., 1995; Volesky, B., 2003).

### **1.3.3. Factores que afectan al proceso de bioadsorción**

La bioadsorción está principalmente influenciada por tres clases de factores: las propiedades del contaminante (radio del ion, valencia, tamaño del compuesto...), parámetros físico-químicos y condiciones del medio (pH, temperatura, tiempo de contacto, otras especies, fuerza iónica) y propiedades del biomaterial (pared celular, etapa de crecimiento o grupos funcionales). En el esquema de la **Figura 1.6** se describe de qué forma estos aspectos generales influyen en el proceso de eliminación de contaminantes, especialmente de los metales pesados.

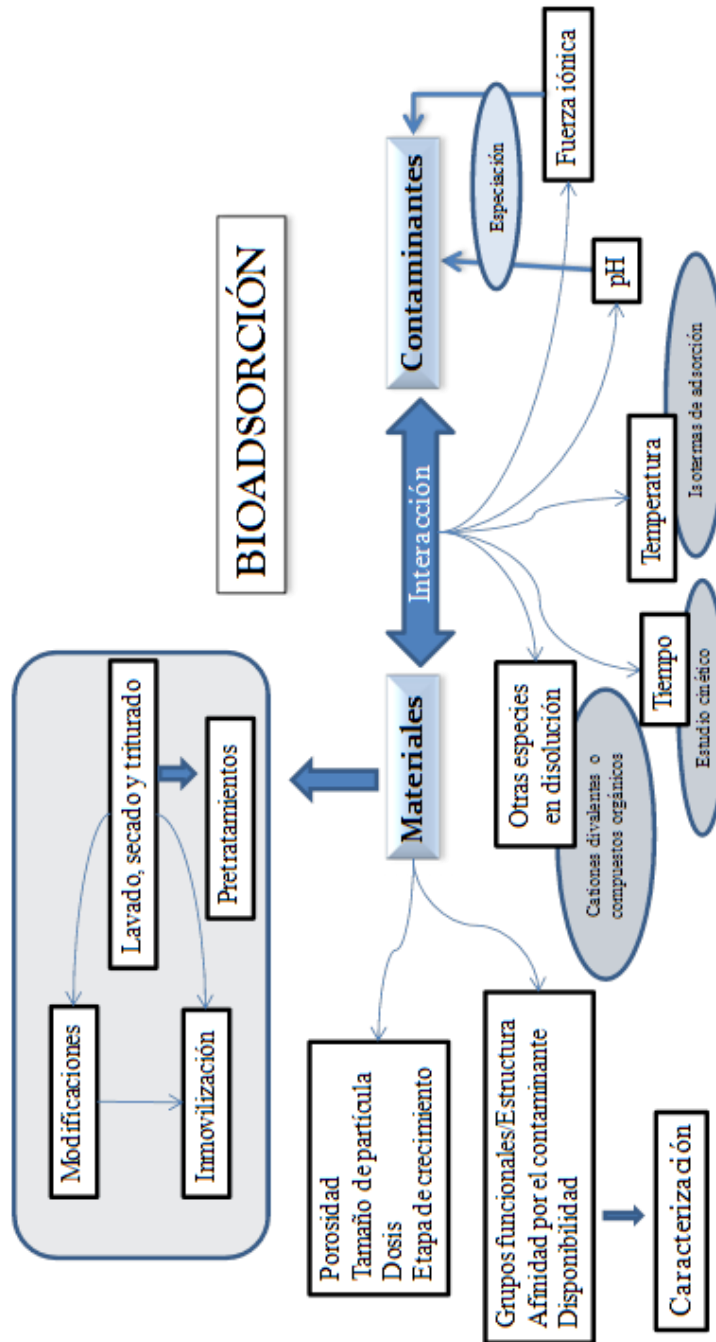


Figura 1.6. Esquema general de un proceso de bioadsorción.

➤ Propiedades del adsorbato:

Para iones metálicos, se tiene en cuenta la naturaleza de los mismos de acuerdo con la escala de dureza. Los iones duros (como  $\text{Cr}^{3+}$  o  $\text{Al}^{3+}$ ) tienen preferencia por ligandos o grupos funcionales que contienen oxígeno ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{R}-\text{COO}^- \dots$ ) y darán lugar a interacciones de tipo electrostático, mientras que los metales blandos (como  $\text{Ag}^+$  o  $\text{Hg}^{2+}$ ) se asocian principalmente con grupos que contienen nitrógeno o sulfuro a través de interacciones covalentes o de coordinación (Raize, O. et al., 2004). Basándonos en esta clasificación, materiales que presenten en su estructura los grupos funcionales más adecuados para enlazar al metal estudiado, como norma general, presentarán capacidades de eliminación más elevadas y por tanto serán más adecuados para el proceso de bioadsorción de ese contaminante.

Otro parámetro importante para los estudios de adsorción es el tamaño de los iones o moléculas del compuesto que se adsorbe, especialmente en el caso de compuestos orgánicos. El tamaño de la molécula puede afectar a la capacidad de enlace en los sitios de adsorción, la difusión intrapartícula, así como a la velocidad del proceso global. Asimismo, la concentración del adsorbato es fundamental a la hora de diseñar un proceso de adsorción y de interpretar los resultados que de él se derivan.

➤ Influencia del pH

El pH es uno de los factores clave en el proceso de adsorción. Describir el efecto del pH requiere entender la química en disolución. Existen tres maneras básicas en las que este parámetro influye en la capacidad de adsorción: el estado de los sitios activos de la biomasa varía con el pH del medio, haciéndolos más o menos disponibles para el enlace con los compuestos en disolución; valores de pH extremos pueden dañar la estructura del material y es fundamental la especiación y solubilidad del metal en disolución que son factores que dependen directamente del pH (Chojnacka, K., 2010).

Entre los grupos funcionales más comunes en los adsorbentes naturales se encuentran grupos como el hidroxilo, carboxilo, sulfhidrilo, etc. Un cambio en el pH de la disolución cambia el estado de estos grupos y modifica la interacción con los contaminantes. Así, a pH bajos la superficie del material puede cargarse positivamente inhibiendo la aproximación de los cationes metálicos u otros contaminantes cargados positivamente; por el contrario, valores de pH muy altos suelen dar problemas de precipitación del metal. Por lo tanto, de forma general, pHs entre 4-7 suelen ser los óptimos para llevar a cabo el proceso de adsorción, especialmente con cationes metálicos, en ese intervalo la desprotonación de los grupos funcionales favorece la atracción de las especies con carga positiva; mientras que la adsorción de aniones suele ser más favorable a pH bajos (Liu, Y. and Wang, J., 2009; Volesky, B., 2003; Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

Determinar, mediante un estudio de dependencia con el pH, el valor óptimo para la eliminación de contaminante permite conocer cuál es la especie predominante a ese pH, así como predecir el estado de los grupos funcionales de la biomasa; por otra parte, conocer el comportamiento de la interacción adsorbente-adsorbato en todo el rango de pH estudiado puede ayudar a describir el mecanismo que está teniendo lugar.

#### ➤ Efecto de la fuerza iónica

Es uno de los factores más importantes en el proceso de adsorción, junto con el pH. Generalmente la eliminación del metal aumenta al disminuir la fuerza iónica, debido a la competición por los sitios de enlace entre los iones metálicos e iones de las sales presentes en el medio que regulan la fuerza iónica. Iones como  $\text{Na}^+$  o  $\text{Mg}^{2+}$  incrementan la fuerza iónica de la disolución y hace que la adsorción del metal disminuya. Este efecto se explica porque estos iones (típicamente iones duros) pueden competir con el metal por los sitios de enlace a través de procesos electrostáticos (Liu, Y. and Wang, J., 2009). En otros casos, la presencia de sales da lugar a la formación de complejos con el metal en disolución que modifican su



especiación y por tanto, su capacidad de enlazarse a los grupos funcionales presentes en la biomasa.

El uso de materiales naturales requiere el estudio de la influencia del pH y la fuerza iónica, parámetros clave a la hora de describir el enlace con los contaminantes. Estos estudios suponen las bases teóricas para poder profundizar en el conocimiento de los mecanismos de eliminación y han sido muy desarrollados, principalmente para las algas (Rey-Castro, C. et al., 2003; Rey-Castro, C. et al., 2004; Schiewer, S. and Wong, M. H., 2000).

➤ Presencia de otros compuestos

Generalmente, un agua residual no contiene únicamente un compuesto químico, sino que se compone de diferentes aniones o cationes metálicos, sustancias orgánicas, etc. Por lo tanto, se hace necesario realizar un estudio de eliminación teniendo en cuenta la presencia de varios compuestos en disolución (Liu, Y. and Wang, J., 2009). Habitualmente, la capacidad de eliminación de un ion disminuye debido a otras especies en el medio, si bien la capacidad global del adsorbente se mantiene. Esto es así puesto que los distintos iones o especies en el medio compiten por los mismos sitios de adsorción según la mayor o menor afinidad que presenten por ellos. Sin embargo, en algunos casos, la presencia de cationes en disolución puede aumentar la eliminación de aniones al mejorar la unión con la carga negativa. De igual forma, se han observado capacidades más elevadas de eliminación de algunos cationes, cargando la biomasa con un catión, y este hecho se asocia un efecto tampón sobre el pH del medio (Gadd, G. M., 2009).

Este estudio también es fundamental para conocer el mecanismo de adsorción que está teniendo lugar, puesto que, generalmente, los compuestos que se eliminan mediante mecanismos similares competirán por los mismos sitios del adsorbente, mientras que si la adsorción tiene lugar por vías diferentes, la eliminación del compuesto a estudio no se verá afectada, pudiendo por tanto el adsorbente ser eficaz para eliminaciones elevadas de dos o más tipos de compuestos simultáneamente. Como ejemplo de este comportamiento, los cationes metálicos

que se presentan en su forma libre al pH de trabajo ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ...) suelen competir en el proceso de adsorción disminuyendo su eliminación en función de la afinidad que presente cada uno por los grupos funcionales en la biomasa; mientras que, habitualmente, la adsorción de un compuesto orgánico y un catión metálico no suele darse a través de mecanismos iguales, por lo tanto se obtienen eliminaciones elevadas de ambos compuestos con un mismo material.

#### ➤ Temperatura

Este parámetro puede afectar directamente a la interacción entre soluto y adsorbente, si bien en un rango limitado de temperaturas la adsorción puede mantenerse constante. Este hecho indica que, en parte, la eliminación de un compuesto determinado puede estar regida por un mecanismo de intercambio iónico, ya que este proceso no se ve afectado por la temperatura (Liu, Y. and Wang, J., 2009; Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

El estudio de la temperatura se lleva a cabo a través de las isotermas de adsorción. Estos modelos permiten obtener las constantes de equilibrio adsorbente/adsorbato y esto es clave para determinar otros datos de la termodinámica del proceso, como la entalpía, entropía o energía libre.

De forma general, se ha demostrado que la influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción es baja y el proceso a penas varía al variar este parámetro. En algunos casos se han registrado mejores capacidades de adsorción con el aumento de la temperatura, lo que sugiere un proceso endotérmico; esta tendencia indica que al aumentar este parámetro hay un mayor número de sitios activos que participan en el enlace con el compuesto o que existe una mayor afinidad adsorbente/adsorbato. Sin embargo, en otros casos, al aumentar la temperatura se puede ver afectada o dañada la estructura del material, disminuyendo la adsorción (Liu, Y. and Wang, J., 2009).

➤ Tiempo de contacto

En todo estudio de bioadsorción es necesario conocer el tiempo de equilibrio entre el soluto y el material. Este tiempo necesario para que se complete el proceso de adsorción es determinante para desarrollar los demás estudios y optimizar el proceso, además del interés que tiene en sí mismo el conocimiento de la cinética del proceso de eliminación. El tiempo de reacción también puede depender de otras condiciones experimentales, como la concentración del contaminante o la dosis de adsorbente.

Habitualmente, los procesos de adsorción metal o compuesto orgánico/biomasa tienen tiempos cortos, llegándose al equilibrio en unas pocas horas (Carro, L. et al., 2009; Herrero, R. et al., 2005; Rubín, E. et al., 2006) e incluso minutos (Herrero, R. et al., 2008; Lodeiro, P. et al., 2006a).

➤ Características del adsorbente

Uno de los factores clave en los procesos de adsorción son las características físicas y químicas del propio adsorbente. Por un lado, el tipo y cantidad de grupos funcionales que presenta en su estructura, la disponibilidad de los mismos, el estado químico en el que se encuentran y la afinidad entre el sitio y el metal (Volesky, B., 2003). Por otro lado, las características físicas del material como el tamaño de poro y partícula, así como la etapa de crecimiento alcanzado en el momento de recolectar la biomasa para su uso como adsorbente o diferentes orígenes del mismo material pueden afectar también al proceso de adsorción. Con el fin de determinar estas características del material (estructura y composición) se llevan a cabo los estudios de caracterización de la biomasa.

El pretratamiento del material es clave para su posterior utilización, pudiendo afectar a las capacidades de enlace (Gadd, G. M., 2009). En algunos casos se trata de un pretratamiento sencillo (lavado, secado y triturado); pero en otros casos se aplican pequeñas modificaciones químicas de la biomasa con el fin de mejorar su capacidad de eliminación del compuesto. En ocasiones, la etapa de pre-

tratamiento puede incluir un proceso de inmovilización del material sobre un soporte sólido o encapsulándolo en una matriz inorgánica. Tanto algunas modificaciones químicas, como la inmovilización de la biomasa, se llevan a cabo para mejorar las capacidades mecánicas del material, especialmente en procesos en continuo y si es posible, aumentar su eficacia como adsorbente.

Los procesos de modificación e inmovilización se detallan en profundidad en los apartados 1.4.7 y 1.7 de la presente memoria.

#### **1.3.4. Mecanismos de eliminación de contaminantes**

El mecanismo que tiene lugar en un proceso de adsorción no es fácil de determinar. Algunos de los factores que afectan al proceso de bioadsorción, descritos en el apartado anterior, influyen también en el tipo de interacción adsorbato/adsorbente. Generalmente, la bioadsorción de metales no se basa en un único proceso sino que consiste en varios mecanismos que cuantitativamente y cualitativamente se diferencian dependiendo de las especies usadas, el origen de la biomasa y su procesado (Volesky, B. and Holan, Z. R., 1995). El mecanismo de adsorción puede incluir procesos de intercambio iónico, complejación, adsorción por fuerzas físicas, etc. (Liu, Y. and Wang, J., 2009); simultáneamente al proceso de adsorción, la presencia de determinados grupos funcionales en la superficie del material hace que sean frecuente también las reacciones redox, que favorecen la eliminación del contaminante o varían su estado de oxidación, formándose especies menos tóxicas.

A la hora de describir la interacción con la biomasa, también es necesario tener en cuenta que los bioadsorbentes presentan estructuras complejas con diferentes grupos funcionales y sitios de enlace, y un mismo grupo puede participar en diferentes mecanismos. El estudio del mecanismo de adsorción ayuda a optimizar las condiciones y factores que influyen en el proceso (Gadd, G. M., 2009; Volesky, B., 2003).

De forma general se puede hablar de tres mecanismos principales de adsorción: intercambio iónico, adsorción de especies neutras sobre los sitios de enlace y micro-precipitación (Volesky, B., 2003). Al mismo tiempo, para poder describir el comportamiento de algunos compuestos orgánicos o metales pesados, como el mercurio o el cromo, en los procesos de eliminación empleando adsorbentes naturales, es esencial considerar la posibilidad de reacciones redox, paralelamente a la adsorción sobre la superficie de la biomasa.

El término intercambio iónico se aplica cuando la carga de los iones eliminados iguala la carga de los iones liberados a disolución, por tanto, consiste en el reemplazo de un ion en la fase sólida por otro ion que está en disolución. La adsorción y el intercambio iónico pueden ser el resultado de tres tipos de fuerzas de enlace:

- Fuerzas químicas, de corta distancia y que implican enlaces fuertes de tipo covalente;
- Fuerzas físicas, que se pueden subdividir en:
  - Electrostáticas; interacciones entre iones o iones y dipolos. Son atractivas entre iones de signos opuestos y repulsivas entre iones del mismo signo
  - London-van der Waals; interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerza de dispersión de London.
- Combinación de las dos anteriores

La fuerza principal en el intercambio iónico es la atracción del bioadsorbente por el compuesto en disolución. Los metales pueden unirse a la biomasa por efectos electrostáticos o por complejación. La complejación de los compuestos contaminantes con los grupos funcionales en la superficie del adsorbente (hidroxilo, carboxilo, amina...) a través de enlaces covalentes o fuerzas electrostáticas también se plantea como un posible mecanismo de eliminación de metales (Liu, Y. and Wang, J., 2009).

Por otro lado, se utilizan los términos adsorción y micro-precipitación para describir la acumulación de material eléctricamente neutro que no implica la liberación estequiométrica de iones previamente enlazados. La diferencia principal entre adsorción y micro-precipitación se basa en que el primer caso se debe a la afinidad del adsorbente por el soluto y el segundo implica la limitada solubilidad de las especies en unas condiciones experimentales determinadas (Volesky, B., 2003).

Por su importancia en procesos de adsorción y por tratarse de uno de los materiales más estudiados en este trabajo, cabe destacar los mecanismos de adsorción que se dan con las algas, especialmente las algas pardas. La capacidad de adsorción de las algas está directamente relacionada con los grupos carboxilo de los alginatos, así como también con los grupos amino, sulfhidrilo y sulfonato, todos ellos forman parte de los polisacáridos en la pared celular del alga.

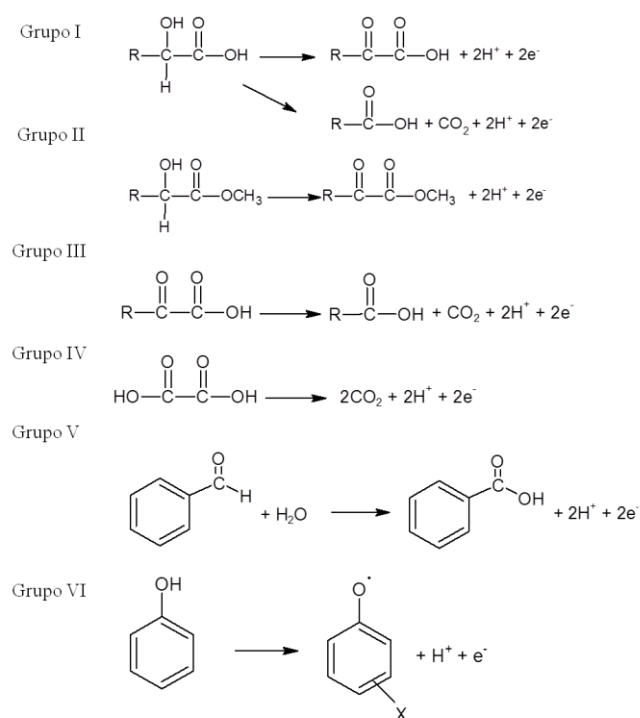
Por un lado, se ha demostrado que el mecanismo que tiene lugar entre los grupos carboxilo y los metales se asocia a la complejación de los iones por medio de lo que se ha descrito como estructura de “caja de huevos”, un ion metálico central complejoado por un ligando multidentado, el alginato. Así como también se ha descrito la formación de quelatos que implican la interacción de grupos carboxilo y tiol con cationes divalentes (Raize, O. et al., 2004). Otras interacciones del metal con el alga se explican a través de mecanismos de intercambio iónico, que también juega un papel clave en la eliminación de metales con alginatos, ya que los cationes enlazados típicamente a los grupos ácidos de las algas ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) se liberan a disolución, a la vez que los cationes de los metales se enlazan a los grupos funcionales del alga. Se alcanzan balances 1:1 entre los iones liberados y los retenidos por la biomasa si además de los cationes del alga y el metal se tiene también en cuenta el intercambio con los protones del medio (Davis, T. A. et al., 2003).

## Eliminación de mercurio

Como ya se ha mencionado, a la hora de analizar el proceso de eliminación de algunos metales pesados sobre biomasa, es necesario tener en cuenta que los grupos funcionales presentes en la estructura material pueden favorecer no sólo reacciones de adsorción, sino que también pueden participar en procesos redox con el metal, debido a su capacidad reductora u oxidante. El mercurio es uno de los metales pesados con una importante química redox en disolución, parte de la cual se ha descrito en el apartado de reducción. Esta capacidad del metal para cambiar de estado de oxidación, junto con la presencia de diversos grupos funcionales que provienen del material utilizado como adsorbente, hacen que la eliminación del mercurio sea un proceso complejo que implica mecanismos de adsorción y reducción, simultáneamente.

Debido al gran número de materiales naturales que se pueden emplear como adsorbentes, existen una gran variedad de grupos funcionales en sus estructuras que participan en los procesos redox y que presentan principalmente una elevada capacidad para reducir las especies metálicas. Casos claros de estas reactividades se dan con especies como el  $\text{Hg}^{2+}$  o el  $\text{Cr}^{6+}$  (Lopez-Garcia, M. et al., 2010). Deng y col. (Deng, B. and Stone, A. T., 1996) proponen algunas de las fracciones orgánicas presentes en el medio acuático y que están implicadas en procesos de reducción de metales como el  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  o  $\text{Co}^{3+}$ . Los grupos orgánicos y sus reacciones de oxidación se muestran en la **Figura 1.7**. Estas especies son las mismas que podrían participar en los procesos de reducción del  $\text{Hg}^{2+}$ .

En otros trabajos previos, también se ha demostrado la presencia de grupos funcionales en la pared celular de las algas pardas capaces de provocar la reducción de metales como el plomo o el oro (Raize, O. et al., 2004). Así, se relacionan con las reacciones de reducción compuestos como los polifenoles o los pigmentos carotenoides (que son los pigmentos más abundantes en las algas pardas).

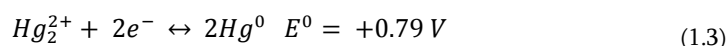
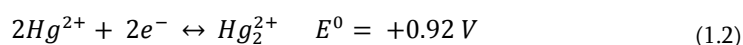
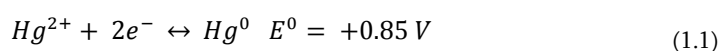


**Figura 1.7.** Reacciones propuestas para la oxidación de compuestos orgánicos. Grupo I: ácidos carboxílicos con un grupo hidroxilo en  $\alpha$ ; Grupo II: ésteres de los ácidos carboxílicos; Grupo III: ácidos carboxílicos con una cetona en  $\alpha$ ; Grupo IV: ácido oxálico; Grupo V: benzaldehído; Grupo VI: compuestos fenólicos (Deng, B. and Stone, A. T., 1996).

Algunos estudios realizados sobre la eliminación de mercurio utilizando biomasa han demostrado que el mecanismo implicado en este proceso es complejo; para poder describir la interacción metal/biomasa, es necesario tener en cuenta, por un lado, la complejidad de los mecanismos de adsorción y los factores que afectan a este proceso y, por otro lado, conocer la química redox del metal. Las

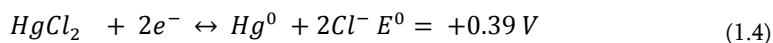


principales reacciones de reducción del  $Hg^{2+}$  se describen en las ecuaciones (1.1), (1.2) y (1.3):

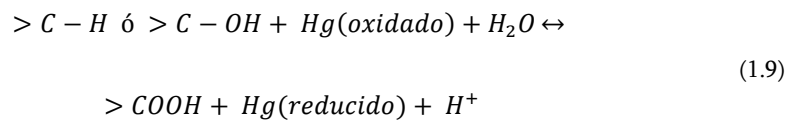
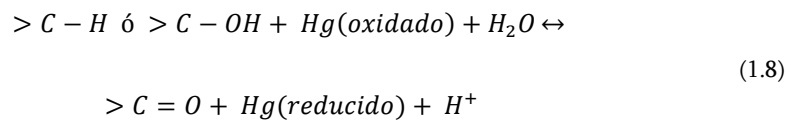
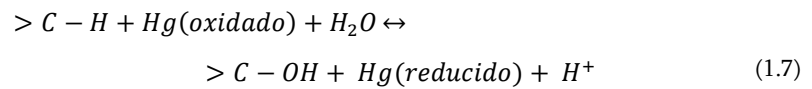
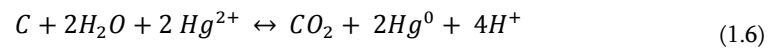
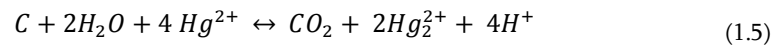


De acuerdo con estas reacciones, el mercurio puede reducirse a mercurio (I), que principalmente se encuentra precipitado, o llegar a mercurio metálico. Como se puede observar, los valores de potenciales de reducción para estos procesos son similares, lo que implica que con las condiciones experimentales adecuadas se puedan producir cualquiera de las reacciones descritas.

Es importante destacar que el mercurio, habitualmente se encuentra complejoado con el ion cloruro, como ya se ha comentado previamente, por lo que a las reacciones definidas arriba, se puede añadir la siguiente (Cobo, E. O. and Bessone, J. B., 1998):



El proceso de reducción del metal tiene que ir acompañado de la oxidación de grupos funcionales presentes en el medio de reacción, algunos de los cuales pueden estar entre los grupos ya descritos en la **Figura 1.7**. Cox y col. (Cox, M. et al., 2000) observan la reducción del mercurio (II) a mercurio(I) y mercurio metálico sobre carbón activo derivado de lino y proponen posibles reacciones de oxidación de los átomos de carbono a  $CO_2$  (ecuaciones (1.5) y (1.6)) y oxidaciones de los compuestos de carbono a grupos hidroxilos, carbonilos o carboxilos (ecuaciones (1.7), (1.8) y (1.9)).



Las reacciones de reducción del mercurio se han demostrado principalmente a través de la caracterización de la superficie del material adsorbente utilizado. Dicha caracterización por las imágenes de SEM (Microscopía de barrido electrónico) y los análisis EDS (Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X) ha permitido observar e indentificar los precipitados de mercurio (I) y las gotas de mercurio metálico sobre la superficie de la biomasa o material empleado (Carro, L. et al., 2010; Carro, L. et al., 2011; Cox, M. et al., 2000). Sin embargo, la imposibilidad de cuantificar la cantidad de metal reducido y diferenciarla de la cantidad adsorbida, dificulta la descripción precisa del mecanismo que tiene lugar para la eliminación del mercurio sobre los materiales estudiados.

### 1.3.5. Desorción

La regeneración del bioadsorbente es importante para mantener la bioadsorción como un proceso de bajo coste y abre la posibilidad de recuperar el metal retenido. El proceso de desorción de la especie cargada sobre la biomasa permite la recuperación del material utilizado en la bioadsorción para que sea utilizado en otros ciclos de adsorción, aunque es necesario que el agente que se utilice para este proceso no dañe la estructura del adsorbente ni lo degrade (Alluri, H. K. et al., 2007; Gadd, G. M., 2009). Además, para la elección de un buen agente desorbente se debe tener en cuenta que no suponga un aumento de los costes del proceso, que no constituya un problema medioambiental y que tenga la capacidad que se requiere para desorber el contaminante (Liu, Y. and Wang, J., 2009). Las condiciones necesarias para llevar a cabo un proceso de desorción eficaz dependen de la naturaleza del adsorbente y de la interacción que se haya producido en el proceso de adsorción (Volesky, B., 2003).

Como desorbentes se han utilizado sustancias como ácidos minerales (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) u orgánicos (ácido cítrico, acético o láctico), bases (NaOH) o agente complejantes (AEDT, tiosulfato, etc). En ocasiones, el proceso de desorción mejora la capacidad de la biomasa. La desorción es fundamental en procesos en continuo y en paralelo donde cada columna pase por ciclos de adsorción/desorción que permitan regenerar la biomasa.

### 1.3.6. Etapas del proceso de bioadsorción

Es relativamente sencillo obtener datos experimentales a escala de laboratorio para analizar un proceso de adsorción utilizando un material determinado. Sin embargo, como se ha detallado previamente, los parámetros que influyen en el proceso deben de ser cuidadosamente controlados. Así, podemos decir que un estudio completo de bioadsorción se compone de los siguientes procesos:

- *Muestreo de materiales* inicial que permita seleccionar aquellos que presenten mejores eficacias de eliminación del contaminante
- *Caracterización* de los materiales utilizados. Determinación de los principales grupos funcionales presentes en su estructura y su posible implicación en el proceso de eliminación del metal o compuesto orgánico
- Estudio y control de los *parámetros físico-químicos* que intervienen en el proceso:
  - El *tiempo* de equilibrio: estudios cinéticos y empleo de modelos que ajusten los resultados y permitan interpretar de forma clara los datos experimentales
  - *pH* del medio. Se selecciona el pH al cual la eliminación es óptima
  - *Fuerza iónica*. Se estudia la influencia que la salinidad de la disolución tiene sobre la eliminación del compuesto
  - *Temperatura y concentración*. Estudio del equilibrio y modelización a través de las isotermas de adsorción
- *Competición* con otras especies en el medio; metales pesados o compuestos orgánicos
- Estudio del proceso en *continuo*
- *Desorción* y regeneración del material utilizado
- *Modificaciones e inmovilizaciones* de la biomasa que mejoren el proceso, tanto desde el punto de vista de la mejora de la estabilidad mecánica del material como para obtener mayores capacidades de adsorción

A lo largo de esta memoria se ha estudiado la capacidad de diferentes tipos de materiales para eliminación del mercurio, con el fin de establecer una relación entre la capacidad de adsorción del metal y la composición del propio material en las condiciones de trabajo. Los estudios de adsorción y de desorción dan información del mecanismo implicado en el proceso de bioadsorción, cómo es la unión entre el metal o compuesto orgánico con el bioadsorbente (Gavrilescu, M.,

2004). Este conocimiento es esencial para entender el proceso global de eliminación y permite plantear la modelización del mismo

#### 1.4. BIOADSORBENTES



**Figura 1.8.** Ejemplo de materiales utilizados en estudios de bioadsorción: a) alga parda, b) caparazón de crustáceo, c) helecho y d) granos de café.

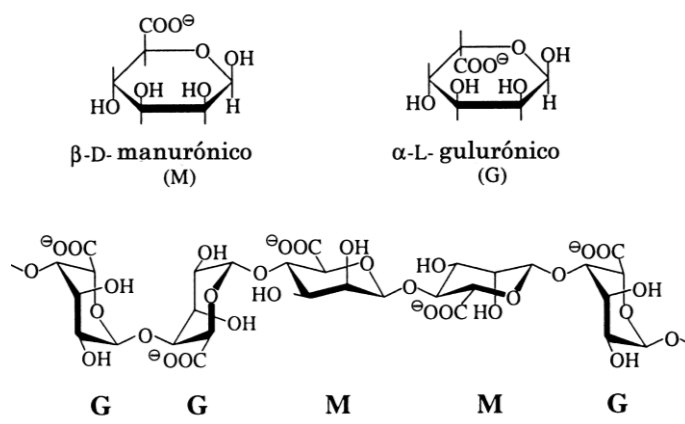
Una gran cantidad de los materiales naturales presentan elevada afinidad por los metales pesados y por otros contaminantes orgánicos, por lo tanto, son muchos los tipos de biomasa potencialmente disponibles para estudios de bioadsorción. Se ha comprobado que la capacidad para la eliminación de

contaminantes de los biomateriales se relaciona con la gran variedad de grupos funcionales presentes en su estructura. La composición de estos grupos no varía significativamente entre especies diferentes de la misma familia (Farooq, U. et al., 2010; Gadd, G. M., 2009). Entre los materiales más utilizados en procesos de adsorción se encuentran las algas, lignina, materiales con taninos, quitosano y quitina, xantato, zeolitas, musgo, madera, hojas de árbol, hongos, etc (Agarwal, H. et al., 2010).

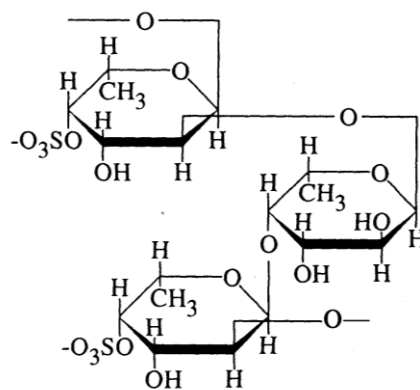
#### 1.4.1. Algas

El término alga hace referencia a un amplio y diverso conjunto de organismos que contienen clorofila y que llevan a cabo la fotosíntesis. Aunque muchas algas son microscópicas en tamaño y por tanto se consideran microorganismos, varias formas son macroscópicas en morfología. Las algas se incluyen en el reino de las plantas, y se distinguen de otras plantas en las bases de su reproducción. Si tenemos en cuenta las algas que poseen pared celular, se pueden hacer tres grandes divisiones: clorófitas o algas verdes; feófitas o algas pardas y rodófitas o algas rojas (Davis, T. A. et al., 2003).

La pared celular del alga juega un papel muy importante en los procesos de bioadsorción y es por ello necesario conocer las características en cada uno de los diferentes tipos de alga. Las clorófitas, feófitas y rodófitas se componen de un esqueleto fibrilar y una matriz amorfa. El material más común en el esqueleto de las algas es la celulosa. La pared celular de las algas pardas está constituida principalmente por ácido algínico o alginato (la sal del ácido algínico) (**Figura 1.9**) y una pequeña cantidad de polisacáridos sulfatados, los fucoidanos (**Figura 1.10**); las algas rojas, galactanos (agar o carragenanos) y las verdes, complejos de heteropolisacáridos. Las algas pardas y rojas son los adsorbentes más prometedores en la eliminación de metales pesados debido a que contienen una gran matriz de polisacáridos (Davis, T. A. et al., 2003; Percival, E. and McDowell, R. H., 1967; Volesky, B., 2003).



**Figura 1.9.** Estructura del alginato. Monómeros y cadena del polímero



**Figura 1.10.** Cadena de fucoidano

Los grupos ácidos presentes en las algas, que son los principales responsables del enlace con el metal, son los grupos carboxílicos de los ácidos urónicos

(gulurónico, manurónico, glucurónico) así como los grupos sulfonatos. Los grupos carboxílicos son los que determinan las uniones con el metal especialmente en las algas pardas, así el ácido algínico, compuesto por ácido manurónico y ácido gulurónico, puede constituir más del 40% del peso de alga seca. Se ha demostrado la importancia del grupo carboxílico en el proceso de adsorción, ya que la eliminación de cationes divalente se ve afectada si se lleva a cabo una esterificación sobre estos grupos funcionales (Davis, T. A. et al., 2003; Lodeiro, P. et al., 2008). En las moléculas de ácido glucurónico de la matriz de polisacáridos de las algas verdes o en las agarpectinas de las algas rojas, los grupos carboxílicos se encuentran en menor proporción que en las algas pardas, lo que justifica la capacidad mayor de estas últimas para retener metales pesados (Volesky, B., 2003). Asimismo, estudios de interacción de metales pesados con alginatos han demostrado que la afinidad por los cationes divalentes es mayor al aumentar el contenido en ácido gulurónico (Haug, A., 1961).

Es importante destacar que las proporciones de ácidos urónicos que componen los alginatos pueden variar en muestras de polisacáridos de diferentes especies. Estos parámetros pueden diferir también en función de la edad, estación y origen del alga (Volesky, B. and Holan, Z. R., 1995). Este hecho puede contribuir a que las capacidades de adsorción de una misma biomasa pero de distintos orígenes varíen ligeramente aunque se mantengan constantes todos los demás parámetros experimentales.

El segundo grupo funcional más abundante en las algas pardas es el ácido sulfónico de los fucoidanos. Este grupo juega un papel secundario excepto cuando la unión con los metales pesados tiene lugar a pH bajos. Por otro lado, los grupos hidroxilos también están presentes en todos los polisacáridos, pero sólo se encuentran cargados negativamente a  $\text{pH} > 10$ , por lo tanto son menos importantes en la eliminación de metales a pH bajos (Davis, T. A. et al., 2003).

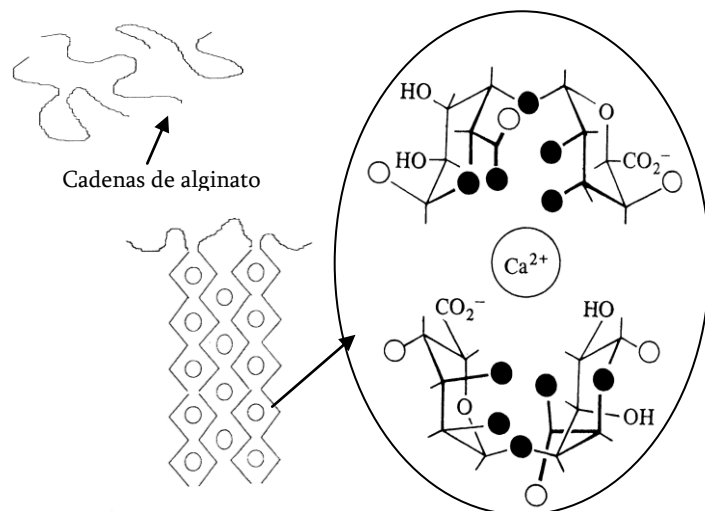
Las sales de ácido algínico con iones monovalentes son solubles, mientras que las de iones divalentes (excepto el  $\text{Mg}^{2+}$ ) o polivalentes son insolubles así como



el propio ácido (Percival, E. and McDowell, R. H., 1967). Se han propuesto mecanismos muy distintos para describir el enlace con cationes divalentes. Los diferentes modelos propuestos para explicar la interacción con el ácido algínico se han desarrollado para el calcio, pero el comportamiento se puede extrapolar a su interacción con otros metales. Por un lado, se ha supuesto la unión de calcio con dos grupos carboxílicos vecinos de una cadena y que se coordina con grupos hidroxilo de otros monómeros de cadenas distintas. También se ha postulado que a concentraciones bajas de calcio el enlace requiere sólo de una cadena y de la participación de grupos hidroxilo, sin embargo a altas concentraciones el calcio forma un enlace puente entre dos cadenas y son necesarios grupos carboxílicos y ácidos gulurónicos contiguos (Volesky, B., 2003). Por otro lado, Kohn propuso que la mínima distancia entre dos grupos carboxílicos vecinos en una cadena es 0.6 nm, que es demasiado larga para la formación de quelatos de calcio, así se concluye que el enlace será intermolecular de un ion divalente como calcio o de tamaño similar con dos grupos carboxílicos (Kohn, R., 1975). Este modelo de enlace coincide con el modelo denominado “caja de huevos” en el que cationes divalentes se enlazan en una configuración en *zig-zag* entre dos cadenas de ácido gulurónico (**Figura 1.11**). La proximidad de los grupos carboxílicos en ambas cadenas favorece la unión intermolecular (Grant, G. T. et al., 1973).

Como ya se ha descrito previamente, en el proceso de adsorción de metales por algas, al igual que sucede con otros muchos materiales, pueden intervenir distintos mecanismos tales como reacciones de intercambio iónico, complejación, procesos redox, atracción electrostática o microprecipitación superficial (Davis, T. A. et al., 2003; Schiewer, S. and Volesky, B., 2000). Este tipo de biomasa puede ser utilizada en estudios de bioadsorción en su forma natural o inmovilizada por diferentes técnicas sobre un soporte sólido. Las algas son en general de fácil obtención y además poseen un gran número de biopolímeros que pueden participar en el enlace de metales pesados. Estudios previos han demostrado que presentan una elevada capacidad de eliminación de metales y que son un material

adecuado para su uso en procesos de adsorción en columna (Davis, T. A. et al., 2003; Lodeiro, P. et al., 2006b; Romera, E. et al., 2007).



**Figura 1.11.** Modelo de caja de huevos en presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  (círculos)

Como ya se ha mencionado, de especial atención en estudios de eliminación de contaminantes son las algas pardas. Desde el punto de vista de la bioadsorción, existen dos grupos importantes, Laminariales y Fuciales, ambos órdenes son abundantes en la naturaleza e incluyen las algas más complejas desde el punto de vista estructural (Davis, T. A. et al., 2003). Dentro del orden de las Fuciales se encuentra la familia de las *Sargassaceae* donde se encuadra el alga más utilizada a lo largo de este estudio, el *Sargassum muticum*. Esta alga, además de ser un material abundante y de fácil obtención, se considera una especie invasora de las costas europeas. Todas estas características, junto con su elevada capacidad de

eliminar contaminantes, hacen que este material cumpla los requisitos de un bioadsorbente de bajo coste.

#### 1.4.2. Materiales con lignina

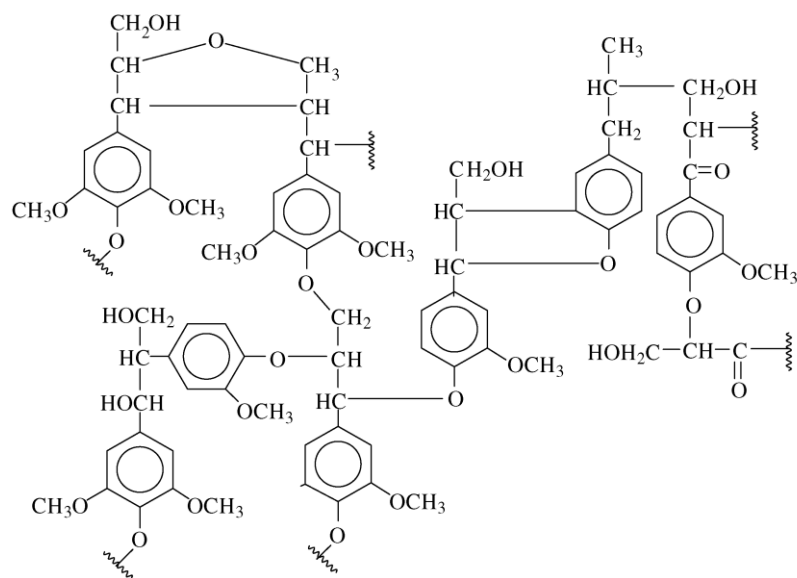
Se engloban en este apartado diversos tipos de plantas y restos de vegetales terrestres. Materiales como el helecho, el musgo, hojas de arbustos y árboles, etc. presentan un elevado contenido en lignina lo que hace que sean prometedores adsorbentes en estudios de bioadsorción.

La lignina es el polímero natural más abundante después de la celulosa. Se trata de una molécula polifenólica que está presente en la pared celular de las plantas y se forma a partir de la polimerización enzimática de tres monómeros, alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol *p*-cumarílico. La estructura resultante (ver **Figura 1.12**) es una macromolécula compleja con diferentes tipos de grupos funcionales y de posibles posiciones de enlace en su estructura (Guo, X. et al., 2008; Tejado, A. et al., 2007). La función principal de la lignina es consolidar las fibras de celulosa en las plantas (Suhas et al., 2007).

La lignina se extrae como producto de desecho de la industria del papel. Se generan entre 40 y 50 millones de toneladas/año de este material en su mayoría como producto de desecho no comercializado (Bailey, S. E. et al., 1999; Suhas et al., 2007). Una parte de la lignina producida se consume como fuel, otra posible aplicación es su uso como precursora de carbones activos (Suhas et al., 2007). La elevada capacidad de adsorción de la lignina se debe a los fenoles y otros grupos funcionales como aldehídos, cetonas, hidróxidos... presentes en la superficie del material (Dupont, L. et al., 2003; Suhas et al., 2007), aunque es complicado definir su estructura puesto que las ligninas presentan cierta variación en su composición química.

Varios estudios han demostrado la capacidad de eliminación de la lignina con metales pesados (cobre, plomo, cadmio...) y con colorantes u otros compuestos

orgánicos (pesticidas, fenoles, surfactantes, etc.). Otros trabajos se han centrado en materiales lignocelulósicos, siendo complicado relacionar las capacidades de adsorción con la cantidad de lignina o celulosa presente en los mismos (Suhas et al., 2007).

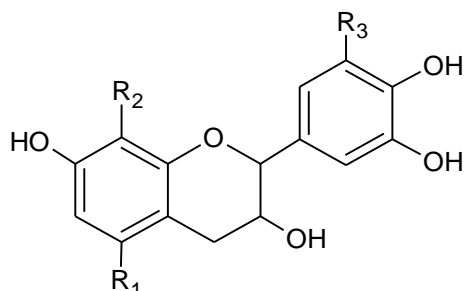


**Figura 1.12.** Modelo de la estructura de la lignina

De entre todos los biomateriales posibles, se han descrito con mayor profundidad las algas y los materiales que contienen lignina en su estructura, ya que la mayoría de los estudios que se presentan en esta memoria se realizaron con el alga parda *Sargassum muticum* y con el helecho (material lignocelulósico). Pero, además de estos dos tipos de biomasa existen otros materiales que se han analizado en estudios de bioadsorción y que presentan también elevadas capacidades de eliminación de contaminantes en aguas residuales.

### 1.4.3. Taninos

El tanino es un polímero natural, abundante y económico (Ogata, T. and Nakano, Y., 2005). Ciertos tipos de materiales como la corteza de árbol, el café o el té poseen taninos en su estructura (Bailey, S. E. et al., 1999; Palma, G. et al., 2003). Estos materiales son potenciales adsorbentes de metales pesados debido a la presencia de grupos polihidroxílicos y polifenólicos. En la **Figura 1.13** se muestra un posible modelo de la estructura condensada de la molécula de tanino.

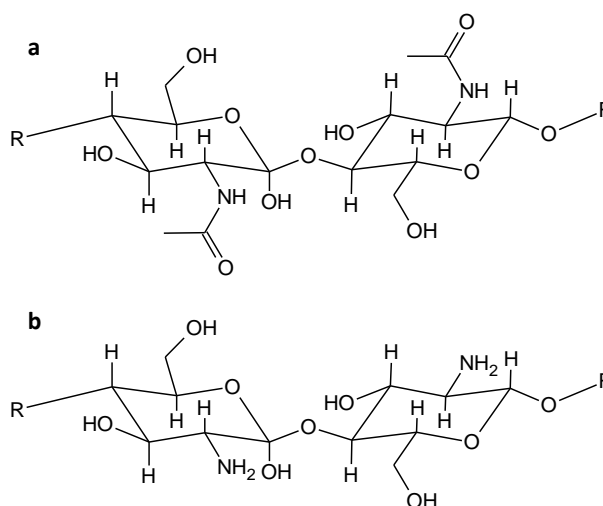


**Figura 1.13.** Modelo de la estructura de una molécula de tanino

### 1.4.4. Quitina y quitosano

La quitina es un compuesto muy abundante en la naturaleza que se encuentra en el exoesqueleto de cangrejos y otros artrópodos y en la pared celular de algunos hongos. Está compuesto por unidades de acetilglucosamina (ver **Figura 1.14** (a)). Es un producto de desecho de la industria de manipulado y enlatado de crustáceos. Más importante que la quitina, es su derivado desacetilado, el quitosano (**Figura 1.14** (b)). Este derivado se obtiene de la quitina a través de una reacción química o bien se encuentra de forma natural en la pared celular de los hongos (Bailey, S. E. et al., 1999; Guibal, E., 2004). Quitina y quitosano tienen múltiples

aplicaciones industriales, médicas, farmacéuticas y en el campo de la alimentación. En los últimos años también se han desarrollado, de forma significativa, aplicaciones en el área medioambiental para comprobar su capacidad para eliminar metales pesados (Gérente, C. et al., 2007), entre los que destaca el mercurio (Miretzky, P. and Cirelli, A. F., 2009).



**Figura 1.14.** Estructura de las unidades de a) quitina y b) quitosano

El quitosano presenta una elevada capacidad para adsorber metales pesados debido a los grupos aminos libres que se encuentran en su estructura, que son mucho más reactivos que los grupos acetamida presentes en la quitina. El par de electrones libre del nitrógeno de las aminas es el principal responsable de la adsorción de cationes metálicos, mientras que la protonación de los grupos amino en disoluciones ácidas favorece el enlace con los aniones (Guibal, E., 2004). Las principales limitaciones que presenta este material son su solubilidad en disoluciones ácidas y que no es un material poroso.

### 1.4.5. Otros materiales de bajo coste

Además de los materiales expuestos anteriormente, existen artículos de revisión en el ámbito de la bioadsorción que clasifican algunos de los materiales más utilizados en dos grandes grupos: residuos de actividades agrícolas y residuos industriales y municipales (Bhatnagar, A. and Sillanpää, M., 2010; Rafatullah, M. et al., 2010) (ver **Tabla 1.1**).

**Tabla 1.1.** Algunos adsorbentes utilizados en estudios de bioadsorción.

<i>Adsorbente derivados de residuos agrícolas</i>	<i>Adsorbentes derivados de residuos industriales y municipales</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arroz y trigo</li> <li>• Serrín</li> <li>• Corteza de árbol</li> <li>• Té y café</li> <li>• Coco</li> <li>• Cacahuete</li> <li>• Mondas de frutas o vegetales</li> <li>• Conchas</li> <li>• Tallos y semillas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cenizas</li> <li>• Escorias, lodos y polvos de la industria del acero</li> <li>• Lodos rojos del aluminio</li> <li>• Industria de fertilizantes</li> <li>• Industria del cuero</li> <li>• Industria del papel</li> <li>• Lodos</li> </ul>

De igual forma, hay que destacar los que se consideran *adsorbentes comerciales*, como son (Bhatnagar, A. and Sillanpää, M., 2010):

- *Carbón activo*; como ya se ha comentado, es el adsorbente más popular y utilizado en eliminación de compuestos contaminantes. Se obtiene por deshidratación y carbonización de un material natural, seguido de un proceso de activación. Se trata de un material muy poroso y que presenta

elevada afinidad para diversos tipos de contaminantes, pero su utilización a veces se ve limitada por su elevado coste.

- *Gel de sílice*; el gel de sílice se clasifica según su densidad y superficie específica. Está considerado un buen adsorbente a nivel industrial. También se ha utilizado modificado para la eliminación de contaminantes.
- *Alúmina activa*; este material se obtiene al calentar un precursor de alúmina hidratada, dando lugar a una estructura sólida y porosa de alúmina activada.
- *Zeolitas*; son aluminosilicatos con ratios Si/Al entre 1 e infinito. Hay zeolitas naturales y sintéticas. Es un material muy versátil que se utiliza como resinas de intercambio, fabricación de detergentes, aplicaciones catalíticas... Sus propiedades de adsorción derivan de su capacidad para intercambio iónico (Bailey, S. E. et al., 1999).

A lo largo de los últimos años se han desarrollado numerosos estudios para comprobar la capacidad de adsorción en procesos de eliminación de contaminantes de muchos de los materiales descritos en este apartado. En la **Tabla 1.2** se reflejan algunos datos de capacidades de adsorción, obtenidas en trabajos previos, para el mercurio y diferentes tipos de adsorbentes: Estos datos pueden servir de referencia para los que se presentarán a lo largo de este trabajo.



**Tabla 1.2.** Capacidades de adsorción de Hg(II) con diferentes tipos de materiales

<b>Material</b>	<b>Adsorción (mmol·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referencia</b>
<b><i>Carbones activos / Resinas</i></b>		
CA derivado del lino	1.51	(Cox, M. et al., 2000)
CA derivado de cáscara de cacahuete	0.58	(Namasivayam, C. and Periasamy, K., 1993)
CA derivado de cáscara de nuez	0.76	(Zabihi, M. et al., 2010)
CA obtenido del furfural	0.87	(Yardim, F. et al., 2003)
Resina Duolite GT-73	1.81	(Chiarle, S. et al., 2000)
<b><i>Materiales naturales</i></b>		
Árbol del ricino ( <i>Ricinus communis</i> )	0.19	(Al Rmali, S. W. et al., 2008)
Quitina	0.35	(Barriada, J. L. et al., 2008)
<i>Aspergillus versicolor</i> (hongo)	0.38	(Das, S. K. et al., 2007)
<b><i>Algas</i></b>		
<i>Ulva lactuca</i> (alga verde)	0.42	(Zeroual, Y. et al., 2003)
<i>Cystoseira baccata</i> (alga parda)	1	(Herrero, R. et al., 2005)
<b><i>Otros materiales</i></b>		
Fibras de madera modificadas	0.25	(Monier, M. et al., 2010)
Organocerámico funcionalizado con grupos tiol	2.5	(Nam, K. H. et al., 2003)
Biomasa funcionalizada con grupos tiol	1.1	(Chai, L. Y. et al., 2010)
Material de anilina/ácido húmico	3.34	(Zhang, Y. et al., 2010)
Quitosano modificado	0.95	(Jeon, C. and Höll, W. H., 2003)

#### 1.4.6. Sitios de enlace

Dada la gran variedad de adsorbentes que se pueden utilizar en estudios de bioadsorción, existen numerosos grupos funcionales que contribuyen a la eliminación de contaminantes. Estos grupos incluyen: hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato o fosfodiéster, como se describen en la **Tabla 1.3**.

Existen varios factores a tener en cuenta para analizar los grupos de la biomasa que pueden enlazarse a los contaminantes:

- La cantidad de sitios presentes en el material
- Accesibilidad de los sitios de enlace
- Estado químico del sitio (disponibilidad)
- Afinidad entre el sitio y el metal

La mayor parte de los grupos implicados en bioadsorción son ácidos. Hay grupos como el hidroxilo o carboxilo que son neutros cuando están protonados y con carga negativa cuando están desprotonados. Estos grupos, cuando el pH del medio está por encima del  $pK_a$  están más disponibles para la atracción de los cationes. Otros grupos, como aminas o amidas, son neutros cuando están desprotonados y cargados positivamente cuando están protonados, por lo tanto atraen aniones si el pH es inferior al  $pK_a$  (Volesky, B., 2003).

**Tabla 1.3.** Principales sitios de enlace que participan en la bioadsorción. (Liu, Y. and Wang, J., 2009; Volesky, B., 2003)

Grupo	Fórmula	pK <sub>a</sub>	Compuestos y biomoléculas
Hidroxilo	R—OH	9.5-13	Polisacáridos, ácidos urónicos, aminoácidos, carbohidratos, alcoholes
Carbonilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$		Enlace peptídico, polisacáridos, aldehídos, cetonas
Carboxilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	1.7-4.7	Aminoácidos, ácidos urónicos, ácidos grasos
Amina	R—NH <sub>2</sub>	8-11	Aminoácidos, ácidos nucleicos
Amida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$		Aminoácidos
Imina	R=NH	11.6-12.6	Aminoácidos
Sulfhidrilo	R—SH	8.3-10.8	Aminoácidos, proteínas
Sulfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	1.3	Polisacáridos
Tioéter	R—S—R		Aminoácidos
Fosfonato	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	0.9-2.1 6.1-6.8	Fosfolípidos
Fosfodiéster	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1.5	Polisacáridos, ácidos teicoicos

#### 1.4.7. Modificaciones de la biomasa

La biomasa que no se somete a ningún pretratamiento ni modificación, generalmente es mecánicamente inestable, por lo que se dificulta su utilización en procesos de bioadsorción, principalmente en columna. Debido a esto, el principal objetivo de las modificaciones del material es mejorar la estabilidad y las propiedades mecánicas, así como disminuir las pérdidas de masa durante el proceso de adsorción, obteniendo un material más adecuado para su aplicación en sistemas a gran escala.

Los procesos de pretratamiento y de modificación no están claramente diferenciados, se puede asumir que un pretratamiento con un ácido es de bajo coste mientras que una modificación química de la biomasa implica un proceso relativamente más caro (Volesky, B., 2003). Es importante tener en cuenta esta diferencia a la hora de aplicarlos y saber si la capacidad de adsorción de contaminantes registrada tras llevar a cabo estos procesos compensa los costes adicionales de la técnica, frente a la utilización de la biomasa nativa.

Los tratamientos físicos de la biomasa incluyen calentamiento, ebullición, congelación, descongelación, secado o liofilización. Mientras que los tratamientos químicos son variados y abarcan desde la protonación de los grupos funcionales con ácidos fuertes (HCl, HNO<sub>3</sub>), hasta el lavado con disolventes orgánicos que favorezcan la eliminación de la fase lipídica del material (etanol, metanol, acetona), las reacciones de entrecruzamiento (cross-linking) o reacciones específicas controladas que incorporan un grupo funcional para eliminación selectiva de un determinado contaminante (ej. eliminación de mercurio mediante materiales modificados con tiourea (Zhou, L. M. et al., 2009)).

El cross-linking constituye una de las modificaciones más comunes en la biomasa. Este proceso se basa en la formación de éteres o ésteres de los polisacáridos presentes en el material. El cross-linking mejora la capacidad de la biomasa al aumentar los sitios de coordinación para el enlace con el metal. Además

de la elevada capacidad de eliminación de contaminantes, con el cross-linking se mejora la rigidez y las características de hinchado (swelling) de las partículas del material; aunque esta técnica tiene algunas limitaciones ya que se requiere condiciones ácidas o básicas muy fuertes para la reacción y el rango de pH de funcionamiento para materiales sobre los que se ha realizado un cross-linking es muy limitando, además los productos químicos necesarios añaden costes al proceso y residuos químicos adicionales. Existe también el riesgo de que el tratamiento químico haga que se disminuya la capacidad de adsorción del material (Volesky, B. and Holan, Z. R., 1995; Volesky, B., 2003).

### 1.5. MODELIZACIÓN DE LOS PROCESOS DE EQUILIBRIO

El principal objetivo de los estudios de adsorción es conocer el mecanismo que tiene lugar y de qué forma las condiciones del medio pueden hacer variar la interacción de los contaminantes con el adsorbente con el fin de optimizar los parámetros del proceso. El primer paso hacia este objetivo es cuantificar la capacidad del material de eliminar compuestos en disolución y esto se obtiene aplicando los modelos que permiten describir el proceso y ajusten los datos bajo diferentes condiciones experimentales. Los modelos son relaciones matemáticas compuestas por un número limitado de parámetros ajustables los cuales dan una buena descripción del comportamiento experimental bajo distintas condiciones operacionales (Mudhoo, A. et al., 2012). Estos modelos matemáticos se utilizan principalmente para obtener una descripción cuantitativa de los resultados experimentales y la determinación de los parámetros permite comparar las capacidades máximas de adsorción de cada uno de los adsorbentes probados. Los parámetros de las ecuaciones y las suposiciones termodinámicas de las isothermas deben de ser capaces de predecir la eliminación del contaminante, describiendo el mecanismo de adsorción y la influencia de las variables que controlan el proceso de eliminación como son el pH, la fuerza iónica o la presencia de otros contaminantes; pero la eliminación de los contaminantes sobre materiales

naturales es un proceso complejo que implica, como ya se ha descrito, diferentes mecanismos que tienen lugar simultáneamente y en muchos casos, se alejan de las condiciones ideales y suposiciones que se describen en los modelos de isoterma. A pesar de esto, el uso de estos modelos está muy extendido ya que permiten ajustar los datos experimentales de forma sencilla e incorporan constantes fácilmente interpretables que pueden servir para comparar el proceso de eliminación entre diferentes contaminantes y adsorbentes.

La capacidad de adsorción es el parámetro más importante de un adsorbente y se mide en función de la cantidad de contaminante que puede retener, cuantificando la cantidad de la especie adsorbida por unidad de masa de adsorbente ( $Q_e$ ):

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (1.10)$$

$V$  = volumen de disolución de contaminante que se pone en contacto con la biomasa

$C_i$  = concentración inicial de contaminante

$C_e$  = concentración en el equilibrio

$m$  = masa de adsorbente seco

Esta variable está influida por una serie de propiedades como el tamaño y distribución de poros y partículas del adsorbente, superficie específica, capacidad de intercambio iónico, pH, grupos funcionales en la superficie o la temperatura.

De forma general, la adsorción de una sustancia  $M$  en fase líquida, sobre un sitio libre  $A$  en la fase sólida, puede representarse por la siguiente reacción:



donde  $AM$  representa la especie  $M$  adsorbida en el sitio  $A$ , suponiendo una estequiometría 1:1.

Esta reacción constituye el esquema más simple, que se puede modificar dependiendo del mecanismo que tiene lugar, del tipo de sitios de enlace o del número de especies adsorbidas.

Si se aplica el concepto de potencial químico  $\mu$  para cada componente en la disolución  $i$  y en la superficie del sólido  $s$ , tenemos:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(i) = \mu_i^0 + RT \ln [i] + RT \ln \gamma_i \quad (1.12)$$

$$\mu_{i,s} = \mu_{i,s}^0 + RT \ln(i_s) = \mu_{i,s}^0 + RT \ln [i_s] + RT \ln \gamma_{i,s} \quad (1.13)$$

donde  $\mu^0$  y  $\mu_{i,s}^0$  representan los potenciales químicos estándar de la especie  $i$  en la disolución y en el sólido respectivamente.

En el equilibrio, la energía libre de adsorción ( $\Delta G$ ) es igual a cero, y por lo tanto, la variación de los potenciales químicos también será nula:

$$\mu_{AM,s} - \mu_A - \mu_{M,s} = 0 \quad (1.14)$$

Sustituyendo estos potenciales químicos por sus expresiones correspondientes, ecuaciones (1.12) y (1.13), se obtiene:

$$\mu_{AM,s}^0 - \mu_A^0 - \mu_{M,s}^0 + RT \ln \frac{[AM]}{[A][M]} \frac{\gamma_{AM,s}}{\gamma_A \gamma_{M,s}} = 0 \quad (1.15)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\mu_{AM,s}^0 - \mu_A^0 - \mu_{M,s}^0 = -RT \ln K_{int} \quad (1.16)$$

Dónde  $K_{int}$  es la constante intrínseca del equilibrio de adsorción. Así, combinando las ecuaciones (1.15) y (1.16), se obtiene:

$$K_{int} = \frac{[AM]}{[A][M]} \frac{\gamma_{AM,s}}{\gamma_A \gamma_{M,s}} \quad (1.17)$$

En condiciones reales, los coeficientes de actividad son distintos de la unidad, lo que significa que tanto la fase sólida como la líquida son no-ideales. Para tratar de determinar los valores de los coeficientes de actividad se hace uso de las teorías de interacción específicas entre los iones presentes en disolución, mediante el uso de distintas expresiones que relacionan estos valores con la fuerza iónica de la disolución. Entre estas ecuaciones destacan las propuestas por Debye-Hückel, Davis o Pitzer (Lodeiro, P. et al., 2007; Pitzer, K. S., 1991).

Cuando una de las fases difiere de la condición de idealidad en mucha mayor medida que la otra, es bastante habitual introducir los coeficientes de actividad de ésta en la constante de equilibrio, reduciendo así la complejidad del problema.

En el equilibrio de adsorción existe una distribución del adsorbente entre la disolución y la superficie del adsorbato; las concentraciones en el equilibrio son función de la temperatura, por ello, las relaciones de equilibrio de adsorción se expresan a través de las isothermas. Así, las isothermas de adsorción se definen como las representaciones de la cantidad de especie adsorbida ( $Q_e$ ) frente a la concentración en el equilibrio de dicha especie en disolución,  $C_e$ , y permiten describir los resultados bajo condiciones experimentales concretas (Febrianto, J. et al., 2009; Volesky, B., 2003).

Algunos de los modelos más empleados en los estudios de adsorción incluyen dos, tres o incluso cuatro parámetros para modelizar los datos de una isoterma; entre estos modelos se encuentran el de Langmuir, el de Freundlich y el de Langmuir-Freundlich. Estos modelos se aplican con frecuencia porque son



simples, tienen sentido físico y son fácilmente interpretables (Mudhoo, A. et al., 2012).

### 1.5.1. Isoterma de Langmuir

Langmuir empleó un modelo simplificado de la superficie de un sólido y supuso (Levine, I., 2009):

- superficie uniforme
- no interacción entre las moléculas adsorbidas
- molécula adsorbidas localizadas en posiciones específicas
- adsorción en monocapa

Este modelo no permite explicar el mecanismo de adsorción pero da información de las capacidades de eliminación del material estudiado, lo que facilita su comparación, y describe con bastante precisión los datos experimentales (Farooq, U. et al., 2010).

Originalmente este modelo se desarrolló desde un punto de vista cinético, basándose en la adsorción de gases sobre diferentes superficies.

De un modo sencillo se puede deducir una ecuación análoga a la de Langmuir aplicando la Ley de Acción de masas a un equilibrio químico como el que se plantea en la ecuación (1.11) (Stumm, W. et al., 1992).

$$\frac{[AM]}{[A][M]} = K_M = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (1.18)$$

La concentración máxima de los sitios de adsorción,  $A_t$ , viene dada por

$$[A_t] = [A] + [AM] \quad (1.19)$$

Combinando las dos expresiones anteriores se obtiene:

$$[AM] = [A_t] \frac{K_M[M]}{1 + K_M[M]} \quad (1.20)$$

Si se tiene en cuenta la definición de  $Q_e$ , como la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de adsorbente, se obtiene:

$$Q_e = Q_{max} \frac{K_M[M]}{1 + K_M[M]} \quad (1.21)$$

En donde  $Q_{max}$  es la máxima cantidad adsorbida en las condiciones de trabajo y  $K_M$  es la constante de equilibrio para la reacción planteada. En la ecuación de Langmuir, en ocasiones, en lugar de  $K_M$  aparece el parámetro  $b$  denominado constante de afinidad o de Langmuir. La ecuación (1.21) es equivalente a la isoterma de Langmuir para un equilibrio de adsorción.

En el modelo de Langmuir, la capacidad máxima  $Q_{max}$  se asume que coincide con la saturación de un número exacto de sitios de adsorción en la superficie, así como que se trata de un parámetro independiente de la temperatura. Sin embargo, experimentalmente sí se observan ligeros aumentos o descensos de este valor con la variación de la temperatura. Por otra parte, el límite de saturación de la biomasa depende de diferentes factores como el número de sitios en el material, la accesibilidad, el estado químico de los sitios y la afinidad entre el sitio y el metal.

Como ya se comentó, una disminución en el valor de  $K_M$  con la temperatura, se interpreta como un proceso exotérmico de adsorción, que se correspondería con una adsorción de tipo físico; mientras que el comportamiento contrario indica un proceso endotérmico y por tanto una quimisorción. Que un proceso de bioadsorción sea endotérmico o exotérmico se calcula a través de los calores de adsorción haciendo uso de la ecuación de van't Hoff (ver ecuación (1.36)), que relaciona la constante de equilibrio con la temperatura (Febrianto, J. et al., 2009).

### 1.5.2. Isotermas de Freundlich y Langmuir-Freundlich

El modelo de Freundlich se basa en una ecuación empírica. Se utiliza para sólidos con una superficie heterogénea o sitios de adsorción con diferentes afinidades. La adsorción no alcanza un valor finito, lo cual supone una desventaja puesto que en los procesos de adsorción por lo general sí se observa una zona de saturación. Esta ecuación tiene la siguiente forma:

$$Q_e = K_f C^{1/n} \quad (1.22)$$

que también puede expresarse de forma lineal como:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (1.23)$$

$K_f$  y  $n$  son constantes de Freundlich.  $K_f$  se asocia a la afinidad o fuerza de enlace y  $n$  al grado de heterogeneidad de la superficie.  $\log K_f$  es igual a  $\log Q_e$  cuando  $C$  es igual a la unidad; por otro lado, cuando  $1/n \neq 1$ , el valor de  $K_f$  depende de las unidades en las que se expresen  $Q_e$  y  $C_e$ . Generalmente una adsorción favorable presenta unos valores de  $n$  entre 1 y 10. Valores más altos de este parámetro implican interacciones más fuertes entre el adsorbente y el contaminante, mientras que un valor de  $1/n$  igual a 1 indica una adsorción lineal llevando a energías de adsorción equivalentes para todos los sitios (Febrianto, J. et al., 2009).

La isoterma de Freundlich ajusta bien los datos experimentales de adsorción-desorción, especialmente para adsorbentes heterogéneos.

Para evitar la limitación de la isoterma de Freundlich se desarrolló una ecuación que es similar a la de Langmuir pero que añade un factor asociado a la heterogeneidad del sistema,  $n$ . Esta se conoce como modelo de Langmuir-Freundlich:

$$Q_e = Q_{max} \frac{(b[M])^{1/n}}{1 + (b[M])^{1/n}} \quad (1.24)$$

El nombre de esta ecuación deriva de los comportamientos límite; a bajas concentraciones de adsorbato se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones predice una adsorción monocapa característica de Langmuir. Cuando  $n=1$  y a bajas concentraciones, la ecuación se reduce a la Ley de Henry (Gérente, C. et al., 2007).

### 1.5.3. Ecuación de Dubinin-Radushkevich

La ecuación de Dubinin-Radushkevich se planteó para el proceso de adsorción de vapores subcríticos en sólidos microporosos. Esta ecuación es ideal para interpretar la adsorción de compuestos orgánicos en fase gas sobre sólidos porosos. Aunque su uso en adsorción en fase líquida no está muy extendido, la aplicación de este modelo aporta la posibilidad de calcular la energía del proceso de adsorción.

La expresión de Dubinin-Radushkevich para una adsorción en fase líquida puede expresarse como:

$$Q_e = Q_{max} e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (1.25)$$

donde  $\beta$  es un coeficiente relacionado con la energía de adsorción y  $\varepsilon$  es el potencial de Polanyi que se puede describir a través de la ecuación:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.26)$$

Representando  $\ln(Q_e)$  vs.  $\varepsilon^2$  se obtiene el valor de  $\beta$  que permite calcular la energía libre media del proceso mediante la ecuación:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \beta}} \quad (1.27)$$

Algunos trabajos indican que cuando la adsorción se rige principalmente por una interacción física la energía media ( $E$ ) del proceso es inferior a  $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y si se considera una interacción gobernada por un proceso químico de intercambio iónico la energía estará entre  $8$  y  $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Dang, V. B. H. et al., 2009). Otros autores indican que los valores de  $E$  en un intervalo entre  $1$  y  $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  se asocian a un proceso de adsorción regido principalmente por fuerzas de tipo físico (Febrianto, J. et al., 2009).

Además de las expresiones para las isothermas que permiten comparar los adsorbentes estudiados, a lo largo del presente trabajo también se mencionan los porcentajes de eliminación de cada uno de los materiales, expresados como:

$$E(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \cdot 100 \quad (1.28)$$

Donde

$C_i$ = concentración de adsorbato inicial

$C_t$ = concentración a tiempo  $t$  en los estudios cinéticos. En el barrido de materiales se utiliza  $C_e$  (concentración del metal cuando se alcanza el equilibrio) en lugar de  $C_t$ .

#### 1.5.4. Isothermas BET

Un factor determinante para explicar la adsorción del metal es conocer la superficie específica disponible del adsorbente. Esta superficie se puede calcular a

través de la isoterma BET (Brunauer-Emett-Teller) utilizando nitrógeno como adsorbato (Brunauer, S. et al., 1938).

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m c} \quad (1.29)$$

$$v_m = \frac{1}{A + I} \quad (1.30)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (1.31)$$

donde  $P$  y  $P_0$  son las presiones de equilibrio y saturación del nitrógeno a la temperatura de adsorción, respectivamente;  $v$  es la cantidad de gas adsorbido,  $v_m$  es la cantidad adsorbida en monocapa y  $c$  es la constante BET. Los valores de  $v_m$  y  $c$  se determinan de la pendiente  $A$  y de la ordenada  $I$  de la gráfica de la isoterma BET, al representar  $P/v(P_0 - P)$  vs.  $P/P_0$ . La superficie BET total ( $S_{BET\ total}$ ) y específica ( $S_{BET}$ ) se calculan por:

$$S_{BET,\ total} = \frac{v_m N s}{V} \quad (1.32)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{BET,\ total}}{a} \quad (1.33)$$

Dónde  $N$  es el número de Avogadro,  $s$  es el área de la sección transversal (0.16 nm<sup>2</sup> para nitrógeno a 77 K),  $V$  es el volumen molar de nitrógeno y  $a$  es la masa molar de nitrógeno (Farooq, U. et al., 2010).

### 1.5.5. Termodinámica de la bioadsorción

Los estudios de adsorción se basan en la dependencia de la constante de equilibrio ( $K_M$ ) con la temperatura, esta constante puede variar según el modelo de isoterma de adsorción empleado. La obtención de la constante de equilibrio permite calcular la energía libre ( $\Delta G^0$ ), entalpía ( $\Delta H^0$ ) y entropía ( $\Delta S^0$ ) del proceso de adsorción, determinando así parámetros que aportan información sobre el mecanismo que está teniendo lugar (Liu, Y. and Wang, J., 2009).

$\Delta G^0$  se calcula como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_M \quad (1.34)$$

donde  $K_M$  es la constante de equilibrio, T es la temperatura absoluta en grados Kelvin y R es la constante de los gases ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

Teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{d(\Delta G^0/T)}{dT} = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \quad (1.35)$$

Si, se sustituye la ecuación (1.34) en la ecuación (1.35) se obtiene la ecuación de van 't Hoff:

$$\frac{d \ln K_M}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.36)$$

La isoterma de Langmuir fue la utilizada en este trabajo para obtener la entalpía de adsorción. La deducción que se ha hecho de esta isoterma permite ver que el parámetro  $K_M$  se corresponde con la constante de equilibrio de la reacción planteada en la ecuación (1.11) y, por lo tanto, es posible obtener parámetros termodinámicos utilizando la ecuación de van 't Hoff (1.36) representando  $\ln K_M$  frente a  $1/T$ .

Puesto que la adsorción es un proceso complejo, los valores de energía asociados al mismo son difíciles de definir con precisión. Algunos autores describen que el calor en un proceso de adsorción física es de un orden de magnitud entre 2.1 y 20.9 kJ·mol<sup>-1</sup> mientras que el calor asociado a un proceso de quimisorción cae dentro del rango entre 80 y 200 kJ·mol<sup>-1</sup> (Liu, Y. and Liu, Y. J., 2008). Los valores positivos de la entalpía implican un proceso de adsorción endotérmico, mientras un valor negativo implica un proceso exotérmico. Por otra parte, considerando la entropía de adsorción, valores bajos pueden implicar pocos cambios en la entropía durante el proceso, mientras valores positivos reflejan el incremento de aleatoriedad en la interfase sólido-disolución durante la adsorción (Liu, Y. and Wang, J., 2009).

### 1.5.6. Propiedades Ácido-Base

En este apartado se desarrollan los modelos básicos aplicados en el estudio del enlace del protón con los grupos activos de la biomasa. La utilización de estos modelos permite obtener el número de grupos ácidos o protonables que se encuentran en la superficie del material estudiado. A su vez, se puede establecer una relación entre este valor y la capacidad de adsorción de una especie determinada. En los estudios en disolución los protones siempre están presentes y afectan de manera significativa a la adsorción de otras especies, por lo tanto, su estudio aislado es de gran importancia.

La cantidad de protones enlazados a la biomasa se calcula a través de las valoraciones ácido-base, aplicando balances de materia y la condición de neutralidad eléctrica:

$$Q_H = Q_{max,H} - \frac{V_T}{m_S} \left( [H^+] + \frac{V_b C_b - V_a C_a - K_w}{V_T} - \frac{K_w}{[H^+]} \right) \quad (1.37)$$

donde  $V_a$ ,  $C_a$ ,  $V_b$  y  $C_b$  son el volumen y la concentración del ácido y la base añadidos, respectivamente,  $V_T$  es el volumen total de la disolución,  $K_w$  es el



producto iónico del agua y  $Q_{max,H}$  es el número total de grupos protonables, calculados a partir del punto de equivalencia de las valoraciones.

Si tenemos en cuenta que la disociación de un grupo ácido en una macromolécula se puede describir a través del equilibrio:



Se puede definir la constante de ionización para esta reacción como:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]} \quad (1.39)$$

Como se emplean concentraciones en lugar de actividades,  $K_a$  es una constante de disociación aparente. Si se aplican logaritmos a la ecuación (1.39) se obtiene una ecuación formalmente igual que la ecuación de Henderson-Hasselbach, una de las más aplicadas para los estudios ácido-base en disolución:

$$pK_a = pH + \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (1.40)$$

Siendo  $\alpha$  el grado de disociación de la molécula que se define como:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]} \quad (1.41)$$

La zona activa en la biomasa para el enlace con el protón se considera que está formada por un polielectrolito que forma una estructura tridimensional y cargada.

En 1954, Katchalsky (Katchalsky, A. et al., 1954) plantea que las curvas de valoración para un poliacido se pueden describir empíricamente por dos constantes,  $pK$  y  $n$ , de acuerdo con la ecuación:

$$pH = pK - n \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (1.42)$$

donde  $n$  es un parámetro empírico que tiene en cuenta la naturaleza química heterogénea de la biomasa y cuyo valor es superior a 1. Cuando  $\alpha = 0.5$ ,  $pH = pK$ . Estas constantes dependen del tipo de poliácido, aunque son independientes de su peso molecular. También varían con la fuerza iónica, donde para valores elevados,  $n$  tiende a 1 (el valor para ligandos monoméricos).

Las desviaciones que se producen en las propiedades ácido-base de un poliácido con respecto a las del ligando simple correspondiente, se interpretan teóricamente con la ecuación (1.42), asociándolas al trabajo empleado en romper el enlace del ion hidrógeno en el campo creado por la ionización de los grupos presentes en la molécula, así como al trabajo desarrollado por la molécula del polímero al extenderse debido a las repulsiones electrostáticas. Se asumen dos modelos extremos representados por una macromolécula enrollada de forma aleatoria, o bien una cadena polimérica estirada, ambos con una distribución uniforme de carga (Katchalsky, A. and Gillis, J., 1949; Katchalsky, A. et al., 1954).

## 1.6. MODELOS CINÉTICOS

Un completo estudio químico-físico de los procesos de adsorción requiere conocer la termodinámica y la cinética de la reacción. Los modelos cinéticos se aplican con el fin de investigar el mecanismo que tiene lugar y determinar cuál es la etapa que controla la velocidad del proceso, que puede implicar un transporte de masa o una reacción química.

Se considera que hay esencialmente tres etapas consecutivas en la adsorción de contaminantes en disolución: transporte del adsorbato hasta la superficie exterior del adsorbente; difusión del adsorbato en los poros del adsorbente y el proceso de adsorción en la superficie interior del adsorbente. Bajo las condiciones adecuadas, el transporte del adsorbato hacia el adsorbente podría ser el paso

limitante, pero con una buena agitación y mezcla puede dar lugar a que la etapa limitante de la velocidad de la reacción sea la difusión de adsorbato en los poros del adsorbente, lo que se denomina difusión intrapartícula; o bien considerarse que la etapa determinante en el proceso sea la propia interacción adsorbente/adsorbato. Por lo tanto, conocer cuál es la etapa que controla la velocidad a la que la reacción tiene lugar es uno de los factores más importantes para poder describir el proceso en los términos adecuados.

Entre los modelos teóricos más utilizados y que ajustan con mayor precisión los datos experimentales derivados de un estudio cinético de adsorción están el modelo de pseudo-primero orden y el de pseudo-segundo orden (Aharoni, C. and Sparks, D. L., 1991). Generalmente, el modelo pseudo-segundo orden se considera más apropiado para representar los datos de un proceso de bioadsorción; asumiéndose, por tanto, que la etapa limitante en el control de velocidad viene dado por una interacción química adsorbato/adsorbente (Febrianto, J. et al., 2009). En contraposición a la reacción química, se puede considerar que el paso limitante es la difusión adsorbente, aplicándose entonces modelos de difusión como el de Weber Morris (Weber, T. W. and Chakravo, R. K., 1974).

La ecuación de pseudo-primero orden fue propuesta por Langergren en 1898 y se basa en la capacidad de adsorción del material adsorbente utilizado. Ha sido aplicada en numerosas situaciones para describir la cinética de procesos, tanto para la adsorción de gases sobre sólidos como para adsorciones en disolución. La ecuación general que describe el modelo es la siguiente:

$$\ln \frac{(Q_e - Q)}{Q_e} = -k_1 t \quad (1.43)$$

donde  $Q_e$  es la cantidad de adsorbato retenido por gramo de adsorbente en el equilibrio,  $Q$  es la cantidad de adsorbato retenido por gramo de adsorbente a un tiempo dado y  $k_1$  es la constante de velocidad de la reacción.

Por otro lado, el modelo de pseudo-segundo orden considera que el sorbato se elimina de la disolución debido únicamente a interacciones físico-químicas con el adsorbente. Tiene gran aplicación porque es capaz de reproducir los datos experimentales cinéticos en una gran multitud de situaciones de forma precisa y sencilla como se ha comprobado en trabajos previos (Cordero, B. et al., 2004; Herrero, R. et al., 2006; Lodeiro, P. et al., 2004; Lodeiro, P. et al., 2005; Lodeiro, P. et al., 2006a; Mata, Y. N. et al., 2008).

La ecuación del modelo de pseudo-segundo orden es:

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (1.44)$$

donde  $k_2$  representa la constante de pseudo-segundo orden.

### 1.6.1. Deducción de los modelos cinéticos

Los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden fueron deducidos teóricamente por Azizian (Azizian, S., 2004). Este autor determina las condiciones experimentales para el uso de uno u otro modelo y proporciona una expresión para cada una de las constantes de velocidad.

Considerando que la adsorción y desorción del soluto  $M$  en disolución viene dada por la siguiente reacción:



Dónde  $k_a$  y  $k_d$  son las constantes cinéticas de adsorción y desorción, respectivamente y  $A$  representa un sitio de enlace libre. Las velocidades de adsorción y desorción son:

$$v_a = k_a C(1 - \theta) \quad (1.46)$$

$$v_d = k_d \theta \quad (1.47)$$

donde  $\theta$  es la fracción de recubrimiento ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) y  $C$  es la concentración molar de soluto a un determinado tiempo. Así, la ecuación de velocidad para el proceso global será:

$$\frac{d\theta}{dt} = v_a - v_d \quad (1.48)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C(1 - \theta) - k_d \theta \quad (1.49)$$

Como consecuencia de la adsorción de soluto en la superficie del adsorbente su concentración en disolución disminuye de la forma:

$$C = C_0 - \beta \theta \quad (1.50)$$

En la que  $C_0$  es la concentración molar inicial de soluto y  $\beta$  es:

$$\beta = \frac{mQ_{max}}{MV} \quad (1.51)$$

donde  $m$  es la masa (g) del adsorbente,  $Q_{max}$  es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente dada en (g soluto·g adsorbente<sup>-1</sup>),  $M$  la masa molar del soluto (g·mol<sup>-1</sup>) y  $V$  el volumen (L) de la disolución. Este parámetro también puede expresarse del siguiente modo:

$$\beta = \frac{C_0 - C_e}{\theta_e} \quad (1.52)$$

Siendo  $C_e$  la concentración molar del soluto en el equilibrio y  $\theta_e$  el grado de recubrimiento o fracción de sitios de enlace ocupados en el equilibrio.

Combinando las ecuaciones (1.49) y (1.50) se obtiene:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(C_0 - \beta\theta)(1 - \theta) - k_d\theta \quad (1.53)$$

Esta es la ecuación general a partir de la que se deducen los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

### Modelo de pseudo-primer orden

Si las condiciones experimentales son tales que la concentración inicial de soluto es mucho más alta que  $\beta\theta$ , teniendo en cuenta la ecuación (1.53) este término puede despreciarse frente a  $C_0$ , obteniéndose la siguiente ecuación

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 (1 - \theta) - k_d \theta \quad (1.54)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 - (k_a C_0 + k_d) \theta \quad (1.55)$$

Si se definen las siguientes variables:

$$f = k_a C_0 \quad (1.56)$$

$$k_1 = k_a C_0 + k_d \quad (1.57)$$

Y se sustituyen en la ecuación (1.55) se obtiene:

$$\frac{d\theta}{dt} = f - k_1 \theta \quad (1.58)$$

Integrando esta ecuación:

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{f - k_1 \theta} = \int_0^t dt \quad (1.59)$$

$$\ln\left(1 - \frac{k_1}{f}\theta\right) = -k_1 t \quad (1.60)$$

Dividiendo las ecuaciones (1.56) y (1.57), definiendo la constante de equilibrio

$K = k_a/k_d$  y reordenando se llega a:

$$\frac{k_1}{f} = \frac{KC_0 + 1}{KC_0} \quad (1.61)$$

En las condiciones de equilibrio  $d\theta/dt=0$ , por lo que la ecuación (1.55) se transforma en:

$$\frac{1}{\theta_e} = \frac{KC_0 + 1}{KC_0} \quad (1.62)$$

Introduciendo estas dos últimas ecuaciones en la ecuación (1.60) se obtiene:

$$\ln\left(1 - \frac{\theta}{\theta_e}\right) = -k_1 t \quad (1.63)$$

Y como además  $(\theta/\theta_e)=(q_i/Q_e)$ , la ecuación anterior se transforma en:

$$\ln\frac{(Q_e - Q)}{Q_e} = -k_1 t \quad (1.64)$$

Donde  $k_t$  es la constante de velocidad para el modelo de pseudo-primer orden.

### Modelo de pseudo-segundo orden

Partiendo de la ecuación (1.53) consideramos que la concentración inicial de soluto no es lo suficientemente grande para ignorar el término  $\beta\cdot\theta$ , por lo que la ecuación (1.53) se integra directamente y reordenando se obtiene:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a\beta\theta^2 - \left(\beta + C_0 + \frac{1}{K}\right)k_a\theta + k_aC_0 \quad (1.65)$$

o bien:

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta^2 + b\theta + f \quad (1.66)$$

donde,

$$a = k_a\beta \quad b = -\left(\beta + C_0 + \frac{1}{K}\right)k_a \quad f = k_aC_0 \quad (1.67)$$

Integrando la ecuación (1.66) se obtiene:

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{a\theta^2 + b\theta + f} = \int_0^t dt \quad (1.68)$$

$$\frac{1}{\sqrt{b^2 - 4af}} \left[ \ln \left( \frac{2a\theta + b - \sqrt{b^2 - 4af}}{2a\theta + b + \sqrt{b^2 - 4af}} \right) - \ln \left( \frac{b - \sqrt{b^2 - 4af}}{b + \sqrt{b^2 - 4af}} \right) \right] = t \quad (1.69)$$

Definiendo:

$$\lambda = \sqrt{b^2 - 4af} \quad \gamma = b - \lambda \quad \xi = b + \lambda \quad \ln \frac{\gamma}{\xi} = \tau \quad (1.70)$$

Y sustituyendo en la ecuación (1.69) se llega a:

$$\ln \left( \frac{2a\theta + \gamma}{2a\theta + \xi} \right) - \tau = \lambda t \quad (1.71)$$

Si se despeja  $\theta$  de esta ecuación se obtiene la siguiente expresión:



$$\theta_e = \frac{\xi \cdot e^{\lambda t + \tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t + \tau})} \quad (1.72)$$

Esta ecuación representa la variación del recubrimiento superficial con el tiempo. Para comprobar su validez le aplicamos los límites de integración  $t=0$  y  $t=\infty$ , y se obtiene:

Para  $t=0$ .

$$\theta = \frac{\xi \cdot e^{\tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\tau})} \quad (1.73)$$

En esta ecuación el numerador es igual a cero por lo que para  $t=0$ ,  $\theta=0$ .

Cuando  $t \rightarrow \infty$  o en las condiciones de equilibrio, la ecuación (1.72) queda como:

$$\theta_e = -\frac{\xi}{2a} \quad \text{ó} \quad \theta_e = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1.74)$$

que es la isoterma de adsorción de Langmuir.

Reordenando la ecuación (1.72), se obtiene:

$$\theta = \frac{\xi \cdot e^{\lambda t} e^{\tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t} e^{\tau})} \quad (1.75)$$

Y teniendo en cuenta la relación definida en (1.70):

$$\theta = \frac{\xi \gamma (e^{\lambda t} - 1)}{2a(\xi - \gamma e^{\lambda t})} \quad (1.76)$$

Para valores de  $x$  pequeños:

$$e^x \approx 1 + x \quad (1.77)$$

Reemplazando  $x=\lambda \cdot t$  y sustituyendo en la ecuación (1.76):

$$\theta \approx \frac{\xi\gamma(1 + \lambda t - 1)}{2a(\xi - \gamma - \gamma\lambda t)}, \quad \theta \approx \frac{\xi\gamma\lambda t}{2a(2\lambda - \gamma - \gamma\lambda t)} \quad (1.78)$$

De nuevo esta ecuación se hace cero para  $t=0$ . Así sustituyendo la ecuación (1.74) en la ecuación (1.78), se obtiene:

$$\theta \approx \frac{\theta_e\gamma\lambda t}{(2\lambda - \gamma\lambda t)} \quad (1.79)$$

Reordenando se consigue una expresión del tipo:

$$\frac{1}{\theta} = -\frac{2}{\gamma\theta_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{\theta_e} \quad \text{ó} \quad \frac{t}{\theta} = -\frac{2}{\gamma\theta_e} + \frac{1}{\theta_e} t \quad (1.80)$$

Sustituyendo  $\theta = q/Q_{max}$  y  $\theta_e = Q_e/Q_{max}$

$$\frac{t}{Q} = -\frac{2}{\gamma Q_e} + \frac{1}{Q_e} t \quad (1.81)$$

Definiendo  $k_2$  como:

$$k_2 = -\frac{\gamma}{2Q_e} \quad (1.82)$$

Y sustituyendo la ecuación (1.82) en la ecuación (1.81), se obtiene la ecuación para el modelo de pseudo-segundo orden:

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (1.83)$$

### 1.6.2. Modelo cinético de Weber y Morris

El modelo de difusión que Weber y Morris desarrollaron en 1963 es uno de los más empleados para describir la adsorción de contaminantes cuando se considera que la etapa que controla la velocidad global del proceso es la difusión del adsorbato en los poros de adsorbente.

En los estudios cinéticos de adsorción, es importante tener en cuenta las características del adsorbato, especialmente si el paso limitante es la difusión intrapartícula. El tamaño y estructura de un ion o molécula puede afectar a la velocidad de esta etapa, variando por tanto la velocidad del proceso global. Por otra parte, si dicha velocidad global está controlada estrictamente por una reacción de adsorción, la variación de la velocidad será directamente proporcional a la concentración del soluto, y para una difusión simple, la velocidad también se espera que sea proporcional a la concentración. Sin embargo, ecuaciones teóricas más complejas para la difusión intrapartícula, indican que la relación entre la concentración y la velocidad de la reacción no son directamente proporcionales. No es posible predecir una relación concentración/velocidad exacta para estas reacciones, porque la concentración afecta a varios parámetros de la ecuación de la difusión.

Mientras que para las reacciones estrictamente de adsorción se espera una proporcionalidad directa, si la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente limita el proceso, la variación de velocidad con la concentración no será lineal. Esta dependencia de la velocidad con la concentración puede ser utilizada como primera aproximación para conocer la naturaleza de la etapa que controla la velocidad del proceso. El efecto de la concentración del soluto en la velocidad de adsorción es importante para conocer la forma más eficaz de usar el material para optimizar el proceso de adsorción.

En los procesos en los que la adsorción es el paso limitante, se espera que la velocidad varíe con el diámetro de las partículas de adsorbente para una masa dada. De acuerdo con las ecuaciones teóricas, la velocidad de difusión del adsorbato en los poros del adsorbente variará con el cuadrado del diámetro de los poros de las partículas. Así, el tamaño de partícula es otro parámetro importante a tener en cuenta para optimizar las condiciones de adsorción.

Una expresión común a todos los tratamientos de la difusión intrapartícula es que la eliminación varía proporcionalmente con la raíz cuadrada del tiempo

( $t^{1/2}$ ). Una variación lineal de la cantidad adsorbida con  $t^{1/2}$  se da en un gran número de reacciones controladas por la velocidad de la difusión en los poros del adsorbente (Weber WJ, J., Asce AM, Morris JC, 1963).

El análisis teórico de la difusión intrapartícula conlleva expresiones matemáticas complejas, dependiendo de la forma de las partículas. Para la adsorción sobre partículas esféricas, se propone las siguientes ecuaciones (Choy, K. K. H. et al., 2004):

$$\frac{Q}{Q_e} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum \frac{1}{n_i^2} \exp\left(-\frac{n_i^2 \pi^2 D_i t}{r^2}\right) \quad (1.84)$$

donde  $D_i$  es el coeficiente de difusión y  $r$  es el radio de las partículas del adsorbente.

$$\frac{Q}{Q_e} = 6 \left(\frac{D_i t}{r^2}\right)^{0.5} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum \operatorname{ierfc}\left(\frac{n_i}{\sqrt{D_i t}}\right) \right] - \frac{3D_i t}{r^2} \quad (1.85)$$

En las primeras etapas de la reacción, cuando el tiempo es relativamente corto, la ecuación (1.85) se reduce a:

$$Q = \frac{6 \cdot q_e D_i^{0.5}}{\pi^{0.5} r} t^{0.5} \quad (1.86)$$

que puede representarse como:

$$Q = k_i t^{1/2} \quad (1.87)$$

donde,

$$D_i = \frac{\pi k_i^2 r^2}{36 Q_e^2} \quad (1.88)$$

En estas expresiones,  $Q$  es la cantidad de contaminante en la superficie del material a tiempo  $t$  en  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $t$  es el tiempo en minutos y  $k_i$  es la constante de la difusión intrapartícula en  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ .

Si la difusión intrapartícula es realmente el paso limitante del proceso de bioadsorción, la representación de la cantidad adsorbida frente a la raíz cuadrada del tiempo debería ser una línea recta que pasa por el origen. Sin embargo, si la recta no pasa por el origen de coordenadas es indicativo de que la velocidad del proceso no sólo está limitada por la difusión intrapartícula.

La ecuación para la difusión intrapartícula más utilizada para los procesos de bioadsorción ha sido la dada por Weber y Morris (Weber WJ, J., Asce AM, Morris JC, 1963) que deriva de la simplificación de Crank y que se corresponde con la ecuación (1.87).

Este modelo ha sido ampliamente aplicado en estudios de adsorción de contaminantes, principalmente de compuestos orgánicos, moléculas grandes que tienen tiempos de contactos largos hasta alcanzar el equilibrio (Crini, G., 2008; Choy, K. K. H. et al., 2004; Koumanova, B. et al., 2003), pero también para cationes metálicos (Pavasant, P. et al., 2006). La validez de este modelo para la eliminación de metales pesados se puede interpretar de acuerdo con la complejidad del mecanismo de adsorción de estas especies; Volesky y Holan (Volesky, B. and Holan, Z. R., 1995), describen la bioadsorción de metales sobre algas como un proceso en dos fases: una primera etapa rápida que implica una reacción en la superficie del adsorbente (reacciones de intercambio iónico con los grupos superficiales) y una segunda fase mucho más lenta que se atribuye a la difusión de los iones a través de la estructura celular.

Debido a la complejidad de los mecanismos de adsorción, es difícil escoger el modelo cinético y la isoterma que mejor describan al proceso. El criterio para escoger estos modelos está principalmente basado en la validez del ajuste a los datos experimentales, aunque un buen ajuste al modelo no refleja que sea ese el mecanismo de adsorción que está teniendo lugar (Liu, Y. and Liu, Y. J., 2008).

## 1.7. INMOVILIZACIÓN DE LA BIOMASA

En general, la biomasa presenta una elevada tendencia a desintegrarse e hincharse, causando problemas en su manipulación como obstrucciones o fluctuaciones de presión cuando se trabaja en sistemas de flujo en continuo. Por lo tanto, para facilitar su utilización, los materiales pueden ser inmovilizados sobre soportes sólidos porosos, aumentando así su estabilidad, creando un material con un tamaño de partícula más uniforme y mejorando sus propiedades mecánicas (Chu, K. H. and Hashim, M. A., 2007; Wase, J. and Forster, C. F., 1997). El material inmovilizado es generalmente más fácil de manipular, de esta forma se mantiene una elevada densidad de la biomasa que permite incluso inmovilizar más de un material o microorganismo y facilita la regeneración y reutilización (de-Bashan, L. E. and Bashan, Y., 2010; Wase, J. and Forster, C. F., 1997). Sin embargo, esta tecnología puede dar lugar a cinéticas de adsorción más lentas, así como a una disminución de la capacidad de eliminación al bloquear u ocupar los sitios de enlace del material (Volesky, B., 2003).

Una de las técnicas para inmovilizar un material consiste en *atraparlo* utilizando otro material para mantener las partículas de la biomasa juntas. Hay muchas técnicas que utilizan la formación de un gel para llevar a cabo esta inmovilización, especialmente con células microbianas. La mayor desventaja que presenta esta técnica es que la matriz donde se atrapan las partículas puede causar problemas de transferencia de masa a los iones en la disolución. Si se atrapa demasiado material en el soporte se pierden propiedades mecánicas y el nuevo material formado puede desintegrarse fácilmente (Volesky, B., 2003).

Otro de los métodos utilizados en inmovilización se basa en la *encapsulación* del material a través de una membrana permeable que envuelve y mantiene unidas las partículas del adsorbente. Es difícil preparar una membrana con las propiedades mecánicas adecuadas para el tamaño de grano requerido en los procesos de adsorción. Las membranas delgadas pueden ser frágiles y romperse con facilidad.

Asimismo las partículas de material pueden inmovilizarse fijándose sobre una superficie sólida, lo que se denomina incrustación (*grafting*) (Volesky, B., 2003).

Un material ideal para la inmovilización debe combinar estabilidad térmica, mecánica y química, tener una capacidad de hinchamiento (swelling) limitada y porosidad controlada. Además, se considera una ventaja importante poder modificar fácilmente su funcionalidad química para adaptar el material a un proceso determinado. Para aplicaciones *in vivo* se requiere que el material sea biocompatible, es decir si tiene lugar actividad metabólica del organismo encapsulado, el proceso de inmovilización debe de ser compatible con la preservación de la vida celular. Otras aplicaciones necesitan que la matriz pueda biodegradarse o ser biológicamente inerte (Coradin, T. et al., 2009). La elección de la matriz de inmovilización es importante porque determina las propiedades mecánicas y la resistencia química de bioadsorbente final para ser utilizado en sucesivos ciclos de adsorción/desorción. Una buena matriz, además de tener una buena estabilidad mecánica y elevada porosidad, debe dar lugar a una inmovilización segura del material y una buena accesibilidad a los sitios de enlace, además debe permitir que el proceso sea rentable a gran escala, teniendo en cuenta los costes del polímero y del proceso en sí de inmovilización (de-Bashan, L. E. and Bashan, Y., 2010; Liu, Y. and Wang, J., 2009; Soltmann, U. et al., 2010).

Diferentes agentes o polímeros sintéticos se han utilizado para la inmovilización de la biomasa, entre los que se encuentran el alginato, la sílice o la poliacrilamida, así como también el alcohol polivinílico y el poliuretano (Chu, K. H. and Hashim, M. A., 2007; Rangsayatorn, N. et al., 2004; Volesky, B., 2003).

Existen numerosos estudios sobre la formación de compuestos híbridos o materiales inmovilizados para diversas aplicaciones. Un caso a destacar en este terreno es la inmovilización de células vivas. Si se combina una matriz inorgánica o cerámica con un sistema biológico se forma lo que se conoce como "*biocer*". Este material presenta ventajas importantes entre las que destacan:

- Constituyen una buena forma de utilizar las estructuras biológicas para usos tecnológicos
- La preparación de estos materiales se lleva a cabo con temperaturas moderadas y condiciones fisiológicas que permiten el uso de organismos vivos sin destruirlos
- La matriz inorgánica ofrece una estabilidad térmica, mecánica y fotoquímica excelente
- La porosidad de estos compuestos y el grado de inmovilización de los componentes encapsulados puede controlarse en un rango amplio, así como el tipo de inmovilización (cubiertas, granulos, aerogeles porosos, etc) (Bottcher, H. et al., 2004; Soltmann, U. et al., 2010).

Estos tipos de *biocers* con microorganismos encapsulados se encuentran como productos naturales (ej. cianobacterias en sedimentos marítimos) y constituyen uno de los materiales compuestos más antiguos, con matrices basadas en óxidos inorgánicos o carbonatos. Por esto, la preparación artificial de *biocers* contribuye a la comprensión de cómo los procesos metabólicos de organismos vivos pudieron influenciar en los procesos de precipitación de óxidos y carbonatos en la naturaleza. Además de esto, el interés en su estudio y preparación se centra en: la actividad metabólica de las células inmovilizadas para aplicaciones tecnológicas y médicas; la forma y estructura de las células encapsuladas para la formación de estructuras modelo y las capacidades de complejación de metales y otros contaminantes para procesos de bioremediación o de bioadsorción si en lugar de organismos vivos se trabaja con biomasa muerta (Bottcher, H. et al., 2004). Esta última aplicación de los procesos de inmovilización es la que cobra importancia en el desarrollo de este trabajo.

En este trabajo se ha desarrollado principalmente la inmovilización de algas utilizando matrices de sílice. También se ha investigado en la obtención de una matriz inorgánica híbrida que sirva como base para la encapsulación, tanto de células vivas, como de biomasa muerta, mediante la utilización de un gel de sílice, para llevar a cabo proceso de bioadsorción o bioremediación. Por lo tanto, a pesar de



que, como se ha comentado, existen diferentes matrices y polímeros posibles, el apartado siguiente se centrará en la obtención de matrices de sílice, sus ventajas e inconvenientes y la descripción del proceso de inmovilización de la biomasa en ellas.

### 1.7.1. Inmovilización en gel de sílice

Para comenzar a describir las inmovilizaciones en gel de sílice es importante tener en cuenta las diferencias y comparaciones que se dan con otra de las matrices más utilizadas para llevar a cabo procesos de inmovilización de células o biomasa muerta, que es el alginato. El alginato se extrae de diferentes especies de algas y tras el procesado está disponible como sal de sodio soluble en agua. Cuando el sodio se reemplaza por calcio, tiene lugar un proceso de cross-linking entre los grupos carboxílicos dando lugar a la formación de una sustancia gelatinosa, el alginato de calcio. Como resultado del cross-linking, se forma una red polimérica de moléculas de polisacárido en la que el 60% del agua se queda atrapada en el gel. Una forma común de utilizar este polímero es mediante la formación de esferas (beads) de alginato. Por otro lado, el uso de gel de sílice poroso en los procesos de inmovilización se lleva a cabo mediante lo que se conoce como técnica sol-gel. Esta técnica consiste en la formación del gel de sílice por descenso del pH de la disolución básica de silicato, de esta forma se consigue disminuir la solubilidad del gel y así encapsular la biomasa o la célula en el interior de un material poroso que consiste en una red tridimensional de  $\text{SiO}_2$ . El proceso sol-gel se caracteriza por la agregación y condensación de nanopartículas de sílice que dan como resultado lo que se denomina lyogel; el secado del lyogel da lugar a la formación de un xerogel. Si los geles se secan a través de un secado supercrítico se obtiene un aerogel (Coradin, T. et al., 2009; Rangsayatorn, N. et al., 2004; Soltmann, U. et al., 2010).

Los beads de alginato son estables de pH 5 a 9. A pH inferiores o superiores de este intervalo se dan pérdidas de gel y la ruptura de los beads se produce por encima de pH 11. Estas limitaciones hacen que no sean del todo adecuados para su

aplicación en determinados procesos; sin embargo, la inmovilización en gel de sílice da lugar a materiales compuestos más estables y que resisten mejor los ciclos adsorción/desorción (Rangsayatorn, N. et al., 2004).

El gel de sílice se considera un buen sustrato para los procesos de inmovilización ya que es relativamente inerte, es incompresible y está disponible en diferentes tamaños y porosidades. Además, los grupos funcionales derivados del silicio pueden proporcionar sitios de enlace potenciales para facilitar la fijación del material o de compuestos químicos (Pereira, A. S. et al., 2010), así como para un posible enlace con los contaminantes. Aunque también se ha demostrado que la fijación de la biomasa utilizando gel de sílice puede dar lugar a la pérdida de disponibilidad de parte de los sitios de enlace (Mahan, C. A. and Holcombe, J. A., 1992; Soltmann, U. et al., 2010). Asimismo, el gel de sílice también se ha utilizado para la encapsulación de organismos vivos ya que esta matriz es toxicológicamente y biológicamente inerte, no es una fuente de alimento para los microorganismos y la preparación de los geles permite la incorporación de nutrientes y sustancias necesarias para la vida celular (Bottcher, H. et al., 2004).

Cuando se habla de la encapsulación o bioencapsulación utilizando el proceso sol-gel, cabe destacar las siguientes características (Gill, I. and Ballesteros, A., 2000):

- Los materiales sol-gel tienen buenas propiedades ópticas, buena resistencia mecánica y alta resistencia a la degradación química y biológica, comparados con los polímeros convencionales
- Se pueden formar materiales muy porosos y dicha porosidad se puede controlar al elegir los precursores y las condiciones de formación del gel
- Los sol-geles pueden fabricarse como estructuras de apoyo en sí mismas o aplicarse a una gran variedad de soportes orgánicos e inorgánicos.

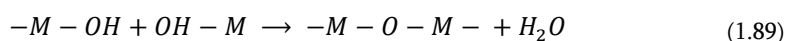
Con respecto a la encapsulación de organismos vivos:

- Los productos biológicos atrapados en el sol-gel son altamente activos y permanecen permanentemente retenidos en la matriz
- Estos productos biológicos, una vez encapsulados, muestran una resistencia mejorada a la desnaturalización química, a la vez que se incrementa el almacenamiento y la estabilidad operacional
- Las matrices sol-gel funcionan en ambientes gaseosos, líquidos y sólido-líquido, así como en condiciones subcríticas y supercríticas

Para entender por completo la tecnología de inmovilización o encapsulación mediante el proceso sol-gel, es necesario detallar las bases de esta reacción. La técnica sol-gel se puede llevar a cabo principalmente por dos vías (Coradin, T. et al., 2009):

- *Precursores acuosos:*

La sal de un ion metálico,  $M^{z+}$ , que se disuelve en una disolución acuosa, se solvata por moléculas de agua, formando especies del tipo  $M(H_2O)_N^{z+}$ . Dependiendo de la electronegatividad, carga y tamaño del átomo metálico, así como del pH de la disolución, estas especies pueden existir como acuo, hidroxu o oxo formas. Cuando están presentes especies con grupos hidroxilo, se puede dar una reacción de condensación como la de la ecuación (1.89), donde se obtienen enlaces metal-oxígeno-metal.



Si la condensación se propaga consumiendo todas las especies metálicas da lugar a la formación de una red de cadenas del metal y puentes oxo- cuya composición final se corresponde con una fase  $M_xO_y$ . Esta polimerización se da en las tres dimensiones y tienen lugar procesos de cross-linking internos entre los oligómeros de la cadena. Así, en las primeras etapas de la condensación, se observa el crecimiento de especies coloidales que forman lo que se denomina un *sol*. Estas nanopartículas pueden crecer más o agregarse. Si se forman agregados estables en

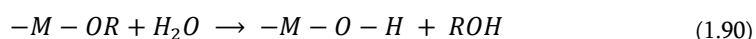
todo el volumen de disolución se obtiene un *gel*. Así, el proceso general es lo que se denomina sol-gel.

Aunque las especies acuosas para formación de geles inorgánicos fueron ampliamente estudiadas, su reactividad era demasiado fuerte, formando casi siempre precipitados en lugar de geles, con la excepción de los silicatos.

Así, se puede describir la síntesis general por vía acuosa con la utilización de silicatos, como la acidificación de una mezcla de silicato de sodio con un coloide de sílice hasta pH neutro dando lugar a la formación del gel. Un inconveniente de esta técnica reside en que, puesto que la formación del gel tiene lugar por acidificación de las disoluciones de silicatos de sodio, la elevada concentración de estos cationes en disolución hace que aumente la fuerza iónica del medio y esto puede dañar a las células que se encapsulan (Coiffier, A. et al., 2001). Este parámetro afecta principalmente si se trabaja con organismos vivos, para evitar la lisis celular. Generalmente se soluciona eliminando el exceso de iones sodio del medio o tamponando la disolución antes de encapsular las células.

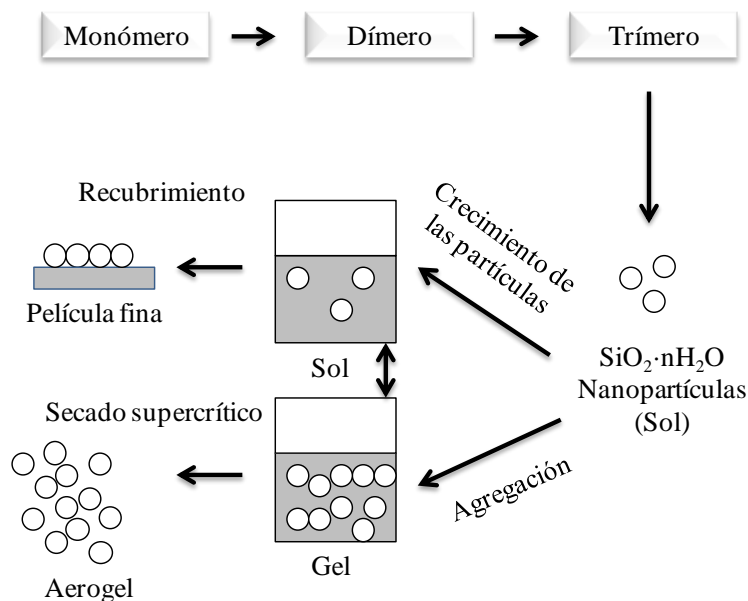
- *Precusores alcóxido*

Los alcóxidos de metal son moléculas de fórmula general  $M(OR)_N$ , donde R es un grupo orgánico. Se diferencian de los precursores acuosos en que no contienen necesariamente grupos hidroxilo para que la reacción de condensación tenga lugar, por lo tanto, en primer lugar se tiene que dar una reacción de hidrólisis sobre estas moléculas.



Las cinéticas de esta reacción de hidrólisis dependen directamente de la naturaleza del ion metálico. Para controlar este proceso de hidrólisis en ocasiones es necesaria la adición de un disolvente orgánico como un alcohol ROH o el uso de un agente quelatante que forma especies intermedias con el  $M^{z+}$  más estables.

El principal inconveniente de la vía alcóxida es que la utilización de compuestos orgánicos puede dañar los organismos encapsulados o dar lugar a la desnaturalización de las proteínas (Coiffier, A. et al., 2001).



**Figura 1.15.** Esquema de la reacción sol-gel para la sílice. La polimerización de los monómeros da lugar a la formación del sol de nanopartículas que pueden crecer más y depositarse para formar películas o agregarse y formar el gel (Coradin, T. et al., 2009).

Durante los últimos años la técnica sol-gel ha sido aplicada en diferentes ámbitos por su potencial para sintetizar materiales con elevado grado de homogeneidad y con propiedades químicas y físicas destacadas. Una de las áreas de mayor aplicación de la encapsulación mediante matrices sol-gel ha sido en la fabricación de *biosensores*, especialmente utilizados en el campo de la monitorización médica, diagnóstico, análisis de alimentos, monitorización

medioambiental, etc. Otra de las áreas donde se ha empleado este tipo de matrices inorgánicas en *biocatálisis*, ya que la creciente aplicación de la catálisis biológica para la síntesis química y en los procesos industriales ha hecho necesario desarrollar catalizadores biológicos inmovilizados que fuesen estables, eficaces y que operasen a largo plazo bajo diferentes condiciones experimentales (Coradin, T. et al., 2009; Gill, I., 2001).

Junto con la biocatálisis y los biosensores, cabe destacar la utilización de las matrices de sílice en bioadsorción y bioremediación, como se puede comprobar en numerosos trabajos publicados en los últimos años (Huang, X. et al., 2010; Pereira, A. S. et al., 2010; Radi, S. et al., 2008; Raff, J. et al., 2003).

## 1.8. ESTUDIOS EN CONTINUO

Existen diferentes métodos disponibles para poner en contacto los materiales con las disoluciones que contienen compuestos contaminantes, aunque principalmente se pueden agrupar en procesos en discontinuo o en *batch* y procesos en continuo o en columna. En este apartado se analizarán las ventajas e inconvenientes, así como el proceso experimental y algunos modelos aplicados para llevar a cabo la eliminación de metales pesados o compuestos orgánicos a través de columnas de adsorción. Este paso es determinante en los estudios de eliminación para comprobar la viabilidad del método y la capacidad del adsorbente en descontaminación de efluentes industriales, principalmente para el tratamiento de grandes volúmenes de disolución.

El proceso de eliminación de contaminantes en continuo difiere de los procesos en *batch* tanto desde el punto de vista operacional, como en la interpretación de los datos experimentales. El contacto del contaminante con la biomasa es diferente, así como el tiempo, encontrando variaciones en la capacidad de adsorción e incluso en el mecanismo que está teniendo lugar para la eliminación del compuesto. Con el fin de interpretar y comparar de la forma más

correcta los datos obtenidos de estos estudios es necesario optimizar todas las variables experimentales (masa de adsorbente, altura del lecho, tiempo de contacto, flujo, tamaño de la columna, concentración de contaminantes, etc.).

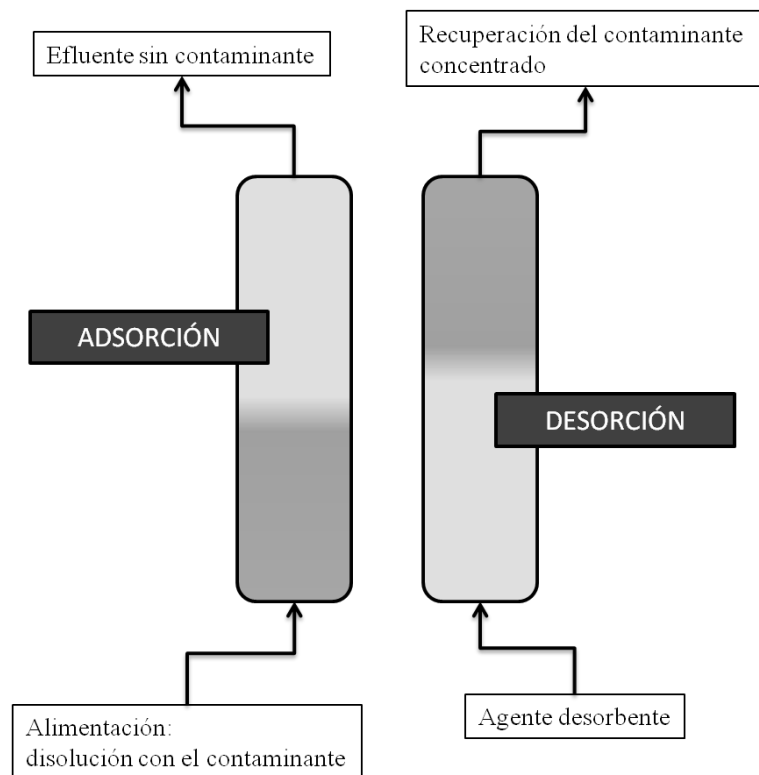
Dentro de los procesos en continuo, existen diferentes maneras de poner en contacto la biomasa con el contaminante, entre los que se encuentran: columnas de lecho fijo, columnas de lecho en movimiento, columnas de lecho pulsado, reactores de lecho fluidizado, etc (Wase, J. and Forster, C. F., 1997). En este trabajo se han empleado únicamente los reactores de lecho fijo, que consisten en una columna o reactor en cuyo interior se encuentran empaquetadas las partículas del adsorbente y por el que se hace pasar la disolución de contaminante a un flujo fijo.

### **1.8.1. Columnas de lecho fijo**

El sistema más eficaz para procesos aplicados de bioadsorción que permite realizar ciclos adsorción/desorción, son las columnas de lecho fijo. La mayor ventaja de las columnas empaquetadas es que optimizan la utilización de la biomasa, obteniendo concentraciones de contaminante en el efluente muy bajas. El bioadsorbente se equilibra con la disolución concentrada al inicio de la columna y se obtienen eliminaciones elevadas; el efluente al avanzar a través del lecho se encuentra con material limpio y fresco que puede seguir reteniendo contaminante (Figueira, M. M. et al., 2000).

En estas columnas el adsorbente se empaqueta firmemente en el interior de la columna permitiendo el paso de la disolución a través del lecho; el flujo puede ser ascendente o descendente. El contaminante se va eliminando de la disolución y a medida que esta avanza a través de la columna, se encuentra con nuevas capas de adsorbente que pueden continuar acumulando más contaminante presente en la disolución. De esta forma se consigue que el efluente salga de la columna sin contaminante, o con niveles muy bajos del mismo, hasta que llega un punto que la concentración del compuesto a estudio a la salida de la columna comienza a aumentar poco a poco hasta que iguala a la de entrada, en este momento se puede

decir que el adsorbente se ha saturado. En algunos casos, en el momento en que la concentración de contaminante comienza a aumentar a la salida, esta disolución se hace pasar por una nueva columna limpia acoplada a la primera. Asimismo, el adsorbente de la primera columna puede ser recuperado para más ciclos a través de un proceso de desorción (Volesky, B., 2003).



**Figura 1.16.** Proceso de adsorción/desorción en continuo

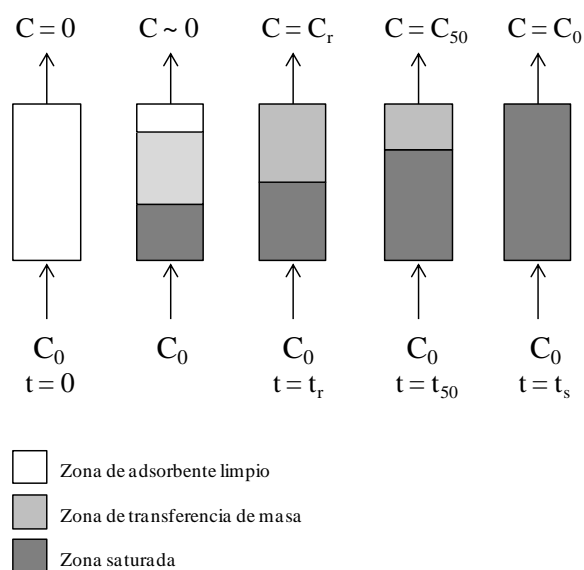
El esquema general de un proceso de adsorción en continuo con ciclo de adsorción/desorción se puede ver en la **Figura 1.16**.



### Parámetros generales

El proceso de adsorción en columna está influenciado por: el equilibrio de adsorción, la transferencia de masa y el flujo a través del lecho empacado (Volesky, B., 2003). Ajustando estas tres condiciones se puede mejorar el rendimiento total de la columna que viene dado por el tiempo de servicio, también denominado “punto de ruptura”, que se puede definir como el tiempo hasta que las especies adsorbidas empiezan a salir en el efluente.

A medida que el flujo de disolución avanza a lo largo de la columna se forma una zona de saturación cerca de la entrada de la alimentación y a lo largo de la columna se crea otra zona de concentración decreciente que varía de cero (en el frente del efluente) hasta la saturación total, esta es la zona de transferencia de masa (ver **Figura 1.17**). La zona de saturación parcial avanza a lo largo de la columna en la dirección del flujo a una determinada velocidad dada por la concentración del contaminante, capacidad del adsorbente y la velocidad de flujo. La columna funciona hasta que esta zona alcanza el final del lecho, el efluente que sale hasta ese momento está libre de contaminante. Cuando la zona de transferencia alcanza el final de la columna, la concentración del compuesto comienza a aumentar gradualmente, por lo tanto se ha alcanzado el punto de ruptura y el tiempo de servicio de la columna. Se puede considerar que estos dos parámetros son los más importantes desde el punto de vista operacional, económico y para la viabilidad del proceso de adsorción (Cooney, D. O., 1999; Volesky, B., 2003). Por otra parte, a la hora del diseño operacional de los procesos en columna es importante fijar los parámetros experimentales para obtener un tiempo de residencia del contaminante en la columna de entre 15 y 35 min (Cooney, D. O., 1999).

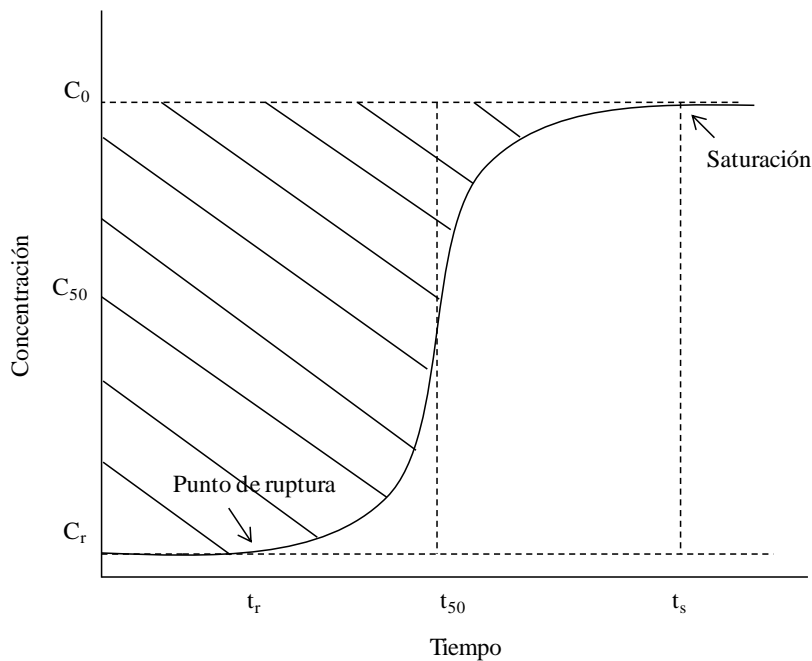


**Figura 1.17.** Representación de la zona del movimiento a través de la columna de la zona de transferencia de masa

Desde un punto de vista práctico, el tiempo de saturación,  $t_s$ , se establece cuando la concentración del adsorbato en el efluente alcanza el 90-95% de la concentración inicial. El punto de ruptura o tiempo de ruptura se elige de forma más o menos arbitraria a una concentración muy baja de contaminante en el efluente (Crini, G. and Badot, P. M., 2010).

En el punto de ruptura, una parte de la columna se considera zona de transferencia con el adsorbente parcialmente saturado; si la columna se detiene en ese punto, hay una parte de la capacidad del adsorbente no aprovechada, desde un punto de vista operacional. Por lo tanto es importante minimizar la zona de transferencia para aprovechar al máximo el material. El comportamiento de un contaminante a través de la columna se representa a través de la curva de ruptura (**Figura 1.18**), enfrentando la concentración de compuesto en el efluente frente a

tiempo transcurrido o volumen de alimentación pasado a través de la columna. La inclinación del salto en la curva de ruptura refleja la longitud de la zona de transferencia (Volesky, B., 2003).



**Figura 1.18.** Representación general de una curva de ruptura

Desde un punto de vista teórico, las isotermas obtenidas mediante los estudios de equilibrio permiten determinar la influencia de la relación soluto-adsorbente en el comportamiento de las curvas de ruptura. Así, se pueden reconocer diferentes tipos de comportamientos ideales: equilibrios irreversibles, equilibrios favorables, equilibrios lineales y equilibrios desfavorables (Hall, K. R. et al., 1966). Aplicando la isoterma de Langmuir se pueden determinar estos comportamientos a través de la expresión:

$$R = \frac{1}{1 + K_M C_0} \quad (1.91)$$

donde  $K_M$  es la constante de Langmuir y  $C_0$  la concentración inicial del contaminante.  $R$  es una constante adimensional que se define como un factor de separación o un parámetro de equilibrio y su valor es lo que indica el tipo de isoterma; si  $R=0$  es irreversible, si  $0 < R < 1$  es un equilibrio favorable, cuando  $R=1$  es lineal y si  $R > 1$  se da un equilibrio desfavorable.

A partir de estos valores se puede predecir la forma de la curva de ruptura; si  $R$  está por debajo de 1, el frente de avance de la columna es relativamente marcado y por tanto se obtienen curvas bien definidas, donde el salto en la concentración de contaminante en el efluente es brusco y marcado; por el contrario, si  $R > 1$ , el frente de avance de la columna está ensanchado y no se observa un avance marcado, sino constante y extendido. El caso intermedio entre ambos comportamientos se da cuando  $R=1$  (Cooney, D. O., 1999; Hall, K. R. et al., 1966).

La curva de ruptura también puede expresarse en términos de concentraciones normalizadas, definidas como el cociente entre la concentración del adsorbato en el efluente y en la entrada de la columna ( $C/C_0$ ) y en función del tiempo ( $t$ ) o del volumen de efluente ( $V$ ), para un valor fijo de altura de lecho. El volumen de efluente se calcula a través de la ecuación (1.92):

$$V = F \cdot t \quad (1.92)$$

donde  $t$  es el tiempo que se mide como el avance del frente de adsorción en la columna y  $F$  es el flujo de disolución a través de la columna.

La determinación de la curva de ruptura permite obtener la cantidad total de compuesto eliminado mediante el proceso en continuo cuando se alcanza la saturación del material (área sombreada en la **Figura 1.18**). Este cálculo se lleva a cabo determinando en primer lugar el área rectangular que abarca toda la curva

hasta el punto de saturación ( $C_0$ ,  $t_s$ ) y restando la integral bajo la curva obtenida a través de la expresión:

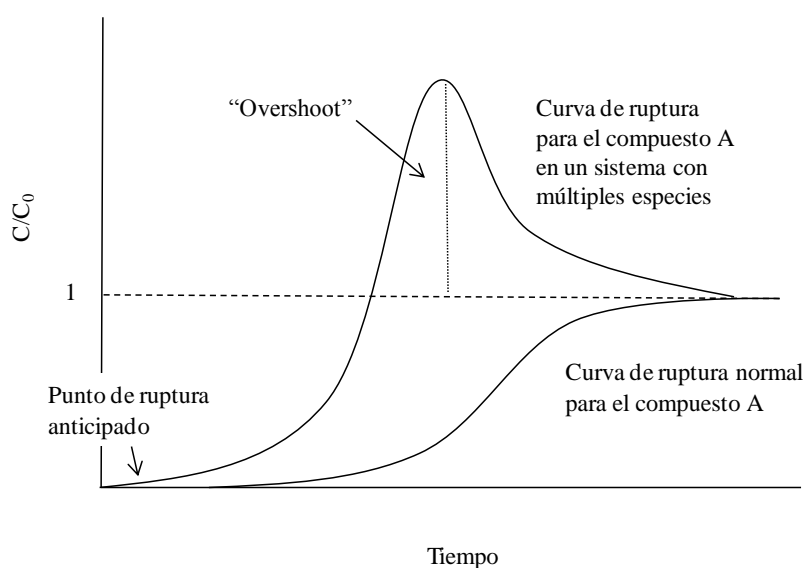
$$m = F \int_{t=0}^{t=t} C dt \quad (1.93)$$

donde  $C$  representa la concentración de contaminante en el efluente y  $m$  la masa de contaminante.

Una columna simple funciona bien si la curva de ruptura tiene una inclinación elevada, si el adsorbente en la columna funciona de tal forma que a la velocidad del proceso el coste de regeneración o reemplazamiento de la biomasa es mínimo y si el coste de una segunda o tercera columna no se justifica de acuerdo con el coste del adsorbente. Si no se dan estas condiciones, se debería usar un sistema en paralelo o en serie con varias columnas acopladas para que el proceso sea más eficaz (Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

Como se ha comentado previamente, el flujo de alimentación en una columna puede ser ascendente o descendente. La mayor ventaja del flujo descendente es la filtración, los sólidos en suspensión se eliminan por las partículas finas de adsorbente. Sin embargo la bomba debe de ajustarse para regular la caída de presión. Trabajando en flujo ascendente las caídas de presión son bajas porque el lecho se expande con el flujo de disolución (Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

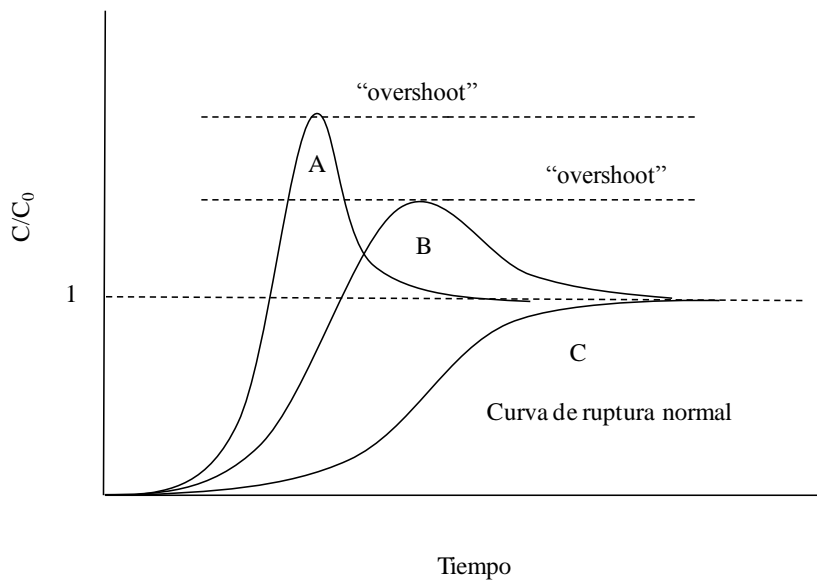
En el tratamiento de aguas residuales es importante tener en cuenta que generalmente en disolución están presentes varias especies contaminantes, orgánicas e inorgánicas. La posible eliminación simultánea de estos compuestos a través de un proceso de adsorción en continuo da como resultado curvas de ruptura diferentes, según el mecanismo y el tipo de especies implicadas. Los procesos de competición de estos compuestos entre sí pueden hacer que la adsorción mejore, los compuestos pueden adsorberse de forma independiente o pueden interferir unos con otros.



**Figura 1.19.** Efecto de la presencia de otros compuestos en disolución sobre la curva de ruptura de un compuesto A.

Se puede asumir que la adsorción de un compuesto reduce el número de sitios de enlace, por lo tanto los otros compuestos tienen menos cantidad de grupos funcionales disponibles para su eliminación. Asimismo, también puede darse un descenso en la velocidad de adsorción para las diferentes especies. La mayor o menor capacidad de adsorción de las especies vendrá dada por el tamaño de las moléculas que están siendo adsorbidas, las afinidades de las mismas con el material y su concentración. Cuando tiene lugar una relación de intercambio iónico que implica dos o más especies puede darse un efecto de exceso de concentración (“overshoot”) de alguno de los compuestos en el efluente; el ion con la mayor velocidad de movimiento desplaza el contra-ion del adsorbente y a continuación el primer ion será desplazado por otro que tiene menor velocidad de movimiento a través de la columna pero mayor afinidad por el adsorbente (Kratochvil, D. and Volesky, B., 2000; Volesky, B., 2003). Un ejemplo de este tipo de comportamiento se puede ver en la (Figura 1.19) y en la (Figura 1.20). En estas condiciones

experimentales, se consigue que los diferentes compuestos salgan de la columna separados dándose lo que se denomina efecto cromatográfico. Este procedimiento puede ser útil si lo que se pretende es la separación o purificación de las diferentes especies en disolución.



**Figura 1.20.** Efecto cromatográfico. Curva de ruptura para 3 compuestos diferentes en un sistema mixto.

### 1.8.2. Modelización de los procesos en continuo

El desarrollo de un modelo que describa la curva de ruptura es complicado, ya que la concentración del contaminante en el efluente varía y por tanto el proceso no transcurre de forma estacionaria (Crini, G. and Badot, P. M., 2010). Para dar una descripción precisa de las dinámicas de adsorción cada modelo debe componerse de:

- Ecuaciones que representen los fenómenos de transferencia de masa y calor
- Una o más ecuaciones que representen el mecanismo que controla la velocidad de adsorción
- Ecuación de la isoterma de adsorción que describe el comportamiento en el equilibrio

Modelizar el proceso de adsorción es útil para predecir el comportamiento de las especies bajo distintas condiciones. El diseño y optimización de los modelos para la adsorción en columnas de lecho fijo requiere el conocimiento de la relación del equilibrio y la transferencia de masa en las partículas de adsorbente, así como las propiedades del fluido en la columna (Volesky, B., 2003).

Se han propuesto diferentes modelos para los procesos de bioadsorción en columnas entre los que se puede destacar el de Bohart-Adams, el modelo de equilibrio en columna, el de transferencia de masa o modelos empíricos como el IMPACT (Volesky, B., 2003).





**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Agarwal, H., Sharma D., Kumar Sindhu S., Tyagi S., Ikram S., (2010), Removal of mercury from wastewater. Use of green adsorbents. A review. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry* 9:1551-1558
- Aharoni, C., Sparks D.L., (1991), Kinetics of Soil Chemical Reactions-A theoretical treatment. In: Sparks, D.L., Suárez D.L. (eds) Rates of soil chemical processes. *Soil Science Society of America*, Madison (WI), p 1-18
- Aksu, Z., (2005), Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry* 40:997-1026
- Al Rmalli, S.W., Dahmani A.A., Abuein M.M., Gleza A.A., (2008), Biosorption of mercury from aqueous solutions by powdered leaves of castor tree (*Ricinus communis* L.). *Journal of Hazardous Materials* 152:955-959
- Allard, B., Arsenie I., (1991), Abiotic Reduction of Mercury by Humic Substances in Aquatic System. An important process for the mercury cycle. *Water Air and Soil Pollution* 56:457-464
- Alluri, H.K., Ronda S.R., Settalluri V.S., Singh J., Bondili S.V., Venkateshwar P., (2007), Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. *African Journal of Biotechnology* 6:2924-2931
- Azizian, S., (2004), Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 276:47-52
- Bailey, S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., (1999), A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33:2469-2479
- Barriada, J.L., Herrero R., Prada-Rodríguez D., Sastre de Vicente M.E., (2008), Interaction of mercury with chitin: A physicochemical study of metal binding by a natural biopolymer. *Reactive & Functional Polymers* 68:1609-1618

- Bhatnagar, A., Sillanpää M., (2010), Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- A review. *Chemical Engineering Journal* 157:277-296
- Bottcher, H., Soltmann U., Mertig M., Pompe W., (2004), Biocers: ceramics with incorporated microorganisms for biocatalytic, biosorptive and functional materials development. *Journal of Materials Chemistry* 14:2176-2188
- Brunauer, S., Emmett P.H., Teller E., (1938), Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309-319
- Carro, L., Herrero R., Barriada J.L., Sastre de Vicente M.E., (2009), Mercury removal: a physicochemical study of metal interaction with natural materials. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84:1688-1696
- Carro, L., Anagnostopoulos V., Lodeiro P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2010), A dynamic proof of mercury elimination from solution through a combined sorption-reduction process. *Bioresource Technology* 101:8969-8974
- Carro, L., Barriada J.L., Herrero R., de Vicente M.E.S., (2011), Adsorptive behaviour of mercury on algal biomass: Competition with divalent cations and organic compounds. *Journal of Hazardous Materials* 192:284-291
- Cobo, E.O., Bessone J.B., (1998), Recovery of mercury using an electrochemical flow-by reactor. Part I Reaction rate expression for mercury deposition in the presence of a side reaction. *Electrochimica Acta* 43:713-721
- Coiffier, A., Coradin T., Roux C., Bouvet O.M.M., Livage J., (2001), Sol-gel encapsulation of bacteria: a comparison between alkoxide and aqueous routes. *Journal of Materials Chemistry* 11:2039-2044

- Cooney, D.O., (1999), Adsorption design for wastewater treatment. *Lewis Publishers*, Boca Raton, Fl.
- Coradin, T., Amoura M., Roux C., Livage J., (2009), Biocers, Industrial Applications. In: Flickinger, M.C. (ed) *Encyclopedia of Industrial Biotechnology: Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology*. *John Wiley & Sons, Inc.*
- Cordero, B., Lodeiro P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2004), Biosorption of cadmium by *Fucus spiralis*. *Environmental Chemistry* 1:180-187
- Cox, M., El-Shafey E.I., Pichugin A.A., Appleton Q., (2000), Removal of mercury(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent prepared from flax shive. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75:427-435
- Crini, G., (2008), Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. *Dyes and Pigments* 77:415-426
- Crini, G., Badot P.M., (2010), Sorption Processes and Pollution. *Presses universitaires de Franche-Comté*
- Chai, L.Y., Wang Q.W., Li Q.Z., Yang Z.H., Wang Y.Y., (2010), Enhanced removal of Hg(II) from acidic aqueous solution using thiol-functionalized biomass. *Water Science and Technology* 62:2157-2166
- Chiarle, S., Ratto M., Rovatti M., (2000), Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. *Water Research* 34:2971-2978
- Chojnacka, K., (2010), Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International* 36:299-307
- Choy, K.K.H., Porter J.F., McKay G., (2004), Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon. *Chemical Engineering Journal* 103:133-145

- Chu, K.H., Hashim M.A., (2007), Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics. *Journal of Environmental Sciences-China* 19:928-932
- Dang, V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A., (2009), Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology* 100:211-219
- Das, S.K., Das A.R., Guha A.K., (2007), A study on the adsorption mechanism of mercury on *Aspergillus versicolor* biomass. *Environmental Science & Technology* 41:8281-8287
- Davis, T.A., Volesky B., Mucci A., (2003), A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37:4311-4330
- de-Bashan, L.E., Bashan Y., (2010), Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. *Bioresource Technology* 101:1611-1627
- Deng, B., Stone A.T., (1996), Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces. *Environmental Science & Technology* 30:2484-2494
- Dupont, L., Bouanda J., Dumonceau J., Aplincourt M., (2003), Metal ions binding onto a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran: a NICA-Donnan approach. *Journal of Colloid and Interface Science* 263:35-41
- Farooq, U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M., (2010), Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology* 101:5043-5053
- Febrianto, J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.H., Indraswati N., Ismadji S., (2009), Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* 162:616-645

- Figueira, M.M., Volesky B., Azarian K., Ciminelli V.S.T., (2000), Biosorption column performance with a metal mixture. *Environmental Science & Technology* 34:4320-4326
- Fitzgerald, W.F., Lamborg C.H., Hammerschmidt C.R., (2007), Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chemical Reviews* 107:641-662
- Fu, F.L., Wang Q., (2011), Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92:407-418
- Gadd, G.M., (2009), Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84:13-28
- Gao, Y., Shi Z.M., Long Z., Wu P., Zheng C.B., Hou X.D., (2012), Determination and speciation of mercury in environmental and biological samples by analytical atomic spectrometry. *Microchemical Journal* 103:1-14
- Gavrilescu, M., (2004), Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Science* 4:219-232
- Gérente, C., Lee V.K.C., Le Cloirec P., McKay G., (2007), Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption-mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37:41-127
- Gill, I., Ballesteros A., (2000), Bioencapsulation within synthetic polymers (Part 1): sol-gel encapsulated biologicals. *Trends in Biotechnology* 18:282-296
- Gill, I., (2001), Bio-doped nanocomposite polymers: Sol-gel bioencapsulates. *Chemistry of Materials* 13:3404-3421
- Grant, G.T., Morris E.R., Rees D.A., Smith P.J.C., Thom D., (1973), Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS Letters* 32:195-198

- Gu, B.H., Bian Y.R., Miller C.L., Dong W.M., Jiang X., Liang L.Y., (2011), Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108:1479-1483
- Guibal, E., (2004), Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology* 38:43-74
- Guo, X., Zhang S., Shan X., (2008), Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials* 151:134-142
- Hall, K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeule.T, (1966), Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 5:212-223
- Haug, A., (1961), The affinity of some divalent metals to different types of alginates. *Acta Chemica Scandinavica* 15:1794-1795
- Herrero, R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilariño T., Sastre de Vicente M.E., (2005), Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research* 39:3199-3210
- Herrero, R., Cordero B., Lodeiro P., Rey-Castro C., Sastre de Vicente M.E., (2006), Interactions of cadmium(II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp. *Marine Chemistry* 99:106-116
- Herrero, R., Lodeiro P., Rojo R., Ciorba A., Rodríguez P., Sastre de Vicente M.E., (2008), The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution. *Bioresource Technology* 99:4138-4146
- Huang, X., Liao X., Shi B., (2010), Tannin-immobilized mesoporous silica bead (BT-SiO<sub>2</sub>) as an effective adsorbent of Cr(III) in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 173:33-39
- Jeon, C., Höll W.H., (2003), Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Water Research* 37:4770-4780

- Katchalsky, A., Gillis J., (1949), Theory of the potentiometric titration of polymeric acids. *Recueil* 68:879-897
- Katchalsky, A., Shavit N., Eisenberg H., (1954), Dissociation of weak polymeric acids and bases. *Journal of Polymer Science* 13:69-84
- Kohn, R., (1975), Ion binding on polyuronates-Alginate and pectin. *Pure and Applied Chemistry* 42:371-397
- Koumanova, B., Peeva P., Allen S.J., (2003), Variation of intraparticle diffusion parameter during adsorption of p-chlorophenol onto activated carbon made from apricot stones. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78:582-587
- Kratochvil, D., Volesky B., (2000), Multicomponent biosorption in fixed beds. *Water Research* 34:3186-3196
- Leopold, K., Foulkes M., Worsfold P., (2010), Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters-A review. *Analytica Chimica Acta* 663:127-138
- Levine, I., (2009), Physical Chemistry *McGraw-Hill*, Boston
- Liu, Y., Liu Y.J., (2008), Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology* 61:229-242
- Liu, Y., Wang J., (2009), Fundamentals and Applications of Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Nova Science Publishers, Inc.*, New York
- Lodeiro, P., Cordero B., Grille Z., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2004), Physicochemical studies of Cadmium (II) biosorption by the invasive alga in Europe, *Sargassum muticum*. *Biotechnology and Bioengineering* 88:237-247
- Lodeiro, P., Cordero B., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2005), Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology* 96:1796-1803



- Lodeiro, P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2006a), The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution* 142:264-273
- Lodeiro, P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2006b), Thermodynamic and kinetic aspects on the biosorption of cadmium by low cost materials: A review. *Environmental Chemistry* 3:400-418
- Lodeiro, P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2007), Electrostatic effects in biosorption. The Role of the Electrochemistry. *Portugaliae Electrochimica Acta* 25:43-54
- Lodeiro, P., Fuentes A., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2008), Cr<sup>III</sup> binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups. *Environmental Chemistry* 5:355-365
- Lopez-Garcia, M., Lodeiro P., Barriada J.L., Herrero R., de Vicente M.E.S., (2010), Reduction of Cr (VI) levels in solution using bracken fern biomass: Batch and column studies. *Chemical Engineering Journal* 165:517-523
- Mahan, C.A., Holcombe J.A., (1992), Immobilization of algae cells on silica gel and their characterization for trace metal preconcentration. *Analytical Chemistry* 64:1933-1939
- Manahan, S., (1999), Environmental Chemistry. *Lewis Publishers* Boca Ratón, FL
- Mata, Y.N., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A., (2008), Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials* 158:316-323
- Merian, E., Clarkson T.W., (1991), Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis, and biological relevance. *VCH*, Weinheim; New York

- Miretzky, P., Cirelli A.F., (2009), Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. *Journal of Hazardous Materials* 167:10-23
- Monier, M., Ayad D.M., Sarhan A.A., (2010), Adsorption of Cu(II), Hg(II) and Ni(II) ions by modified natural wool chelating fibers. *Journal of Hazardous Materials* 176:348-355
- Mudhoo, A., Garg V.K., Wang S.B., (2012), Removal of heavy metals by biosorption. *Environmental Chemistry Letters* 10:109-117
- Nam, K.H., Gómez-Salazar S., L.L. T., (2003), Mercury(II) adsorption from wastewaters using a thiol functional adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42:1955-1964
- Namasivayam, C., Periasamy K., (1993), Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution. *Water Research* 27:1663-1668
- Ngah, W.S.W., Hanafiah M.A.K.M., (2008), Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology* 99:3935-3948
- Ngah, W.S.W., Teong L.C., Hanafiah M., (2011), Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* 83:1446-1456
- Ogata, T., Nakano Y., (2005), Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin. *Water Research* 39:4281-4286
- Palma, G., Freer J., Baeza J., (2003), Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water Research* 37:4974-4980
- Pavasant, P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba T.F., (2006), Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> using

- marien green macroalga *Caulerpa lentillifera* *Bioresource Technology* 97:2321-2329
- Percival, E., McDowell R.H., (1967), Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. *Academic Press*, London New York
- Pereira, A.S., Ferreira G., Caetano L., Martines M.A.U., Padilha P.M., Santos A., Castro G.R., (2010), Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 175:399-403
- Pitzer, K.S., (1991), Ion interaction approach: theory and data correlation. *CRC Press*, Boca Raton, Florida
- Radi, S., Attayibat A., Ramdani A., Bacquet M., (2008), Synthesis and characterization of novel silica gel supported N-pyrazole ligand for selective elimination of Hg(II). *European Polymer Journal* 44:3163-3168
- Rafatullah, M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., (2010), Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* 177:70-80
- Raff, J., Soltmann U., Matys S., Selenska-Pobell S., Bottcher H., Pompe W., (2003), Biosorption of uranium and copper by biocers. *Chemistry of Materials* 15:240-244
- Raize, O., Argaman Y., Yannai S., (2004), Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. *Biotechnology and Bioengineering* 87:451-458
- Rangsayatorn, N., Pokethitiyook P., Upatham E.S., Lanza G.R., (2004), Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel. *Environment International* 30:57-63
- Ravichandran, M., (2004), Interactions between mercury and dissolved organic matter- a review. *Chemosphere* 55:319-331

- Rey-Castro, C., Lodeiro P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2003), Acid-base properties of brown seaweed biomass considered as a Donnan Gel. A model reflecting electrostatic effects and chemical heterogeneity. *Environmental Science & Technology* 37:5159-5167
- Rey-Castro, C., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2004), Surface charge and permeable gel descriptions of the ionic strength influence on proton binding to seaweed biomass. *Chemical Speciation and Bioavailability* 16:61-69
- Romera, E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A., (2007), Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology* 98:3344-3353
- Rubín, E., Rodríguez P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2006), Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81:1093-1099
- Salleh, M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W., Idris A., (2011), Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 280:1-13
- Schiewer, S., Volesky B., (2000), Biosorption processes for heavy metal removal. In: Lovley, D.R. (ed) *Environmental Microbe-Metal Interactions*. ASM Press, Washington D.C., p 329-362
- Schiewer, S., Wong M.H., (2000), Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. *Chemosphere* 41:271-282
- Soltmann, U., Matys S., Kieszig G., Pompe W., Böttcher H., (2010), Algae-silica hybrid materials for biosorption of heavy metals. *Journal of Water Resource and Protection* 2:115-122

- Stumm, W., Sigg L., Sulzberger B., (1992), Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. *Wiley*, New York
- Suhas, Carrott P.J.M., Carrot M.M.L.R., (2007), Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology* 98:2301-2312
- Tejado, A., Peña C., Labidi J., Echeverria J.M., Mondragon I., (2007), Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology* 98:1655-1663
- Volesky, B., Holan Z.R., (1995), Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress* 11:235-250
- Volesky, B., (2003), Sorption and biosorption. *BV Sorbex*, St. Lambert, Quebec
- Wang, L.K., Chen J.P., Hung Y., Shammass N.K., (2009), Heavy Metals in the Environment. *CRS Press Taylor & Francis*, Boca Raton
- Wang, Q., Kim D., Dionysiou D.D., Sorial G.A., Timberlake D., (2004), Source and remediation for mercury contamination in aquatic systems-a literature review. *Environmental Pollution* 131:323-336
- Wase, J., Forster C.F., (1997), Biosorbents for metal ions. *Taylor & Francis*, London
- Weber, T.W., Chakravo R.K., (1974), Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal* 20:228-238
- Weber WJ, J., Asce AM, Morris JC, (1963), Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civil Eng.* 89:31-59
- Yardim, F., Budinova T., Ekinci E., Petrov N., Razvigorova M., Minkova V., (2003), Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere* 52:835-841

- Zabihi, M., Asl A.H., Ahmadpour A., (2010), Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials* 174:251-256
- Zeroual, Y., Moutaouakkil A., Dzairi F.Z., Talbi M., Chung P.U., Lee K., Blaghen M., (2003), Biosorption of mercury from aqueous solution by *Ulva lactuca* biomass. *Bioresource Technology* 90:349-351
- Zhang, Y., Li Q., Sun L., Tang R., Zhai J., (2010), High efficient removal of mercury from aqueous solution by polyaniline/humic acid nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials* 175:404-409
- Zheng, W., Liang L.Y., Gu B.H., (2012), Mercury Reduction and Oxidation by Reduced Natural Organic Matter in Anoxic Environments. *Environmental Science & Technology* 46:292-299
- Zhou, L.M., Wang Y.P., Liu Z.R., Huang Q.W., (2009), Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials* 161:995-1002



## 2. PARTE EXPERIMENTAL

---





## 2.1. MATERIALES

Los materiales utilizados en los estudios de bioadsorción han sido recolectados en distintos puntos de Galicia.

El protocolo general para el tratamiento de estos materiales consiste en lavar dos veces la biomasa con agua de grifo y una vez con agua desionizada eliminando posibles impurezas presentes. Posteriormente, se secaron en estufa a 60°C durante 24 horas. Una vez secos, se trituran con un molino analítico (Ika Labortechnik A10) y se tamizan reservando la fracción entre 0.5-1 mm para realizar los estudios de adsorción. Los materiales se guardaron en botes de polietileno hasta su uso.

Se han utilizado diferentes especies de algas recogidas en las costas gallegas: algas pardas tales como *Sargassum muticum*, *Laminaria ochroleuca*, *Ascophillum nodosum*, *Fucus spiralis*, *Fucus ceranooides*, *Fucus serratus* y *Bifurcaria bifurcata*; algas verdes como *Codium tomentosum* y *Ulva rigida* o algas rojas como *Gelidium sesquipedale* o *Chondrus crispus*, con las que se ha seguido el proceso de lavado y triturado previamente descrito.

Materiales como el helecho, la hoja de zarza o la corteza de pino fueron recogidos y directamente secados al sol, omitiendo la etapa de lavado; las pieles de limón o naranja se secaron en estufa y posteriormente todos se trituraron y tamizaron. La piedra se recogió como polvo residual de un proceso de corte. El polvo está constituido por una mezcla de granito y mármol, principalmente. El metacrilato usado provenía del residuo de virutas de una fábrica de corte de este material.

Otro de los materiales probados fue el arribazón, entendiéndose como tal a la mezcla de algas que llega masivamente a las costas en determinadas épocas del año tras temporales. Se probaron dos tipos diferentes de arribazón, el denominado como 1 estaba compuesto por una mezcla variada de algas pardas, rojas y verdes,

mientras que en el arribazón 2 predominaba mayoritariamente el alga parda *Cystoseira baccata*.

Conviene precisar que se ha utilizado *Sargassum muticum* recolectado en tres épocas diferentes y también en ubicaciones distintas en la costa gallega. En la **Tabla 2.1** se detallan las fechas y zona de recogida de la biomasa.

**Tabla 2.1.** Fecha y zona de recogidas de los tres lotes de *S. muticum* utilizados en el trabajo

<i>Sargassum muticum</i> 1	San Pedro de Visma (A Coruña, Galicia). Mayo 2007
<i>Sargassum muticum</i> 2	San Ciprián (Lugo, Galicia) Marzo 2005
<i>Sargassum muticum</i> 3	Castillo de San Antón, A Coruña (Galicia). Abril 2010

### 2.1.1. Modificaciones de la biomasa

Con el objetivo de conseguir el aumento de la capacidad de adsorción de la biomasa nativa, se han llevado a cabo modificaciones químicas que incluyeron: protonación de los grupos funcionales de la biomasa, extracción de la fase lipídica con disolventes orgánicos, esterificación de los ácidos carboxílicos o modificación con ácido cítrico. Todas estas modificaciones se realizaron sobre el alga parda *S. muticum* al tratarse del mejor bioadsorbente para mercurio estudiado en este trabajo.

➤ Protonación de la biomasa:

Una porción de la biomasa de *S. muticum* 2 se modificó químicamente a través de un tratamiento con HCl siguiendo un procedimiento descrito previamente en la bibliografía (Davis, T. A. et al., 2000; Lodeiro, P. et al., 2005). Así, 5 g del alga se trataron con 250 mL de HCl 0.1 M, la mezcla se tuvo en agitación a 175 rpm durante 2 horas. Este proceso se repitió tres veces, retirando el ácido por decantación entre cada una de las réplicas. Para finalizar, la biomasa se lavó con agua desionizada hasta que se alcanzó un valor de conductividad constante y por debajo de  $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Una vez protonada, el alga se secó a  $60^\circ\text{C}$  en una estufa.

Este tratamiento se lleva a cabo para eliminar los cationes intercambiables presentes en la superficie del material y para saturar los grupos funcionales con el ión hidrógeno.

➤ Extracción de la fracción lipídica

La extracción de la fracción lipídica se llevó a cabo a través de dos procedimientos diferentes:

1. Lavado con acetona, metanol o etanol. El alga *S. muticum* 3 se trató con estos tres compuestos orgánicos mezclando 1 g de material con 100 mL de una disolución acuosa al 50 % (v/v) de acetona, metanol o etanol. Cada mezcla se agitó durante 24 horas. Tras la agitación, la biomasa tratada se filtró, se enjuagó con agua desionizada y se secó en estufa durante la noche a  $60^\circ\text{C}$  (Bai, R. S. and Abraham, T. E., 2002; Rubín, E. et al., 2010).
2. Tratamiento con cloroformo/metanol. 1 g del alga parda *S. muticum* 3 se puso en contacto con una disolución 2:1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ . La mezcla se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. Tras el periodo de agitación, la biomasa se filtró, se lavó con agua desionizada para

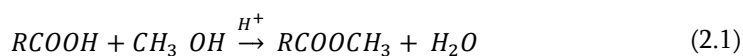
eliminar los posibles restos de disolvente y se secó en estufa a 60°C durante la noche.

Estas técnicas de extracción tienen como objetivo dejar los sitios de enlace sobre la biomasa más disponibles para retener el contaminante así como aumentar la superficie del material, al eliminar la fracción lipídica y proteica. Estas fracciones presentes en la biomasa nativa no participan en el proceso de eliminación, sin embargo puede impedir una buena interacción entre el compuesto y los grupos funcionales, especialmente si se trata de moléculas de gran tamaño, como es el caso de los compuestos orgánicos (Bai, R. S. and Abraham, T. E., 2002).

➤ Modificación de los grupos carboxílicos e hidroxilos

Se han realizado dos procesos diferentes sobre estos grupos funcionales:

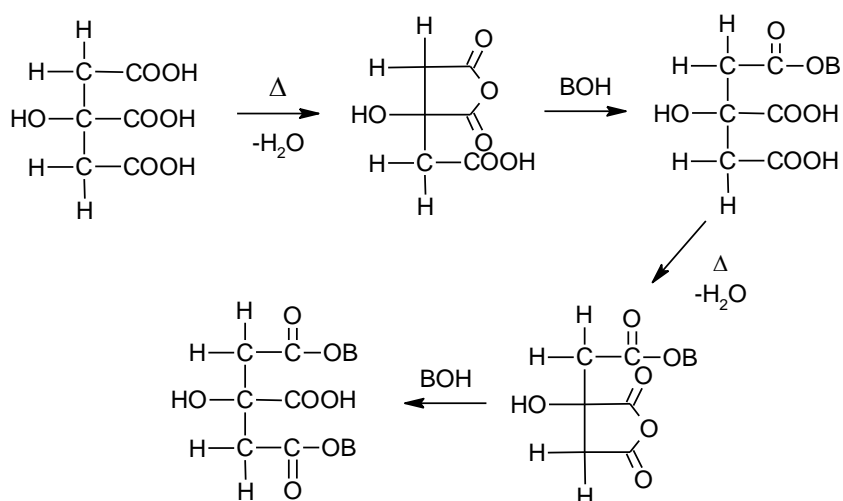
1. Esterificación. La reacción general de este proceso se puede expresar como:



Para llevar a cabo esta reacción se mezclaron 3 g de alga parda *S. muticum* 3 con 200 mL de metanol y 1.8 mL de HCl concentrado para obtener una disolución de 0.1 M de HCl. Al igual que en los procesos anteriores, esta mezcla también se agitó durante 24 horas y la biomasa resultante se filtró, se lavó y se secó siguiendo el mismo procedimiento ya descrito previamente para las extracciones.

2. Tratamiento con ácido cítrico. Esta modificación se lleva a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Wing et al. (Wing, R. E., 1996). De esta forma, 2.5 g de ácido cítrico se disolvieron en un volumen pequeño de agua y se añadieron sobre 5 g de biomasa (*S. muticum* 3). La mezcla se puso en la estufa a 60°C durante 24 h.

Después de este periodo, se aumentó la temperatura hasta 120°C para que se produzca la segunda etapa de la reacción entre el material y el ácido cítrico. La reacción global del proceso se detalla en la **Figura 2.1**. El producto obtenido se dispersó en 1L de agua desionizada, se ajustó el pH a 2 y la disolución se agitó con barra magnética durante 30 min. La mezcla se filtró y la biomasa se enjuagó con al menos 2 L de agua desionizada. El producto final se secó a temperatura ambiente o en estufa a 25°C.



**Figura 2.1.** Reacción termoquímica de la biomasa con el ácido cítrico. BOH representa los grupos hidroxilo presentes en la biomasa.

Además de las modificaciones mencionadas, la biomasa también se ha sometido a dos tratamientos con Azul de metileno y  $\text{CaCl}_2$ .

➤ Tratamiento con Azul de metileno (AM).

1 g de alga *S. muticum* 3 se puso en contacto con 200 mL de disolución de AM de  $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  en agitación durante 24 horas. El AM que quedó en la disolución tras este proceso de eliminación se midió y eso permitió estimar que la concentración del colorante sobre la biomasa era de  $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ . La biomasa tratada se filtró y se secó en la estufa durante una noche.

Este proceso tiene como objetivo conseguir la adsorción de la mayor cantidad de AM sobre el alga, llegando a la saturación de la misma para poder utilizar posteriormente este material cargado para procesos de eliminación de mercurio y comprobar si la biomasa sigue siendo efectiva o si tiene alguna influencia la presencia del colorante adsorbido para que se produzca la eliminación del metal.

➤ Tratamiento con  $\text{CaCl}_2$ .

5 g de *S. muticum* 3 se lavaron con  $\text{CaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  0.2 M. La biomasa tratada se filtró y se lavó con abundante agua desionizada arrastrando todos los posibles restos de  $\text{Ca}^{2+}$  que no queden enlazados al alga. Antes de su utilización, el material se secó en estufa a  $60^\circ\text{C}$  (Lodeiro, P. et al., 2004; Matheickal, J. T. et al., 1999).

El tratamiento con calcio tiene como objetivo saturar los sitios de enlace del material con iones  $\text{Ca}^{2+}$  y estudiar el intercambio entre este metal y los metales pesados durante el proceso de adsorción sobre la biomasa cargada.

## 2.2. MÉTODOS DE MEDIDA

En este apartado se detallan las técnicas analíticas que se utilizaron para determinar la concentración de los distintos compuestos estudiados en los procesos de adsorción.

### 2.2.1. Espectrofotometría

La medida de la cantidad de mercurio presente en disolución se basa en una determinación colorimétrica utilizando un agente complejante denominado tiocetona de Michler. La disolución con el reactivo se prepara mezclando aproximadamente 0.002 gramos de 4,4'-bis(dimetilamino)-tiobenzofenona en 50 mL de 1-Propanol.

El Hg (II) forma un complejo rojo con la benzofenona en una disolución tamponada de acético/acetato y muestra un espectro de absorción con un máximo a 565 nm lo que permite la determinación fotométrica del metal presente en disolución.

El análisis se lleva a cabo mezclando alícuotas de muestra con 5 mL de la disolución de benzofenona en un matraz aforado (10 mL) que contiene 1 mL de la disolución tampón. El matraz se enrasa utilizando una mezcla propanol:agua 30:70.

El complejo que forma el Hg(II) con la benzofenona es inestable, por lo tanto es necesario realizar un calibrado previo a la medida de las muestras utilizando una disolución patrón de 25 mg·L<sup>-1</sup> de mercurio cada vez que se requiere hacer medidas de concentración del metal.

Para los análisis se ha utilizado un espectrofotómetro Zuzi 4210/20, midiendo el complejo formado a 565 nm y obteniendo así la concentración de mercurio para cada muestra (Ackermann, G. and Roder, H., 1977).

A continuación se representa una recta de calibrado típica obtenida con seis disoluciones patrón de mercurio de concentraciones comprendidas entre 0 y 1 mg·L<sup>-1</sup>. La ordenada en el origen viene dada por la absorbancia del agente complejante sin metal (ver **Figura 2.2**).



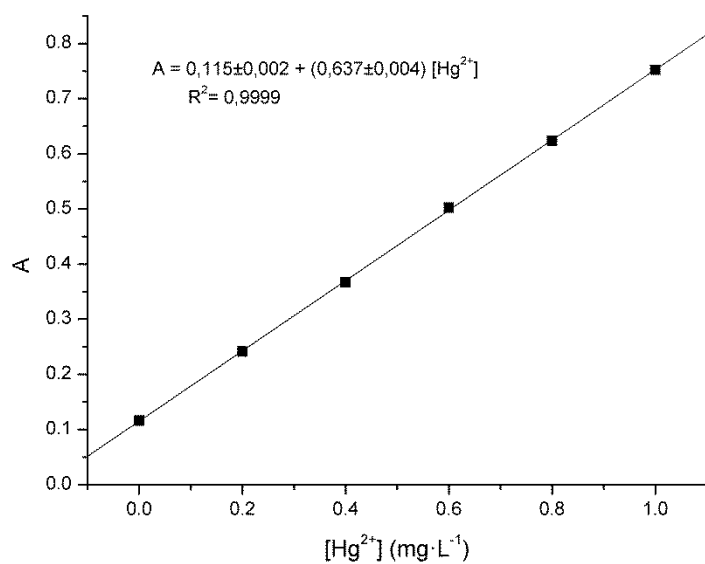


Figura 2.2. Recta de calibrado para la determinación de mercurio

### 2.2.2. Determinaciones voltamétricas

Las concentraciones de cadmio, plomo y cobre en disolución de midieron empleando la técnica voltamétrica de redisolución anódica de pulso diferencial (DPASV), para lo que se usó un sistema convencional de tres electrodos (Wang, J., 1985):

- Electrodo de trabajo. Electrodo de mercurio usado en el modo de gota pendiente (“Hanging Mercury Dropping Electrode”, HMDE). La gota de mercurio se forma de manera estática en la punta de un capilar renovándose en cada medida.

El pequeño tamaño y reproducibilidad de estas gotas hacen que la relación señal/ruido sea muy favorable.

- Electrodo de referencia. Se usa un electrodo con un potencial conocido y estable como el de  $\text{Ag} | \text{AgCl} | (\text{KCl}=3 \text{ M})$ . Presenta un doble puente, para evitar contaminaciones. La parte más externa de este doble puente contiene una disolución de iguales características a la de la celda de medida.

- Electrodo auxiliar. Se usa un electrodo de platino.



**Figura 2.3.** Equipo utilizado para las medidas voltamétricas

Se ha utilizado un equipo 757 VA Computrace Stand de Metrohm como el que se puede ver en la **Figura 2.3**. Las condiciones de medida que se emplearon en las determinaciones fueron las siguientes:

**Tabla 2.2.** Condiciones seleccionadas para las medidas voltamétricas

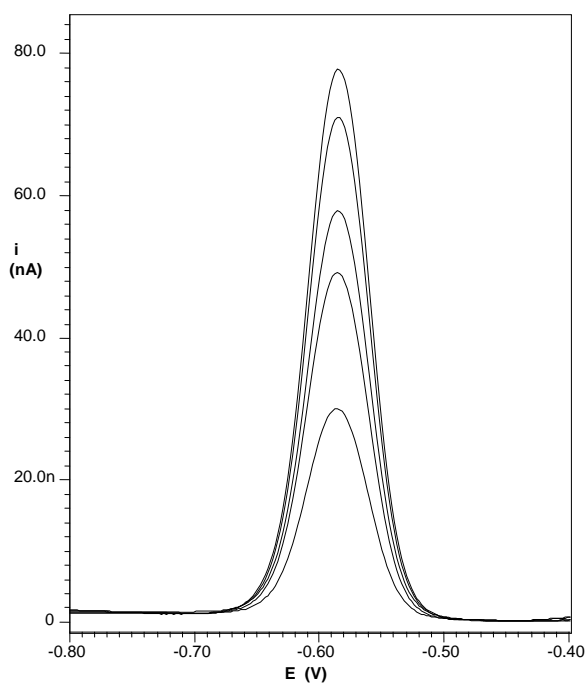
Volumen de la celda: 25 mL	<b><i>Potencial de deposición</i></b>
Tiempo de equilibrio: 20 s	Cd: -0.8 V Pb: -0.6 V Cu: -0.1 V
Tiempo de deposición: 60 s	<b><i>Barrido</i></b>
Tiempo de pulso: 0.04 s	Cd: -0.8 V a -0.4 V
Tiempo de etapa de potencial: 0.2 s	Pb: -0.6 V a -0.4 V
Amplitud del pulso: 0.05 V	Cu: -0.1 V a 0.1 V
Velocidad de barrido: 10 mV/s	

El equipo se maneja a través de una conexión a un PC con el programa VA Computrace Software para Windows.

Las medidas se llevan a cabo introduciendo en la celda con el electrolito soporte (25 mL de agua desionizada y 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$ ) un volumen conocido de muestra. Para poder obtener la concentración de cada metal en las muestras es necesario realizar un calibrado con disoluciones patrón ( $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), obteniéndose una relación lineal entre la media de las réplicas para la altura de los picos en intensidad (nA) y la concentración de patrón añadida.

Para la medida de las muestras de cobre es necesario destruir la materia orgánica presente en el medio tras el proceso de adsorción, para ello se lleva a cabo una digestión previa utilizando un agente oxidante que favorezca la ruptura de complejos lábiles metal-materia orgánica. En cada tubo de ensayo se mezcla 1 mL de muestra con 80  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  completando con agua desionizada hasta un volumen aproximado de 10 mL. Los tubos se introducen durante 120 min a  $90^\circ\text{C}$  en un digestor UV (Metrohm).

En la **Figura 2.4** se muestra un voltamograma de muestras con diferentes concentraciones de cadmio, realizado con las condiciones que se reflejan en la **Tabla 2.2**.



**Figura 2.4.** Voltamograma obtenido con muestras de cadmio por DPASV

### 2.2.3. Determinaciones potenciométricas. Medidas con el electrodo de vidrio.

La determinación de los grupos ácidos presentes en los diferentes tipos de biomasa utilizada se ha llevado a cabo mediante medidas potenciométricas. El

electrodo de vidrio se calibra previamente en disoluciones de electrolito soporte lo que permite conocer con exactitud la concentración de protones en cada punto de la valoración.

Previamente a los calibrados y las valoraciones del material es necesario determinar las concentraciones exactas del ácido y la base que se utilizarán posteriormente. La base (NaOH 1 M preparada con agua desionizada hervida) fue valorada utilizando hidrógenoftalato potásico como patrón primario. La concentración del ácido (HCl 1M) se determinó utilizando el hidróxido sódico ya valorado.

A continuación se llevaron a cabo los calibrados del electrodo de vidrio. Para este proceso el electrodo se sumerge en un medio con la fuerza iónica regulada por un electrolito soporte ( $\text{NaNO}_3$ ) al que se van añadiendo determinadas cantidades de ácido de concentración conocida. El potencial registrado se relaciona con la concentración de protones a través de la ecuación de Nernst:

$$E = E^{0'} + p \log[H^+] \quad (2.2)$$

donde:

- $E$  es el potencial medido
- $E^{0'}$  es el potencial formal del electrodo donde se engloba el potencial estándar, el potencial de unión líquida, el potencial de asimetría y el producto  $p \log \gamma_{H^+}$  siendo  $\gamma_{H^+}$  el coeficiente de actividad del protón
- $p$  es la pendiente de Nernst con un valor teórico de 59.155 mV a 298K

Es posible comprobar la respuesta del electrodo a través del valor de la pendiente mediante un ajuste lineal  $E$  vs.  $\log [H^+]$ . Para un volumen de ácido añadido  $v$ , se puede calcular la concentración exacta de protones teniendo en cuenta que:

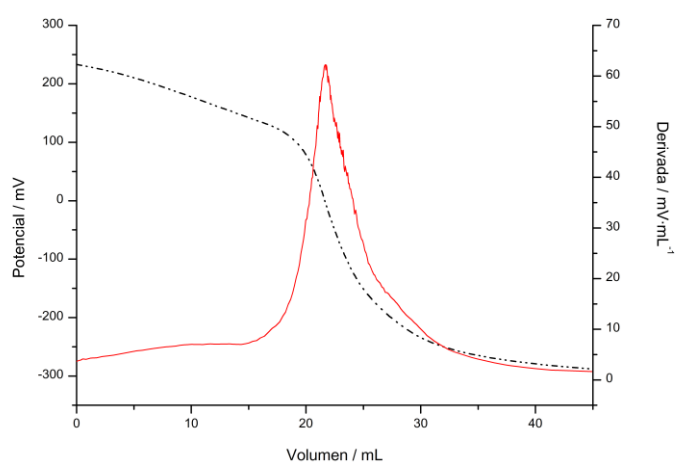
$$[H^+] = \frac{C_a v}{V_0 + v} \quad (2.3)$$

donde  $C_a$  es la concentración exacta de ácido y  $V_0$  el volumen inicial.

Realizando el calibrado en un medio con exceso de electrolito inerte y fuerza iónica ajustada, se asume que el coeficiente de actividad del protón no varía. Los calibrados del electrodo se realizan en estas condiciones en un intervalo entre  $2.3 < -\log[H^+] < 2.9$  (May, P. M. et al., 1982).

Las valoraciones se hicieron sobre la biomasa completamente protonada. Esta protonación se realizó utilizando HCl 0.1 M. Aproximadamente 4 g de material se pusieron en contacto con 200 mL de ácido con agitación durante 2 horas. La disolución sobrenadante se eliminó y de nuevo se puso en contacto con 200 mL de ácido. Se realizaron tres lavados en las mismas condiciones. Posteriormente el material se enjuagó con agua desionizada hasta obtener una conductividad en el agua de lavado menor de  $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ . La biomasa protonada se secó a  $70^\circ\text{C}$  en un horno de convección. Este proceso es similar a la protonación de la biomasa descrito previamente en el apartado de modificaciones.

A continuación se llevaron a cabo las valoraciones de la biomasa protonada colocando 0.5 g de material en una celda termostatada a  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  con 100 mL de disolución de electrolito soporte  $\text{NaNO}_3$  para mantener la fuerza iónica del medio ajustada a  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para valorar la biomasa se añadieron volúmenes de NaOH de concentración conocida desde la bureta y se registró la variación de potencial del medio frente al volumen añadido de base. En la **Figura 2.5** se representa una curva de valoración potenciométrica típica para uno de los materiales estudiados. En todo momento se mantuvo un flujo de  $\text{N}_2$  a través de la disolución, con el fin de eliminar el  $\text{O}_2$  y el  $\text{CO}_2$  disueltos.



**Figura 2.5.** Valoración potenciométrica de la biomasa protonada (línea punteada). En un medio con  $\text{NaNO}_3$   $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y a  $25^\circ\text{C}$ . La línea continua representa la primera derivada de la curva potenciométrica.

#### 2.2.4. Espectrofotometría de absorción atómica

Además de las técnicas ya descritas, se ha empleado la espectrofotometría de absorción atómica (AAS) para medir las concentraciones finales de plomo, cadmio, cobre y calcio. Por otro lado, también se ha utilizado esta técnica con generación de hidruros para determinar el mercurio total en disolución en algunos de los experimentos realizados, comprobando así si los datos extraídos de esta técnica y de la medida colorimétrica son comparables.

### **Espectrofotometría de absorción atómica (AAS). Determinación de cadmio, plomo, cobre y calcio**

Esta técnica se basa en la descomposición de una muestra en átomos mediante una llama. Para llevar a cabo esta técnica se utilizó un equipo de espectroscopía de absorción atómica Spectra AA (Varian) equipado con las lámparas de cátodo hueco adecuadas para la determinación de los elementos que se van a analizar.

En este trabajo, se han determinado por AAS concentraciones de cadmio, plomo, cobre y calcio siguiendo las condiciones que se detallan a continuación.

- Medidas de cadmio

#### **Condiciones de trabajo**

---

Corriente de la lámpara	4 mA
Llama	Aire/acetileno. Oxidante
Longitud de onda	228.8 nm
Patrón Cd <sup>2+</sup>	1000 mg·L <sup>-1</sup>
Calibrado	0-2.5 mg·L <sup>-1</sup>

- Medidas de plomo

#### **Condiciones de trabajo**

---

Corriente de la lámpara	5 mA
Llama	Aire/acetileno. Oxidante
Longitud de onda	217.0 nm
Patrón Pb <sup>2+</sup>	1000 mg·L <sup>-1</sup>
Calibrado	0-25 mg·L <sup>-1</sup>



- Medidas de cobre

**Condiciones de trabajo**

---

Corriente de la lámpara	4 mA
Llama	Aire/acetileno. Oxidante
Longitud de onda	324.7 nm
Patrón Cu <sup>2+</sup>	1000 mg·L <sup>-1</sup>
Calibrado	0-5 mg·L <sup>-1</sup>

- Medidas de calcio

**Condiciones de trabajo**

---

Corriente de la lámpara	10 mA
Llama	Aire/acetileno. Oxidante
Longitud de onda	422.7 nm
Patrón Ca <sup>2+</sup>	1000 mg·L <sup>-1</sup>
Calibrado	0-5 mg·L <sup>-1</sup>

**Técnica de generación de hidruros. Determinación de mercurio**

Las medidas de mercurio mediante esta técnica se basan en hacer reaccionar la muestra del metal con una disolución de SnCl<sub>2</sub> en medio ácido; así se produce la reducción del metal a Hg(0) que es transportado por un gas portador hasta la celda de cuarzo donde se efectúa la medida. El mercurio es el único elemento que a temperatura ambiente es capaz de generar átomos en estado fundamental. La celda se coloca en el paso óptico de la radiación emitida por la lámpara de cátodo hueco del metal analizado, por lo tanto se produce una absorción de la luz por los átomos del metal que será proporcional a su concentración. El tiempo de respuesta para

este metal es algo más lento que con otros analitos, por lo que es necesario un retraso prelectura de 45-60 s antes de medir.

#### **Condiciones de trabajo**

Corriente de la lámpara	4 mA
Llama	Aire/acetileno. Oxidante
Longitud de onda	253.7 nm
Patrón Hg <sup>2+</sup>	1000 mg·L <sup>-1</sup>
Calibrado	0-50 mg·L <sup>-1</sup>
Ácido/Reductor	Agua ultrapura/SnCl <sub>2</sub>
Flujo ácido y reductor	1 mL·min <sup>-1</sup>
Flujo muestra	7 mL·min <sup>-1</sup>

### **2.3. BARRIDO DE MATERIALES**

La primera fase de los estudios de adsorción consiste en comprobar la eficacia del material para eliminar el compuesto contaminante de disolución, para ello se realizaron los barridos de materiales siguiendo el procedimiento general que se describe en esta sección.

Las disoluciones de Hg(II) se preparan disolviendo las cantidades necesarias de la sal HgCl<sub>2</sub> en agua desionizada. 40 mL de dicha disolución se ponen en contacto con 0.1 g de material en un matraz Erlenmeyer, utilizándose por lo tanto una dosis de biomasa de 2.5 g·L<sup>-1</sup>.

Las mezclas se agitan en un agitador rotatorio (Edmund Bühler) a 175 rpm hasta alcanzar el equilibrio y se mide la cantidad de mercurio que queda en disolución por el método espectrofotométrico previamente descrito. Debido a que en estos estudios preliminares se desconoce el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, se deja la biomasa en contacto con la disolución 24 h, ya que se ha

comprobado en más ocasiones que es un tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio de eliminación con gran número de adsorbentes.

En trabajos previos de bioadsorción se ha demostrado la influencia del pH en el proceso de eliminación de contaminantes (Lodeiro, P. et al., 2006; Rey-Castro, C. et al., 2003), por lo que el pH se controló en todos los barridos realizados de tres formas diferentes: para algunos materiales se dejó el pH natural de la mezcla adsorbato/adsorbente, en otros experimentos se fijaron tres intervalos de pH distintos (3-4, 5-6, 7-8) y por último, en la mayoría de ensayos, el pH se ajustó a un valor constante y óptimo para la eliminación del mercurio, basándose en resultados previos y en la especiación del metal en disolución. Para todas estas pruebas, el pH se controló con adiciones de NaOH y HNO<sub>3</sub>.



**Figura 2.6.** Agitador orbital con muestras para el barrido de materiales

## 2.4. INFLUENCIA DEL PH

Se estudió de manera detallada la dependencia de la adsorción del metal con el pH. Para ello, se pusieron en contacto 40 mL de varias disoluciones de mercurio de concentración  $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  con 0.1 g de biomasa y agitación constante (175 rpm), ajustándoles a cada una el pH en un rango de valores comprendidos entre 1 y 9, por adición de los volúmenes necesarios de NaOH y  $\text{HNO}_3$ , según fuese necesario.

## 2.5. ESTUDIOS CINÉTICOS

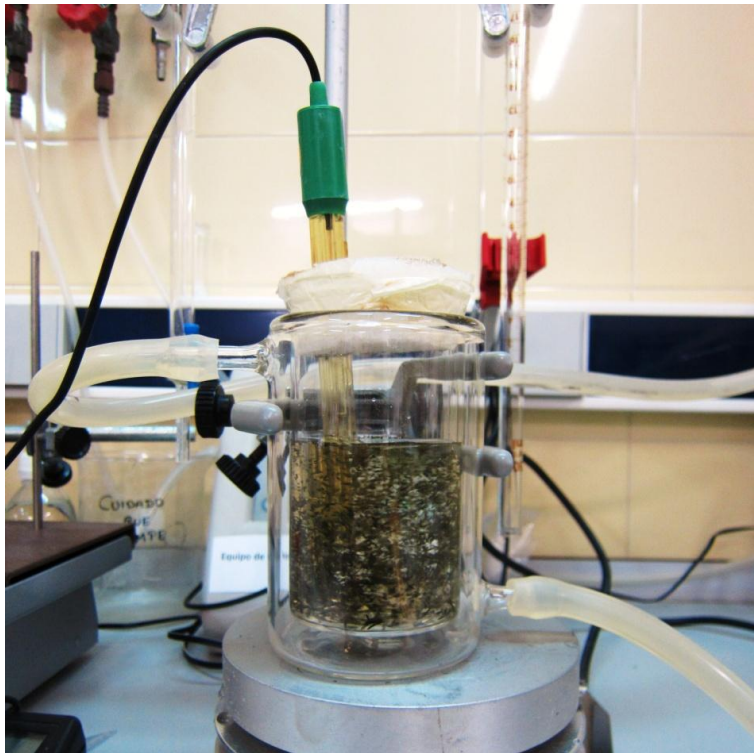
Los estudios cinéticos se llevaron a cabo seleccionando algunos de los materiales que mostraron capacidades más elevadas de eliminación de contaminante en los barridos previos con el fin de determinar el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio en el proceso de adsorción y avanzar así en el estudio de la interacción metal/biomasa.

Los experimentos cinéticos se realizaron poniendo en contacto 0.25 g de biomasa con 100 mL de una disolución de Hg(II) en una celda termostatada a  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . La concentración de la disolución de mercurio varió en función del experimento, siendo la más utilizada  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pero pudiendo variar en un rango entre  $0.1$  a  $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  para ampliar los estudios cinéticos con ciertos materiales seleccionados.

Estos estudios fueron hechos a pH 5 y 5.5. El pH se controló durante todo el proceso sumergiendo un electrodo de vidrio en la disolución de mercurio para efectuar las medidas y se mantuvo constante el pH de la disolución por adiciones controladas de pequeños volúmenes de ácido o base ( $\text{HNO}_3$  y NaOH) hasta alcanzar y mantener el valor deseado. En todos los estudios de adsorción, inicialmente el pH es menos estable y son necesarias adiciones frecuentes de ácido o base; a medida que se alcanza el equilibrio en el proceso de adsorción el pH se

mantiene más estable. La concentración de mercurio se midió tomando alícuotas de muestra a diferentes tiempos.

En la **Figura 2.7** se muestra la celda termostataada donde se realizaron los estudios cinéticos con el electrodo de vidrio introducido en el medio para controlar el pH.



**Figura 2.7.** Dispositivo experimental para el estudio cinético

## 2.6. ESTUDIOS DE EQUILIBRIO

### 2.6.1. Isotermas de adsorción

Para obtener la capacidad máxima de eliminación de un contaminante por un material determinado es necesario estudiar la variación de la adsorción de ese material al variar la concentración inicial del contaminante. La representación de la cantidad de contaminante adsorbido frente a la cantidad que queda en disolución en equilibrio constituye una isoterma de adsorción.

De un modo general, todas las isotermas de adsorción para los materiales seleccionados se determinaron a 25°C. Además, para el alga parda *Sargassum muticum* 1 se realizó un estudio complementario del efecto de la temperatura para el que se determinaron las isotermas de adsorción a 15°C, 25°C, 35°C y 45°C. Se seleccionó este material para completar el estudio de equilibrio y comprobar la dependencia de la adsorción con la temperatura porque ha presentado los mejores valores de adsorción y menores tiempos de equilibrio, características que también lo hacen adecuado para posteriores estudios en continuo, para emplearlo en experiencias de adsorción-desorción o ser candidato idóneo para realizar modificaciones de la biomasa que mejoren sus propiedades como adsorbente.

El estudio del equilibrio se llevó a cabo depositando 0.1 g de alga en matraces Erlenmeyer de 100 mL, a los que se les añaden 40 mL de disoluciones de mercurio de concentraciones comprendidas entre 10 y 1000 mg·L<sup>-1</sup>. El pH se mantuvo controlado a valores comprendidos entre 4 y 5.

El efecto de la temperatura se ha realizado en un incubador (FOC 225 E) con agitación y ajustando la temperatura a los valores deseados.

Las mezclas se dejaron durante 24 horas en el incubador puesto que los estudios cinéticos indicaron que era tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio y se tomaron alícuotas de cada muestra para su posterior medida por el método previamente descrito.

### 2.6.2. Estudios de desorción

Los estudios de desorción son interesantes tanto desde un punto de vista económico, como por aprovechamiento de recursos y reutilización de la biomasa empleada. Este aspecto presenta gran importancia dado que una de las principales ventajas señaladas del empleo de biomateriales en los procesos de adsorción es su bajo coste con respecto al uso de otras tecnologías u otros adsorbentes comerciales.

Para estudiar la capacidad de regenerar el material de partida se han llevado a cabo experimentos en discontinuo en los que se determinó la capacidad de diferentes sustancias para desorber mercurio y recuperar el alga parda *Sargassum muticum* 1 utilizada en los estudios de adsorción previos.

Para esto, 0.1 g de alga fueron cargados con mercurio usando una disolución de Hg(II) 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>. Tras la adsorción, la biomasa se filtró y se colocó en matraces Erlenmeyer con el agente desorbente. La mezcla se agitó a 175 rpm y los cambios en la concentración de mercurio se siguieron durante 24 horas. Se tomaron alícuotas a tiempos diferentes para determinar la concentración del metal presente en la disolución y su evolución con el tiempo.

Como agentes desorbentes se probaron tres ácidos diferentes, HCl (0.01M, 0.1M y 2M), HNO<sub>3</sub> (0.1M y 1M) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M).

## 2.7. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE SALES Y PRESENCIA DE OTROS COMPUESTOS EN LA ELIMINACIÓN DEL MERCURIO

Se han estudiado los efectos de estos dos factores sobre la eliminación de mercurio utilizando helecho o *S. muticum* 2 y 3 como materiales adsorbentes.

El interés principal de estas pruebas reside en conocer la influencia de determinados factores en la eliminación del mercurio y así poder aplicar estos resultados al tratamiento de aguas reales. Con el barrido inicial y los estudio

cinéticos y de equilibrio se conoce la capacidad del material para retener mercurio en una situación ideal, así como el tiempo necesario para conseguirlo, en la que se buscan las condiciones que den lugar a los resultados óptimos. Tras obtener estos datos y con el objetivo de conseguir el material que mejor retenga al mercurio, el paso siguiente en el estudio es conocer de qué manera la presencia de sales en el medio, de otros cationes divalentes o compuestos orgánicos, afectarían a la eliminación del metal y si sería o no efectivo el uso de la biomasa estudiada como material bioadsorbente.

Por otro lado, los resultados de estas experiencias permiten proponer un posible mecanismo de adsorción mercurio-biomasa.

➤ Dependencia con la fuerza iónica

Se llevaron a cabo experiencias de adsorción fijando la fuerza iónica del medio mediante la adición de dos sales,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaCl}$ . Se estudió este efecto con concentraciones de sales 0.001, 0.01, 0.1 y 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Al igual que en las pruebas anteriores, se utilizó una dosis de 2.5 g biomasa $\cdot\text{L}^{-1}$  de disolución, poniendo en contacto 40 mL de disolución de mercurio de concentración 0.05  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  y 0.5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  con 0.1 g de biomasa. El pH se ajustó en un intervalo 5.0-6.0, valor óptimo de adsorción obtenido en el estudio previo de la influencia del pH.

➤ Presencia de cationes divalentes en disolución

Otros de los puntos esenciales para completar el estudio de adsorción consisten en comprobar la influencia de cationes divalentes en disolución que puedan competir con los sitios activos del material y afectar así a la adsorción de  $\text{Hg(II)}$ . Se ha estudiado este efecto con mezclas binarias de  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$  o  $\text{Ca(II)}$ ; con una concentración de mercurio de 0.5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  y cada uno de los metales mencionados en concentraciones equimolares (0.5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), doble (1  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y diez veces mayor (5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a la del mercurio. Se pusieron en contacto 0.1 g de biomasa con 40 mL de estas disoluciones, con agitación orbital durante 24 horas y ajustando el pH entre 5 y 6. Posteriormente el mercurio en



disolución se midió mediante la técnica espectrofotométrica ya descrita. Plomo, cadmio y cobre se determinaron por voltametría de redisolución anódica de pulso diferencial (DPASV). Calcio y magnesio se midieron por ICP-MS.

➤ Presencia de compuestos orgánicos en disolución

Además de la competición con cationes divalentes, también se estudió la influencia de compuestos orgánicos en la eliminación del mercurio; para ello se trabajó con cuatro compuestos orgánicos diferentes: dos colorantes, Azul de Metileno y Azul Ácido 25 y dos compuestos fenólicos, fenol y 4-clorofenol.

El efecto de estos compuestos se estudió a través de mezclas binarias con Hg (II), variando la concentración de ambos compuestos según se muestra en la **Tabla 2.3**.

**Tabla 2.3.** Proporciones de las mezclas binarias Hg(II)-Compuesto orgánico

	Hg(II)	Fenoles	Colorantes
C (mmol·L <sup>-1</sup> )	0.5	0.5	0.5
	1	0.5	0.5 1

Al igual que en el resto de los estudios en *batch*, 40 mL de estas mezclas binarias se pusieron en contacto con 0.1 g de biomasa, manteniendo la dosis de material en 2.5 g·L<sup>-1</sup> y ajustando el pH próximo 5.

Las concentraciones finales de los compuestos orgánicos se midieron por espectroscopía ultravioleta-visible. El Azul de metileno muestra un pico de absorción con máximo a 665 nm y el Azul Ácido 25 tiene el máximo de absorción a 602 nm. Fenol y 4-clorofenol presentan un máximo de absorción a longitudes de onda ultravioleta de 270 y 280 nm, respectivamente; pero se encontró que la biomasa libera materia orgánica a la disolución que absorbe en el mismo rango de

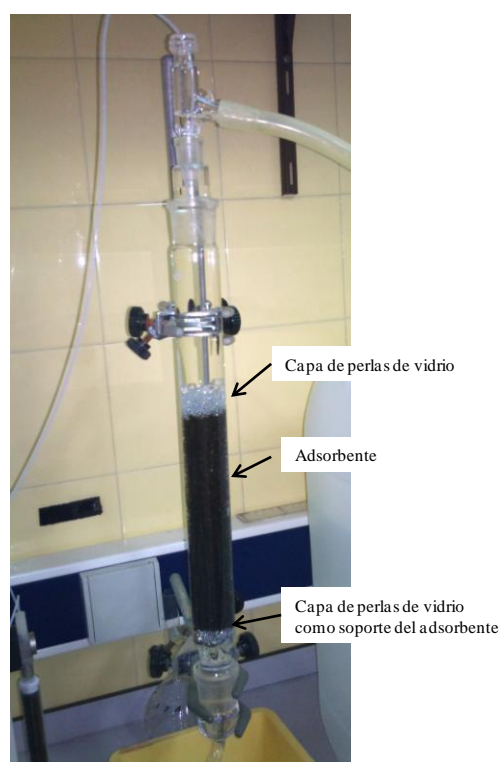
longitudes de onda que los compuestos fenólicos, por lo tanto, su concentración no pudo ser medida.

## 2.8. EXPERIMENTOS EN COLUMNA

La última etapa en el estudio del proceso de adsorción consiste en la utilización del adsorbente para tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales y su posible aplicación en procesos industriales, para ello se desarrollan, a escala de laboratorio, los experimentos en continuo.

Para llevar a cabo estos experimentos, una masa determinada de material nativo o modificado se colocó como relleno en columnas de 3 cm de diámetro interno. La columna se acondicionó mojando la biomasa con agua desionizada que pasa a través de la columna por gravedad, o bien, la biomasa se introduce ya mojada. Este proceso es necesario para que se produzca el hinchamiento de la biomasa y quede distribuida homogéneamente dentro de la columna ocupando la mayor superficie posible y permitiendo así un flujo de disolución uniforme y constante a lo largo del lecho de biomasa. Una vez mojada se determina la altura del lecho, dato necesario para calcular tiempos de residencia del contaminante en la columna.

La parte superior del material se cubrió con una capa de perlas de vidrio para evitar la pérdida de biomasa y asegurar el empaquetado del lecho. En el fondo de la columna se colocó una lámina porosa de geotextil que sirve de soporte al material y permite que se alcance una buena distribución del líquido y un flujo uniforme en el interior de la columna; también se colocó una capa de perlas de vidrio en la base de la columna para aguantar la lámina porosa y evitar pérdidas de material por la parte inferior (ver **Figura 2.8**).



**Figura 2.8.** Columna de vidrio rellena de biomasa y acondicionada para el proceso de adsorción

Una vez acondicionada la columna, se prepararon las disoluciones de Hg(II) o mezclas de Hg(II)/cationes divalentes o Hg(II)/colorante. Las disoluciones se pasaron a través de la columna en modo de flujo ascendente utilizando una bomba peristáltica (Watson-Marlow).

La concentración de Hg(II) o de otros compuestos estudiados, se determinó tomando muestras a la salida de la columna periódicamente mediante un dispositivo muestreador programado, como se puede observar en la **Figura 2.9**.



**Figura 2.9.** Dispositivo experimental de los estudios en continuo. Incluye la columna, el muestreador automático y la bomba peristáltica.

Para cada masa de material utilizado y altura del lecho obtenida, se ajustó la velocidad de flujo de la disolución para intentar obtener un tiempo de residencia en la columna comprendido entre 15 y 35 min, rango de valores recomendados en la bibliografía (Cooney, D. O., 1999). Además, se ha ajustado un tiempo de residencia igual para columnas en las mismas condiciones.

Los parámetros de cada una de las columnas hechas se muestran en la **Tabla 2.4.**

**Tabla 2.4.** Experimentos en columna realizados. Parámetros operacionales fijados para cada una de ellas.

		C (mmol·L <sup>-1</sup> )	Masa (g)	Altura (cm)	Flujo (mL·min <sup>-1</sup> )	t <sub>res</sub> (min)
<i>S.muticum 2</i> nativo	Hg(II)	0.5	30	27	8	23.8
<i>S.muticum 2</i> protonado	Hg(II)	0.5	30	17	5	24
Helecho	Hg(II)	0.5	30	18	5	25.5
	Hg(II)	0.5	30	18	5	25.5
	Pb(II)					
Cd(II)						
<i>S. muticum 3</i> nativo	Hg(II)	0.5	21	30	8.7	24.4
	Hg(II) AM	0.5	21	28	8.7	22
<i>S. muticum 3</i> modificado (etanol)	Hg(II)	0.5	21	33	8.7	27

## 2.9. INTERCAMBIO CON CALCIO

Se han llevado a cabo dos tipos de experimentos diferentes para estudiar el intercambio de cationes divalentes con los cationes Ca<sup>2+</sup> retenidos en la biomasa.

- Barrido variando la concentración de los metales pesados.

Se prepararon disoluciones de Hg(II), Pb(II), Cd(II) y Cu(II) de concentraciones 0.5, 1 y 2 mmol·L<sup>-1</sup>. Al igual que en el resto de las pruebas en *batch*, 40 mL de estas disoluciones se pusieron en contacto con 0.1 g de la biomasa del alga parda cargada con Ca<sup>2+</sup>. Las mezclas se mantuvieron 24 h con agitación

orbital. En estos experimentos el pH no se ajustó para evitar que un posible intercambio con el protón afecte al intercambio entre el calcio y los metales pesados. Finalmente se midió en cada caso la concentración de calcio liberado a la disolución en relación con la cantidad de metal adsorbido por la biomasa. La concentración final de Hg(II) se midió por la técnica colorimétrica previamente descrita, mientras que los demás metales pesados y el calcio se midieron por espectroscopía de absorción atómica (AAS).

➤ Cinéticas de intercambio con calcio

Se realizó un estudio cinético poniendo en contacto 100 mL de Hg(II), Pb(II) o Cd(II)  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  con 0.25 g de biomasa tratada con calcio en un celda termostata a  $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ . En cada experimento se retiraron alícuotas de disolución a distintos intervalos de tiempo midiendo la concentración de calcio liberado y la concentración del metal que queda en disolución, para determinar la cinética de intercambio entre ambos. El pH en estas pruebas no se ajustó, pero se midió, estando en todos los casos en valores superiores a 5.5.

En estos experimentos se aplicó la corrección de volumen para determinar los milimoles de calcio liberados y los milimoles de metal adsorbidos.

Además de las cinéticas de intercambio de cationes divalentes-calcio, también se estudió la cinética de liberación del calcio retenido en la biomasa en una disolución de agua desionizada sin presencia de ningún metal pesado. Esta prueba tuvo como objetivo cuantificar una pequeña cantidad de calcio que se libera a disolución y que no se elimina en las etapas previas de lavado de la biomasa.

## 2.10. INMOVILIZACIONES DE LA BIOMASA

En este apartado se describirá el procedimiento experimental para realizar dos procesos diferentes de inmovilización de la biomasa (*S. muticum* 3). En primer

lugar, se realizó una inmovilización de la biomasa *S. muticum* mediante un gel de sílice y en segundo lugar, la formación de un material compuesto por gel de sílice e hidroxiapatita para la posterior encapsulación de cultivos de microalgas o biomasa muerta.

### 2.10.1. Inmovilización de *Sargassum muticum*

Para obtener la encapsulación de la biomasa se lleva a cabo un proceso sol-gel que da lugar al material compuesto de gel de sílice y alga y que consiste en el procedimiento experimental similar al desarrollado por Soltmann (Soltmann, U. et al., 2010) y que se describe a continuación:

Se mezclan 10 mL de TEOS (tetraetil ortosilicato), 40 mL de etanol y 20 mL de HCl 0.01 M. Esta mezcla se deja con agitación magnética en un vaso de precipitados durante 20 horas. A continuación se añade sobre la disolución la cantidad de biomasa necesaria para obtener proporciones de biomasa entre el 30% y el 70% (p/p SiO<sub>2</sub>), tomándose la fracción de partícula más pequeña, inferior a 125  $\mu\text{m}$ . Los gramos de biomasa a añadir en cada porcentaje estudiado se calculan teniendo en cuenta los moles de SiO<sub>2</sub> en 10 mL de TEOS.

A la mezcla ya con la biomasa incorporada se añade la cantidad necesaria de NaOH 2M hasta que la mezcla alcanza pH 7 y comienza a formarse el gel. Este gel así obtenido se deja en la nevera a 4°C durante 3 días. Tras este periodo, se retira de la nevera y se tritura con la ayuda de una espátula para su posterior secado en estufa a 60°C durante 24h hasta obtener el material seco. Se pesa el producto final y se calcula el porcentaje que hay de la biomasa añadida sobre peso seco total.

Este producto se tritura, se tamiza y se separa en tres fracciones de tamaños de partícula diferentes:  $\phi > 500 \mu\text{m}$ ,  $250 \mu\text{m} < \phi < 500 \mu\text{m}$  y  $\phi < 250 \mu\text{m}$ .

En la **Tabla 2.5** se detallan las cantidades de biomasa añadida para cada porcentaje de material obtenido y los porcentajes de biomasa sobre el peso seco del producto final obtenido.

**Tabla 2.5.** Proporciones de los materiales compuestos obtenidos

<b>% (p/p SiO<sub>2</sub>)</b>	<b>Biomasa (g)</b>	<b>% Biomasa sobre peso seco total</b>
30	0.8	21.5
40	1.1	25
50	1.3	28.6
60	1.6	34.2
70	1.9	36.7

Además de estos materiales, también se sintetizó un gel sin alga añadida para comprobar si el material inorgánico tiene capacidad de adsorber o eliminar el mercurio en disolución.

Con los materiales compuestos obtenidos se llevaron a cabo 2 tipos de ensayos de adsorción de mercurio diferentes: un barrido de eliminación del metal con cada porcentaje de material formado y una cinética de adsorción con los mismos materiales.

- Barrido: 40 mL de una disolución de Hg(II) de 2.5 mmol·L<sup>-1</sup> se pusieron en contacto con la cantidad de material compuesto necesario para mantener en todos los casos una dosis de alga de 2.5 g·L<sup>-1</sup> calculada sobre el porcentaje en peso seco total. La mezcla se mantuvo en agitación constante a 175 rpm durante 24 h y se midió el pH final.
- Cinéticas: se sigue un procedimiento análogo al descrito en el apartado de estudios cinéticos, añadiendo también la cantidad de material compuesto necesaria para mantener la dosis de biomasa en 2.5 g·L<sup>-1</sup>.



Los datos de eliminación de mercurio sobre la biomasa inmovilizada se comparan con los obtenidos previamente con la biomasa nativa.

### 2.10.2. Formación de un material compuesto SiO<sub>2</sub>/Hidroxiapatita

#### - *Síntesis de la Hidroxiapatita (HAp)*

Se ha sintetizado este compuesto mediante el procedimiento experimental que se describe a continuación (El Hammari, L. et al., 2007):

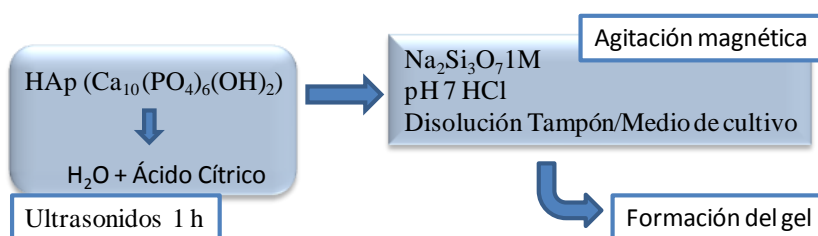
Se prepara una disolución etanol/agua al 50% (v/v) y se mezclan 7.48 g de Ca(OH)<sub>2</sub> con 100 mL de esta disolución en un frasco de 500 mL. Esta mezcla se agita durante 3 h manteniendo la temperatura de la misma a 25°C mediante un baño de aceite.

Por otro lado, se prepara otra disolución de 6.7 g de (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> en 100 mL de agua que se añade sobre la mezcla anterior una vez transcurridas las 3 h de agitación. La nueva mezcla se agita durante 24 h a 25°C.

Tras las 24 h, el producto resultante se centrifuga 10 min a 8000 rpm. Se controla que el pH del sobrenadante esté entorno a 10 y se elimina el líquido. El precipitado se seca durante la noche en una estufa 100°C.

Después del secado, la HAp pura obtenida se tritura en un mortero y se guarda hasta su uso. Las cantidades de reactivos empleadas se calcularon para obtener una relación molar Ca/P de 1.67, que se corresponde con la estequiometría de la hidroxiapatita.

- Síntesis de geles Sílice/HAp



**Figura 2.10.** Esquema de la formación de los geles de sílice/HAp

En un frasco de vidrio de 5 mL se añadió 1 mL de agua desionizada y el volumen de ácido cítrico 2M necesario para obtener una buena dispersión de la HAp añadida en cada caso; la HAp se incorporó a la mezcla en cantidades crecientes para obtener geles con proporciones entre 10, 20, 30, 40 y 50 % (p HAp/p sílice + HAp) (ver **Tabla 2.6**). El frasco conteniendo la mezcla se dejó en un baño de ultrasonidos el tiempo necesario para obtener una buena dispersión de la HAp (45 min-1 h). Una vez lograda la dispersión, la mezcla se retiró del baño de ultrasonidos y se añadió 1 mL de  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  (SiNa) 1M, bajo agitación magnética. El pH de la nueva mezcla se ajustó a 7 mediante las adiciones necesarias de HCl 4M. Cuando se alcanzó este pH, se añadió 1 mL de disolución tampón fosfato, se detuvo la agitación magnética y el gel se formó en unos minutos. Los geles obtenidos se guardaron en los propios recipientes donde se formaron en el frigorífico a  $4^\circ\text{C}$  hasta su utilización. En la **Figura 2.11** se muestran distintos geles de Sílice/HAp formado.

Además de los geles compuestos, también se forma un gel de sílice sin añadir HAp. El procedimiento experimental para obtener este gel es análogo, eliminando la etapa inicial del baño de ultrasonidos y sin necesidad de añadir ácido cítrico.

Las proporciones de los geles formados se muestran en la **Tabla 2.6**.



**Figura 2.11.** Geles de sílice/HAp

**Tabla 2.6.** Proporciones de silicato de sodio (SiNa), HAp y ácido cítrico (AC) añadidos en los geles formados para cada proporción HAp/SiO<sub>2</sub>. El % p/p de la segunda columna hace referencia a la cantidad de HAp apatita sobre el peso total de sílice + HAp en cada material.

SiNa 1M vol (mL)	HAp/total % p/p	HAp masa (g)	HAp:AC mol:mol	AC vol (mL)	HCl 4M vol (mL)
1	10	0.0067	1:10	0.033	0.400
1	20	0.0150	1:15	0.113	0.120
1	30	0.0257	1:10	0.129	0.100
1	40	0.0400	1:7.5	0.150	0.080
1	50	0.0600	1:5.0	0.150	0.080
1	0	0			0.480

Es importante precisar que la obtención de estos geles es la etapa inicial para formar un material compuesto más complejo que permita la encapsulación de microalgas o la inmovilización de la biomasa, de un modo análogo al proceso sol-gel que se explicó en el apartado anterior. Si lo que se pretende es encapsular cultivos de microalgas es necesario obtener un medio en el que los organismos vivos puedan mantenerse, por eso se añade 1 mL de tampón fosfato, que permite alcanzar un pH análogo a la disolución del medio de cultivo con las microalgas. De esta manera se consiguen los geles bajo unas condiciones experimentales óptimas para su posterior uso para la encapsulación de estos organismos vivos. Si lo que se pretende es utilizar el material para la inmovilización de biomasa muerta, no es necesario la adición del tampón fosfato, pero el procedimiento experimental es análogo.

Con el material compuesto formado se han llevado a cabo estudios de adsorción de plomo, para comprobar la capacidad que presenta para la eliminación de metales pesados. Para estos estudios, los materiales se utilizaron como gel o secando los geles previamente y utilizándolos como polvo.

- Experimentos de adsorción con geles:

Los geles con diferentes proporciones de HAp fueron preparados en recipientes de plástico siguiendo el procedimiento ya descrito. En un frasco de vidrio, se pone en contacto el gel formado con 10 mL de disolución de Pb(II) de 0.005, 0.05, 0.1, 0.25 ó 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> con agitación magnética suave durante 24 h. La barra agitadora se mantiene alejada del gel evitando su rotura tal y como se muestra en la **Figura 2.12**. El pH se controla a lo largo del proceso, manteniéndose en valores entre 5 y 6. Tras 24 h la disolución se separa del gel y se centrifuga durante 5 min a 8000 rpm, separando así las posibles partículas de gel que puedan interferir en la medida del plomo en disolución. Las disoluciones finales se acidifican hasta pH inferior a 2 con HNO<sub>3</sub> concentrado y se conservan en el frigorífico a 4°C hasta su análisis. Las concentraciones del metal se miden por AAS.



**Figura 2.12.** Prueba en *batch* de adsorción de plomo sobre el material compuesto sílice/HAp.

- Experimentos de adsorción en polvo

Los geles preparados se secan en una estufa a 70°C durante la noche. El polvo se obtiene al triturar este producto seco en un mortero.

Los experimentos se llevaron a cabo poniendo en contacto 0.05 g del material en polvo con 10 mL de una disolución de Pb(II) de concentración 0.005, 0.05, 0.1, 0.25 ó 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>. Esta mezcla se mantuvo en contacto durante 24 h con agitación magnética. Durante este tiempo el pH de las disoluciones permaneció estable en valores entorno a 6.

Después de las 24 h de contacto, la mezcla se centrifugó y la disolución final se acidificó con HNO<sub>3</sub> hasta pH inferior a 2, conservándose en el frigorífico hasta la medida de la concentración final de plomo por AAS.

Los estudios iniciales de adsorción tanto sobre geles como sobre polvo se llevaron a cabo fijando la concentración de plomo en 0.25 mmol·L<sup>-1</sup>, con estas

pruebas se comprobó cuál era el material que presentaba mejores características como adsorbente de este metal; el resto de estudios, variando la concentración del plomo, se realizaron sólo con el material con 10% de HAp, el gel de sílice sin HAp añadida y HAp pura en polvo.

### 2.11. CARACTERIZACIÓN

#### - Infrarrojo de Transformada de Fourier (*FTIR*)

Se obtuvieron los espectros de IR de la biomasa utilizando un Bruker Vector 22 (Biospin Corporation, Billerica, USA) equipado con un dispositivo Specac Golden Gate (Specac Ltd., Kent, UK), que permite la determinación directa de los espectros infrarrojos de los materiales sólidos sin tratamiento adicional o soporte físico. Los análisis FTIR se hicieron para identificar los posibles grupos funcionales presentes en la biomasa.

#### - Microscopía de barrido electrónico (*SEM*)

Se lleva a cabo esta técnica con el fin de analizar diferencias estructurales entre los materiales probados en los procesos de adsorción. Los análisis se realizaron en su mayoría con un JEOL JSM 6400 (Jeol GmbH, München, Alemania), equipado con un sistema Oxford Inca Energy 200 (Oxford Instruments, Abingdon, UK) para la Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS), que permite la determinación cualitativa y semicuantitativa de los compuestos sobre la superficie del material.

#### - Microscopía de Transmisión electrónica (*TEM*)

Esta técnica sólo se ha utilizado para analizar la HAp pura sintetizada y los materiales compuestos sílice/HAp en polvo. Para preparar las muestras se utiliza como disolvente una pequeña cantidad de etanol puro.

- Análisis de la superficie de los materiales: Isotermas BET

Se realizaron análisis de la superficie del helecho y también de los materiales compuestos sílice/HAp mediante el uso de Isotermas BET. Las superficies específicas de los materiales sílice/HAp, de la HAp pura y de la sílice se determinaron a través de las isotermas BET mientras que el tamaño y volumen de poro de los mismos se estimaron utilizando la aproximación Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Estos estudios sirven para realizar una comparativa de la porosidad de los adsorbentes y permitir relacionar estas medidas con la capacidad que presentan los diferentes materiales probados.

- Difracción de Rayos X

Para determinar la estructura cristalina de la HAp pura y la añadida en los materiales compuestos se utilizó la Difracción de Rayos X sobre polvo.

Esta técnica se aplicó sobre los geles secados en estufa a 70°C y también sobre estos mismos materiales tras someterlos a un lavado para eliminar restos del NaCl que se forma durante el proceso de síntesis. El lavado consistió en poner unos miligramos de polvo en contacto con 10 mL de agua desionizada y centrifugar la mezcla a 8000 rpm durante 5 min. Una vez finalizada la centrifugación, el sobrenadante se elimina cuidadosamente, dejando el sólido en el fondo del recipiente. El proceso se repite dos veces más y el producto final se seca en estufa a 70°C durante la noche.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Ackermann, G., Roder H., (1977), Photometric Determination of Mercury(II) in Nanogram Range Using Thio-Michlers Ketone. *Talanta* 24:99-103
- Bai, R.S., Abraham T.E., (2002), Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. *Water Research* 36:1224-1236
- Cooney, D.O., (1999), Adsorption design for wastewater treatment. *Lewis Publishers*, Boca Raton, Fl.
- Davis, T.A., Volesky B., Vieira R.H.S.F., (2000), Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research* 34:4270-4278
- El Hammari, L., Merroun H., Coradin T., Cassaignon S., Laghzizil A., Saoiabia A., (2007), Mesoporous hydroxyapatites prepared in ethanol-water media: Structure and surface properties. *Materials Chemistry and Physics* 104:448-453
- Lodeiro, P., Cordero B., Grille Z., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2004), Physicochemical studies of Cadmium (II) biosorption by the invasive alga in Europe, *Sargassum muticum*. *Biotechnology and Bioengineering* 88:237-247
- Lodeiro, P., Rey-Castro C., Barriada J.L., Sastre de Vicente M.E., Herrero R., (2005), Biosorption of cadmium by the protonated macroalga *Sargassum muticum*: Binding analysis with a nonideal, competitive, and thermodynamically consistent adsorption (NICCA) model. *Journal of Colloid and Interface Science* 289:352-358
- Lodeiro, P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2006), Thermodynamic and kinetic aspects on the biosorption of cadmium by low cost materials: A review. *Environmental Chemistry* 3:400-418



- Matheickal, J.T., Yu Q., Woodburn G.M., (1999), Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. *Water Research* 33:335-342
- May, P.M., Williams D.R., Linder P.W., Torrington R.G., (1982), The use of glass electrodes for the determination of formation-constants. 1. A definitive method for calibration *Talanta* 29:249-256
- Rey-Castro, C., Lodeiro P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2003), Acid-base properties of brown seaweed biomass considered as a Donnan Gel. A model reflecting electrostatic effects and chemical heterogeneity. *Environmental Science & Technology* 37:5159-5167
- Rubín, E., Rodríguez P., Herrero R., Vicente M.E.S., (2010), Adsorption of methylene blue on chemically modified algal biomass: equilibrium, dynamic, and surface data. *Journal of Chemical and Engineering Data* 55:5707-5714
- Soltmann, U., Matys S., Kieszig G., Pompe W., Böttcher H., (2010), Algae-silica hybrid materials for biosorption of heavy metals. *Journal of Water Resource and Protection* 2:115-122
- Wang, J., (1985), Stripping analysis : principles, instrumentation, and applications. *VCH*, Deerfield Beach, FL
- Wing, R.E., (1996), Corn fiber citrate: Preparation and ion-exchange properties. *Industrial Crops and Products* 5:301-305

3. ELIMINACIÓN DE MERCURIO: ESTUDIO  
FISICOQUÍMICO DE LA INTERACCIÓN DEL METAL  
CON MATERIALES NATURALES

---

*MERCURY REMOVAL: A PHYSICOCHEMICAL STUDY  
OF METAL INTERACTION WITH NATURAL MATERIALS*

---

Leticia Carro, Roberto Herrero, José L. Barriada,

Manuel E. Sastre de Vicente

*Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2009; 84: 1688-1696

### 3.1. ABSTRACT

**BACKGROUND:** Mercury is considered one of the most harmful heavy metals to the environment and human health so recently remediation processes have been developed in order to eliminate this metal from wastewaters. Metal retention by natural polymers is a good alternative technique to remove heavy metals from solution.

**RESULTS:** A screening of 25 potential mercury sorbents was carried out at 3 different pH values in order to find appropriate biomass to remove this metal from polluted waters. High sorption capacities were found for many of the materials studied. Kinetic studies showed short times to reach equilibrium, about 30 min to attain 80% of total mercury uptake using brown algae. For *S. muticum*, sorption isotherms were obtained at several temperatures and a sorption enthalpy value was obtained. Desorption experiments were performed to determine the possibility of recycling of this brown alga.

**CONCLUSIONS:** Different materials have been found to be potential good adsorbents of mercury. A detailed study showed that *S. muticum* constitutes an excellent material for mercury uptake. This brown alga shows a fast kinetic process, a wide pH range of high adsorption and very high metal uptake.

### 3.2. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son contaminantes de elevada importancia debido tanto a su presencia en el medioambiente, como a sus niveles de concentración en aguas potables y residuales derivadas de diferentes industrias. En muchos casos, las concentraciones de estos metales en dichas aguas exceden los estándares sanitarios permitidos. Además, estos metales son no biodegradables y tienen efectos ecológicos nocivos debido a su acumulación en organismos vivos y su capacidad para transmitirse a través de la cadena alimentaria (Volesky, B., 2003).

El mercurio es uno de los metales con mayor potencial de riesgo debido a su gran toxicidad y a sus efectos negativos sobre la salud humana y la vida acuática. Este metal puede entrar en el medioambiente tanto a través de procesos naturales, como por vía antropogénica. Entre las fuentes más importantes de contaminación de mercurio se encuentran los efluentes de industrias de cloro-sosa y refinado de aceites, plásticos y fabricación de baterías. En el medioambiente acuático, el mercurio existe principalmente en dos formas: como ión inorgánico divalente, que puede aparecer hidratado o complejado con cloruro, hidróxido o sulfuro (Wang, Q. et al., 2004); o como ión orgánico, principalmente como monometil mercurio (Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

La eficaz eliminación del mercurio, al igual que cualquier otro contaminante presente en los efluentes, es necesaria para prevenir potenciales riesgos en el medioambiente y en la salud humana. Para llevar a cabo esta eliminación se utilizan distintas tecnologías como la precipitación química, intercambio iónico o adsorción con carbón activo; pero, en general estas técnicas presentan como desventajas su elevado coste y su ineficacia a bajas concentraciones (Volesky, B., 2003).

La bioadsorción es un método alternativo a las tecnologías convencionales para eliminar de disolución especies metálicas, compuestos y partículas, utilizando para ello biomasa muerta (Wase, J. and Forster, C. F., 1997). Como ya se ha descrito en la presente memoria, la bioadsorción se basa en diferentes procesos; así, dependiendo del mecanismo de retención del metal por el adsorbente, se puede hablar de fisisorción, que depende de fuerzas físicas en la superficie del adsorbente; o quimisorción, que se relaciona con enlaces químicos. Las interacciones de tipo químico que pueden tener lugar incluyen mecanismos basados en el intercambio iónico, la complejación o la precipitación. En muchos casos, el proceso global es la suma de varios de estos mecanismos combinados.

Existen numerosos trabajos de investigación que han estudiado adsorbentes de bajo coste, los cuales eliminan mercurio con elevada eficacia (Herrero, R. et al.,

2005; Manchón-Vizueté, E. et al., 2005; Namasivayam, C. and Periasamy, K., 1993). Un material se asume que es de bajo coste cuando es abundante en la naturaleza o es un material de desecho de una industria y requiere poco procesado para su utilización (Bailey, S. E. et al., 1999). La eficacia de adsorción de los adsorbentes se asocia con algunos grupos funcionales presentes en su estructura. En este trabajo se han estudiado diferentes tipos de materiales con la finalidad de establecer una relación entre la capacidad de adsorción y la composición de dichos material.

La pared celular de las algas tiene un alto contenido en polisacáridos, con grupos funcionales ácidos, principalmente ácido algínico. Estos grupos, junto con las proteínas presentes, pueden proporcionar sitios de enlace para los procesos de bioadsorción (Schiewer, S. and Volesky, B., 1997; Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

En el presente estudio se ha hecho un barrido utilizando diferentes materiales para comprobar su capacidad de eliminación de mercurio una de disolución. Se han llevado a cabo estudios en *batch* o discontinuo a 25°C para analizar la dependencia con el pH en el proceso de bioadsorción y al mismo tiempo, determinar la capacidad de los adsorbentes para dejar niveles muy bajos de mercurio en disolución.

Además de diferentes tipos de alga, se han probado también materiales lignocelulósicos como helecho (*Pteridium aquilinum*), hoja de zarza (*Rubus ulmifolius*) y ña de gato (*Carpobrotus edulis*). La estructura de la lignina presente en estos materiales se caracteriza por tener diferentes grupos funcionales en su superficie, principalmente grupos fenólicos y carboxílicos, que podrían participar en la adsorción de iones metálicos (Guo, X. et al., 2008). Además de los materiales lignocelulósicos mencionados, también se estudiaron granos de café y corteza de pino, materiales con un alto contenido en taninos (Bailey, S. E. et al., 1999).

Otros materiales probados, como la monda de naranja y limón también presentaron elevadas capacidades de eliminación del mercurio. De esta forma, las

mondas de los cítricos se pueden considerar potencialmente buenos adsorbentes para eliminación de metales, tal y como ya se había observado en estudios previos (Schiewer, S. and Patil, S. B., 2008a; b).

Se seleccionaron cuatro materiales del barrido para realizar un estudio cinético: *Sargassum muticum*, arribazón (una mezcla de algas que contenía mayoritariamente el alga parda *Cystoseira baccata*), helecho y café. Además, se llevó a cabo el estudio del equilibrio con estos cuatro materiales. Con el *Sargassum muticum*, se comprobó la eficacia de eliminación del mercurio a cuatro temperaturas diferentes y por último, se estudió la capacidad de regeneración de este material.

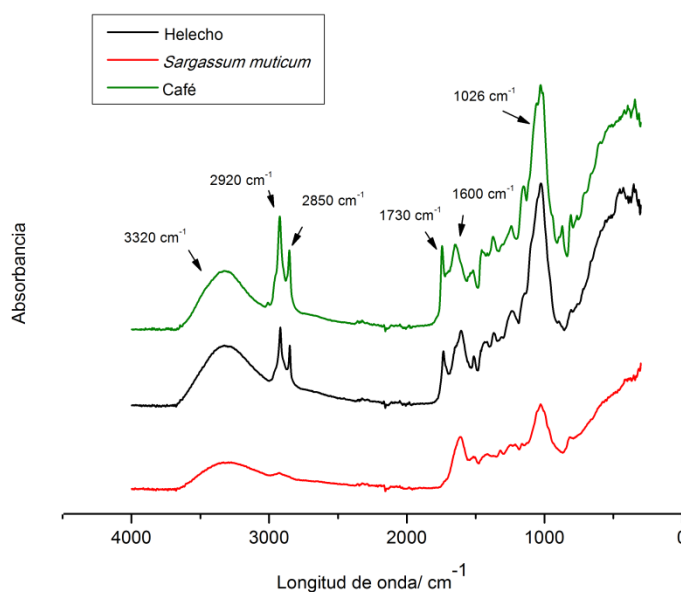
En este estudio se trabajó con *S. muticum* 1 (ver apartado 2.1. de la presente memoria).

### 3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3.1. Caracterización de los adsorbentes

Se han realizado los espectros de infrarrojo con el fin de identificar los grupos funcionales más característicos presentes en la estructura del material. En la **Figura 3.1** se pueden ver los espectros de infrarrojo para *S. muticum*, helecho y café. La banda a  $3320\text{ cm}^{-1}$  se asocia con los grupos  $\text{-NH}$  y las vibraciones de tensión de los grupos  $\text{-OH}$  aromáticos y alifáticos (Guo, X. et al., 2008). Las bandas a  $2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  se asocian con tensiones en grupos metilo y metileno de cadenas laterales y grupos metoxilo aromáticos. Estas dos bandas son mucho más intensas en el helecho y en el café que en el *S. muticum*, lo que puede asociarse a la diferente estructura de los materiales y los grupos funcionales que están presentes en cada uno de ellos. La lignina, presente en el helecho, está formada por fenoles polivalentes y cadenas insaturadas en anillos aromáticos (Bailey, S. E. et al., 1999), mientras que los polisacáridos son los componentes principales de la pared

celular de las algas (Crist, D. R. et al., 1994). Las bandas a  $1730\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  corresponden con las vibraciones de tensión del grupo C=O. Las bandas entre  $1600$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$  pueden relacionarse con vibraciones del esqueleto aromático (Guo, X. et al., 2008; Suhas et al., 2007) y la banda a  $1026\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la tensión C-O en los grupos alcohol.



**Figura 3.1.** Espectro FTIR para *S. muticum*, helecho y café. Los espectros está desplazados para evitar que la superposición.

El espectro observado con estos materiales es muy similar al espectro obtenido después de la adsorción del mercurio. Se puede percibir una leve disminución en la intensidad de la banda del grupo C=O a  $1600\text{ cm}^{-1}$  después de la eliminación del metal, lo que sugiere la implicación de este grupo en la eliminación del metal. Los análisis de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) de todos estos materiales confirman la presencia en sus estructuras de diversos

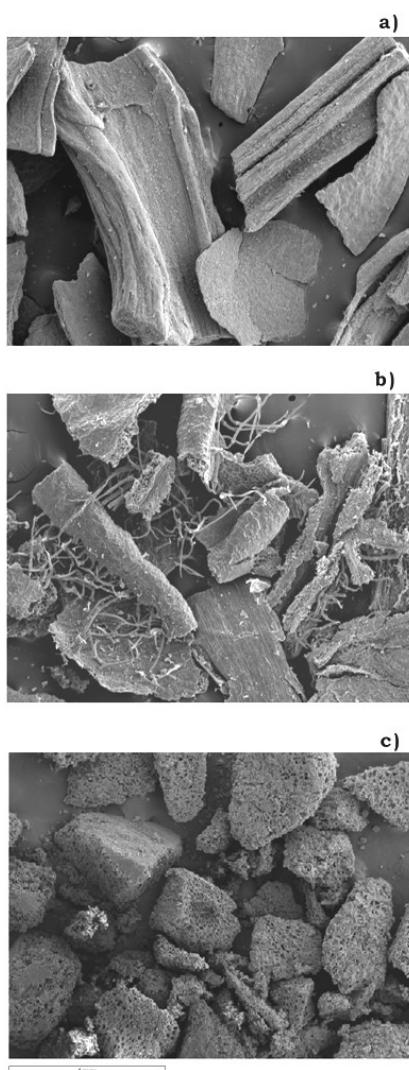


grupos funcionales que pueden relacionarse con la capacidad de eliminación del mercurio (hidroxilo, carbonilo, metoxilo, etc.).

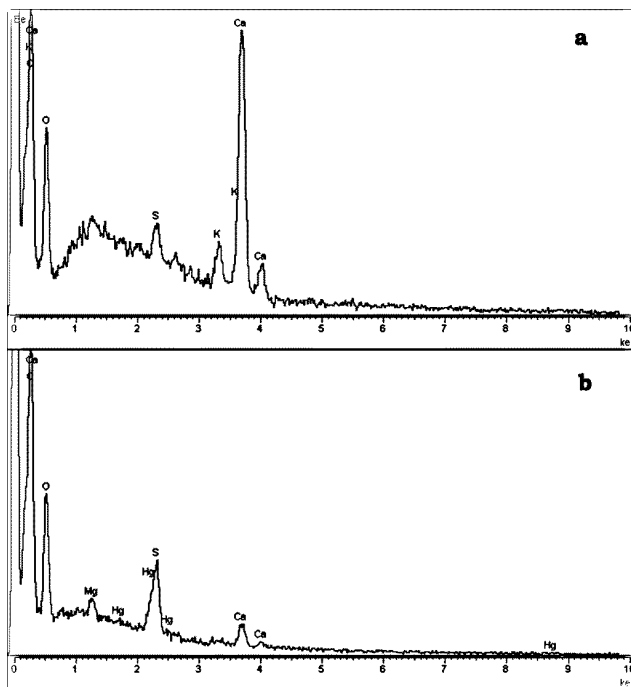
Los estudios SEM (Microscopía electrónica de barrido) y EDS (Espectroscopía de Energía Dispersada de rayos-X) se llevaron a cabo con *S. muticum*, helecho y café. Para obtener una mejor resolución en las micrografías se utilizó un revestimiento de oro como conductor eléctrico. Por otro lado, se necesitó un revestimiento de grafito para evitar la superposición de los picos del oro y mercurio en los análisis EDS. Todos los materiales estudiados se secaron a 60°C durante 24 horas, pero este tratamiento no fue suficiente para eliminar toda el agua del café, por lo que este material se deshidrató por secado en punto crítico utilizando CO<sub>2</sub>. Tras el secado en punto crítico, se pudieron obtener imágenes de SEM más claras para este material.

Los análisis SEM mostraron diferencias significativas en la superficie de los materiales. Mientras que el *S. muticum* tiene una superficie lisa y homogénea, el helecho es un material más heterogéneo con grandes diferencias entre sus partículas. El café por su parte presenta una estructura muy porosa (ver **Figura 3.2**).

Los análisis EDS se realizaron para verificar la presencia de mercurio en la estructura del material después del proceso de adsorción. Los picos correspondientes al mercurio aparecen en el espectro de todos los materiales; este hecho confirma la adsorción del metal en la superficie de la biomasa. En algunos casos, como sucede con el *S. muticum*, aparecen en el material nativo los picos de otros elementos como el sodio y potasio, que decrecen o desaparecen del espectro tras la adsorción del mercurio (**Figura 3.3**). La presencia de potasio y especialmente de calcio en el alga se explica fácilmente teniendo en cuenta la matriz salina; incluso aunque el alga haya sido lavada con agua antes del secado, el alginato de la pared celular puede retener estos iones, particularmente el calcio.



**Figura 3.2.** Imagen SEM para a) *S. muticum*, b) helecho y c) café. Aumento 45x



**Figura 3.3.** Espectro EDS de *S. muticum*: a) antes de la adsorción de mercurio y b) después del proceso de adsorción

### 3.3.2. Barrido de materiales

En la **Tabla 3.1** se muestran los resultados obtenidos con cada material a tres rangos diferentes de pH. Para el intervalo de pH 5-6 y con una concentración inicial de mercurio de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , se observa que el 90% de metal se elimina de disolución con casi la mitad de los materiales estudiados. A este pH, se obtiene una elevada adsorción al mismo tiempo que no se espera la precipitación del mercurio como hidróxido (Herrero, R. et al., 2005). Los materiales del 1 a 6 muestran una capacidad muy baja, mientras que los materiales del 7 a 14 tienen una capacidad

media y los del intervalo del 15 a 25 presentan elevados porcentajes de eliminación del metal.

En general, la eliminación del metal disminuye a pH entre 3 y 4 y se incrementa significativamente a pH entorno a 7, dónde la mayoría de los materiales muestran porcentajes de eliminación de mercurio superiores a 80% (**Tabla 3.1**). Se puede observar que algunas algas tienen elevadas capacidades de eliminación, incluso a pH bajos. El *S. muticum* alcanza más del 90% de eliminación del mercurio en todos los intervalos de pH estudiados. Otras algas con una capacidad de adsorción media alcanzan más del 70% de eliminación del metal a pH entorno a 4, como el *Gelidium sesquipedale* o el *Ascophyllum nodosum*.

La dependencia de la eliminación del mercurio con el pH ya se ha comprobado en trabajos previos (Herrero, R. et al., 2005) y no se relaciona únicamente con los grupos funcionales en la estructura del bioadsorbente sino que también depende de la especiación del metal en disolución (Barriada, J. L. et al., 2008; Herrero, R. et al., 2005). La distribución esperada para el  $\text{HgCl}_2$  en disolución en función del pH está gobernada por especies neutras. La especie  $\text{HgCl}_2$  disuelta es la principal a pH por debajo de 5, mientras que por encima de 7, el mercurio se encuentra mayoritariamente como  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Para pH entre 5 y 7 aparecen ambas especies en diferentes ratios además de  $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ , que también puede encontrarse como especie predominante (Schecher, W. D. and McAvoy, D. C., 1992).

Otros metales como cadmio o plomo habitualmente se eliminan de disolución a valores de pH en los que se encuentran como cationes libres y donde el adsorbente aparece en su forma desprotonada, sin embargo, la eliminación del mercurio tiene lugar a través de especies neutras. Por ello, es más complicado de predecir que se den bajas eliminaciones en medios ácidos para este metal, como ocurre normalmente con otros cationes metálicos. Estos resultados indican que, con los materiales usados en este estudio, la eliminación de especies neutras de mercurio, en algunos casos, incluso tiene lugar bajo condiciones moderadamente ácidas.

**Tabla 3.1.** Resultados obtenidos del barrido con 25 materiales a pH 3-4, pH 5-6 y pH 7-8. Concentración inicial de mercurio de 100 mg·L<sup>-1</sup> y 0.1 g de biomasa (dosis de adsorbente 2.5 g·L<sup>-1</sup>). Los valores de  $Q_e$  están dados de acuerdo con la ecuación (3.1) después de 24 horas de contacto con el material.

Material	pH 3-4		pH 5-6		pH 7-8	
	$Q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	% Elim	$Q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	% Elim	$Q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	% Elim
1 Piedra	0	0	0	0	0	0
2 Metacrilato	1.4	3.5	1.8	4.4	2.2	5.6
3 <i>Miscantus sinensis</i>	8.3	21.2	2.5	6.4	21.4	54.1
4 Semillas de girasol	0.4	1.1	11.7	29.4	15.9	39.8
5 <i>Codium tomentosum</i> (alga verde)	0.6	1.5	13.3	33.2	31.9	79.7
6 Arribazón 1	2.8	7.1	14.7	36.4	36.2	91.2
7 <i>Laminaria ochroleuca</i> (alga parda)	3.6	9.0	26.6	67	30.1	98.2

Material	pH 3-4		pH 5-6		pH 7-8	
	$Q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	% Elim	$Q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	% Elim	$Q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	% Elim
8 <i>Chondrus Crispus</i> (alga roja)	3.1	7.8	28.8	73.7	32.2	81.1
9 <i>Ulva rigida</i> (alga verde)	10	24.9	30.3	76.3	33.9	86.4
10 Monda de limón	11.1	30.2	30.9	77.1	34	84.7
11 <i>S. muticum oxidado</i> (alga parda)	10.1	25.6	32.3	78.8	39.5	94.7
12 <i>Pteridium aquilinum</i> (helecho)	29.3	73.7	32.2	80.5	40.2	100
13 <i>Gelidium sesquipedale</i> (alga roja)	29	72.7	33.5	84	36.8	93
14 Corteza de pino	24.3	62.5	34.3	85.8	33.1	83.6
15 <i>Carpobrotus edulis</i> (uña de gato)	8.1	21.4	34.9	88.9	36.4	92.6
16 <i>Ascophitium nodosum</i> (alga parda)	28.2	74.8	33.7	89.7	34	86.5

Material	pH 3-4		pH 5-6		pH 7-8	
	$Q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	% Elim	$Q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	% Elim	$Q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	% Elim
17 Monda de naranja	19.8	50.1	35.8	90.2	35.3	89.4
18 <i>Fucus spiralis</i> (alga parda)	16.8	42.1	36.2	90.5	37.7	93.9
19 <i>Rubus ulmifolius</i> (hoja de zarza)	17.6	44.3	36.5	91.2	39.6	99.2
20 <i>S. muticum</i> (alga parda)	36.6	92.7	36.7	92.2	37.9	96.1
21 <i>Fucus ceranoides</i> (alga parda)	22.8	57.3	36.7	92.3	37.5	94.8
22 <i>Fucus serratus</i> (alga parda)	18.9	47.2	37.3	93.2	36.9	92.4
23 <i>Bifurcaria bifurcata</i> (alga parda)	19.5	51.2	37.3	94.9	37.8	95.2
24 Café	10.6	27.0	39	96.8	39.2	97.7
25 Arribazón 2	27.9	69.4	38.4	97.5	39.1	98.6

Cabe destacar la eficacia de eliminación encontrada para las algas. Se han estudiado algas pardas, rojas y verdes y se observó que las algas pardas muestran mejor capacidad de adsorción que los otros dos tipos, este hecho es particularmente pronunciado en el caso de *S. muticum*, *Bifurcaria bifurcata* o las especies *Fucus*. La eliminación de metales pesados por algas pardas ya ha sido tratada en la literatura (Ahmady-Asbchin, S. et al., 2008; Lodeiro, P. et al., 2005a; Lodeiro, P. et al., 2005b; Mata, Y. N. et al., 2008; Romera, E. et al., 2007) y se puede asociar con el contenido de este material en polisacáridos y grupos funcionales de la pared celular que participan en el proceso (Crist, D. R. et al., 1994; Davis, T. A. et al., 2003; Lodeiro, P. et al., 2008). También se han obtenido eliminaciones elevadas de mercurio en los experimentos con arribazón 2, que contiene principalmente el alga parda *Cystoseira baccata*. En trabajos anteriores se ha estudiado esta alga para la eliminación del mercurio (Herrero, R. et al., 2005), comprobándose su elevada eficacia en la retención de este metal.

Para el helecho, la hoja de zarza y la corteza de pino también se han alcanzado valores de  $Q_e$  elevados. Se puede ver que en los experimentos en los que se usa el helecho, se obtiene una eliminación del metal del 100% cuando el pH se ajusta entorno a 7, y cerca del 80% a pH 5. Esta capacidad de adsorción se puede relacionar con el contenido en lignina y además a la complejación o procesos de intercambio iónico que implican los principales grupos funcionales de la estructura de este polímero (Bailey, S. E. et al., 1999).

Otro material que presentó altas capacidades de eliminación ha sido el café. En este caso, el proceso de adsorción podría estar asociado con el contenido en taninos del material y el elevado número de grupos polihidroxilo y polifenólicos (Bailey, S. E. et al., 1999), que son los grupos que participan en el proceso de adsorción.

Las mondas de limón y naranja son materiales que también pueden ser considerados como prometedores adsorbentes de mercurio. Con la biomasa de piel

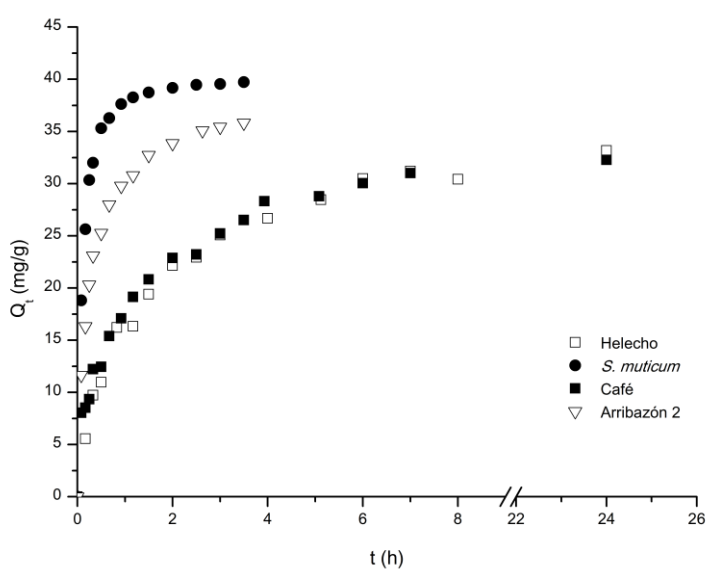


de limón se alcanzó un 77% de eliminación del metal, mientras que con la naranja se obtuvo un 90%, ambas a pH 5.

### 3.3.3. Estudios cinéticos

El principal objetivo de estos estudios fue la determinación del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción con cada material seleccionado y el análisis de las diferencias entre estos materiales.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el barrido, algunos de los mejores adsorbentes fueron las algas, particularmente el *S. muticum* y el arribazón 2, el helecho y el café. Estos materiales constituyen un buen ejemplo de diversos tipos de sustancias naturales con diferentes grupos funcionales potencialmente capaces de la retención del metal (polisacáridos, materiales lignocelulósicos y polihidroxifenoles). A pH 5-6 los cuatro materiales alcanzan elevadas capacidades de eliminación del mercurio (**Tabla 3.1**); de hecho, los cuatro materiales mostraron buenos porcentajes de eliminación, superiores al 70%, en los tres rangos de pH estudiados. El café muestra una eficacia de eliminación significativamente más baja, pero solamente al pH más ácido estudiado. Para pH por encima de 5, la eficacia de eliminación del café es tan buena como la observada con los otros tipos de biomasa. Como consecuencia de estos resultados, los experimentos cinéticos fueron hechos a pH en torno a 5. Este pH de trabajo tiene también dos ventajas importantes: por un lado, está cerca del pH natural al que se encuentran los materiales en la disolución y, por tanto, requiere poco ajuste (bajas adiciones de las disoluciones de base o ácido, NaOH o HNO<sub>3</sub>) y por otro lado, a este pH se evita la precipitación del metal.



**Figura 3.4.** Valores de eliminación de mercurio frente a tiempo para *S. muticum*, arribazón 2, café y helecho. Concentración inicial del metal  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de adsorbente, pH 5.

En la **Figura 3.4** se muestran las cinéticas de adsorción de mercurio con los cuatro materiales. Las gráficas representan la cantidad de eliminación del metal,  $Q_t$  (dónde  $Q_t$  se calcula a través de la Ecuación (3.1) utilizando la concentración a cada tiempo,  $C_t$ , en lugar de la concentración del equilibrio,  $C_e$ ), como función del tiempo para una concentración inicial del mercurio de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . En la **Tabla 3.2** se resumen los resultados obtenidos en estos experimentos, expresados como porcentaje de eliminación del mercurio con respecto a los valores máximos alcanzados (ver ecuación (3.2)).

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m_s} \quad (3.1)$$

$$E(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \cdot 100 \quad (3.2)$$

**Tabla 3.2.** Tiempo requerido para alcanzar el 50% y 80% del máximo de metal eliminado para los materiales seleccionados de acuerdo con los datos cinéticos. Concentración inicial de mercurio 100 mg·L<sup>-1</sup>. Dosis de adsorbente 2.5 g·L<sup>-1</sup>.

	<i>S. muticum</i>	Arribazón 2	Café	Helecho
<b>50%</b>	6 min	12 min	50 min	70 min
<b>80%</b>	30 min	40 min	210 min	240 min

Es destacable, que para los cuatro materiales se alcanza el 80% del total del mercurio eliminado en menos de 4 horas. Con el *S. muticum*, el sistema llega al 50% del total del mercurio eliminado en 6 minutos de contacto con la biomasa y el equilibrio de adsorción se alcanza en 150 minutos. En el sistema con el arribazón 2, se necesitaron 12 minutos para alcanzar el 50% del máximo de eliminación del metal y en torno a 200 minutos para observar variaciones pequeñas en la cantidad de metal adsorbido, indicativo de que se había llegado al equilibrio de adsorción. Los experimentos llevados a cabo con el café mostraron que el 50% del total de mercurio eliminado en menos de 1 hora y 70 minutos con el helecho. Ambos materiales necesitaron un tiempo de contacto cercano a 24 horas para asegurar que se había alcanzado el equilibrio de adsorción. Sin embargo, en 500 minutos aproximadamente, los valores de eliminación del metal ya eran muy próximos a los de equilibrio, **Figura 3.4.**

El tiempo requerido para lograr el equilibrio en estos experimentos es más corto o similar a los valores que se han registrado para la adsorción del mercurio con otros materiales. En trabajos anteriores con resinas de intercambio iónico se obtuvieron tiempos de equilibrio de 24 horas (Chiarle, S. et al., 2000). Por otro lado, se encontraron tiempos de 80 a 120 horas empleando adsorbente carbonosos (Cox, M. et al., 2000; Manchón-Vizueté, E. et al., 2005). Tiempos similares a los registrados con el *S. muticum* se obtuvieron con carbones activos (Zhang, F. S. et al., 2005), sin embargo, tiempos más cortos para alcanzar el equilibrio se alcanzaron con carbones activos obtenidos del furfural (Yardim, F. et al., 2003), aunque en ambos trabajos se utilizaron concentraciones diferentes a las utilizadas en el presente estudio. Tiempos comparables a la misma concentración inicial se observaron con el alga *C. baccata* (Herrero, R. et al., 2005).

De este estudio, es importante destacar la elevada capacidad de adsorción y los tiempos cortos de equilibrio encontrados con el alga *S. muticum*, llegándose a máximos de eliminación de metal en menos de 3 horas. Los tiempos cortos de equilibrio obtenidos con esta alga hacen que este material sea adecuado para comprobar su comportamiento en los procesos de eliminación de mercurio en columna.

#### **3.3.4. Isotermas de adsorción**

Un proceso de adsorción implica un adsorbente y una fase líquida que contiene las especies disueltas para ser adsorbidas (adsorbato). Hay diferentes mecanismos relacionados con la interacción adsorbente-adsorbato y todos ellos tienen lugar hasta que se alcanza el equilibrio (Volesky, B., 2003). La distribución entre fases puede ser descrita a través de las isotermas de adsorción, obteniendo las capacidades máximas de adsorción de mercurio y otros parámetros termodinámicos que definen el proceso de adsorción.

En este estudio, se determinaron las isotermas de adsorción para los cuatro materiales seleccionados a 25°C y los datos se ajustaron al modelo de la isoterma de

Langmuir (**Figura 3.5**). Para el *S. muticum*, las isothermas de adsorción también se obtuvieron a cuatro temperaturas (los datos se muestran en la **Tabla 3.3**).

La ecuación de Langmuir puede obtenerse si el proceso de adsorción se considera un equilibrio tal como:



Dónde A representa los sitios de adsorción en la superficie del adsorbente, M hace referencia a las moléculas del adsorbato en disolución y AM representa el enlace del adsorbato con los sitios del adsorbente con una estequiometría 1:1.

Si consideramos la ley de acción de masas:

$$\frac{[AM]}{[A][M]} = K_M = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (3.4)$$

La concentración máxima de los sitios de adsorción está dada por:

$$[A_t] = [A] + [AM] \quad (3.5)$$

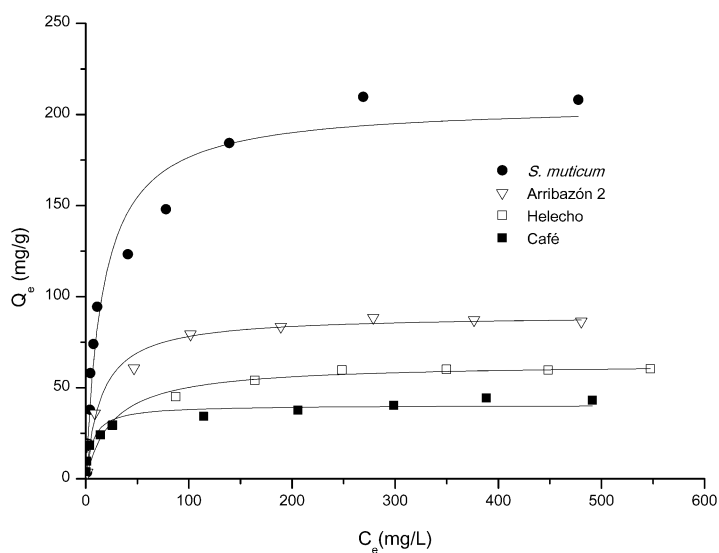
Combinando las dos expresiones, se obtiene la siguiente expresión:

$$[AM] = [A_t] \frac{K_M[M]}{1 + K_M[M]} \quad (3.6)$$

Si  $Q_e$  se considera la cantidad de contaminante adsorbida por unidad de masa de adsorbente, se obtiene la ecuación del modelo de Langmuir:

$$Q_e = Q_{max} \frac{K_M[M]}{1 + K_M[M]} \quad (3.7)$$

donde  $Q_{max}$  es la eliminación máxima de adsorbato y  $K_M$  (constante de Langmuir) es un coeficiente relacionado con la afinidad entre el bioadsorbente y el contaminante. Por lo tanto, estos parámetros se determinan del ajuste de las isothermas con este modelo. Los valores de  $Q_{max}$  y  $K_M$  obtenidos de los experimentos se muestran en la **Tabla 3.4** con los correspondientes coeficientes de correlación. En la **Figura 3.5** se muestran los ajustes de los datos de equilibrio de los cuatro materiales seleccionados utilizando el modelo de la isoterma de Langmuir. [M] en la expresión del modelo es equivalente a  $C_e$  (ver ecuación (3.1)), concentración de equilibrio del metal en disolución.



**Figura 3.5.** Isotherma de mercurio con los cuatro materiales a 25°C y pH 5. Las líneas sólidas corresponden a las curvas de ajuste de Langmuir obtenidas para cada material.

**Tabla 3.3.** Parámetros de Langmuir para la adsorción de mercurio con *S. muticum* a cuatro temperaturas. Dosis de alga 2.5 g·L<sup>-1</sup>, pH 5.

Temperatura(K)	$Q_{max} / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_{max} / \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_M / 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$r^2$
288	180 ± 10	0.89 ± 0.04	12 ± 3	0.96
298	210 ± 10	1.03 ± 0.05	12 ± 2	0.96
308	230 ± 10	1.13 ± 0.05	13 ± 3	0.97
318	270 ± 12	1.34 ± 0.06	14 ± 3	0.97

El alga parda *S. muticum* alcanza un máximo de adsorción de 210 mg·g<sup>-1</sup>, mientras el arribazón, café y helecho mostraron valores más bajos de  $Q_{max}$  en las mismas condiciones experimentales. La cantidad de grupos ácidos totales presentes en los cuatro materiales estudiados se determinaron a través de valoraciones ácido-base. Así, el número de grupos ácidos para el *S. muticum*, arribazón 2, helecho y café son 2.60, 2.64, 0.43 y 0.20 mmol·g<sup>-1</sup>, respectivamente. Como puede observarse, la capacidad de eliminación del mercurio desciende al disminuir el número total de grupos ácidos. Los resultados obtenidos para el arribazón 2 no son coincidentes con esta tendencia, ya que se podría esperar una eliminación de mercurio más elevada teniendo en cuenta el número total de grupos ácidos para este material si se compara con el *S. muticum*. Una posible explicación a este hecho puede basarse en la desprotonación del material, al aumentar el pH tiene lugar la desprotonación de una gran parte de los grupos funcionales presentes en la biomasa y se elimina más mercurio de la disolución; como se puede comprobar en los datos a pH 5-6 que se muestran en la **Tabla 3.1**, intervalo de pH al que se asume que los principales grupos están desprotonados. Sin embargo a pH 4-5, una gran

proporción de los grupos ácidos de la *C. baccata* (principal constituyente del arribazón 2) están todavía protonados (Herrero, R. et al., 2005), lo que puede dificultar la eliminación del mercurio disminuyendo la capacidad de este material con respecto a la del *S. muticum*. Los resultados obtenidos indican que las especies neutras del mercurio se eliminan principalmente de disolución cuando los grupos ácidos presentes en los materiales estudiados están en su forma desprotonada.

**Tabla 3.4.** Parámetros de Langmuir para las isothermas de adsorción de mercurio a pH 4-5 a 298K con *S. muticum*, helecho, café y arribazón 2. pH 5 y dosis de adsorbente 2.5 g·L<sup>-1</sup>

Material	$Q_{\max} / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_{\max} / \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_M / 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$r^2$
<i>S. muticum</i>	210 ± 10	1.03 ± 0.05	12 ± 2	0.96
Arribazón	90 ± 3	0.45 ± 0.01	13.4 ± 0.2	0.98
Helecho	63 ± 3	0.32 ± 0.02	7.7 ± 0.3	0.87
Café	40 ± 2	0.20 ± 0.01	31.0 ± 0.9	0.94

Por otro lado, cabe destacar los datos obtenidos para la constante de Langmuir (**Tabla 3.4**). El valor más alto se encontró para el café, lo que indica una gran afinidad entre la biomasa y el metal y un proceso de adsorción muy efectivo, especialmente a bajas concentraciones. *S. muticum* y helecho mostraron constantes de Langmuir más bajas, pero capacidades de adsorción más elevadas que con el café.

Los valores máximos de eliminación de mercurio obtenidos en este estudio con el *S. muticum* son comparables con otros materiales probados previamente,



tales como el quitosano modificado ( $191 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Jeon, C. and Höll, W. H., 2003), *C. baccata* ( $200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Herrero, R. et al., 2005) o la cáscara de cacahuete tratada con bicarbonato ( $108.89 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Namasivayam, C. and Periasamy, K., 1993). Arribazón, helecho y café han mostrado valores más bajos de  $Q_{max}$  que el alga parda pero estos resultados son similares o incluso superiores que la capacidad máxima de adsorción de materiales como aerogel de carbono ( $34.96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Goel, J. et al., 2005), quitina gruesa ( $70 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y quitina fina ( $66 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Barriada, J. L. et al., 2008) o carbones activos comerciales y granulados (CAC) ( $12.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Namasivayam, C. and Periasamy, K., 1993).

Con el alga parda *S. muticum* se determinaron las isotermas de adsorción a cuatro temperaturas diferentes. Los resultados del ajuste con el modelo de Langmuir se muestran en la **Tabla 3.3** y se puede observar que la capacidad de adsorción de mercurio aumenta con la temperatura.

La constante de afinidad (constante de Langmuir  $K_M$ ) muestra una baja dependencia con la temperatura. Los valores de la constante de afinidad a varias temperaturas pueden usarse para obtener información termodinámica del sistema estudiado, en concreto, la entalpía del proceso ( $\Delta H$ ). Este valor puede calcularse usando la ecuación de van 't Hoff. De la pendiente de la representación de  $\ln(K_M)$  frente  $1/T$  se obtiene  $-\Delta H/R$ . La entalpía del proceso de adsorción obtenida para la adsorción del mercurio en *S. muticum* fue  $\Delta H = 5.13 \pm 0.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . El valor positivo de este parámetro indica que la adsorción del metal por el alga parda es un proceso endotérmico y la baja entalpía se asocia con un fenómeno de fisisorción (Levine, I., 2002).

### 3.3.5. Estudios de desorción

Uno de los principales objetivos en los experimentos de adsorción utilizando materiales de bajo coste es conseguir la regeneración de la biomasa para su reutilización, especialmente en procesos de adsorción-desorción. También se deben tener en cuenta otros parámetros como la solución regeneradora, los

costes y los efectos de contaminación. Además también se deben tener en cuenta las cinéticas de desorción.

En la **Tabla 3.5** se muestran porcentajes de desorción de mercurio a 30 minutos y 24 horas. Se puede observar que los mejores resultados se obtuvieron con HCl. Cabe destacar las pequeñas diferencias encontradas en la desorción del metal utilizando 0.1 mol·L<sup>-1</sup> o 2 mol·L<sup>-1</sup>; este hecho es muy importante porque concentraciones bajas de ácido reducen los costes del proceso y los posibles efectos contaminantes.

El proceso de desorción es muy rápido y cerca del 90 % del mercurio total desorbido se alcanza en 30 minutos. No se encontraron diferencias significativas entre las medidas de mercurio a 24 horas y a tiempos más largos.

**Tabla 3.5.** Estudios de desorción utilizando HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a cuatro concentraciones diferentes. El alga se cargó de metal utilizando una disolución de mercurio de 100 mg·L<sup>-1</sup>. Porcentajes de desorción de mercurio alcanzados a 30 min y 24 h.

Disolución regeneradora	Concentración / mol·L <sup>-1</sup>	% Mercurio desorbido	
		30 min	24 h
HCl	0.01	5	7
	0.1	53	61
	2	58	60
HNO <sub>3</sub>	0.1	6	10
	1	22	30
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	19	26

### 3.4. CONCLUSIONES

La mayoría de los materiales probados en el barrido mostraron una elevada capacidad de eliminación del mercurio, especialmente a pH superior a 5. Aunque sólo cuatro de estos materiales se seleccionaron para un estudio más detallado de las cinéticas del proceso y análisis del equilibrio, más de la mitad de los materiales utilizados en el barrido son potencialmente buenos agentes para su uso en la eliminación del mercurio en disolución. La mayoría de los materiales probados provienen de fuentes vegetales, plantas terrestres o algas marinas. El barrido muestra que, aunque se pueden encontrar tendencias generales, como por ejemplo con las algas que se obtienen buenos resultados, es difícil prever el comportamiento de los materiales para la eliminación del metal, justificándose así la necesidad de un barrido de potenciales adsorbentes de metales.

Los resultados obtenidos en los estudios cinéticos mostraron que materiales como *S. muticum* o arribazón 2 presentan valores de adsorción elevados, así como procesos cinéticos rápidos. Los estudios cinéticos muestran tiempos inferiores a 24 horas para alcanzar las condiciones de equilibrio y menos de 4 horas para alcanzar el 80% de la eliminación máxima de mercurio para los cuatro materiales estudiados. Estos resultados son mejores o similares que los tiempos de equilibrio obtenidos con adsorbentes comerciales como materiales carbonosos o resinas de intercambio iónico. Aunque el helecho y el café presentaron un proceso cinético más lento, son capaces de eliminar una cantidad razonable de mercurio en tiempos cortos. Teniendo en cuenta la facilidad para obtener estos dos materiales, se puede considerar que son dos tipos de biomasa adecuados para el uso en eliminación de mercurio.

Los análisis de FTIR demostraron la presencia de los grupos funcionales en la estructura del material como grupos carboxílico, fenólico, hidroxilo o metoxilo, que se pueden relacionar con el proceso de adsorción. Las micrografías de SEM mostraron las diferencias entre las superficies de los adsorbentes y el EDS confirmó la adsorción del mercurio en la superficie del adsorbente.

*S. muticum*, arribazón 2, café y helecho pueden ser considerados potenciales adsorbentes de mercurio, al mismo tiempo que otros materiales menos desarrollados en este trabajo, como las pieles de limón y naranja, son también adecuados para este proceso. De acuerdo con estos resultados, se podría llevar a cabo un análisis de algunos de estos tipos de biomasa para obtener nuevos datos físico-químicos para investigar su posible uso en tratamientos de descontaminación.



**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Ahmady-Asbchin, S., Andrés Y., Gérente C., Le Cloirec P., (2008), Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresource Technology* 99:6150-6155
- Bailey, S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., (1999), A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33:2469-2479
- Barriada, J.L., Herrero R., Prada-Rodríguez D., Sastre de Vicente M.E., (2008), Interaction of mercury with chitin: A physicochemical study of metal binding by a natural biopolymer. *Reactive & Functional Polymers* 68:1609-1618
- Cox, M., El-Shafey E.I., Pichugin A.A., Appleton Q., (2000), Removal of mercury(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent prepared from flax shive. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75:427-435
- Crist, D.R., Crist R.H., Martin J.R., Watson J.R., (1994), Ion exchange system in proton-metal reactions with algal cell walls. *FEMS Microbiology Reviews* 14:309-314
- Chiarle, S., Ratto M., Rovatti M., (2000), Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. *Water Research* 34:2971-2978
- Davis, T.A., Volesky B., Mucci A., (2003), A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37:4311-4330
- Goel, J., Kadirvelu K., Rajagopal C., Garg V.K., (2005), Investigation of adsorption of lead, mercury and nickel from aqueous solutions onto carbon aerogel. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80:469-476
- Guo, X., Zhang S., Shan X., (2008), Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials* 151:134-142

- Herrero, R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilariño T., Sastre de Vicente M.E., (2005), Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research* 39:3199-3210
- Jeon, C., Höll W.H., (2003), Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Water Research* 37:4770-4780
- Levine, I., (2002), Physical Chemistry *McGraw-Hill*, Boston
- Lodeiro, P., Cordero B., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2005a), Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology* 96:1796-1803
- Lodeiro, P., Rey-Castro C., Barriada J.L., Sastre de Vicente M.E., Herrero R., (2005b), Biosorption of cadmium by the protonated macroalga *Sargassum muticum*: Binding analysis with a nonideal, competitive, and thermodynamically consistent adsorption (NICCA) model. *Journal of Colloid and Interface Science* 289:352-358
- Lodeiro, P., Fuentes A., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2008), Cr<sup>III</sup> binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups. *Environmental Chemistry* 5:355-365
- Manchón-Vizueté, E., Macías-García A., Nadal-Gisbert A., Fernández-González C., Gómez-Serrano V., (2005), Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes. *Journal of Hazardous Materials* B119:231-238
- Mata, Y.N., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A., (2008), Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials* 158:316-323

- Namasivayam, C., Periasamy K., (1993), Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution. *Water Research* 27:1663-1668
- Romera, E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A., (2007), Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology* 98:3344-3353
- Schecher, W.D., McAvoy D.C., (1992), MINEQL+: A software environment for chemical equilibrium modeling. *Computers, Environment and Urban Systems* 16:65-76
- Schiewer, S., Volesky B., (1997), Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of protons. *Environmental Science & Technology* 31:1863-1871
- Schiewer, S., Patil S.B., (2008a), Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels. *Journal of Hazardous Materials* 157:8-17
- Schiewer, S., Patil S.B., (2008b), Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology* 99:1896-1903
- Suhas, Carrott P.J.M., Carrott M.M.L.R., (2007), Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology* 98:2301-2312
- Volesky, B., (2003), Sorption and biosorption. *BV Sorbex*, St. Lambert, Quebec
- Wang, Q., Kim D., Dionysiou D.D., Sorial G.A., Timberlake D., (2004), Source and remediation for mercury contamination in aquatic systems-a literature review. *Environmental Pollution* 131:323-336
- Wase, J., Forster C.F., (1997), Biosorbents for metal ions. *Taylor & Francis*, London
- Yardim, F., Budinova T., Ekinçi E., Petrov N., Razvigorova M., Minkova V., (2003), Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere* 52:835-841



Zhang, F.S., Nriagu J.O., Itoh H., (2005), Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research* 39:389-395

4. PRUEBA DINÁMICA DE LA ELIMINACIÓN DE  
MERCURIO DE DISOLUCIÓN A TRAVÉS DE UN  
PROCESO COMBINADO DE ADSORCIÓN-REDUCCIÓN

---

*A DYNAMIC PROOF OF MERCURY ELIMINATION FROM  
SOLUTION THROUGH A COMBINED SORPTION-  
REDUCTION PROCESS*

---

Leticia Carro, Vasilis Anagnostopoulos, Pablo Lodeiro, José L. Barriada,

Roberto Herrero, Manuel E. Sastre de Vicente.

*Bioresource technology* 101 (2010) 8969-8974

#### 4.1. ABSTRACT

Physico-chemical factors affecting mercury elimination from solution using fern as sorbent have been analysed. It was demonstrated that interaction of mercury with this biomass follows two processes, adsorption by the functional groups in the biopolymers of the cell wall and reduction by easily oxidized compounds of the biomass. Batch experiments have been done to analyse the effect of pH, ionic strength of the media or competition with other metals. Ionic strength did not show a significant influence in the process, but mercury speciation with the formation of negatively charge complexes represented an important drawback in metal elimination. Continuous flow conditions were also analysed since many industrial applications will require them. These studies allowed distinguishing the two processes: mercury sorption was observed but also reduction of this metal occurs. Reduction to mercury (I) and metallic mercury has been confirmed by scanning electron microscopy analysis of the column filling after the continuous flow experiments.

#### 4.2. INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio acuático por metales pesados es un importante problema debido a la persistencia de estos compuestos y sus efectos dañinos sobre la vida acuática y la salud humana. El mercurio y sus compuestos son de particular importancia debido a su toxicidad, incluso a bajas concentraciones. Los máximos de concentración permisibles por la UE para mercurio en aguas potables y residuales son 0.001 y 0.005 mg·L<sup>-1</sup>, respectivamente. Este metal se libera al medioambiente a través de diferentes aplicaciones industriales, tales como fabricación de baterías, producción de plásticos y celulosas y actividades de refinado de petróleo (Wang, Q. et al., 2004).

Las técnicas físico-químicas más comunes para la eliminación de mercurio de una disolución son la coagulación, precipitación química, ósmosis inversa,

adsorción química y física, intercambio iónico y extracción. Además, existen plantas industriales donde la extracción del mercurio de los restos cloro-alcalinos se realiza mediante un extractante basado en un mercaptano (Monteagudo, J. M. et al., 2003). Todas estas técnicas tienen importantes inconvenientes, como son los costes elevados y la poca efectividad a bajas concentraciones, lo que limita sus aplicaciones. Es aquí donde la bioadsorción juega un papel destacado (Bailey, S. E. et al., 1999). La adsorción es un proceso comúnmente aplicado en las industrias, principalmente utilizando carbones activos como adsorbente de gran efectividad, sin embargo una de las mayores desventajas de este material es su elevado coste para aplicaciones a gran escala (Zhang, F. S. et al., 2005).

El término bioadsorción se usa para describir la acumulación de los iones metálicos a través de materiales de origen biológico. El proceso conlleva dos pasos: en primer lugar, el contacto de la biomasa con el agua residual contaminada por el metal y en segundo lugar, la separación del bioadsorbente, una vez cargado con el metal, del efluente en el que se encontraba el contaminante. Es importante destacar que los materiales nativos utilizados en bioadsorción suelen ser de bajo coste, abundantes, fácilmente disponibles y respetuosos con el medioambiente (Low, K. S. et al., 2000; Volesky, B., 2003). Los materiales de origen biológico además de ser relativamente abundantes, son altamente selectivos para iones metálicos, ofrecen elevados rendimientos de eliminación y no requieren actividad metabólica, si se trabaja con biomasa muerta. La retención del metal puede ser descrita como un proceso pasivo que incluye una amplia variedad de mecanismos que pueden tener lugar simultáneamente, tales como intercambio iónico, complejación, microprecipitación o coordinación, haciendo difícil distinguir entre etapas individuales (Volesky, B., 2003).

Varios estudios han demostrado que se pueden obtener buenos resultados de eliminación de metal cuando los materiales empleados como bioadsorbentes tienen un gran número de sitios de enlace activos como grupos carboxilo, carbonilo, hidroxilo o amino. Este hecho se explica debido a la capacidad de estos grupos para interactuar con los metales presentes en disolución. Los grupos

funcionales carboxilo e hidroxilo se encuentran en materiales lignocelulósicos (Bouanda, J. et al., 2002), por ello se espera que los bioadsorbentes que derivan de la madera, plantas o residuos de la agricultura, presenten un elevado contenido de estos grupos funcionales.

El helecho, *Pteridium aquilinum*, es una planta muy común en todo el mundo. Puede ser recogida y procesada muy fácilmente para su uso como bioadsorbente. Además, presenta en su estructura grandes cantidades de lignina, uno de los polímeros naturales más abundantes y que contiene diversos tipos de grupos funcionales como fenoles, cetonas o aldehídos. La elevada capacidad de eliminación de metales de la lignina se asocia con los diferentes sitios de enlace de estos grupos funcionales (Guo, X. et al., 2008; Suhas et al., 2007; Tejado, A. et al., 2007). El helecho se ha utilizado previamente para la preconcentración de cadmio y plomo (Barriada, J. L. et al., 2009), mientras que otras divisiones taxonómicas de la misma familia, como el helecho arbóreo o el helecho de agua pretratado, han sido también estudiadas para la eliminación de metales de disoluciones acuosas (Ganji, T. M. et al., 2005).

En estudios anteriores ya se han registrado elevadas capacidades de adsorción utilizando diferentes bioadsorbentes como el alga parda *Cystoseira baccata* (Herrero, R. et al., 2005), hojas del árbol del ricino (Al Rmalli, S. W. et al., 2008), corteza de pino (Palma, G. et al., 2003) y *S. muticum*, helecho, café o arribazón (Carro, L. et al., 2009). La eliminación del mercurio en estas condiciones es un proceso complejo; algunos autores relacionan los resultados obtenidos solamente con los grupos funcionales en la superficie de la biomasa mientras que otros estudios sugieren que algunos de estos grupos funcionales podrían promover la reducción del mercurio, a mercurio (I) o incluso a mercurio metálico (Cox, M. et al., 2000).

En estudios previos (Carro, L. et al., 2009) se han obtenido elevadas capacidades de eliminación de mercurio con materiales naturales como la macroalga marina *S. muticum*, helecho o café. De entre estos materiales, el

helecho presentó una capacidad de adsorción de  $63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , menor que la obtenida para el *S. muticum* ( $206 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Las cinéticas también fueron más rápidas con el alga parda, pero la biomasa de helecho tiene otras ventajas significativas si se compara con el *S. muticum*, entre las que destaca una mayor estabilidad mecánica. Esta propiedad permite el uso del material en estudios en continuo sin tratamientos previos, que sí son necesarios habitualmente con el alga para evitar la desintegración y que la columna se obture. Esta es la razón principal de la selección del helecho para un estudio en profundidad de su capacidad de eliminación de mercurio.

En este capítulo, se describe la efectividad del helecho para eliminar mercurio de disoluciones acuosas en experimentos en *batch* a diferentes pH y variando la fuerza iónica del medio; también se ha llevado a cabo experimentos de eliminación bajo la presencia de varios metales como el plomo, cadmio, cobre, calcio y magnesio. De acuerdo con los resultados obtenidos, se ha propuesto un mecanismo para describir la captación del mercurio por el helecho. La adsorción del metal también fue estudiada a través de experimentos en continuo utilizando columnas rellenas de este material. Por último, los análisis SEM y EDS se hicieron para confirmar la reducción del Hg(II) a Hg(I) y Hg(0).

### 4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1. Efecto del pH

El pH de la disolución juega un papel significativo en la eliminación de mercurio por helecho. Varios estudios muestran la fuerte dependencia de la adsorción de metales pesados con el pH (Lodeiro, P. et al., 2006; Svecova, L. et al., 2006; Volesky, B., 2003). Analizando el efecto del pH, se observó que la adsorción del mercurio es baja a pH 1-2; entre pH 2 y 5 hay un incremento importante en la eliminación del mercurio y casi el 100% del mercurio se adsorbe a pH superiores a

5, donde se alcanza un máximo en la curva (ver Anexo I). Este estudio de la dependencia del pH sobre la eliminación del mercurio mostró que el pH 5 es un valor óptimo para los estudios posteriores con helecho y el metal, ya que a este pH, se alcanza el máximo de eliminación de mercurio y se evita la precipitación del mercurio.

La forma general de la curva es similar al comportamiento observado para otros metales, sin embargo se puede destacar una diferencia importante: a pH 1-2 se alcanza ya una eliminación del metal significativa. En trabajos previos con diferentes metales pesados se registraron adsorciones muy bajas, cercanas a cero en el mismo intervalo de pH (Barriada, J. L. et al., 2009), pero para el mercurio, se ha medido una eliminación cercana al 25%. Este comportamiento puede asociarse con el proceso de reducción de mercurio por los grupos funcionales oxidables presentes en la biomasa, como se discutirá más adelante.

Se ha calculado la especiación con el MINEQL+ (Schecher, W. D. and McAvoy, D. C., 1992) para la misma concentración de mercurio que se utilizó en los estudios del pH,  $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Este cálculo muestra tres especies neutras diferentes de mercurio a pH entre 5 y 7:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$  y  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  (ver Anexo I). Estas son las especies asociadas a la elevada capacidad de adsorción del metal sobre helecho (Herrero, R. et al., 2005).

$\text{HgCl}_2$  es la especie principal en disolución para valores de pH más bajos de 6, mientras que por encima de este valor la forma predominante es  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . A pH 4 se observa una elevada capacidad de adsorción, por lo tanto, la especiación del mercurio no se relaciona con la capacidad de eliminación del metal al no verse una relación directa entre la curva de dependencia del pH para la eliminación del mercurio y una única distribución de una de las especies con el pH. Este hecho indica que el estado de ionización de los grupos funcionales en la superficie del material también juega un papel importante en la captación del metal. Con estos resultados, se puede concluir que la capacidad de eliminación del mercurio se asocia con esas tres especies neutras en disolución y que el comportamiento de este



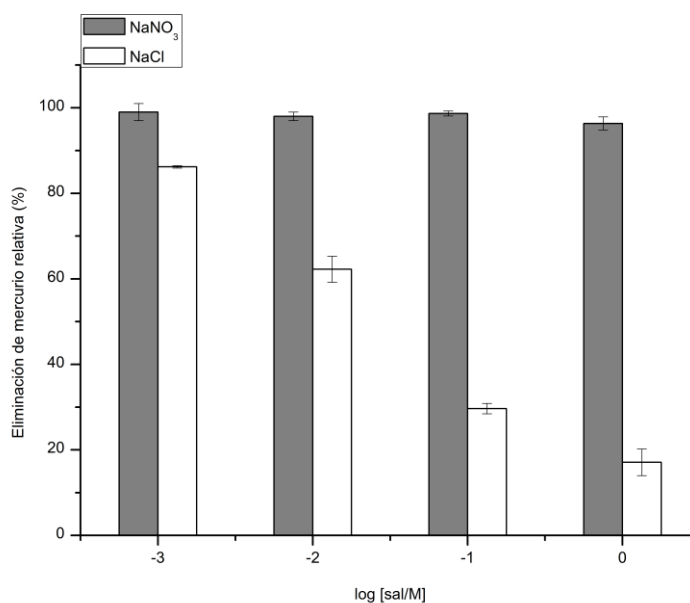
metal en el rango de pH estudiado es más complejo que con otros metales pesados como el cadmio el cual está presente como catión libre  $\text{Cd}^{2+}$  en el mismo intervalo de pH (Lodeiro, P. et al., 2005).

Otros estudios han obtenido resultados similares para la dependencia del mercurio con el pH, como Barriada y col. (Barriada, J. L. et al., 2008) que dan el máximo de eliminación de mercurio con quitina a pH 7-8, Das y col. (Das, S. K. et al., 2007) que obtienen este máximo a pH 5-6 para el *Aspergillus versicolor* o Herrero y col. (Herrero, R. et al., 2005) que encuentran el máximo de adsorción para el metal a pH 6-7 con el alga *C. baccata*. Curvas similares se obtuvieron también con otros metales pesados (Lodeiro, P. et al., 2004; Lodeiro, P. et al., 2006).

Así, del estudio de la dependencia de la eliminación del metal con el pH, puede concluirse que este parámetro está afectando principalmente al estado de ionización de los grupos funcionales presentes en el adsorbente.

#### 4.3.2. Efecto de la salinidad

Se han utilizado dos electrolitos diferentes en los estudios de adsorción de mercurio con helecho para mostrar la influencia de la salinidad en la capacidad de eliminación del metal. Los resultados se muestran en la **Figura 4.1**. Las barras representan la eliminación del metal de la disolución con respecto al porcentaje obtenido originalmente cuando no hay electrolito soporte presente en disolución, que para el helecho representa una capacidad de eliminación de mercurio de  $42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .



**Figura 4.1.** Porcentajes de eliminación de mercurio con helechito. Concentración inicial de mercurio  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . NaCl y NaNO<sub>3</sub> en concentraciones de  $0.001$  a  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 5-6. El valor de referencia del 100% indica la eliminación del metal en ausencia de sal añadida,  $42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Las barras de error muestran desviación estándar de los experimentos por triplicado.

En este experimento se pueden observar comportamientos diferentes con cada sal. La capacidad de eliminación del mercurio no se ve afectada por la adición de NaNO<sub>3</sub>, incluso a concentraciones elevadas de la sal ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaNO<sub>3</sub>), la eliminación del metal de disolución se registró por encima del 95% comparada con la situación donde no se ha añadido ninguna sal al medio. Sin embargo, un incremento de NaCl lleva asociado una caída drástica en la adsorción del mercurio, especialmente a concentraciones de la sal superiores a  $0.1 \text{ M}$ . Este tipo de experimentos se llevaron a cabo con dos concentraciones de mercurio y este efecto

que se describe es todavía más significativo a la concentración más alta del metal (ver Anexo I).

Habitualmente, las aguas residuales presentan concentraciones iónicas elevadas. Los iones metálicos ligeros como el sodio, pueden interferir en el enlace de los metales pesados con la biomasa a través de efectos electrostáticos. Por otro lado, los contra-iones de la sal también pueden afectar a la adsorción del metal debido a la formación de complejos en disolución (Schiewer, S. and Volesky, B., 2000; Schiewer, S. and Wong, M. H., 2000). El nitrato del  $\text{NaNO}_3$  no forma complejos con el mercurio, como puede comprobarse a través del programa de especiación MINEQL+ (ver Anexo I), y se espera que sus efectos sean enteramente de carácter electrostático. Una elevada concentración de esta sal en la disolución no afecta a la eliminación del mercurio; este hecho respalda la idea mencionada anteriormente de que sólo las especies neutras de mercurio están participando en el proceso de adsorción sobre helecho. Si participasen en este proceso especies cargadas, la modificación de la distribución de la carga en los alrededores de las partículas de adsorbente debido a la presencia de la sal, produciría un efecto en la eliminación del mercurio que no se ha observado. Este estudio también muestra que no hay competición con el catión  $\text{Na}^+$ .

Se obtuvieron resultados parecidos anteriormente con la macroalga parda *C. baccata* (Herrero, R. et al., 2005); sin embargo, sí se registraron efectos de salinidad sobre la adsorción del metal con otros metales pesados como el cadmio o el plomo (Lodeiro, P. et al., 2006).

En los experimentos llevados a cabo variando la fuerza iónica, el sodio fue el catión empleado en todos ellos, pero el contra-ión de la sal varía. Así, se observó una disminución en la adsorción del mercurio directamente relacionada con un incremento en la concentración del ión cloruro. Este anión induce la formación de complejos de mercurio en disolución, tal y como se puede apreciar en los diagramas de especiación del mercurio en presencia del ión cloruro que se calcularon con el MINEQL+. Esta especiación muestra un aumento en complejos

de mercurio con carga negativa como  $\text{HgCl}_3^-$  y  $\text{HgCl}_4^-$  y una disminución de las especies neutras del metal. Los datos experimentales mostraron que los porcentajes de adsorción del mercurio también disminuyen con el descenso de especies neutras como se muestra en la **Tabla 4.1**.

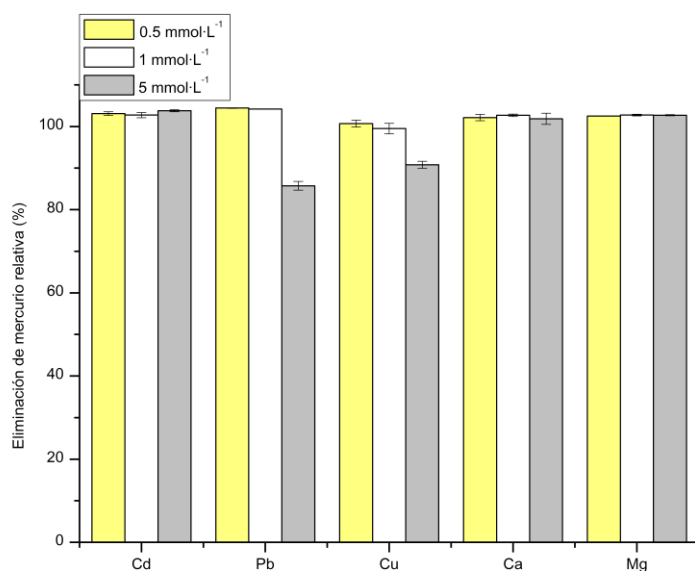
**Tabla 4.1.** Especies neutras de mercurio, complejos con cloruro y porcentajes de eliminación de mercurio con concentraciones de cloruro en un rango de 0.001 a 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Concentración inicial del metal de 0.5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Concentración de cloruros ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Especies neutras de mercurio (%)	Complejos de mercurio con carga negativa (%)	Eliminación de mercurio (%)
0.001	99.3	0	86.2
0.01	91.9	6.5	62.2
0.1	41.5	58.4	29.7
1	1.3	98.7	17.1

Esta distribución de las especies implica una limitación de la aplicabilidad de la tecnología de adsorción en aguas que contengan concentraciones elevadas de cloruro, como el agua de mar, pero puede utilizarse en medios salinos con concentraciones de este anión menores de 0.01  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Con estos resultados, se puede concluir que las especies neutras de mercurio  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$  y  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  se asocian con el proceso de adsorción con helecho; sin embargo, los complejos del metal con carga negativa presentan una capacidad de eliminación muy limitada.

### 4.3.3. Competición con cationes divalentes

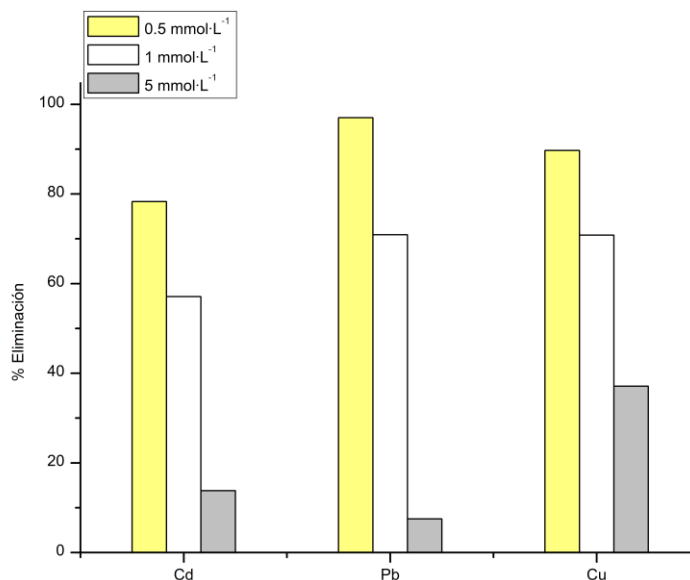


**Figura 4.2.** Porcentajes de eliminación de mercurio con helecho. Concentración inicial de mercurio 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>. Cationes divalentes en concentraciones 0.5, 1 y 5 mol·L<sup>-1</sup>, pH 5-6. El valor de referencia del 100% indica la eliminación del metal en ausencia de sal añadida, 42 mg·g<sup>-1</sup>. Las barras de error muestran la desviación estándar de los experimentos por triplicado.

En la **Figura 4.2** se muestran los resultados de los experimentos de eliminación de mercurio en presencia de cinco cationes divalentes distintos: Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mg(II) y Ca(II). En general, se puede destacar que la eliminación del metal no se ve afectada por la presencia en disolución de estos cationes; en casi todos los casos se alcanzan porcentajes de eliminación de mercurio entorno al 100%. Al pH de trabajo, la mayoría de los cationes divalentes se encuentran como especies M<sup>2+</sup> e interaccionan con la superficie de la biomasa a

través de mecanismos electrostáticos. Estos mecanismos no compiten con la eliminación del mercurio, que se relaciona con la interacción entre los grupos funcionales de la biomasa y las especies neutras del metal. Estos resultados respaldan las conclusiones obtenidas en el apartado anterior.

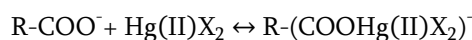
La eliminación del mercurio disminuye en las mezclas binarias con plomo y cobre a concentraciones elevadas de los cationes. Estos metales pesados se consideran elementos “blandos” que se pueden enlazar a la biomasa a través de enlaces covalentes, por lo que a altas concentraciones podrían competir con la eliminación del mercurio (Schiewer, S. and Volesky, B., 1997; Schiewer, S. and Wong, M. H., 1999).



**Figura 4.3.** Porcentajes de adsorción de cadmio, plomo y cobre sobre helecho. Concentración inicial de metales de 0.5, 1 y 5 mmol·L<sup>-1</sup>. Concentración inicial de mercurio 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>, pH 5-6.

En la **Figura 4.3** se muestran los resultados obtenidos a través de las medidas voltamétricas de cadmio, plomo y cobre en las mezclas binarias con mercurio. Se puede ver que en estas mezclas no sólo se elimina el mercurio sino también el otro metal. Así, se observa que se elimina el 80% de cadmio en concentraciones equimolares ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y por encima del 90% de plomo y cobre para las mismas condiciones experimentales. Los valores registrados para plomo y cadmio son coincidentes con estudios previos de adsorción de los dos metales sobre helecho (Barriada, J. L. et al., 2009). Con estos experimentos se puede concluir que la eliminación del mercurio es un proceso paralelo y no competitivo a la adsorción de cadmio, plomo y cobre.

Con los resultados obtenidos en los estudios del efecto del pH, salinidad y competición con cationes divalentes en la eliminación del mercurio se puede proponer un posible mecanismo para este proceso. Para ello, es necesario tener en cuenta que los grupos carboxílicos son muy abundantes en la estructura de la biomasa y que estos grupos aparecen desprotonados a pH altos. El incremento de la eliminación del metal con el pH y la contribución de especies neutras en el proceso de adsorción, justifica un mecanismo como el que se muestra a continuación:



Basándose en este mecanismo, la carga negativa de la biomasa permanece después de la adsorción del mercurio, por esto se asume que otros cationes también pueden retenerse a través de procesos electrostáticos. Mecanismos similares a este se han propuesto para la eliminación de mercurio con *A. versicolor* (Das, S. K. et al., 2007) o *C. baccata* (Herrero, R. et al., 2005).

Los experimentos en *batch* no permiten determinar si el mercurio que se elimina de la disolución se relaciona solamente con la captación del metal en la superficie del helecho siguiendo un mecanismo como el que se ha planteado o si hay más mecanismos implicados en el proceso de eliminación. Los estudios previos

de desorción con la biomasa utilizada en experimentos en *batch* mostraron que no todo el metal eliminado de disolución fue recuperado con el tratamiento ácido (Carro, L. et al., 2009), por lo que puede ser posible la reducción del mercurio por algún grupo funcional de la biomasa. Se han llevado a cabo experimentos en columna para completar los estudios de adsorción del mercurio con helecho y tratar de completar el mecanismo propuesto.

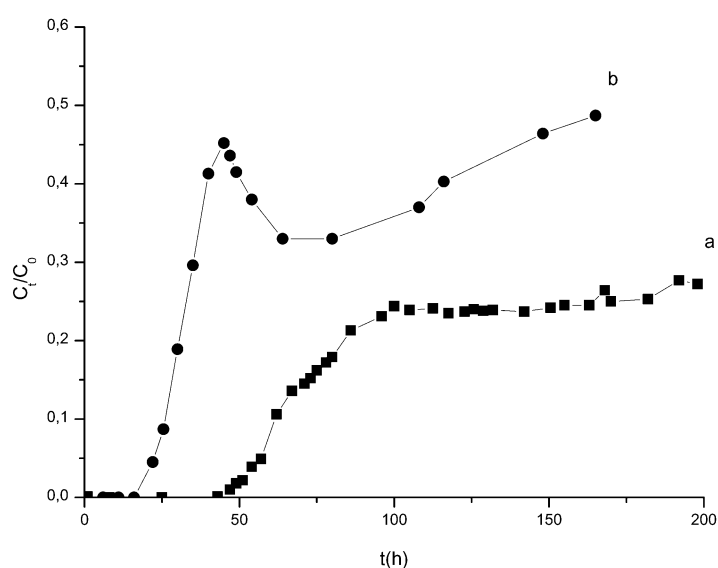
#### 4.3.4. Experimentos en columna

A través de los estudios en columna se obtuvieron las curvas de eliminación de mercurio en condiciones de flujo continuo, variando la alimentación de la columna y manteniendo la velocidad de flujo constante.

Se debe mencionar que el punto de ruptura de estos experimentos se estableció como el tiempo necesario para alcanzar el 1% de la concentración inicial del mercurio en el efluente de la columna.

En la **Figura 4.4** se muestran los resultados de la columna de mercurio operando en continuo. Se puede ver que el punto de ruptura se alcanzó en 47 horas con una velocidad de flujo de  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , por lo que se obtuvieron 14 L de efluente libre de metal. Entre las 47 y 100 horas la concentración de mercurio en el efluente aumenta constantemente y la curva alcanza un máximo en valores por encima de las 100 horas de funcionamiento, donde la concentración del mercurio en el efluente permanece constante llegando tan sólo al 25% de la concentración inicial del metal. Estos resultados pueden justificarse teniendo en cuenta que no sólo se da la captación del metal sobre helecho sino también la reducción y por eso no se alcanza el 100% de la concentración inicial.





**Figura 4.4.** Curvas de ruptura para bioadsorción de mercurio ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) con helecho para una altura de lecho 18 cm y velocidad de flujo  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Comportamiento del mercurio en columnas con disolución de mercurio (a) y disolución mercurio-cadmio-plomo en concentraciones equimolares (b).

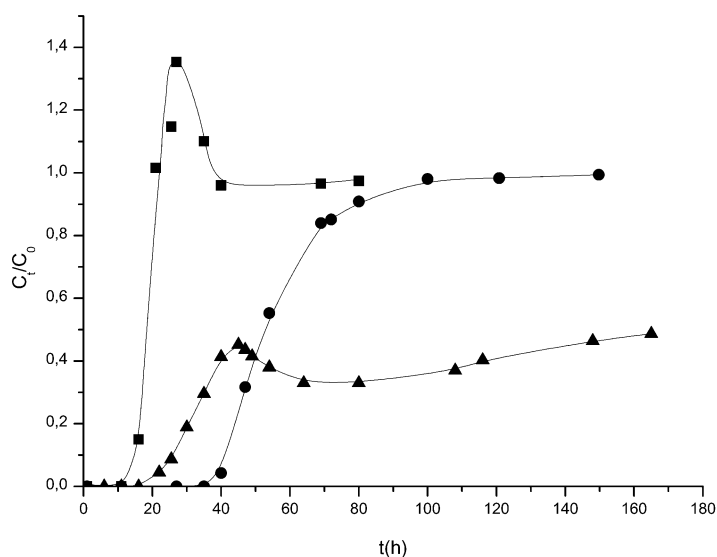
Ya que las aguas residuales de la industria pueden estar contaminadas con más de un metal pesado, se ha estudiado una columna con mercurio, plomo y cadmio para determinar la competición de estos dos cationes con la eliminación del mercurio (**Figura 4.5**). En este estudio, el punto de ruptura se alcanzó en 16, 22 y 40 horas para cadmio, mercurio y plomo, respectivamente. Solamente se obtuvieron 3.5 L de disolución totalmente limpias de metales, pero un total de 5 L libres de mercurio. Se pueden observar procesos competitivos en la adsorción del metal (ver **Figura 4.5**). El cadmio aparece primero en el efluente de la columna y su concentración llega a ser más elevada en la disolución de salida que en la de entrada ( $C/C_0 > 1$ ) entre las 20 y 36 horas de funcionamiento. Después de 36 horas,

la curva para el cadmio alcanza un máximo en el que la concentración del metal se corresponde con la concentración en la alimentación. Este comportamiento se puede relacionar con las distintas afinidades del cadmio y plomo por la biomasa; el cadmio presenta menor afinidad por los grupos de la biomasa que el plomo o mercurio. Cuando los grupos de la biomasa se encuentran saturados, el plomo y el mercurio ocupan más grupos activos en el helecho y se observa un incremento de la concentración de cadmio en el efluente. A las 20 horas de funcionamiento, el plomo y el mercurio comienzan a reemplazar algunos iones cadmio en los sitios de enlace y se observa un efecto denominado “overshoot” (Figueira, M. M. et al., 2000; Kratochvil, D. and Volesky, B., 2000; Naddafi, K. et al., 2007). La concentración del cadmio disminuye hasta que llega de nuevo al valor inicial, cuando muchos de los sitios activos de la biomasa fueron ocupados por otro metal.

Tras 40 horas, la concentración de cadmio se estabiliza en el valor inicial y simultáneamente aparece el plomo en el efluente. El efecto observado en la curva del cadmio ya se registró previamente y se relaciona, como ya se ha mencionado, con las diferentes afinidades entre metales y sitios de enlace, así como con el mecanismo implicado en la captación del metal por el adsorbente (Chen, J. Z. et al., 2005). De acuerdo con estos resultados, se puede concluir que hay una competición directa entre ambos metales por los grupos funcionales y que el plomo presenta mayor afinidad por la biomasa de helecho en una mezcla de concentraciones equimolares.

La eliminación de mercurio en un proceso en continuo también se ve afectada por la presencia de otros cationes divalentes en disolución. Se puede apreciar que el tiempo del punto de ruptura disminuye en relación con los procesos en continuo con mercurio como único metal en disolución. Ambas curvas son similares (**Figura 4.4**), pero el máximo que se alcanza en las curvas tiene una concentración de mercurio más elevada cuando hay otros metales presentes en disolución, lo que se puede relacionar con menos sitios disponibles para la eliminación del mercurio. A las 40 horas de funcionamiento de la columna, se

puede observar un efecto similar al registrado para el cadmio (overshoot), ya que se ve un incremento de la concentración del mercurio.



**Figura 4.5.** Curvas de ruptura para una disolución que contiene concentraciones equimolares ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de mercurio (triángulos), cadmio (cuadrados) y plomo (círculos). Curvas de ruptura para el helecho. Relleno de la columna con el material con una altura de lecho de 18 cm y velocidad de flujo de  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

El comportamiento del mercurio en experimentos en continuo (**Figura 4.4**) se puede relacionar con dos procesos diferentes, por un lado, la adsorción del mercurio sobre helecho y por otro, la reducción del metal por los grupos de la biomasa a mercurio (I) y mercurio metálico. En el efluente sólo se alcanza el 25% de la concentración de mercurio en la alimentación lo que puede relacionarse con una saturación en la capacidad de adsorción de la biomasa, mientras que la capacidad de reducción del helecho no se ha agotado para la columna. Cuando otros metales están presentes en disolución, no sólo se observa un efecto

“overshoot”, sino que también el máximo se alcanza a una concentración más elevada (**Figura 4.4**). Esta observación sugiere que en el segundo experimento, una porción de los grupos que participan en la reducción del mercurio, posiblemente están participando en la captación del cadmio y plomo, por lo tanto se disminuye la capacidad de reducción del adsorbente y se aumenta la concentración del metal en el efluente.

#### 4.3.5. Resultados de SEM y EDS

La superficie del helecho se analizó después de los experimentos en continuo. Los estudios SEM (Microscopía electrónica de barrido) permitieron observar depósitos metálicos sobre la superficie de la biomasa y con EDS (Espectroscopía de energía dispersada de rayos-X) se pudieron identificar estos depósitos como compuestos de mercurio (ver Anexo I).

A través de los análisis de SEM se observaron elevadas cantidades de mercurio sobre la superficie del helecho, pudiéndose confirmar dos tipos de depósitos: gotas de mercurio y precipitados cristalinos. Los estudios EDS permitieron analizar la composición y se encontraron cantidades equimolares de mercurio y cloruro en los precipitados cristalinos, con porcentajes atómicos de 54.7% y 45.3%, respectivamente. Esto indica que los precipitados cristalinos corresponden a cloruro de mercurio (I). Por otro lado, se determinó que la composición de las gotas de mercurio encontradas era del 100% de mercurio, lo que permitió confirmar que se trataba de depósitos de mercurio metálico.

Estos resultados refuerzan las conclusiones relacionadas con la reducción del mercurio por helecho obtenidas en los experimentos en columna. Además, también puede concluirse que la reducción del mercurio tiene lugar en dos etapas, lo que implica que probablemente haya diferentes grupos en la estructura del material con capacidad para reducir el Hg(II) a Hg(I) o a mercurio metálico. La capacidad para reducir por parte de los grupos más abundantes en la materia orgánica como los fenoles, presentes en la lignina, ya se ha analizado previamente

(Deng, B. and Stone, A. T., 1996). Los materiales lignocelulósicos, como el helecho, contienen elevadas cantidades de grupos fenólicos que participan en el proceso de reducción que tiene lugar (Bidoglio, G. and Stumm, W., 1994).

La biomasa de helecho muestra una elevada capacidad de eliminación de mercurio en procesos en continuo. No solo se elimina el mercurio por un proceso de adsorción, sino que a través de las reacciones de reducción el metal se queda unido a la superficie del material. De esta forma, se pueden obtener grandes volúmenes de efluente libre de mercurio después de pasar a través de la columna rellena de helecho y además se obtienen grandes cantidades de disolución parcialmente limpia (25-30% de la concentración inicial).

La concentración de mercurio en el efluente de la columna se midió por espectroscopía de absorción atómica mediante la técnica de vapor frío para comparar estos resultados con los datos obtenidos a través de la determinación colorimétrica. Se encontraron los mismos valores de concentración del metal con ambas técnicas, por lo que puede concluirse que sólo el mercurio (II) permanece en disolución, mientras que el mercurio (I) y el mercurio metálico se retienen en la biomasa.

#### 4.4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que la adsorción de mercurio en helecho tiene lugar a través de especies neutras del metal y que el estado de ionización del adsorbente influye en el proceso de captación. También se observó que la presencia de otros cationes metálicos o la modificación de la fuerza iónica de la disolución no influyen en la captación del mercurio, pero su eliminación sí se ve fuertemente afectada por la presencia del ión cloruro.

Los experimentos en flujo continuo permiten distinguir la aparición de dos procesos diferentes para la eliminación de mercurio. El metal se elimina de la

disolución a través de un proceso de adsorción a la vez que en las columnas tiene lugar su reducción.



**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Al Rmalli, S.W., Dahmani A.A., Abuein M.M., Gleza A.A., (2008), Biosorption of mercury from aqueous solutions by powdered leaves of castor tree (*Ricinus communis* L.). *Journal of Hazardous Materials* 152:955-959
- Bailey, S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., (1999), A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33:2469-2479
- Barriada, J.L., Herrero R., Prada-Rodríguez D., Sastre de Vicente M.E., (2008), Interaction of mercury with chitin: A physicochemical study of metal binding by a natural biopolymer. *Reactive & Functional Polymers* 68:1609-1618
- Barriada, J.L., Caridad S., Lodeiro P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2009), Physicochemical characterisation of the ubiquitous bracken fern as useful biomaterial for preconcentration of heavy metals. *Bioresource Technology* 100:1561-1567
- Bidoglio, G., Stumm W., (1994), Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives. *Kluwer Academic* Dordrecht, Boston
- Bouanda, J., Dupont L., Dumonceau J., Aplincourt M., (2002), Use of a NICA-Donnan approach for analysis of proton binding to a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 373:174-182
- Carro, L., Herrero R., Barriada J.L., Sastre de Vicente M.E., (2009), Mercury removal: a physicochemical study of metal interaction with natural materials. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84:1688-1696
- Cox, M., El-Shafey E.I., Pichugin A.A., Appleton Q., (2000), Removal of mercury(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent prepared



- from flax shive. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75:427-435
- Chen, J.Z., Tao X.C., Xu J., Zhang T., Liu Z.L., (2005), Biosorption of lead, cadmium and mercury by immobilized *Microcystis aeruginosa* in a column. *Process Biochemistry* 40:3675-3679
- Das, S.K., Das A.R., Guha A.K., (2007), A study on the adsorption mechanism of mercury on *Aspergillus versicolor* biomass. *Environmental Science & Technology* 41:8281-8287
- Deng, B., Stone A.T., (1996), Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces. *Environmental Science & Technology* 30:2484-2494
- Figueira, M.M., Volesky B., Azarian K., Ciminelli V.S.T., (2000), Biosorption column performance with a metal mixture. *Environmental Science & Technology* 34:4320-4326
- Ganji, T.M., Khosravi M., Rakhshae R., (2005), Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from the wastewater by treated *Azolla filiculoides* with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub>. *International Journal of Environmental Science and Technology* 1:265-271
- Guo, X., Zhang S., Shan X., (2008), Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials* 151:134-142
- Herrero, R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilariño T., Sastre de Vicente M.E., (2005), Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research* 39:3199-3210
- Kratochvil, D., Volesky B., (2000), Multicomponent biosorption in fixed beds. *Water Research* 34:3186-3196
- Lodeiro, P., Cordero B., Grille Z., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2004), Physicochemical studies of Cadmium (II) biosorption by the invasive alga

- in Europe, *Sargassum muticum*. *Biotechnology and Bioengineering* 88:237-247
- Lodeiro, P., Cordero B., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2005), Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology* 96:1796-1803
- Lodeiro, P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2006), The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution* 142:264-273
- Low, K.S., Lee C.K., Liew S.C., (2000), Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochemistry* 36:59-64
- Monteagudo, J.M., Durán A., Carmona M.S., Schwab R.G., Higuera P., (2003), Elimination of inorganic mercury from waste waters using crandallite-type compounds. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78:399-405
- Naddafi, K., Nabizadeh R., Saeedi R., Mahvi A.H., Vaezi F., Yaghmaeian K., Ghasri A., Nazmara S., (2007), Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column. *Journal of Hazardous Materials* 147:785-791
- Palma, G., Freer J., Baeza J., (2003), Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water Research* 37:4974-4980
- Schecher, W.D., McAvoy D.C., (1992), MINEQL+: A software environment for chemical equilibrium modeling. *Computers, Environment and Urban Systems* 16:65-76

- Schiewer, S., Volesky B., (1997), Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of protons. *Environmental Science & Technology* 31:1863-1871
- Schiewer, S., Wong M.H., (1999), Metal binding stoichiometry and isotherm choice in biosorption. *Environmental Science & Technology* 33:3821-3828
- Schiewer, S., Volesky B., (2000), Biosorption processes for heavy metal removal. In: Lovley, D.R. (ed) *Environmental Microbe-Metal Interactions*. ASM Press, Washington D.C., p 329-362
- Schiewer, S., Wong M.H., (2000), Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. *Chemosphere* 41:271-282
- Suhas, Carrott P.J.M., Carrott M.M.L.R., (2007), Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology* 98:2301-2312
- Svecova, L., Spanelova M., Kubal M., Guibal E., (2006), Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies. *Separation and Purification Technology* 52:142-153
- Tejado, A., Peña C., Labidi J., Echeverria J.M., Mondragon I., (2007), Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology* 98:1655-1663
- Volesky, B., (2003), Sorption and biosorption. *BV Sorbex*, St. Lambert, Quebec
- Wang, Q., Kim D., Dionysiou D.D., Sorial G.A., Timberlake D., (2004), Source and remediation for mercury contamination in aquatic systems-a literature review. *Environmental Pollution* 131:323-336

Zhang, F.S., Nriagu J.O., Itoh H., (2005), Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research* 39:389-395



5. COMPORTAMIENTO DE LA ADSORCIÓN  
DE MERCURIO EN BIOMASA DE ALGA:  
COMPETICIÓN CON CATIONES DIVALENTES  
Y COMPUESTOS ORGÁNICOS

---

*ADSORPTIVE BEHAVIOUR OF MERCURY ON ALGAL  
BIOMASS: COMPETITION WITH DIVALENT CATIONS AND  
ORGANIC COMPOUNDS*

---

Leticia Carro, José L. Barriada, Roberto Herrero,

Manuel E. Sastre de Vicente

*Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 284-291*

## 5.1. ABSTRACT

Biosorption processes constitute an effective technique for mercury elimination.

Sorption properties of native and acid-treated *Sargassum muticum* have been studied. Effect of pH, initial mercury concentration and contact time studies provided fundamental information about the sorption process. This information was used as the reference values to analyse mercury sorption under competition conditions. Saline effect has shown little influence in sorption, when only electrostatic modifications took place upon salt addition. On the contrary, if mercury speciation dramatically changed owing to the addition of an electrolyte, such as in the case of chloride salt, very large modifications in mercury sorption have been observed. Competition with other divalent cations or organic compounds has shown little or none effect on mercury, indicating that a different mechanism is taking place during the removal of these pollutants.

Finally, continuous flow experiments have clearly shown that a reduction process is also taking place during mercury removal. This fact is not obvious to elucidate under batch sorption experiments. Scanning Electron Microscopy analysis of the surface of the materials show deposits of mercury (I) and metallic mercury which is indicative of the reduction process proposed.

## 5.2. INTRODUCCIÓN

El mercurio está considerado un metal dañino, extremadamente tóxico, incluso a bajas concentraciones, que puede causar daño neurológico y otras enfermedades en el ser humano (Merian, E. and Clarkson, T. W., 1991; Ullrich, S. M. et al., 2001). El monometil mercurio es la especie más peligrosa para la salud, pero en el medioambiente acuático este metal está también presente como complejos del catión inorgánico en su forma divalente Hg(II). Estas especies



constituyen el principal contaminante de mercurio en las aguas naturales (Wang, Q. et al., 2004). La cantidad máxima de ingestión de mercurio recomendada por la Organización Mundial de la Salud es 0.3 mg/semana y  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en agua potable (Wase, J. and Forster, C. F., 1997). Esta es la razón principal por la que es necesario encontrar una tecnología para eliminar estos compuestos, especialmente de aguas residuales.

La adsorción se ha utilizado como técnica para la eliminación de metales pesados utilizando como adsorbente diferentes tipos de materiales (Bailey, S. E. et al., 1999). Se han desarrollado muchos estudios utilizando carbones activos con modificaciones químicas, también se han obtenido elevadas eliminaciones de mercurio con resinas intercambiadoras (Chiarle, S. et al., 2000; Yardim, F. et al., 2003; Zhang, F. S. et al., 2005). Se observaron buenas capacidades de eliminación de metales en procesos de adsorción con este tipo de materiales, pero existe una alternativa desarrollada en los últimos años que consiste en el uso de materiales de bajo coste. Un adsorbente se considera como un material de bajo coste si se obtiene fácilmente y si es abundante en el medioambiente; ejemplo de este tipo de adsorbentes son el helecho (Barriada, J. L. et al., 2009; Carro, L. et al., 2010), la pulpa de remolacha (Reddad, Z. et al., 2002), la quitina (Barriada, J. L. et al., 2008) o algunos materiales agro-industriales (Bhatnagar, A. and Sillanpää, M., 2010). Las algas se consideran muy buenos adsorbentes de bajo coste, con elevadas capacidades de eliminación, destacando principalmente las algas pardas (Ahmady-Asbchin, S. et al., 2008; Bailey, S. E. et al., 1999; Davis, T. A. et al., 2000; Davis, T. A. et al., 2003) pero también algunas especies de algas verdes (Gupta, V. K. and Rastogi, A., 2008). El *Sargassum muticum* es una macroalga parda que pertenece al orden de las "Fucales", que es uno de los órdenes de algas más importante desde el punto de vista de la bioadsorción (Davis, T. A. et al., 2003). Este tipo de algas son abundantes en la naturaleza, además, el *S. muticum* se considera una especie invasiva en Europa (Lodeiro, P. et al., 2004). Estudios previos han demostrado que se pueden conseguir eliminaciones elevadas tanto de metales pesados como de compuestos orgánicos con esta alga (Lodeiro, P. et al., 2005; Rubín, E. et al., 2005).

Además, la eficacia del *S. muticum* para la eliminación del mercurio se ha comparado con otros tipos de biomateriales (Carro, L. et al., 2009). Todas estas características hacen de esta alga parda un buen adsorbente de bajo coste para la eliminación de mercurio de aguas residuales.

En este trabajo, se demuestra que el alga parda *S. muticum* y su forma protonada son buenos adsorbentes para la eliminación del mercurio. Cabe destacar la elevada capacidad de eliminación de metal por el alga, incluso en mezclas binarias con cationes divalentes y compuestos orgánicos. Los estudios cinéticos y de equilibrio se llevaron a cabo para optimizar las condiciones de eliminación en procesos en *batch*. Además, también se han estudiado la dependencia con el pH y la adición de sales a diferentes concentraciones.

Finalmente, se estudio el proceso en continuo, para obtener resultados de eliminación del metal con *S. muticum* tratando grandes volúmenes de aguas residuales contaminadas. Adicionalmente, los análisis SEM permitieron la caracterización del proceso de reducción de mercurio en la superficie del alga.

Todos los experimentos se desarrollaron con el alga parda *S. muticum* 2 (ver apartado 2.1. de la parte experimental).

### 5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.3.1. Estudios de eliminación de mercurio en ausencia de otros contaminantes

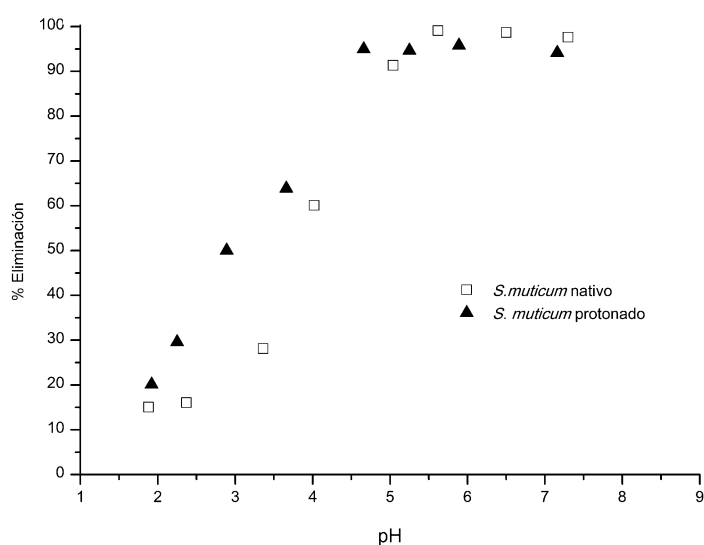
##### Efecto del pH

En primer lugar se estudió el efecto del pH en la adsorción del mercurio utilizando ambos tipos de biomasa, nativa y protonada, y se obtuvieron curvas

similares. Se puede ver en la **Figura 5.1** que los valores máximos de eliminación de mercurio se alcanzaron a pH en torno a 4.5, donde se alcanza un máximo en la curva para ambos materiales. Estos resultados hacen que 5 sea el pH óptimo para llevar a cabo todos los experimentos de adsorción con esta alga, evitando, al mismo tiempo, la precipitación del metal. Además, valores de pH ácidos podrían alterar la estructura del material. Para pH por debajo de 5 se observan comportamientos diferentes para ambos materiales; para el *S. muticum* protonado se obtuvieron capacidades de adsorción más elevadas que con el alga nativa. Estos valores de pH son cercanos a los pH naturales para las disoluciones de mercurio, este hecho facilitar mantener el pH constante durante el proceso de adsorción.

La forma de las curvas obtenidas para la adsorción de mercurio sobre *S. muticum* es similar a la curva obtenida previamente para la adsorción de mercurio en helecho (Carro, L. et al., 2010) y es también comparable al comportamiento encontrado para otros metales utilizando diferentes biomateriales para su eliminación (Lodeiro, P. et al., 2005; Reddad, Z. et al., 2002).

En general, el efecto del pH en la eliminación de metales pesados está directamente asociado al estado de ionización de los grupos funcionales en la estructura de los biomateriales y también a la especiación del metal en disolución. Teniendo en cuenta la especiación del mercurio calculada con el programa MINEQL+ (Schecher, W. D. and McAvoy, D. C., 1992) (ver Anexo II), los compuestos predominantes del metal son  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$  y  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . En todo el intervalo de pH estudiado no se encuentra la forma iónica libre del mercurio ( $\text{Hg}^{2+}$ ), por lo que las tres formas neutras del metal son las principales especies implicadas en la eliminación del mercurio. Otros metales como, por ejemplo, el cadmio aparecen como cationes libres al pH de trabajo, por lo tanto, en estos casos la eliminación del metal está principalmente asociada al estado de ionización de los grupos de la biomasa, protonación y desprotonación de la pared celular y se pueden asumir interacciones electrostáticas (Lodeiro, P. et al., 2004).



**Figura 5.1.** Efecto del pH en la adsorción del mercurio en *S. muticum* nativo (cuadrados) y protonado (triángulos). Concentración inicial del metal  $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  y dosis de alga de  $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

El proceso de adsorción es más complejo para la eliminación del mercurio. El comportamiento del mercurio se ha explicado previamente basado en resultados similares para su eliminación con helecho (Carro, L. et al., 2010). Se encuentran tres especies neutras en todo el rango de pH estudiado para el mercurio. Al pH óptimo para los estudios de adsorción (pH 5), las formas neutras de mercurio aparecen en porcentajes de 5% de  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , 10.5% de  $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$  y 84.5% de  $\text{HgCl}_2$ , de acuerdo con los cálculos del MINEQL+. Por encima de este pH, donde se observa el máximo de la curva y el máximo de eliminación de mercurio, el porcentaje de  $\text{HgCl}_2$  disminuye y aumenta el de  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . En base a estos resultados, se puede concluir que no hay una relación entre la adsorción del metal y una especie concreta a lo largo del intervalo de pH estudiado.

Se observaron valores de eliminación de mercurio entre un 15% y un 20% incluso a pH en torno a 2. Este comportamiento no se puede explicar sólo con la especiación del metal y por tanto, es necesario tener en cuenta la presencia de grupos oxidables del alga en el proceso de reducción de mercurio.

Además, el estado de ionización de los principales grupos funcionales en la superficie del material está claramente relacionado con la eliminación del mercurio. A valores altos de pH, el incremento en la adsorción del metal se puede asociar con la desprotonación de los grupos carboxílicos, haciendo más fácil la captación de las especies de mercurio. Estos resultados confirman el mecanismo que ha sido previamente explicado en otros artículos (Carro, L. et al., 2010; Herrero, R. et al., 2005) y que se basa en la interacción de especies neutras de mercurio con los grupos carboxilatos en la superficie de la biomasa.

Los polisacáridos son el principal componente en la pared celular del alga, especialmente alginatos y fucoidanos. La elevada selectividad de estas moléculas hacia los iones metálicos se relaciona con su contenido en grupos carboxilo, hidroxilo, sulfato y amino. Algunos de estos grupos no sólo están relacionados con la adsorción del metal, sino también con el proceso de reducción porque, como ya se ha descrito en la bibliografía, son fácilmente oxidables (Deng, B. and Stone, A. T., 1996). La biomasa de *S. muticum* se ha caracterizado en trabajos previos y se ha demostrado la presencia estos grupos funcionales en la superficie del material a través de análisis FTIR (Carro, L. et al., 2009).

Por otro lado, muchos cationes metálicos disueltos en el agua de mar como Na, K, Ca y Mg, estabilizan la estructura del alga. Estos elementos se substituyen por protones con el tratamiento ácido de la biomasa, lo que puede explicar la diferencia encontrada entre la biomasa nativa y protonada en el intervalo de pH 2-4. El material tratado mejora la eliminación del metal a bajos pH, haciendo más fácil el acceso a los sitios de enlace y el intercambio entre mercurio y el protón (Crist, R. H. et al., 1992).

Así, se puede concluir que el pH juega un papel muy significativo en la eliminación del mercurio, afectando a la especiación del metal y al comportamiento de los grupos funcionales presentes en la biomasa.

### Estudios cinéticos y de equilibrio

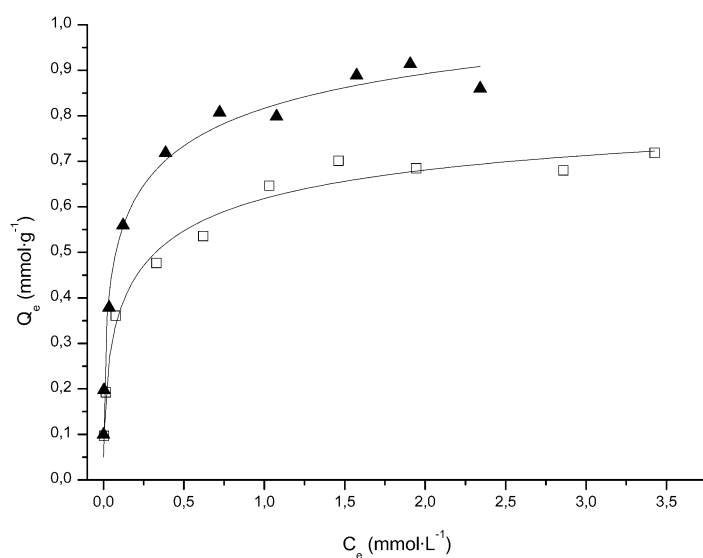
La adsorción de mercurio sobre el alga parda *S. muticum* se ha estudiado con diferentes concentraciones iniciales del metal a 25°C para obtener la capacidad máxima de eliminación del alga nativa y modificada. El valor del máximo de adsorción de mercurio permite comparar ambos tipos de biomasa entre ellos y con otros materiales estudiados para la eliminación de este metal. Para ajustar los datos de equilibrio se ha utilizado el modelo de Langmuir-Freundlich.

$$Q_e = Q_{max} \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \quad (5.1)$$

donde  $Q_e$  es la capacidad de eliminación en el equilibrio,  $Q_{max}$  es la capacidad máxima de adsorción,  $b$  es la constante de equilibrio de adsorción y  $C_e$  es la concentración del metal en disolución en el equilibrio.  $n$  es un factor relacionado con la heterogeneidad del sistema.

Como se puede observar en la **Figura 5.2**, la capacidad de adsorción es mayor con el material protonado que con la biomasa nativa. Los datos de equilibrio se ajustaron al modelo de la isoterma de Langmuir-Freundlich y los parámetros obtenidos se muestran en la **Tabla 5.1**. El *S. muticum* tratado con ácido alcanza un valor máximo de 1.3 mmol·g<sup>-1</sup> (251 mg·g<sup>-1</sup>) y el *S. muticum* nativo presenta una capacidad de adsorción de 0.9 mmol·g<sup>-1</sup> (181 mg·g<sup>-1</sup>). Estos resultados son comparables con las capacidades de adsorción de mercurio obtenidas previamente con otros materiales como el alga parda *Cystoseira baccata* (Herrero, R. et al., 2005) u otros adsorbente modificados (Shi, T. et al., 2009). Por otro lado, el *S. muticum* también presenta una capacidad de adsorción similar o incluso mejor a

algunos carbones activados (Zabihi, M. et al., 2010; Zhang, F. S. et al., 2005) y resinas de intercambio (Anirudhan, T. S. et al., 2007). La elevada capacidad de este adsorbente ya se ha demostrado previamente en un estudio preliminar de la biomasa (Carro, L. et al., 2009), que corresponde con el capítulo *Prueba dinámica de la eliminación de mercurio* de la presente memoria de tesis.



**Figura 5.2.** Datos de la isoterma para el alga nativa (cuadrados) y protonada (triángulos) a 25°C y pH 5. Las líneas representan la curva de ajuste para el modelo de Langmuir-Freundlich.

Se llevaron a cabo estudios cinéticos para obtener el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en el proceso de eliminación de mercurio con el alga *S. muticum*. Estos experimentos se hicieron ajustando el pH de la disolución a 5 durante todo el proceso. Un análisis de los porcentajes de eliminación de mercurio frente al tiempo muestra tiempos cortos de equilibrio para ambos materiales; así,

en menos de 100 minutos, se alcanzó el 80% de la eliminación de mercurio tanto para la biomasa nativa como para la protonada. Por otra parte, se necesitaron 150 minutos para obtener el máximo de eliminación con el alga protonada, mientras que con el material nativo, el equilibrio se alcanzó en aproximadamente 220 minutos. Sin embargo, las curvas de la cinética presentan una fuerte pendiente inicial, lo que indica que la eliminación del mercurio es un proceso rápido con ambos materiales estudiados y con pocas diferencias entre ellos. De hecho, se han obtenido elevadas eliminaciones de mercurio con los dos tipos de biomasa.

**Tabla 5.1.** Resultados obtenidos del ajuste de los datos de equilibrio a pH 5 con el modelo de Langmuir-Freundlich. Los números tras  $\pm$  corresponden con los errores estándar para cada parámetro obtenido del ajuste.

	Langmuir-Freundlich			
	$Q_{max}$ (mmol·g <sup>-1</sup> )	$b$ (L·mmol <sup>-1</sup> )	$n$	$r^2$
<i>S. muticum</i> nativo	0.9 ± 0.1	5 ± 3	2.0 ± 0.3	0.98
<i>S. muticum</i> protonado	1.3 ± 0.2	5 ± 4	2.5 ± 0.4	0.99

Los estudios cinéticos del *S. muticum* nativo se completaron utilizando diferentes concentraciones iniciales del mercurio. En el proceso de adsorción de contaminantes sobre adsorbente porosos se pueden describir tres etapas diferentes (Koumanova, B. et al., 2003; Weber WJ, J., Asce AM, Morris JC, 1963):

- Transporte del contaminante del seno de la disolución a la superficie del material (difusión de película).
- Difusión intrapartícula del contaminante en los poros del adsorbente
- Proceso de adsorción en la superficie interna del material

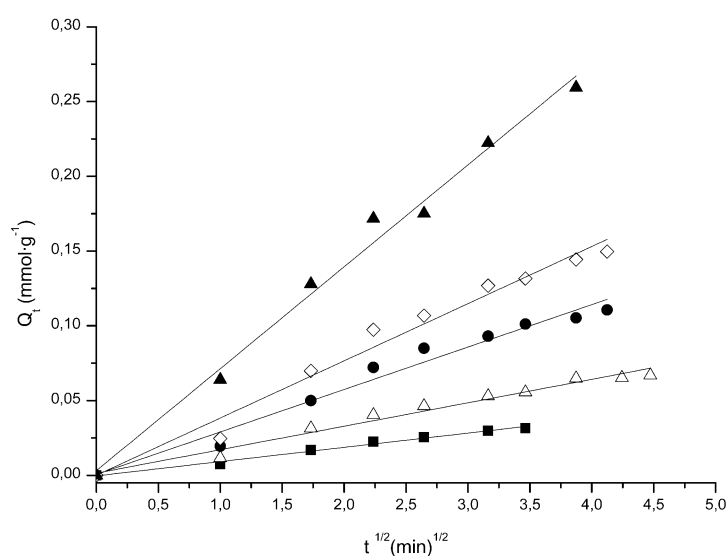


Se pueden analizar diferentes parámetros en el proceso de adsorción para caracterizar la etapa limitante de la velocidad, tales como la concentración en disolución, el tamaño y estructura de las moléculas de soluto, velocidad de agitación o tamaño de partícula del adsorbente.

Estudios previos han supuesto la difusión intrapartícula como la etapa que controla la velocidad en los procesos de bioadsorción, considerando despreciable la adsorción en los sitios del material (Choy, K. K. H. et al., 2004; Furusawa, T. and Smith, J. M., 1974). El modelo de difusión intrapartícula descrito por Weber-Morris se ha aplicado a los datos experimentales de adsorción de mercurio para determinar la influencia de la difusión en la adsorción del metal (Weber WJ, J., Asce AM, Morris JC, 1963). Este modelo predice una relación lineal entre la capacidad de eliminación ( $Q_t$ ) y la raíz cuadrada del tiempo ( $t^{1/2}$ ), de acuerdo con la expresión:

$$Q_t = k_i t^{1/2} \quad (5.2)$$

donde  $Q_t$  ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) es la eliminación del mercurio a tiempo  $t$  (minutos) y  $k_i$  ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ ) es la constante de difusión intrapartícula. Esta constante cinética se obtuvo de la pendiente de la representación de capacidad de adsorción frente a la raíz cuadrada del tiempo. La difusión intrapartícula se considera que es la etapa limitante de la velocidad del proceso si la recta pasa por el origen de coordenadas, pero si se registran ligeras desviaciones del cero, se asume que no solo una etapa de difusión intrapartícula contribuye al proceso de bioadsorción, sino que también pueden influir otros procesos como la difusión de película.



**Figura 5.3.** Ajuste del modelo de difusión para la adsorción de mercurio sobre el alga nativa *S. muticum*. Concentración inicial de mercurio de 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> (cuadrados), 0.25 mmol·L<sup>-1</sup> (triángulos), 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> (círculos), 1 mmol·L<sup>-1</sup> (rombos) y 2.5 mmol·L<sup>-1</sup> (triángulos sólidos). pH 5.

Los resultados del ajuste con el modelo de difusión para el *S. muticum* se muestran en la **Figura 5.3** y los valores de las constantes de intrapartícula se dan en la **Tabla 5.2**. Se observó una buena linealización de los datos y las rectas van muy cercanas al origen de coordenadas, lo que indica claramente que la difusión intrapartícula es el paso limitante de la velocidad. Se observó también que la constante para la difusión intrapartícula aumenta con la concentración inicial del mercurio, comportamiento ya reflejado en otros artículos (Crini, G., 2008).

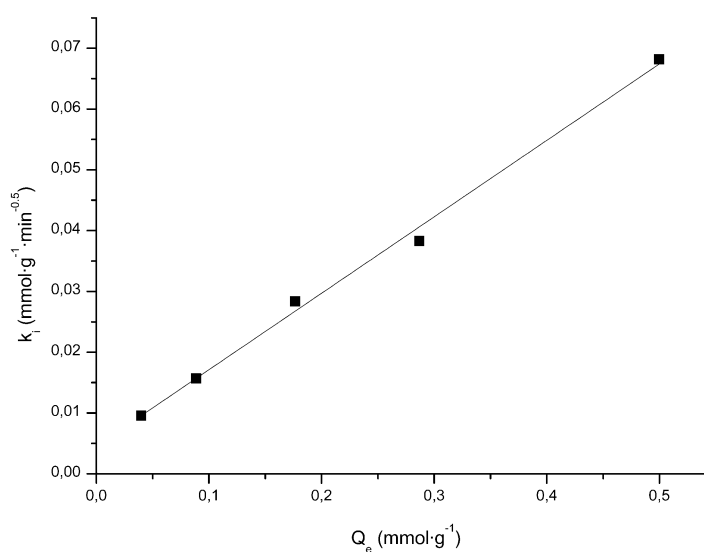
**Tabla 5.2.** Resultados del ajuste del modelo de difusión para los datos cinéticos de la adsorción de mercurio en *S. muticum* nativo a pH 5. Los número después de  $\pm$  corresponden con los errores estándar para cada parámetro obtenido en el ajuste

[Hg <sup>2+</sup> ] (mmol/L)	$k \cdot 10^{-2}$ (mmol/g·min <sup>0.5</sup> )	r <sup>2</sup>
0.1	0.95 $\pm$ 0.04	0.99
0.25	1.57 $\pm$ 0.08	0.97
0.5	2.84 $\pm$ 0.17	0.97
1	3.8 $\pm$ 0.2	0.98
2.5	6.8 $\pm$ 0.3	0.99

En las primeras etapas del proceso de adsorción, considerando  $t$  relativamente pequeño, la constante de la difusión intrapartícula muestra una relación lineal con la eliminación del metal de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$k_i = \frac{6 \cdot D_i^{0.5}}{\pi^{0.5} r} Q_e \quad (5.3)$$

donde  $D_i$  es el coeficiente de difusión intrapartícula y  $r$  es el radio asumiendo partículas esféricas con un radio medio entre la fracción mayor y menor (0.5-1 mm). La tendencia general observada se muestra en la **Figura 5.4**. El coeficiente de difusión se calculó de la pendiente y se obtuvo  $1.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , considerando el radio medio como  $7.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ .



**Figura 5.4.** Representación lineal de la constante de difusión intrapartícula ( $k_i$ ) vs. la capacidad de eliminación ( $Q_e$ ) de acuerdo con la ecuación (5.3).

Algunos valores de coeficientes de difusión para iones a dilución infinita son:  $Pb^{2+}$   $0.95 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $Cu^{2+}$   $0.72 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (Heyrovsky, J. and Kuta, J., 1966) y para el  $HgCl_2$   $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (Garland, C. W. et al., 1965). Las diferencias observadas pueden explicarse teniendo en cuenta, por un lado, que las condiciones experimentales están lejos de ser en dilución infinita, pero además, de un modo general se podría esperar que la difusión del mercurio en la partícula formada por el alga sea más pequeña que en agua.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que el modelo de difusión ajusta bien los datos experimentales, registrándose errores bajos en los parámetros de ajuste. Por ello, un mecanismo controlado por difusión se postula como el mecanismo que gobierna el proceso de eliminación.

### 5.3.2. Estudios de competición

#### Efecto de la salinidad

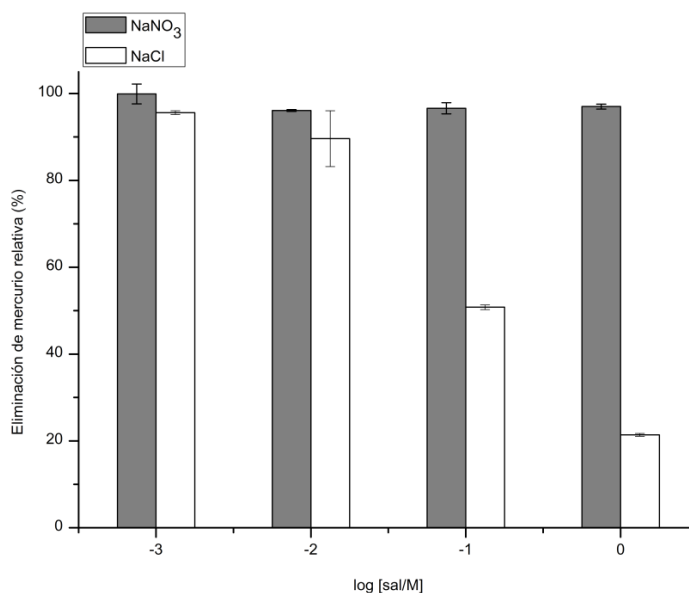
La influencia de la salinidad del medio en la eliminación del mercurio con *S. muticum* se estudió ajustando la fuerza iónica de la disolución con dos sales diferentes,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaCl}$ .

Se utilizaron dos concentraciones inicial de mercurio ( $0.5$  y  $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y las sales fueron añadidas en concentraciones  $0.001$ ,  $0.01$ ,  $0.1$  y  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Este estudio también se ha llevado a cabo con el alga nativa y protonada (ver Anexo II) y se han obtenido resultados similares con los dos materiales.

Como se puede ver en la **Figura 5.5**, la eliminación del mercurio no se ve afectada por la presencia de  $\text{NaNO}_3$ , obteniéndose elevados porcentajes de eliminación del metal, incluso a concentraciones altas de la sal. Sin embargo, se observó un descenso significativo en la eliminación al aumentar la concentración de  $\text{NaCl}$ .

Estas diferencias se pueden relacionar con los diferentes contraiones presentes en cada sal. El  $\text{NO}_3^-$  no interfiere en la adsorción del mercurio, pero el  $\text{Cl}^-$  forma especies del metal con carga negativa que interfieren en el proceso de adsorción. La especiación del mercurio en disolución con la sal de nitrato no cambia y la eliminación del metal continúa teniendo lugar a través de especies neutras, como se ha mencionando previamente. Sin embargo, el diagrama de especiación cambia mucho con concentraciones altas de cloruro en disolución, donde están presentes especies de mercurio con carga negativa tales como  $\text{HgCl}_3^-$  y  $\text{HgCl}_4^{2-}$  al pH de trabajo y estas especies no contribuyen a la eliminación del metal. Los cálculos hechos con el MINEQL+ permiten obtener la fracción de especies neutras presentes en la fase acuosa al pH de trabajo para cada concentración de cloruro. Se encontró una relación lineal entre esta fracción y la capacidad de adsorción obtenida para cada experimento, lo que indica claramente que la

adsorción del metal se relaciona con especies neutras,  $Q_e = (7.5 \pm 0.9) + (0.30 \pm 0.01)N$ , con un coeficiente de correlación de  $r^2 = 0.99$ , donde  $N$  es el porcentaje de especies neutras para cada concentración de cloruro.



**Figura 5.5.** Porcentajes relativos de eliminación de mercurio con el alga nativa *S. muticum* en función de la salinidad. Adición de NaNO<sub>3</sub> y NaCl en un rango de concentraciones de 0.001 mol·L<sup>-1</sup> a 1 mol·L<sup>-1</sup>. Concentración inicial de mercurio de 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>. pH 4.5-5. Dosis de alga 2.5 g·L<sup>-1</sup>. El valor de referencia a 100% representa la eliminación del metal en ausencia de sal añadida. Las barras de error muestran la desviación estándar de los experimentos en triplicado.

Además, el Na<sup>+</sup> no afecta al enlace del metal con la biomasa, por lo que los efectos electrostáticos no son la fuerza que gobierna la eliminación del metal. Todos estos resultados refuerzan la idea de que la eliminación del mercurio se asocia a las especies neutras presentes en disolución. Estas conclusiones son

similares a trabajos anteriores relacionados con la eliminación de mercurio en helecho (Carro, L. et al., 2010) y *C. baccata* (Herrero, R. et al., 2005).

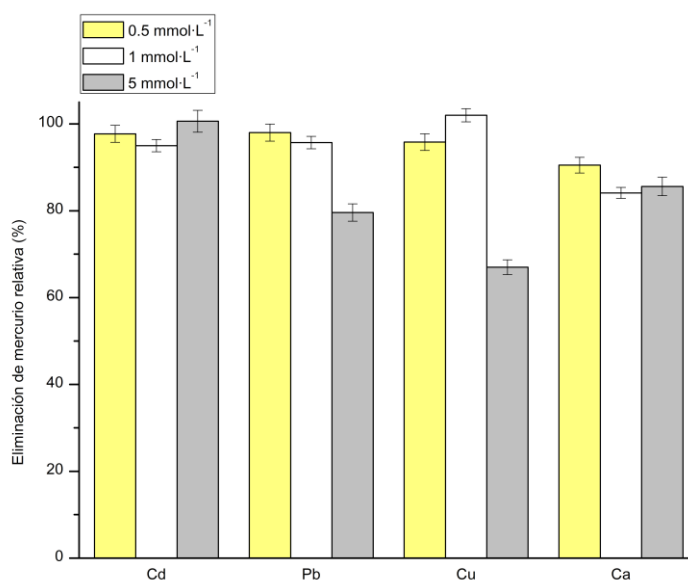
### **Eliminación de mercurio en mezclas con otros contaminantes**

Se han añadido cuatro cationes diferentes a mezclas de mercurio y el alga parda para observar el efecto de estos compuestos en la eliminación del metal. Para llevar a cabo estos experimentos, se han puesto en contacto Cd(II), Pb(II), Cu(II) y Ca(II) a tres concentraciones (0.5, 1 y 5 mmol·L<sup>-1</sup>) con una disolución de mercurio (0.5 mmol·L<sup>-1</sup>) y ambos tipos de biomasa, nativa y protonada. Además, los mismos experimentos se realizaron con una concentración inicial de mercurio de 2.5 mmol·L<sup>-1</sup> y las disoluciones de cationes divalentes en concentraciones equimolares. La eliminación del mercurio se estudió controlando el pH en el rango entre 5 y 6.

En la **Figura 5.6** se muestran los resultados con el alga nativa y el mercurio 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>. Se puede destacar que, en general, los cationes divalentes no interfieren en la eliminación del mercurio de disolución ya que se alcanzaron elevados porcentajes de eliminación del metal, lo que indica que los cationes divalentes estudiados no compiten con el mercurio por los sitios de adsorción. Los mecanismos de adsorción para todos estos cationes y para el mercurio son diferentes. Teniendo en cuenta que todos estos metales al pH de trabajo están como cationes libres, M<sup>2+</sup>, sus interacciones con la biomasa se relacionarán con interacciones electrostáticas, mientras la adsorción del mercurio se asocia a especies neutras, como se ha mencionado en la sección anterior.

Cabe destacar una ligera disminución en la eliminación del mercurio en presencia de plomo y cobre a la concentración más alta. Ambos metales pesados son elementos “blandos” y pueden enlazarse a la biomasa a través de enlaces covalentes e interferir en la adsorción del mercurio (Schiewer, S. and Volesky, B., 1997). También se ha registrado una ligera disminución en la eliminación del mercurio en presencia de calcio en disolución; este hecho podría asociarse a la

elevada afinidad del calcio por la biomasa del alga y la posible formación de la estructura de “caja de huevos” entre los iones calcio y los principales grupos funcionales en la superficie de la biomasa (Grant, G. T. et al., 1973).



**Figura 5.6.** Porcentajes relativos de eliminación de mercurio con el alga nativa *S. muticum* en presencia de cationes divalentes en concentración de 0.5 mol·L<sup>-1</sup>, 1 mol·L<sup>-1</sup> y 5 mol·L<sup>-1</sup>. Concentración inicial de mercurio de 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> y pH 5. Dosis de alga 2.5 g·L<sup>-1</sup>. El valor de referencia a 100% representa la eliminación del metal en ausencia de metal añadido. Las barras de error muestran la desviación estándar de los experimentos en triplicado.

En general, se encontró el mismo comportamiento con ambos tipos de alga, pero se obtuvieron eliminaciones de mercurio todavía más elevadas con el material protonado. En todos los casos, se alcanzó cerca del 100% de metal eliminado y los efectos de plomo y cobre a concentraciones elevadas no se observaron (ver Anexo

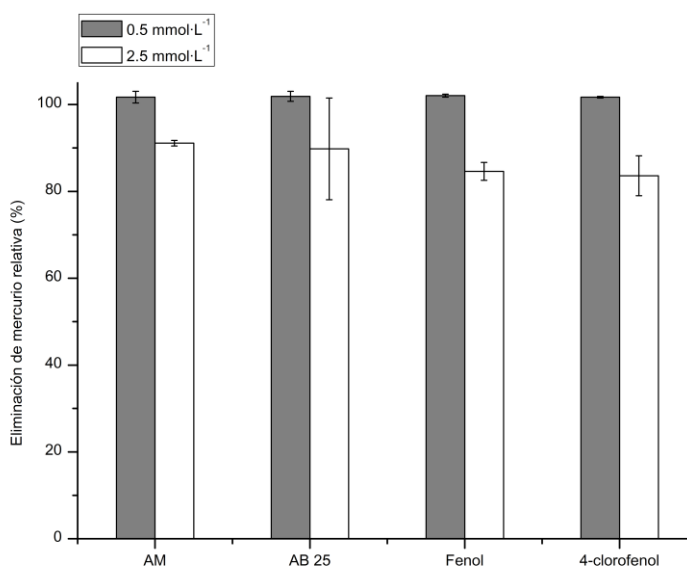


II). El tratamiento ácido hace más fácil el acceso a los sitios de adsorción presentes en los grupos funcionales y el intercambio entre metales y protones. Al aumentar la concentración inicial de mercurio, su eliminación alcanzó valores por encima del 80%; sin embargo si se compara este dato con el valor de la eliminación del mercurio en ausencia de catión divalente añadido, se observa una ligera disminución de la adsorción del metal en las mezclas binarias con los cuatro cationes. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta el mecanismo diferente entre las especies iónicas en disolución y las especies neutras de mercurio. Una elevada afinidad por la biomasa del alga para los cationes a través de interacciones electrostáticas hace que haya menos sitios de adsorción disponibles para la captación del mercurio cuando en disolución hay concentraciones altas de ambas especies.

Un comportamiento similar se observó en la competición de los cationes divalentes en la eliminación del mercurio con otros adsorbentes (Carro, L. et al., 2010). El mismo mecanismo ya propuesto en el capítulo de *Prueba dinámica de la eliminación de mercurio* y basado en los resultados de la dependencia con el pH ratifica el comportamiento descrito en esta sección.

Generalmente, en las aguas residuales hay muchos tipos de contaminantes, no sólo diferentes metales pesados, sino también especies orgánicas que pueden interferir en la eliminación del mercurio, por ello también se ha analizado la competición con compuestos orgánicos. La eficacia de la técnica de adsorción se comprobó con dos tipos de compuestos químicos diferentes, fenoles y colorantes, con el objetivo de obtener aguas libres de contaminantes.

Se obtuvieron porcentajes elevados de eliminación del metal en las mezclas tanto con fenoles, como con colorantes, donde se encontraron valores superiores al 90% (ver **Figura 5.7**). Estas sustancias no influyen en la captación del metal con *S. muticum* y el comportamiento es similar a la influencia de los cationes divalentes.



**Figura 5.7.** Porcentajes relativos de eliminación de mercurio con el alga nativa *S. muticum*. Concentración inicial de mercurio de 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> y pH 5-5.5. Compuestos orgánicos en concentración 0.5 mol·L<sup>-1</sup> y 2.5 mol·L<sup>-1</sup>. Dosis de alga 2.5 g·L<sup>-1</sup>. El valor de referencia a 100% representa la eliminación del metal en ausencia de compuesto orgánico añadido. Las barras de error muestran la desviación estándar de los experimentos en triplicado.

Es importante destacar que se registraron elevadas eliminaciones de azul de metileno incluso a concentraciones altas de mercurio. Casi el 100% del colorante se elimina de disolución con el alga nativa y protonada. Sin embargo, las eliminaciones de AB 25 fueron más bajas, sobre un 50%. Ambos colorantes presentan estructuras diferentes, mientras el azul de metileno es una sustancia catiónica, el AB 25 es una especie aniónica en disolución. Este hecho puede estar directamente asociado con los diferentes valores de adsorción con *S. muticum*. Cabe destacar que el pH de adsorción escogido para la eliminación del mercurio es también adecuado para la eliminación del azul de metileno, por lo que el proceso

es más favorable para las mezclas de ambos compuestos. Se obtuvieron capacidades elevadas de adsorción de azul de metileno la misma alga en trabajos anteriores (Rubín, E. et al., 2005) y también con materiales diferentes (Rafatullah, M. et al., 2010).

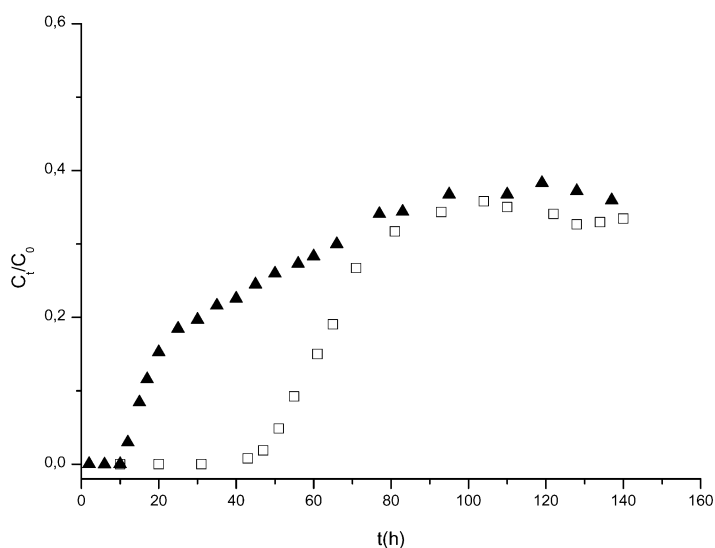
Con este estudio, se puede concluir que el *S. muticum*, especialmente en su forma protonada, es un buen material para eliminar no sólo grandes cantidades de mercurio, sino que también el colorante azul de metileno de la misma agua contaminada.

### 5.3.3. Experimentos en continuo

Los experimentos en continuo se llevaron a cabo para estudiar las propiedades del *S. muticum* para su aplicación industrial en la eliminación del mercurio de aguas residuales. Estos experimentos se basaron en los resultados obtenidos en estudios en *batch* donde se observaron capacidades elevadas de eliminación del metal y equilibrios de adsorción cortos. Se hicieron dos columnas diferentes utilizando como adsorbentes alga nativa y protonada.

Las curvas de ruptura para los dos tipos de biomasa se muestran en la **Figura 5.8**. Las dos columnas se llevaron a cabo ajustando las condiciones experimentales para tener el mismo tiempo de residencia en ambos procesos y se observaron comportamientos diferentes. El alga nativa presenta un tiempo de ruptura entorno a 50 horas, por lo que se obtuvieron 24 L de disolución libre de metal. De 50 a 90 horas de funcionamiento se registró un aumento en la concentración de mercurio en el efluente y a partir de ese punto (90 h), se observa un máximo en la curva al 35% de la concentración inicial de metal. Sin embargo, con el alga tratada, el tiempo de ruptura se alcanza en 12 horas del proceso en continuo y solo se obtuvieron 3.6 L de disolución limpia. La forma de la curva es similar a la del material nativo y el máximo se alcanzó también en el 37% de la concentración inicial de mercurio.

Los diferentes tiempos de ruptura obtenidos para ambas curvas están asociados con una variación del pH en el efluente. Con el *S. muticum* tratado, el pH de la disolución disminuye significativamente por debajo de 3, medido a la salida de la columna. En este valor, se encontraron capacidades de eliminación moderadas en los experimentos en *batch* (ver **Figura 5.1**). Sin embargo, el pH en el efluente de la columna con alga nativa estaba entorno a 6, que es un valor óptimo para la eliminación del mercurio.



**Figura 5.8.** Curvas de ruptura para la adsorción de mercurio sobre *S. muticum* nativo (cuadrados) y protonado (triángulos). Concentración inicial de mercurio de  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Altura del lecho 27 cm y velocidad de flujo  $8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para el alga nativa y altura del lecho 17 cm y velocidad de flujo  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para el alga protonada.

En ambos experimentos en continuo la concentración de entrada no se alcanza nunca en el efluente. Este no es un comportamiento típico para una curva de ruptura para la adsorción de otros metales pesados como el cadmio (Lodeiro, P.

et al., 2006) con diferentes biomateriales, donde el máximo de la curva coincide con la concentración del metal en la disolución de entrada. Sin embargo, se registró una curva análoga para la eliminación de mercurio sobre helecho. Este comportamiento se relaciona, no sólo con un mecanismo de adsorción, sino que también con la reducción del mercurio debido a los grupos funcionales de la biomasa.

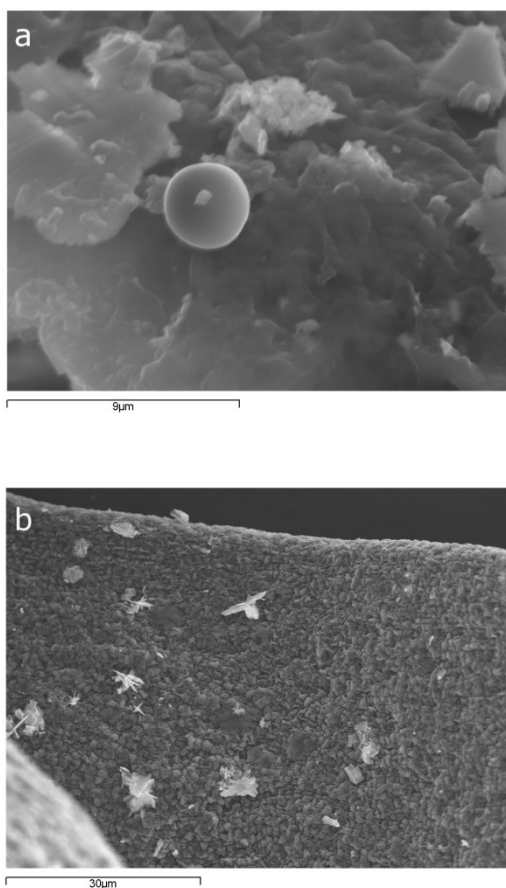
#### 5.3.4. Análisis SEM y EDS

Se han realizado estudios de SEM del *S. muticum* después de los experimentos en columna para comprobar la existencia de mercurio reducido sobre la superficie del material.

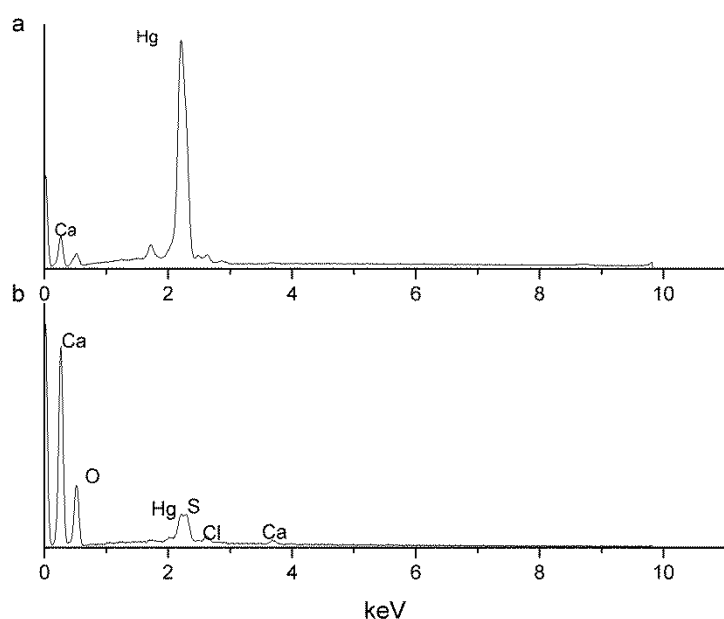
En el material tratado con ácido se encontraron algunos depósitos brillantes de metal, que podían observarse incluso a nivel macroscópico. Además, los estudios SEM y EDS permitieron analizar la composición de estos depósitos. Como se puede ver en la **Figura 5.9**, hay tres tipos de sedimentos en la superficie del material; la mayoría de estos sedimentos se componen de mercurio metálico o cloruro y mercurio en una proporción 1:1, lo cual indica que el metal se ha reducido a Hg(I). Hay otros depósitos donde se midieron elevados porcentajes de azufre, además de Hg y Cl. Cabe destacar que estos tres elementos están principalmente localizados en las mismas posiciones sobre la superficie, por lo que puede asumirse que el mercurio reducido está asociado con cloruro o sulfuro.

Las imágenes SEM registradas con la biomasa nativa son muy similares a las obtenidas con el alga protonada. Se encontraron muchas gotas de mercurio sobre la superficie de ambos tipos de materiales y el análisis EDS de este tipo de depósitos permitió determinar que, esencialmente, están compuestos de mercurio (ver **Figura 5.10**). Los estudios EDS que se muestran en este trabajo se corresponden con las micrografías del SEM en la **Figura 5.9**, pero se analizaron diferentes depósitos a lo largo de toda la superficie del material y en muchos de ellos se encontraron sedimentos cristalinos con proporciones iguales de Hg y Cl. La forma

y la composición de ambos tipos de sedimentos demuestran la reducción del mercurio a mercurio metálico y mercurio (I).



**Figura 5.9.** Microscopía de barrido electrónico de la superficie del *S. muticum* nativo (a) y protonado (b), después de los experimentos en columna con mercurio (II). Se muestran dos partes de la superficie del alga que presentan diferentes depósitos de mercurio, gotas de mercurio metálico y precipitados cristalinos.



**Figura 5.10.** Análisis EDS de dos depósitos diferentes sobre la superficie del material que se corresponden con las micrografías de la **Figura 5.9**. Los picos indican los elementos principales encontrados en estos depósitos sobre la superficie del alga después de experimentos de flujo continuo. (a) Gota de mercurio metálico y (b) precipitados cristalinos en la superficie.

#### 5.4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio muestran que el *S. muticum* es un buen adsorbente para la eliminación del mercurio, incluso a elevadas concentraciones del metal. Los experimentos en *batch* han demostrado una

pronunciada influencia del pH en el proceso de adsorción, cinéticas relativamente rápidas con la etapa de difusión intrapartícula como paso que controla la velocidad del proceso y altas eliminaciones máximas del metal.

Al mismo tiempo, los estudios de competición mostraron que la eliminación del mercurio apenas se ve obstaculizada por la presencia de potenciales interferentes. La adición de la sal mostró que el efecto electrostático tiene una influencia despreciable en la eliminación del mercurio cuando se añade a la disolución un electrolito no complejante como el nitrato de sodio. Por el contrario, la adición de una sal que da lugar a cambios en la especiación del mercurio, como el cloruro, que promueve la aparición de especies cargadas negativamente, disminuye drásticamente la eliminación del metal por el adsorbente. Se ha comprobado que la competición con otros cationes divalentes es baja, sólo plomo o cobre muestran alguna influencia en la eliminación del mercurio, lo que se relaciona con el carácter “blando” de estos dos elementos. Tampoco se ha observado interferencia de cuatro especies orgánicas estudiadas, dos colorantes y dos fenoles. Todos estos resultados respaldan un mecanismo para la eliminación del mercurio totalmente diferente a los procesos de adsorción comunes que gobiernan la eliminación de otros contaminantes en estudios de adsorción. En el caso del mercurio, los resultados indican que la eliminación tiene lugar a través de las especies neutras del metal.

Los experimentos en continuo permitieron la identificación de la reducción del mercurio (II) a mercurio (I) y mercurio metálico, como un proceso clave que tiene lugar durante la eliminación del metal de disolución.





**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Ahmady-Asbchin, S., Andrés Y., Gérente C., Le Cloirec P., (2008), Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresource Technology* 99:6150-6155
- Anirudhan, T.S., Senan P., Unnithan M.R., (2007), Sorptive potential of a cationic exchange resin of carboxyl banana stem for mercury(II) from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 52:512-519
- Bailey, S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., (1999), A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33:2469-2479
- Barriada, J.L., Herrero R., Prada-Rodríguez D., Sastre de Vicente M.E., (2008), Interaction of mercury with chitin: A physicochemical study of metal binding by a natural biopolymer. *Reactive & Functional Polymers* 68:1609-1618
- Barriada, J.L., Caridad S., Lodeiro P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2009), Physicochemical characterisation of the ubiquitous bracken fern as useful biomaterial for preconcentration of heavy metals. *Bioresource Technology* 100:1561-1567
- Bhatnagar, A., Sillanpää M., (2010), Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- A review. *Chemical Engineering Journal* 157:277-296
- Carro, L., Herrero R., Barriada J.L., Sastre de Vicente M.E., (2009), Mercury removal: a physicochemical study of metal interaction with natural materials. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84:1688-1696
- Carro, L., Anagnostopoulos V., Lodeiro P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2010), A dynamic proof of mercury elimination from

- solution through a combined sorption-reduction process. *Bioresource Technology* 101:8969-8974
- Crini, G., (2008), Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. *Dyes and Pigments* 77:415-426
- Crist, R.H., Oberholser K., McGarrity J., Crist D.R., Johnson J.K., Brittsan J.M., (1992), Interaction of metals and protons with algae. 3. Marine algae, with emphasis on lead and aluminum. *Environmental Science & Technology* 26:496-502
- Chiarle, S., Ratto M., Rovatti M., (2000), Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. *Water Research* 34:2971-2978
- Choy, K.K.H., Porter J.F., McKay G., (2004), Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon. *Chemical Engineering Journal* 103:133-145
- Davis, T.A., Volesky B., Vieira R.H.S.F., (2000), Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research* 34:4270-4278
- Davis, T.A., Volesky B., Mucci A., (2003), A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37:4311-4330
- Deng, B., Stone A.T., (1996), Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces. *Environmental Science & Technology* 30:2484-2494
- Furusawa, T., Smith J.M., (1974), Intraparticle Mass-Transport in Slurries by Dynamic Adsorption Studies. *AIChE Journal* 20:88-93
- Garland, C.W., Tong S., Stockmay.Wh, (1965), Diffusion in System Cadmium Iodide-Water. *Journal of Physical Chemistry* 69:1718-1723

- Grant, G.T., Morris E.R., Rees D.A., Smith P.J.C., Thom D., (1973), Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS Letters* 32:195-198
- Gupta, V.K., Rastogi A., (2008), Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp from aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials* 153:759-766
- Herrero, R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilariño T., Sastre de Vicente M.E., (2005), Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research* 39:3199-3210
- Heyrovsky, J., Kuta J., (1966), Principles of polarography. *Pub. House of Czechoslovak Academy of Sciences; Academic Press*, Prague, New York,
- Koumanova, B., Peeva P., Allen S.J., (2003), Variation of intraparticle diffusion parameter during adsorption of p-chlorophenol onto activated carbon made from apricot stones. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78:582-587
- Lodeiro, P., Cordero B., Grille Z., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2004), Physicochemical studies of Cadmium (II) biosorption by the invasive alga in Europe, *Sargassum muticum*. *Biotechnology and Bioengineering* 88:237-247
- Lodeiro, P., Rey-Castro C., Barriada J.L., Sastre de Vicente M.E., Herrero R., (2005), Biosorption of cadmium by the protonated macroalga *Sargassum muticum*: Binding analysis with a nonideal, competitive, and thermodynamically consistent adsorption (NICCA) model. *Journal of Colloid and Interface Science* 289:352-358
- Lodeiro, P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2006), Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for

- Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *Journal of Hazardous Materials* B127:1649-1655
- Merian, E., Clarkson T.W., (1991), Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis, and biological relevance. *VCH*, Weinheim; New York
- Rafatullah, M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., (2010), Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* 177:70-80
- Reddad, Z., Gerente C., Andres Y., Le Cloirec P., (2002), Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science & Technology* 36:2067-2073
- Rubín, E., Rodríguez P., Herrero R., Cremades J., Bárbara I., Sastre de Vicente M.E., (2005), Removal of methylene blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: an invasive macroalga in Europe. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80:291-298
- Schecher, W.D., McAvoy D.C., (1992), MINEQL+: A software environment for chemical equilibrium modeling. *Computers, Environment and Urban Systems* 16:65-76
- Schiewer, S., Volesky B., (1997), Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metal ions and protons. *Environmental Science & Technology* 31:2478-2485
- Shi, T., Wang Z., Liu Y., Jia S., Changming D., (2009), Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* 161:900-906
- Ullrich, S.M., Tanton T.W., Abdrashitova S.A., (2001), Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31:241-293

- Wang, Q., Kim D., Dionysiou D.D., Sorial G.A., Timberlake D., (2004), Source and remediation for mercury contamination in aquatic systems-a literature review. *Environmental Pollution* 131:323-336
- Wase, J., Forster C.F., (1997), Biosorbents for metal ions. *Taylor & Francis*, London
- Weber WJ, J., Asce AM, Morris JC, (1963), Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civil Eng.* 89:31-59
- Yardim, F., Budinova T., Ekinci E., Petrov N., Razvigorova M., Minkova V., (2003), Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere* 52:835-841
- Zabihi, M., Asl A.H., Ahmadpour A., (2010), Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials* 174:251-256
- Zhang, F.S., Nriagu J.O., Itoh H., (2005), Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research* 39:389-395



6. MODIFICACIONES SUPERFICIALES DE LA BIOMASA  
DEL ALGA *SARGASSUM MUTICUM* PARA LA  
ELIMINACIÓN DE MERCURIO:  
ESTUDIO FISICOQUÍMICO EN *BATCH* Y  
CONDICIONES DE FLUJO CONTINUO

---



*SURFACE MODIFICATIONS OF SARGASSUM  
MUTICUM ALGAL BIOMASS FOR MERCURY REMOVAL: A  
PHYSICOCHEMICAL STUDY IN BATCH AND  
CONTINUOUS FLOW CONDITIONS*

---

Leticia Carro, José L. Barriada, Roberto Herrero,

Manuel E. Sastre de Vicente

*Enviado a Water Research Octubre 2012*

## 6.1. ABSTRACT

Mercury elimination onto brown alga *Sargassum muticum* has been studied in order to enhance process performance and to go further in the analyses of the combined sorption-reduction mechanism that is taking place. Several chemical treatments of the natural biomass have improved material stability and diminished weight losses, as it was confirmed through TOC analyses. Fast kinetics and high mercury removal capacities ( $0.9 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) were found with native and treated material. Competition with dyes has shown that mercury uptake is not affected for these organic compounds in solution; in addition, high metal and dye elimination percentages were obtained simultaneously in mercury/methylene blue mixtures. Column experiments have confirmed that mercury interaction with biomass is a complex mechanism where nearly 70% of the metal is reduced and 30% is adsorbed onto material surface.

## 6.2. INTRODUCCIÓN

Algunos de los metales más comunes son contaminantes ambientales claves de elevada toxicidad como el plomo, cobre, cadmio, cromo o mercurio; este trabajo se centra en la eliminación de mercurio de disolución. El mercurio, juntos con el plomo y el cadmio, son considerados los “tres grandes”, los metales pesados más tóxicos con el mayor potencial de riesgo para el ser humano y el medioambiente. Sus efectos venenosos no son visibles de forma inmediata y en el caso del mercurio, las dos mayores consecuencias de su toxicidad se asocian a daño neurológico y renal (Wang, L. K. et al., 2009). El riesgo para la salud y el medioambiente es la razón principal por la que se han estudiado los materiales naturales y su uso potencial en la eliminación de mercurio de disolución.

El mercurio puede existir en disolución como ion divalente o monovalente y como mercurio elemental. La distribución de este metal entre los tres estados de oxidación está determinada por el potencial redox, el pH y la presencia de otras

especies en disolución (Wang, L. K. et al., 2009). En el medio acuático los estados más comunes del metal son como catión divalente, siendo  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  o  $\text{HgCl}_2$  las especies predominantes en la mayoría de aguas superficiales o como ion orgánico, principalmente como monometil mercurio (Wang, L. K. et al., 2009; Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

El mercurio y sus compuestos se usan en preparaciones dentales, termómetros, fluorescentes y lámparas ultravioleta, productos farmacéuticos, fungicidas en pinturas y están presentes también en las aguas de diversos procesos industriales (Wang, L. K. et al., 2009). Todas estas actividades humanas hacen que haya muchas fuentes y descargas de este metal en el medioambiente, por ello, es necesario encontrar una buena técnica que permita obtener una elevada eliminación del metal, pero al mismo tiempo que sea económica y respetuosa con el medioambiente.

En las últimas décadas, la tecnología de adsorción ha sido ampliamente estudiada con el fin de optimizar las condiciones experimentales y profundizar en el conocimiento de todos los parámetros que están directamente implicados en los procesos de eliminación. Además, está comprobada la elevada eficacia de la adsorción para eliminar diferentes compuestos de disolución incluso a elevadas concentraciones iniciales del contaminante (Alluri, H. K. et al., 2007; Volesky, B. and Holan, Z. R., 1995). Los métodos convencionales para eliminar contaminantes de aguas residuales generalmente presentan bajos rendimientos, especialmente a bajas concentraciones, se requieren reactivos químicos caros y en muchas de estas técnicas se producen grandes cantidades de lodos y residuos (Febrianto, J. et al., 2009). Por otra parte, una de las ventajas más importantes de la técnica de adsorción son los bajos costes operacionales si se utilizan lo que se denomina materiales de “bajo coste” y además, se generan cantidades bajas de residuos (Chojnacka, K., 2010).

Estudios previos basados en la eliminación de  $\text{Hg}(\text{II})$  sobre materiales naturales han demostrado que la eliminación de este metal es un mecanismo

complejo que implica un proceso combinado de adsorción y reducción (Carro, L. et al., 2010; Carro, L. et al., 2011; Cox, M. et al., 2000). Los materiales naturales estudiados presentan en sus estructuras diferentes grupos funcionales que pueden estar implicados en los procesos de adsorción como son los grupos carboxilo o sulfato. Estos grupos se encuentran en los polisacáridos de la pared celular de las algas (Crist, R. H. et al., 1988; Davis, T. A. et al., 2003), así como otros grupos funcionales orgánicos que también juegan un papel importante en la reducción del metal (Deng, B. and Stone, A. T., 1996).

Entre los diferentes tipos de materiales empleados en los estudios de eliminación de contaminantes, se ha comprobado especialmente la elevada eficacia para la eliminación de metales utilizando algas como adsorbentes (Romera, E. et al., 2007; 2008; Vilar, V. J. P. et al., 2007). En este trabajo, se seleccionó la biomasa del alga *Sargassum muticum* como un material potencialmente adecuado para obtener elevadas eliminaciones de mercurio a través de un proceso combinado de adsorción-reducción, como ya se ha demostrado previamente (Carro, L. et al., 2011).

El principal objetivo de este estudio es llevar a cabo modificaciones químicas para obtener la mejor eliminación del mercurio utilizando *S. muticum* como adsorbente. Estos tratamientos pueden modificar los principales grupos funcionales en la superficie del material y mejorar el rendimiento de la biomasa nativa, así como proporcionar información adicional a cerca del mecanismo combinado que tiene lugar en la eliminación del mercurio. Además, las modificaciones del alga mejoran la estabilidad mecánica del material y reducen las pérdidas de masa durante los proceso de eliminación; estos aspectos son particularmente importantes para aplicaciones industriales.

En este trabajo se presentan diferentes tratamientos del alga y su eficacia para eliminación del mercurio. Además, se ha llevado a cabo un estudio completo de la eliminación del metal para comparar la capacidad de los materiales tratados con la de la biomasa nativa. Así, se realizó un barrido con todos los tratamientos

probados, además de estudios cinéticos y de equilibrio. También se analizó la influencia en la eliminación de mercurio de los colorantes Azul de metileno (AM) y Azul ácido 25 (AB 25), como modelos de contaminantes orgánicos y se comprobó la capacidad del *S. muticum* para eliminar de disolución simultáneamente ambos compuestos, metal y colorante.

Todos los trabajos previos desarrollados con la misma alga parda (Carro, L. et al., 2009; Carro, L. et al., 2011) junto con los resultados presentados en este estudio, permiten comparar las diferentes capacidades obtenidas con el *S. muticum* recogido en puntos distintos de la geografía gallega y épocas diferentes, analizando estas diferencias como información adicional para la descripción del adsorbente y su influencia en la eliminación del mercurio.

En este capítulo se utilizó *S. muticum* 3 (ver apartado 2.1. de la sección experimental de esta memoria).

### 6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

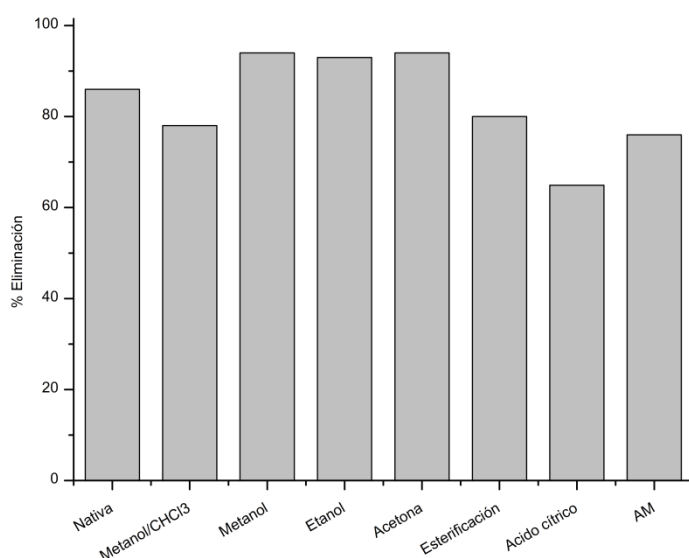
#### 6.3.1. Experimentos de eliminación en *batch*

Los experimentos de eliminación en discontinuo se llevaron a cabo para comparar la capacidad de eliminación de mercurio del alga nativa con la obtenida a través de siete tratamientos diferentes de la misma biomasa. En la **Figura 6.1** se puede observar que todos los porcentajes están por encima del 70% de eliminación, excepto con el tratamiento con ácido cítrico. Los mejores resultados se obtuvieron para los tratamientos con etanol, metanol y acetona, alcanzándose eliminaciones de mercurio cercanas al 100%. La extracción de la biomasa con estos disolventes implica la eliminación de las fracciones lipídica y proteica de la superficie del material, por lo que las elevadas capacidades encontradas para estos tratamientos se pueden asociar a una mayor accesibilidad del metal a los sitios de enlace tras el proceso de extracción (Bai, R. S. and Abraham, T. E., 2002). Este

proceso proporciona sitios adicionales para la adsorción que pueden ocuparse por los metales pesados o compuestos orgánicos, incrementando el área superficial y por ello mejorando la capacidad del material.

La esterificación de los grupos carboxílicos de la biomasa se realizó para estudiar la contribución de estos grupos funcionales a la eliminación del mercurio. El grupo carboxílico es el principal grupo de enlace en las algas pardas, como el *S. muticum* y se relaciona con la eliminación de disolución de diferentes metales o cationes orgánicos (Lodeiro, P. et al., 2008; Volesky, B., 2003). De acuerdo con los resultados que se muestran en la **Figura 6.1**, la reacción de esterificación no mejora la eliminación del mercurio si se compara con la del alga nativa, aunque se alcanza más del 70% de eliminación de este metal. Este comportamiento observado para el mercurio es completamente diferente al registrado para otros contaminantes como colorantes (Fu, Y. Z. and Viraraghavan, T., 2002) o cationes metálicos (Lodeiro, P. et al., 2008), donde el grupo carboxílico juega un papel significativo en el proceso de adsorción, registrándose un descenso de la eliminación de los contaminantes tras el proceso de esterificación.

Además, es importante tener en cuenta el papel del pH en estos experimentos; el proceso de esterificación o el tratamiento de la biomasa con ácido cítrico hace que el pH de la disolución tienda a valores más bajos que con el alga nativa y sea más difícil mantener el pH óptimo para la eliminación del mercurio. Como se ha demostrado previamente (Carro, L. et al., 2011), hay una clara dependencia del pH para la eliminación de este metal, por lo que la dificultad a la hora de mantener un valor en torno a 5 en todo el proceso de eliminación es una de las razones por las que en ambos tratamientos ácidos la captación de mercurio sea más baja que con otras modificaciones.



**Figura 6.1.** Porcentajes de eliminación obtenidos del barrido de con *S. muticum* nativo, seis tratamientos del alga y la biomasa cargada con Azul de metileno (AM). Concentración inicial de mercurio de 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>. Dosis de biomasa 2.5 g·L<sup>-1</sup>. pH 5.

La finalidad del tratamiento con ácido cítrico es obtener un producto con numerosas reacciones de entrecruzamiento (cross-linking) que aumente el potencial del alga como intercambiador iónico. Las condiciones experimentales se emplearon de acuerdo con un estudio previo (Wing, R. E., 1996) para maximizar la reacción termoquímica de la biomasa con el ácido. Sin embargo, los resultados obtenidos con este tratamiento están lejos de la capacidad máxima de eliminación de mercurio alcanzada con otras modificaciones. Este hecho puede asociarse al pH de la disolución, como se ha explicado anteriormente, pero también se puede relacionar con la disponibilidad de los grupos funcionales que enlazan el metal tras el tratamiento con ácido cítrico. Esta modificación, no sólo no es específica para la eliminación del mercurio, sino que se basa en incrementar las propiedades de la

biomasa como intercambiador catiónico. Como se ha comprobado previamente (Carro, L. et al., 2010; Carro, L. et al., 2011), la eliminación del mercurio no está asociada a la forma libre del metal  $Hg^{2+}$  sino que se supone que se da a través de especies neutras del metal; por ello, el tratamiento con ácido cítrico puede disminuir el número de grupos funcionales relacionados con la captación de mercurio, como el grupo hidroxilo, que está directamente implicado en la reacción con el ácido cítrico (Wing, R. E., 1996).

Además, del barrido con materiales tratados, es destacable la eliminación obtenida utilizando la biomasa cargada con AM. Este resultado muestra una elevada capacidad del alga para eliminar ambos compuestos, incluso en altas concentraciones, lo que se puede asociar a diferentes mecanismos de eliminación para mercurio y colorante. Esta elevada capacidad para eliminar los dos compuestos hace del alga un material muy adecuado para su aplicación industrial. La eficacia del *S. muticum* para eliminar mercurio y AM individualmente se comprobó en estudios previos, analizando también los mecanismo que tienen lugar en ambos casos (Carro, L. et al., 2011; Rubín, E. et al., 2005).

Una de las principales razones para llevar a cabo algunas modificaciones químicas sobre la biomasa nativa se basa en mejorar la estabilidad y las propiedades mecánicas del material para su aplicación a escala industrial. De acuerdo con esto, se realizaron estudios de carbono orgánico total (COT) y de pérdida de masa para todos los materiales tratados con el fin de analizar posibles cambios en la estructura de la biomasa. Los resultados se muestran en la **Tabla 6.1**. Se han hecho dos análisis de COT diferentes, uno analizando el COT de disolución después de la eliminación de mercurio y el otro poniendo en contacto la biomasa con agua desionizada, en las mismas condiciones experimentales que con la disolución de mercurio, pero sin metal. Estos resultados demostraron una elevada lixiviación y pérdida de masa del alga nativa y pérdidas similares de masa para todas las modificaciones del material. La cantidad de carbono liberado a disolución no está relacionada con el proceso de eliminación de mercurio, al no encontrarse una tendencia clara entre el COT con mercurio o sin mercurio en disolución. Cabe



destacar los buenos resultados obtenidos con la biomasa tratada comparada con la nativa, lo que confirma que pequeñas modificaciones pueden mejorar la estabilidad del material y evitar pérdidas de masa.

**Tabla 6.1.** Porcentajes de pérdida de masa del alga y medidas de carbono orgánico total (COT) después del lavado con agua desionizada. Carbono orgánico total tras la eliminación de mercurio (COT(Hg)).

	% Pérdida de masa	COT mg/L	COT (Hg) mg/L
<b>Nativa</b>	38.6	104	110
<b>Metanol/CHCl<sub>3</sub></b>	16.9	41.9	42.6
<b>Metanol</b>	15.8	35.3	41.4
<b>Etanol</b>	15.7	32.7	39.2
<b>Acetona</b>	18.8	36.9	40.6
<b>Esterificación</b>	16.4	56.5	30.6

### 6.3.2. *Sargassum muticum*: comparación de la capacidad de eliminación

La elevada capacidad del *S. muticum* para eliminar contaminantes ha sido previamente comprobada, no sólo para el mercurio, sino también para otros metales pesados y compuestos orgánicos (Lodeiro, P. et al., 2004; Lodeiro, P. et al., 2005; Rubín, E. et al., 2005; Rubín, E. et al., 2006). La afinidad del mercurio por esta alga parda se demuestra en el presente trabajo y en dos estudios previos (Carro, L. et al., 2009; Carro, L. et al., 2011), por lo que se puede comparar las capacidades máximas de eliminación entre los tres trabajos. Para facilitar esta comparación, el *S. muticum* se describe como *S. muticum* 1 para el primer estudio en 2009 (Carro, L. et al., 2009) que se corresponde con el capítulo de *Eliminación de mercurio con materiales naturales*, *S. muticum* 2 para el segundo (Carro, L. et

al., 2011), correspondiente al capítulo *Comportamiento de la adsorción de mercurio en biomasa de alga y S. muticum* 3 para el alga utilizada en este estudio. Las capacidades máximas de eliminación encontradas fueron 1.03 mmol·g<sup>-1</sup> con *S. muticum* 1, 0.69 mmol·g<sup>-1</sup> con *S. muticum* 2 y 0.94 mmol·g<sup>-1</sup> con *S. muticum* 3.

Como se puede apreciar, se han obtenido elevadas capacidades de eliminación con el alga en los tres casos, siendo uno de los mejores adsorbentes probados para la captación del mercurio. Las diferencias encontradas entre los tres lotes de alga pueden explicarse teniendo en cuenta la composición de la propia alga; todas las algas se recogieron en la costa de Galicia pero en diferentes estaciones y años distintos (de 2005 a 2010). La elevada eficacia de este tipo de biomasa se relaciona principalmente con la matriz de polisacáridos; los ácidos urónicos que forman parte de los alginatos en las algas pardas aparecen en diferentes proporciones y cantidades dependiendo de la cepa, estación y origen del alga (Volesky, B. and Holan, Z. R., 1995).

Estos resultados resaltan la importancia de la composición del material en la eliminación del mercurio y la necesidad de las técnicas de caracterización para determinar los grupos funcionales en la superficie de la biomasa. Además, a la hora de buscar un adsorbente es necesario conseguir no sólo que sea bueno, sino que sea fácil de obtener y que también mantenga las propiedades estructurales para obtener capacidades de eliminación similares; es ahí donde la realización de algunas modificaciones químicas puede jugar un papel importante para obtener un material más estable y homogéneo.

### 6.3.3. Competición con compuestos orgánicos

Generalmente, las aguas residuales están compuestas por más de un contaminante, por lo que es necesario analizar la capacidad del adsorbente utilizado para eliminar todos los compuestos presentes en disolución. Además, el estudio de la influencia de otras especies en la eliminación del mercurio puede

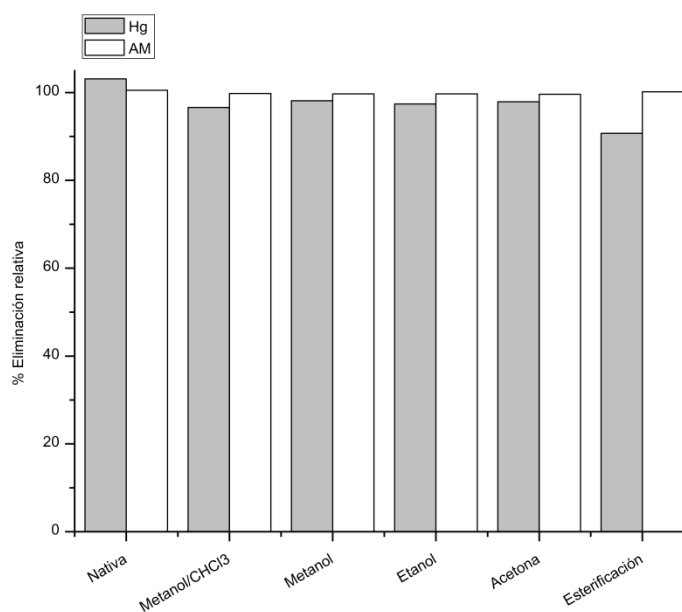
proporcionar información complementaria para describir la interacción entre el metal y el material.

En el presente trabajo, se ha probado la eliminación de mercurio sobre alga nativa y biomasa modificada en presencia de dos colorantes diferentes, Azul de metileno y Azul ácido 25, utilizados como modelos de contaminantes orgánicos. La eliminación se estudió empleando mezclas binarias metal/colorante en concentraciones equimolares. Los resultados para la mezcla AM/metál se muestran en la **Figura 6.2**. Se puede observar que la eliminación del mercurio no se ve modificada por la presencia del colorante en disolución, alcanzándose prácticamente el 100% de eliminación relativa de mercurio con todos los materiales usados. Un comportamiento similar para la eliminación del metal se encontró en las mezclas con AB 25 (ver Anexo III). Estos resultados concuerdan con estudios previos empleando *S. muticum* en presencia de otros contaminantes orgánicos o cationes divalentes (Carro, L. et al., 2011).

Para las mezclas binarias con AM, se registró una elevada eliminación de ambos compuestos; no sólo se alcanza el 100% de eliminación de mercurio, sino que también se llega a porcentajes de eliminación cercanos al 100% para el AM. Este hecho confirma que el mercurio y el AM se retienen en la superficie del alga a través de diferentes mecanismos que no interfieren entre sí, al menos en las condiciones experimentales utilizadas. La elevada eliminación de ambos compuestos puede también explicarse teniendo en cuenta que el pH óptimo para la eliminación de mercurio es también un valor óptimo para la eliminación de colorantes catiónicos (como el AM) sobre el *S. muticum* (Rubín, E. et al., 2005). Además, en estas mezclas binarias, el pH se mantiene fácilmente en torno a 5 durante todo el proceso, lo que favorece la eliminación del mercurio.

Por otro lado, se observó que la eliminación de AB 25 no se mantiene igual con todos los materiales probados y es menor que la de AM (ver Anexo III). Este hecho se explica considerando las diferentes formas de ambos colorantes en disolución, mientras el AM es un colorante catiónico, el AB 25 es aniónico, por

esto las interacciones de adsorción con los grupos funcionales sobre la superficie del material son distintas. Además, la dependencia con el pH para la eliminación de AB 25 sigue un comportamiento opuesto a la del mercurio o AM (Rubín, E. et al., 2005); la captación de AB 25 es óptima a pH bajos, como se ha observado con otros compuestos aniónicos (Ozer, A. et al., 2005).



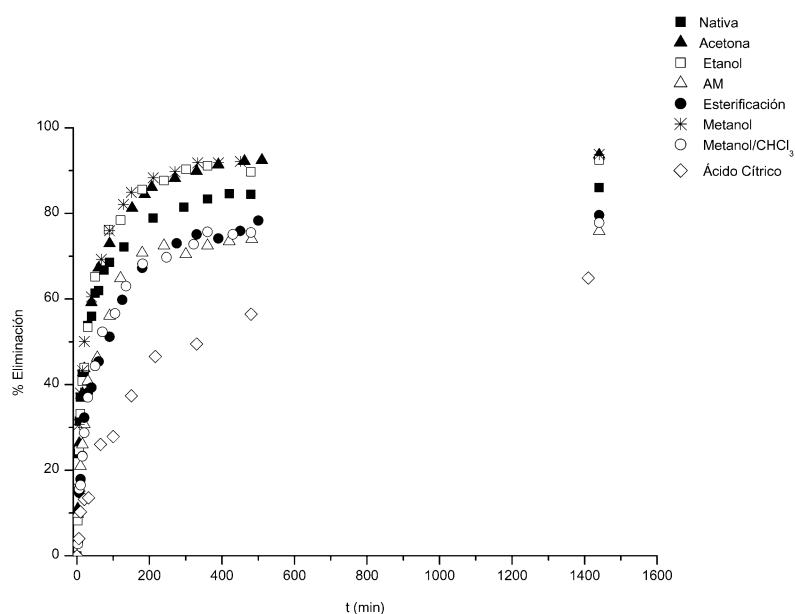
**Figura 6.2.** Porcentajes de eliminación relativa de mercurio y azul de metileno sobre *S. muticum* en mezclas binarias. Concentración inicial de ambos compuestos de  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . pH 5. El valor de referencia del 100% representa la eliminación del compuesto en ausencia del otro componente de la mezcla.

De acuerdo con estos resultados, se puede concluir que la eliminación del mercurio no está influenciada por la presencia de colorantes en disolución. Además, las condiciones de eliminación de mercurio son óptimas para que se produzca la eliminación de AM simultáneamente. Sin embargo, los parámetros

experimentales para eliminar altas concentraciones de colorantes aniónicos son bastantes diferentes a las ideales para la captación del mercurio, por lo que es difícil alcanzar elevadas eliminaciones de ambos compuestos al mismo tiempo, al menos utilizando como adsorbente *S. muticum*.

#### 6.3.4. Estudios cinéticos

Los estudios cinéticos se realizaron para determinar los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio con cada material tratado. En la **Figura 6.3** se puede observar que los resultados son similares con todos los materiales probados, alcanzándose el máximo porcentaje de eliminación en aproximadamente 5 horas. Hay tres tratamientos que mostraron capacidades más elevadas que el material nativo para la eliminación de mercurio y cinéticas rápidas, que son los tratamientos correspondientes a la extracción de la fracción lipídica y proteica con metanol, etanol y acetona. Estos materiales tratados alcanzan porcentajes de eliminación superiores al 90%, mejorando los resultados obtenidos con el alga nativa. Cabe destacar que el 50% de la concentración inicial del mercurio se eliminó en menos de 30 minutos tanto con los tratamientos con etanol, metanol y acetona como con el material sin tratar. Este es un dato relevante si se tiene en cuenta la elevada concentración inicial del metal,  $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Estos resultados concuerdan con los estudios en *batch*, donde, como se ha explicado en la sección anterior, los mismos tres tratamientos son los más adecuados para la eliminación de mercurio, mejorando los resultados del alga nativa. Sin embargo, los tiempos de equilibrio más largos se registraron con el ácido cítrico. Los tiempos rápidos de eliminación de mercurio que se encontraron utilizando diferentes materiales tratados representan una clara ventaja para su utilización, facilitando eliminaciones empleando columnas más cortas y asegurando la eficacia y economía del proceso.



**Figura 6.3.** Porcentajes de eliminación de mercurio frente al tiempo sobre *S. muticum* nativo, cargado con AM y modificado con seis tratamientos diferentes. Concentración inicial de mercurio de  $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  y dosis de material de  $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .  $\text{pH} \approx 5$ .

Generalmente, los datos obtenidos de estudios cinéticos se ajustan a diferentes modelos para analizar la etapa determinante que controla la velocidad del proceso de eliminación y que puede incluir la difusión del adsorbato o una reacción química. El modelo de Weber y Morris describe el proceso si la difusión intrapartícula del adsorbato en los poros de adsorbente es la etapa limitante de la velocidad.

Las cinéticas de eliminación de mercurio obtenidas en este estudio se ajustaron al modelo de difusión intrapartícula; su ecuación de velocidad fue propuesta en 1963 por Weber y Morris (Weber WJ, J., Asce AM, Morris JC, 1963)

y se basa en una relación lineal entre la capacidad del material ( $Q_t$ ) y la raíz cuadrada del tiempo ( $t^{1/2}$ ), de acuerdo con la expresión:

$$Q_t = k_i t^{1/2} \quad (6.1)$$

donde  $Q_t$  es la eliminación del metal a tiempo  $t$  y  $k_i$  es la constante de difusión intrapartícula. La constante para cada material probado se determina de la pendiente de la representación de  $Q_t$  frente  $t^{1/2}$ , estas constantes se muestran en la **Tabla 6.2**. Como se puede ver, el modelo ajusta bien los datos experimentales y todos los ajustes muestran buenos coeficientes de regresión. Además, las rectas pasan muy cerca del origen de coordenadas, por lo que se considera que la difusión intrapartícula es la etapa limitante en la velocidad del proceso. Pequeñas desviaciones del cero se pueden asociar con otros procesos que también contribuyen a la eliminación del metal sobre la biomasa y que tienen lugar al mismo tiempo que la difusión (Weber WJ, J., Asce AM, Morris JC, 1963).

Se ha observado que la constante de difusión intrapartícula tiene casi el mismo valor para los tratamientos con etanol, metanol y acetona y similar a la encontrada para el material nativo. Esta constante es menor para la modificación con ácido cítrico y presenta valores cercanos para la esterificación y para el material cargado con AM. Estos resultados pueden indicar que la extracción de la fase lipídica de la biomasa tratada con etanol, metanol y acetona mejora la porosidad del material, haciendo que los sitios de enlace estén más disponibles para la captación del metal y sea más sencillo la difusión dentro de la estructura del material.

Las constantes de difusión intrapartícula obtenidas en este estudio son comparables con trabajos previos utilizando la misma alga nativa a la misma concentración inicial de mercurio. Los valores dados en este trabajo son más altos que los encontrados en un estudio previo (Carro, L. et al., 2011), lo que se puede relacionar con pequeñas diferencias entre las especies de *S. muticum* recogidas en diferentes estaciones y diferentes puntos de la costa gallega, como se ha explicado

anteriormente. Sin embargo, cabe destacar que las constantes de difusión encontradas para la eliminación de mercurio sobre la macroalga parda son mucho mayores que los valores dados para la adsorción de cationes divalentes sobre otras macroalgas verdes (Pavasant, P. et al., 2006).

**Tabla 6.2.** Resultados del ajuste de los datos cinéticos de la eliminación de mercurio sobre el alga nativa y tratada al modelo de difusión. pH 5. Los números tras  $\pm$  corresponden con el error estándar de cada parámetro obtenidos del ajuste.

Tratamientos	$k_i$ ( $\cdot 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ )	$r^2$
Nativa	$9.7 \pm 0.8$	0.96
Metanol/ $\text{CHCl}_3$	$6.6 \pm 0.3$	0.98
Metanol	$10.2 \pm 0.6$	0.98
Etanol	$10.2 \pm 0.3$	0.99
Acetona	$10.7 \pm 0.5$	0.99
Esterificación	$7.7 \pm 0.7$	0.96
AM	$7.7 \pm 0.3$	0.99
Ácido cítrico	$2.9 \pm 0.1$	0.98

Los estudios cinéticos confirman que la eliminación de mercurio sobre biomasa nativa o modificada es un proceso rápido y que el *S. muticum* es un buen adsorbente para profundizar en los estudios de eliminación y sus aplicaciones.

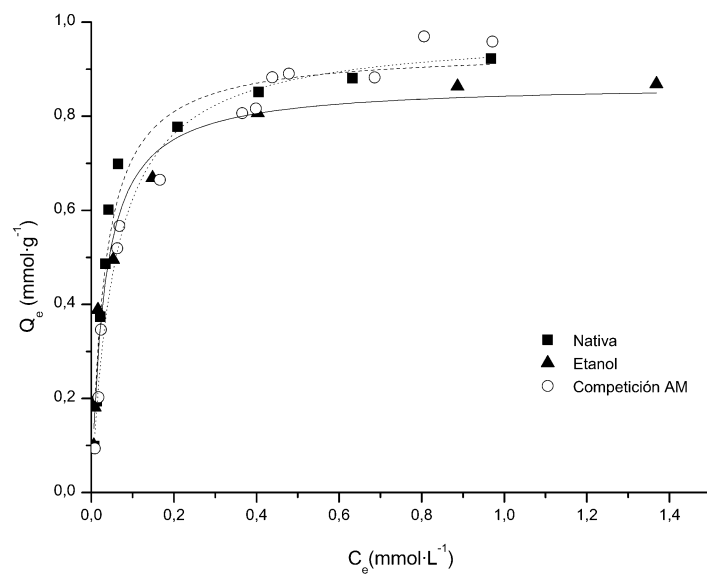


### 6.3.5. Estudios de equilibrio

El análisis de los datos de equilibrio se lleva a cabo a través de los modelos de las isothermas de adsorción. El equilibrio de adsorción aporta información sobre la afinidad del adsorbente por el contaminante y su distribución entre la fase líquida y sólida. La eliminación de los contaminantes sobre materiales naturales es un proceso complejo que implica diferentes mecanismos que tienen lugar simultáneamente y en muchos casos, está lejos de las condiciones ideales y suposiciones que se describen en los modelos de isothermas. Sin embargo, la principal razón del extendido uso de estos modelos es que incorporan constante fácilmente interpretables que pueden servir para comparar el proceso de eliminación (Lodeiro, P. et al., 2004; Lodeiro, P. et al., 2006a).

En el presente trabajo, se seleccionaron los modelos de Langmuir y Langmuir-Freundlich para analizar los datos experimentales. Los parámetros obtenidos de ambas isothermas permiten comparar las capacidades máximas de adsorción ( $Q_{max}$ ), la afinidad del adsorbente por el adsorbato ( $b$ ) y evaluar el grado de heterogeneidad de la superficie del material ( $n$ ).

De acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos en *batch* y los estudios cinéticos, la biomasa tratada con etanol se seleccionó entre las distintas modificaciones hechas al alga, con el fin de determinar la capacidad máxima del material y comparar estos resultados con los del alga nativa. Además, el máximo de eliminación de mercurio con el alga parda se evaluó también en competición con el AM en disolución. Así, se obtuvieron tres isothermas diferentes a 25°C, los resultados se muestran en la **Figura 6.4**. Los parámetros de ajuste de los modelos de Langmuir y Langmuir-Freundlich se pueden ver en la **Tabla 6.3** y en la **Tabla 6.4**, respectivamente.



**Figura 6.4.** Isotermas para el *S. muticum* nativo (cuadrados), tratado con etanol (triángulos) y en competencia con AM (círculos) a 25°C y pH 5. Concentración inicial de mercurio entre 0.25  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  y 3.5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  y concentración inicial de AM de 1  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dosis de material de 2.5  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Las líneas representan el ajuste de Langmuir.

Para el alga nativa y el alga tratada con etanol se encontraron resultados similares; se registraron máximos de eliminación de mercurio de 0.9  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  con todos los materiales estudiados y no se encontraron diferencias entre los dos modelos aplicados para ajustar los datos experimentales. Estos resultados confirman que el tratamiento de *S. muticum* con etanol es un proceso adecuado para mejorar las características de la biomasa, que permite obtener eliminaciones de mercurio similares, o algo mejores, que con otros materiales naturales, resinas o carbones activos, como se puede comprobar en la **Tabla 6.5**.

**Tabla 6.3.** Resultados del ajuste de los datos de equilibrio a pH 5 para el modelo de Langmuir. Los números tras  $\pm$  corresponden con el error estándar de cada parámetro obtenidos del ajuste.

$$\text{Langmuir } Q_e = Q_{max} \frac{b [C]}{1+b [C]}$$

	$Q_{max}$ (mmol·g <sup>-1</sup> )	$b$ (L·mmol <sup>-1</sup> )	$r^2$
<i>S.muticum</i> nativa	0.94 ± 0.04	30.9 ± 4.5	0.96
<i>S. muticum</i> EtOH	0.87 ± 0.03	31.7 ± 5.7	0.97
<i>S. muticum</i> AM	0.97 ± 0.02	17.6 ± 2.1	0.98

**Tabla 6.4.** Resultados del ajuste de los datos de equilibrio a pH 5 para el modelo de Langmuir-Freundlich. Los números tras  $\pm$  corresponden con el error estándar de cada parámetro obtenidos del ajuste.

$$\text{Langmuir-Freundlich } Q_e = Q_{max} \frac{(b [C])^{1/n}}{1+(b [C])^{1/n}}$$

	$Q_{max}$ (mmol·g <sup>-1</sup> )	$b$ (L·mmol <sup>-1</sup> )	$n$	$r^2$
<i>S.muticum</i> nativa	0.88 ± 0.02	36 ± 2	0.6 ± 0.1	0.98
<i>S. muticum</i> EtOH	0.91 ± 0.06	26 ± 8	1.2 ± 0.2	0.97
<i>S. muticum</i> AM	1.03 ± 0.06	15 ± 3	1.1 ± 0.2	0.98

Por otro lado, se puede observar que en competición con AM, la eliminación de mercurio es todavía más elevada que el valor encontrado sin la presencia de colorante en disolución. Este resultado confirma la idea de que tienen lugar mecanismos diferentes para la eliminación de ambos compuestos y que no se dan procesos competitivos. Además, en mezclas binarias con AM es más fácil mantener el pH de la disolución en el valor óptimo para la eliminación del mercurio, siendo necesarias muy pocas adiciones de ácido o base para mantener este valor. Este hecho hace que la eliminación sobre *S. muticum* sea un proceso fácil desde un punto de vista operacional, alcanzando elevadas eliminaciones para ambos contaminantes.

**Tabla 6.5.** Capacidades de eliminación de mercurio (II) obtenidas con distintos tipos de materiales.

Materiales	Capacidad de eliminación (mmol·g <sup>-1</sup> )	Referencias
Carbones activos de cáscara de nuez	0.76	(Zabihi, M. et al., 2010)
Carbones activos obtenidos de furfural	0.87	(Yardim, F. et al., 2003)
Resina Duolite GT-73	1.81	(Chiarle, S. et al., 2000)
<i>Cystoseira baccata</i> (alga parda)	1	(Herrero, R. et al., 2005)
Bagazo funcionalizado con grupos tiol	1.1	(Chai, L. Y. et al., 2010)
Quitosano modificado	0.95	(Jeon, C. and Höll, W. H., 2003)
Quitina	0.35	(Barriada, J. L. et al., 2008)
<i>S. muticum</i> tratado con etanol	0.9	Este estudio
<i>S. muticum</i> nativo	0.9	Este estudio

La eliminación del mercurio por la biomasa de alga nativa y modificada puede evaluarse también utilizando la constante de separación adimensional o el parámetro de equilibrio  $R$ , que se define como:

$$R = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (6.2)$$

donde  $b$  es la constante de Langmuir y  $C_0$  es la concentración inicial del metal en disolución. Este parámetro permite ver si el proceso de eliminación es favorable; de esta forma, si  $0 < R < 1$  se considera un proceso favorable, si  $R > 1$  el equilibrio es desfavorable.  $R=0$  si es un proceso irreversible y  $R=1$  para un proceso lineal (Hall, K. R. et al., 1966). Se comprobó que todos los valores de  $R$  se situaban en el rango entre 0 y 1, lo que indica que el proceso de eliminación de mercurio sobre la biomasa de *S. muticum* es favorable. Este parámetro es de importancia para la aplicación de esta técnica en sistemas en continuo.

Además de los modelos de Langmuir y Langmuir-Freundlich, se aplicó también la isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR) a los datos experimentales obtenidos en este trabajo. Este modelo no asume una superficie homogénea o un potencial de adsorción constante. La ecuación de DR se puede describir como (Volesky, B., 2003):

$$Q_e = Q_{max} e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (6.3)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente relacionado con la energía de adsorción ( $\text{mol}^2\text{J}^{-2}$ ),  $Q_{max}$  es la capacidad máxima de adsorción, que también se denomina la constante de Dubinin-Radushkevich, y  $\varepsilon$  es el potencial de Polanyi ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), que se expresa como:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (6.4)$$

$\beta$  se relaciona con la energía media de adsorción ( $E$ ) a través de la ecuación:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (6.5)$$

La representación de  $\ln Q_e$  frente  $\varepsilon^2$  debe de ser una línea recta y de la pendiente se obtiene el valor de  $\beta$  y así se calcula la energía media de adsorción.

En general, el modelo de DR se ha utilizado para calcular los valores de  $E$  y de esta forma obtener información para saber si la eliminación se relaciona con un proceso de tipo químico o físico. Algunos autores han definido que los valores de  $E$  en un rango entre 1 y 16  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  describen un proceso donde se implican fuerzas electrostáticas de tipo físico para la adsorción (Febrianto, J. et al., 2009).

Las energías medias de adsorción se calculan de la pendiente de las rectas utilizando la ecuación (6.4) y se han obtenido valores de 8.45  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para la eliminación de mercurio sobre el material nativo, 11.8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para la biomasa tratada con etanol y 10.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en las isoterms en competición con AM. Se puede observar que las energías de adsorción son similares entre los tres estudios realizados y que se corresponden con un proceso de tipo físico, de acuerdo con el rango teórico que se ha dado previamente. Estos datos son similares a los encontrados en un trabajo previo de eliminación de mercurio sobre *S. muticum*, donde los valores de entalpía para ese proceso se describieron en el rango de una interacción física (Carro, L. et al., 2009). La eliminación de mercurio con materiales naturales es un proceso complejo que implica diferentes interacciones y mecanismos que se dan simultáneamente, que pueden incluir procesos químicos y físicos. El modelo de DR puede aportar información sobre las energías de adsorción

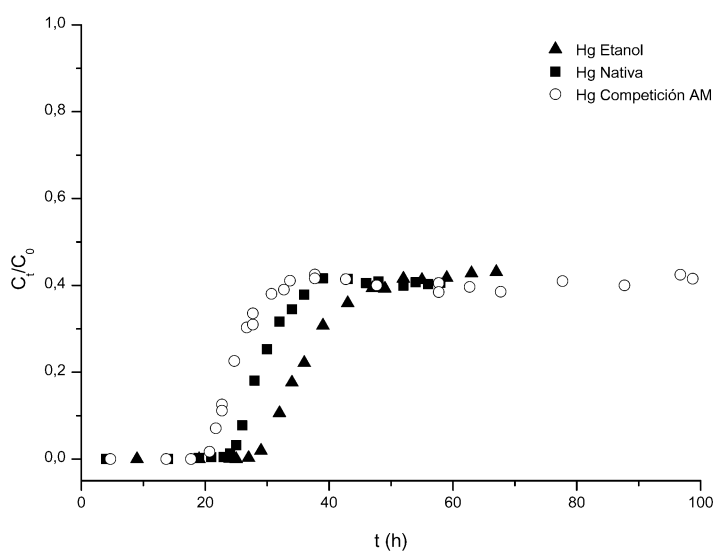
medias del proceso global, pero la eliminación de mercurio no puede ser descrita únicamente en términos de adsorción sobre la superficie de la biomasa.

Los estudios en *batch* permiten optimizar las condiciones experimentales en el proceso de eliminación y aportan información útil para profundizar en el conocimiento de las interacciones entre el compuesto químico y la biomasa. Sin embargo, una vez que se han llevado a cabo todos estos estudios, la configuración más efectiva para los sistemas de eliminación se basa en un sistema de flujo continuo a través de un reactor o una columna.

### 6.3.6. Experimentos de flujo en continuo

Una de las ventajas más importante de llevar a cabo modificaciones químicas de la biomasa es mejorar la estabilidad mecánica para su aplicación en procesos en continuo. Normalmente la biomasa nativa es de débil consistencia y presenta elevadas pérdidas de masa. Además, los materiales nativos usados para relleno de columnas pueden dar lugar a obstrucciones debido a que la biomasa hincha, lo que se conoce como swelling del material. Además de mejorar la capacidad del material y aumentar los sitios de enlace, las modificaciones aportan rigidez y mejoran el swelling de las partículas de la biomasa.

Para comparar el comportamientos del alga nativa y tratada para la eliminación de mercurio, se han hecho dos columnas diferentes, bajos las mismas condiciones experimentales, pero utilizando como adsorbente el alga nativa y el alga tratada con etanol. Además, también se determinó la competición con AM en continuo, utilizando para ello una columna rellena con el material nativo y haciendo pasar una disolución con una mezcla binaria de ambos compuestos en concentraciones equimolares. Las curvas de ruptura para el mercurio en las tres columnas se muestran en la **Figura 6.5**.



**Figura 6.5.** Curvas de ruptura para la eliminación de mercurio sobre *S. muticum* nativo (cuadrados), alga con etanol (triángulos) y competición con AM (círculos). Concentración inicial de mercurio  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Altura del lecho 30 cm para el alga nativa, 33 cm para el tratamiento con etanol y 28 cm. Velocidad de flujo  $8.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

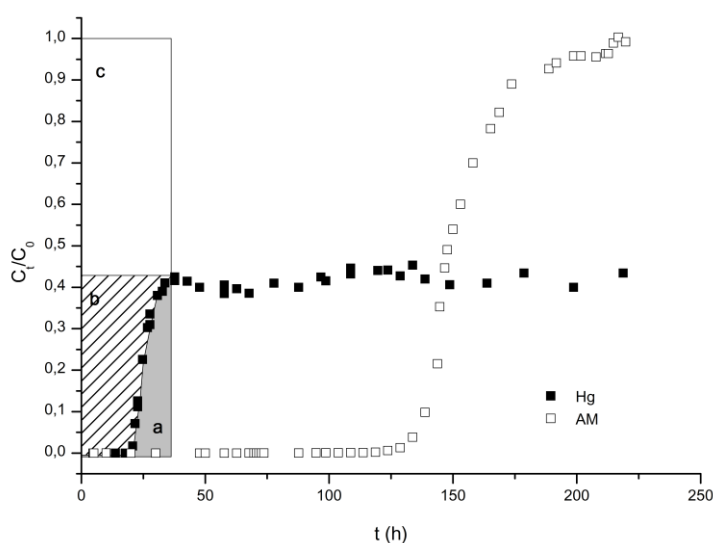
Como se puede apreciar en la **Figura 6.5**, se obtuvieron resultados similares en los tres experimentos, aunque con ligeras diferencias en los tiempos de ruptura. Teniendo en cuenta que se utilizó el mismo flujo en los tres experimentos, el tiempo de ruptura para la eliminación de mercurio sobre la biomasa tratada con etanol se dio a 32 h, por lo que se obtuvieron 16.7 L de disolución libre de metal; utilizando la biomasa nativa, el tiempo de ruptura fue de 26 h, obteniéndose 13.5 L de efluente sin metal y para la columna en competición con AM, el tiempo de ruptura se estableció a las 22 h de funcionamiento por lo que se recogieron 11.5 L de disolución limpia. De acuerdo con estos resultados, la biomasa tratada con



etanol es el mejor adsorbente para la eliminación del mercurio en experimentos en continuo.

Las diferencias encontradas entre las tres columnas pueden explicarse según las alturas de lecho de cada una de ellas, a pesar de haber utilizado la misma cantidad de biomasa. Un aumento en la altura del lecho se corresponde con un aumento en el tiempo de ruptura; esto se puede relacionar con mayores superficies del adsorbente disponibles, mejorando el contacto con el metal. Sin embargo, a mayor altura de lecho, mayor ancho en la zona de transferencia de masa, por lo que las curvas obtenidas serán menos pronunciadas. Esta forma de las curvas al aumentar la altura del lecho implica más dificultades para agotar la capacidad del material. Comportamientos similares al encontrado en este estudio se han registrado en trabajos previos para experimentos en continuo (Lodeiro, P. et al., 2006b).

Por otro lado, las curvas de ruptura obtenidas para el AM y mercurio se muestran en la **Figura 6.6**. Como se ha explicado anteriormente, en esta columna se ha obtenido menos volumen de efluente libre de mercurio que en las columnas sin AM, sin embargo, no se percibió una influencia clara del colorante en la eliminación del metal. Las diferencias encontradas pueden asociarse a problemas operacionales fijando la altura del lecho y las condiciones de flujo continuo. Para el AM se registró un tiempo de ruptura de 139 h, por lo que en esta columna se obtuvieron 11.5 L de efluente sin mercurio y 72 L sin colorante. Estos resultados confirman que el *S. muticum* es un buen material para eliminar ambos compuestos a elevadas concentraciones, tanto en experimentos en continuo como en *batch*.



**Figura 6.6.** Curvas de ruptura para una disolución que contiene concentraciones equimolares ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de mercurio (círculos) y AM (cuadrados) sobre *S. muticum*. Altura de lecho 28 cm y velocidad de flujo  $8.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Las áreas seleccionadas representan la cantidad de mercurio que pasa por la columna a un tiempo dado. (a) describe la integral bajo la curva, (b) y (c) la cantidad de mercurio adsorbido y reducido, respectivamente.

La **Figura 6.6** permite comparar las diferentes formas de las curvas obtenidas con el metal y el colorante; el AM presenta una curva típica encontrada para la mayoría de los compuestos orgánicos o metales pesados en procesos en continuo (Lodeiro, P. et al., 2006b), en las que la concentración final en el efluente es igual a la concentración del compuesto en la alimentación. Sin embargo, la curva del mercurio alcanza un máximo aproximadamente al 40% de la concentración inicial del metal. Este comportamiento ya se ha descrito previamente para el mercurio en experimentos en continuo (Carro, L. et al., 2010; Carro, L. et al., 2011) y se asocia con el proceso complejo de eliminación, que implica, no sólo una adsorción de

mercurio, sino que también la reducción del metal. Cabe destacar que el máximo se alcanzó a la misma concentración para las tres columnas estudiadas, lo que indica que los grupos funcionales implicados en el proceso de reducción no cambian debido a la presencia de otros compuestos o por la modificación del alga con etanol.

De acuerdo con la forma de las curvas de ruptura, se puede asumir que la capacidad de adsorción del material se satura cuando se alcanza el máximo en las mismas; sin embargo, el potencial máximo de reducción es mucho mayor y no se ha obtenido en estos experimentos. Teniendo en cuenta las áreas seleccionadas en la **Figura 6.6** (a, b y c), se asume que la cantidad total de mercurio eliminado de disolución, una vez que se alcanza el máximo, corresponde con las áreas b y c, mientras que a, el área bajo la curva, es el mercurio eluido a través de la columna. Siguiendo el comportamiento de un proceso puro de adsorción, la capacidad de adsorción del material se estima como el área sobre la curva (área b en **Figura 6.6**), mientras que la cantidad de metal reducido se corresponde con el área c. Por otro lado, el área bajo la curva (área a en la **Figura 6.6**) se determina a partir de la integración numérica de los datos obtenidos. Así, los porcentajes de adsorción y reducción para la eliminación de mercurio sobre *S. muticum* se calcularon utilizando el área b para adsorción y c para reducción. Los resultados se dan en la **Tabla 6.6**.

Para los tres procesos se obtuvieron elevados porcentajes de reducción lo que indica que la biomasa del alga presenta mayor contenido en grupos oxidables que sitios de enlace para la adsorción del mercurio. Sin embargo, la carencia de datos sobre la cantidad de mercurio que aparece como mercurio metálico o mercurio (I) y la complejidad de la composición del metal, dificulta la predicción del mecanismo exacto que está teniendo lugar. De acuerdo con estos resultados, solamente se puede asumir que, para la eliminación del mercurio, se da un proceso combinado de adsorción-reducción que implica la participación de especies neutras del metal.

**Tabla 6.6.** Cantidades de mercurio adsorbido y eliminado obtenidas a través de las curvas de ruptura. Los porcentajes de adsorción y eliminación se calcularon en el punto que se alcanza el máximo en la curva, 39 h para la biomasa nativa, 49 h con la biomasa tratada con etanol y 38 h para la competición con AM. Concentración inicial de mercurio  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  y 21 g de material.

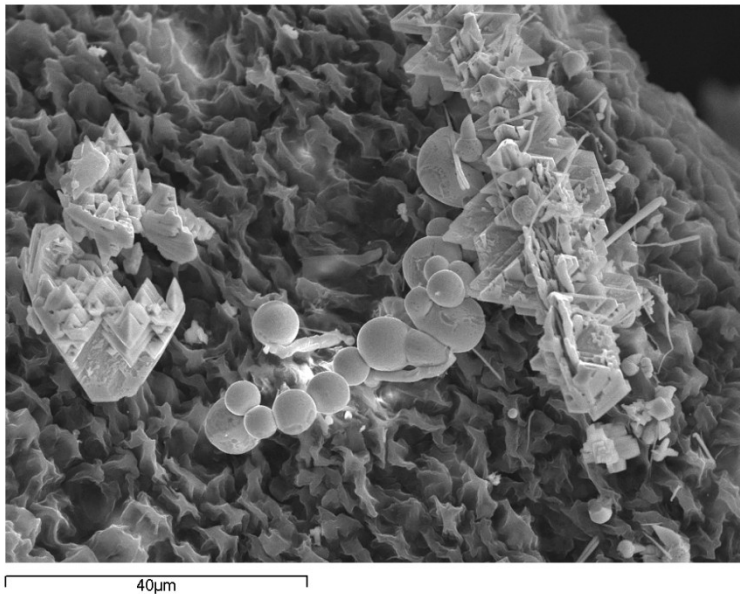
	Adsorción de mercurio ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Eliminación de mercurio ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Adsorción (%)	Reducción (%)
<b>Nativa</b>	0.15	0.45	33.7	66.3
<b>Etanol</b>	0.18	0.58	31.8	68.2
<b>Competición AM</b>	0.13	0.40	33.0	67.0

### 6.3.7. Análisis SEM y EDS

Según los resultados obtenidos en los experimentos en columna, se asumió que se produce una reducción del mercurio por los grupos funcionales de la estructura del material. Por ello, se analizó por SEM la biomasa del alga utilizada en los estudios en continuo, para poder encontrar depósitos del metal sobre la superficie de la biomasa que confirmasen la reducción.

En la **Figura 6.7** se muestran un área representativa de toda la biomasa analizada en la que se pueden observar claramente dos tipos diferentes de depósitos del metal, por un lado, gotas de mercurio y por otro, precipitados cristalino. Ambos tipos de depósitos se encontraron en la biomasa procedente de las tres columnas, sin diferencias significativas entre ellas. La caracterización por EDS permitió confirmar la composición de estos precipitados; las gotas están

compuestas por mercurio en su totalidad y los depósitos cristalinos presentan una composición mercurio:cloruro en proporción 1:1.



**Figura 6.7.** Imágenes SEM para el alga tratada con etanol tras su uso en procesos en continuo con mercurio (II). Se pueden ver dos tipos diferentes de mercurio, gotas del metal y precipitados cristalinos.

Estas técnicas de caracterización confirman la reducción del mercurio (II) a mercurio metálico y mercurio (I), que se encuentra principalmente asociado al cloruro. Resultados similares a este se han registrado anteriormente utilizando materiales naturales para la eliminación de este metal (Carro, L. et al., 2010; Carro, L. et al., 2011).

#### 6.4. CONCLUSIONES

Las modificaciones químicas llevadas a cabo con el alga *S. muticum* han mejorado la estabilidad mecánica del material nativo y se han reducido las pérdidas de masa durante el proceso de eliminación de mercurio. Se alcanzaron capacidades de eliminación elevadas, especialmente con los tratamientos de extracción lipídica con etanol, metanol y acetona. Simultáneamente, los mismos tratamientos, aportan materiales con cinéticas de eliminación rápidas. El hecho de que los datos de las cinéticas se ajusten bien al modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris respalda la idea de que a través de la extracción de la fracción lipídica se consigue una mejora en la porosidad del material y disponibilidad de los sitios de enlace.

Además, se ha comprobado que la competición con colorantes orgánicos no afecta a la eliminación del metal, alcanzándose valores elevados de retención de mercurio y AM sobre el alga parda, no sólo en estudio en *batch*, sino también continuo.

Finalmente, los experimentos en columna demostraron una elevada capacidad del alga nativa y tratada con etanol para limpiar grandes volúmenes de aguas contaminadas con mercurio. Estos experimentos también han confirmado el proceso combinado de adsorción-reducción que tiene lugar durante la eliminación del mercurio. La caracterización de la biomasa a través de análisis SEM y EDS mostró depósitos del metal sobre la superficie de la biomasa que claramente confirman la reducción del mercurio en los experimentos en continuo.



**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Alluri, H.K., Ronda S.R., Settalluri V.S., Singh J., Bondili S.V., Venkateshwar P., (2007), Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. *African Journal of Biotechnology* 6:2924-2931
- Bai, R.S., Abraham T.E., (2002), Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. *Water Research* 36:1224-1236
- Barriada, J.L., Herrero R., Prada-Rodríguez D., Sastre de Vicente M.E., (2008), Interaction of mercury with chitin: A physicochemical study of metal binding by a natural biopolymer. *Reactive & Functional Polymers* 68:1609-1618
- Carro, L., Herrero R., Barriada J.L., Sastre de Vicente M.E., (2009), Mercury removal: a physicochemical study of metal interaction with natural materials. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84:1688-1696
- Carro, L., Anagnostopoulos V., Lodeiro P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2010), A dynamic proof of mercury elimination from solution through a combined sorption-reduction process. *Bioresource Technology* 101:8969-8974
- Carro, L., Barriada J.L., Herrero R., de Vicente M.E.S., (2011), Adsorptive behaviour of mercury on algal biomass: Competition with divalent cations and organic compounds. *Journal of Hazardous Materials* 192:284-291
- Cox, M., El-Shafey E.I., Pichugin A.A., Appleton Q., (2000), Removal of mercury(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent prepared from flax shive. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75:427-435



- Crist, R.H., Oberholser K., Schwartz D., Marzoff J., Ryder D., Crist D.R., (1988), Interactions of metals and protons with algae. *Environmental Science & Technology* 22:755-760
- Chai, L.Y., Wang Q.W., Li Q.Z., Yang Z.H., Wang Y.Y., (2010), Enhanced removal of Hg(II) from acidic aqueous solution using thiol-functionalized biomass. *Water Science and Technology* 62:2157-2166
- Chiarle, S., Ratto M., Rovatti M., (2000), Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. *Water Research* 34:2971-2978
- Chojnacka, K., (2010), Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International* 36:299-307
- Davis, T.A., Volesky B., Mucci A., (2003), A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37:4311-4330
- Deng, B., Stone A.T., (1996), Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces. *Environmental Science & Technology* 30:2484-2494
- Febrianto, J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.H., Indraswati N., Ismadji S., (2009), Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* 162:616-645
- Fu, Y.Z., Viraraghavan T., (2002), Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology* 82:139-145
- Hall, K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeule.T, (1966), Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 5:212-223
- Herrero, R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilariño T., Sastre de Vicente M.E., (2005), Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research* 39:3199-3210

- Jeon, C., Höll W.H., (2003), Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Water Research* 37:4770-4780
- Lodeiro, P., Cordero B., Grille Z., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2004), Physicochemical studies of Cadmium (II) biosorption by the invasive alga in Europe, *Sargassum muticum*. *Biotechnology and Bioengineering* 88:237-247
- Lodeiro, P., Rey-Castro C., Barriada J.L., Sastre de Vicente M.E., Herrero R., (2005), Biosorption of cadmium by the protonated macroalga *Sargassum muticum*: Binding analysis with a nonideal, competitive, and thermodynamically consistent adsorption (NICCA) model. *Journal of Colloid and Interface Science* 289:352-358
- Lodeiro, P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2006a), The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution* 142:264-273
- Lodeiro, P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2006b), The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* B137:244-253
- Lodeiro, P., Fuentes A., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2008), Cr<sup>III</sup> binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups. *Environmental Chemistry* 5:355-365
- Ozer, A., Akkaya G., Turabik M., (2005), The biosorption of Acid Red 337 and Acid Blue 324 on *Enteromorpha prolifera*: The application of nonlinear regression analysis to dye biosorption. *Chemical Engineering Journal* 112:181-190
- Pavasant, P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba T.F., (2006), Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> using

- marien green macroalga *Caulerpa lentillifera* *Bioresource Technology* 97:2321-2329
- Romera, E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A., (2007), Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology* 98:3344-3353
- Romera, E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A., (2008), Biosorption of heavy metals by *Fucus spiralis*. *Bioresource Technology* 99:4684-4693
- Rubín, E., Rodríguez P., Herrero R., Cremades J., Bárbara I., Sastre de Vicente M.E., (2005), Removal of methylene blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: an invasive macroalga in Europe. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80:291-298
- Rubín, E., Rodríguez P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2006), Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81:1093-1099
- Vilar, V.J.P., Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R., (2007), Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour. *Journal of Hazardous Materials* 147:120-132
- Volesky, B., Holan Z.R., (1995), Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress* 11:235-250
- Volesky, B., (2003), Sorption and biosorption. *BV Sorbex*, St. Lambert, Quebec
- Wang, L.K., Chen J.P., Hung Y., Shammas N.K., (2009), Heavy Metals in the Environment. CRS Press Taylor & Francis, Boca Raton
- Wase, J., Forster C.F., (1997), Biosorbents for metal ions. Taylor & Francis, London
- Weber WJ, J., Asce AM, Morris JC, (1963), Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civil Eng.* 89:31-59

- Wing, R.E., (1996), Corn fiber citrate: Preparation and ion-exchange properties. *Industrial Crops and Products* 5:301-305
- Yardim, F., Budinova T., Ekinici E., Petrov N., Razvigorova M., Minkova V., (2003), Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere* 52:835-841
- Zabihi, M., Asl A.H., Ahmadpour A., (2010), Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials* 174:251-256



7. ESTUDIOS DEL MECANISMO DE INTERCAMBIO DE  
METALES PESADOS SOBRE *SARGASSUM MUTICUM*  
TRATADO CON CALCIO

---



### 7.1. ABSTRACT

The alga *Sargassum muticum* was loaded with calcium in order to analyze the possible exchange mechanism taking place during elimination process of different metal cations onto the natural biomass. To achieve this, sorption experiments varying initial metal concentrations were done but also kinetic studies have been performed.

Cadmium and lead experiments have shown a 1:1 proportion between the amount of metal adsorbed into the material and the calcium released back in the solution. This ratio was maintained at several heavy metal initial concentration but also in the kinetic process studied. Based on these results it was concluded that lead and cadmium elimination using brown alga is mainly associated to an exchange process with calcium cations retained into the material structure. On the other hand, the same experiments carried out with mercury have shown different proportions between the elimination of this metal and the calcium released. More mercury was removed from solution than calcium was released back. Comparing mercury results with those of cadmium and lead, it can be assumed that mercury elimination is not directly associated to an exchange mechanism but other processes are taking place and these processes not imply calcium release.

### 7.2. INTRODUCCIÓN

Las algas constituyen uno de los principales bioadsorbentes empleados en estudios de eliminación de metales pesados y compuestos orgánicos, no sólo por su elevada capacidad de retención de estos compuestos sino también por tratarse de un material muy abundante, en ocasiones incluso invasivo y por lo tanto fácilmente disponible para su utilización. El estudio de la estructura y composición de las algas ha permitido atribuir su gran potencial como material bioadsorbente a su elevado contenido en polisacáridos en la pared celular, que pueden enlazar principalmente metales pesados (Volesky, B., 2003).



Particularmente en las algas pardas, la pared celular está principalmente compuesta por alginatos y fucoidanos; el ácido algínico está compuesto por ácido manurónico y gulurónico y puede constituir entre el 10 y el 40% de peso seco del alga. Los ácidos manurónicos y gulurónicos contienen ambos en su estructura ácidos carboxílicos. El ácido carboxílico es el grupo funcional más importante presente en las algas pardas y con el que se asocia su elevada capacidad de eliminación de metales pesados (Bailey, S. E. et al., 1999; Lodeiro, P. et al., 2008). La capacidad de coordinación de estos ácidos con cationes divalentes, que aparecen de forma natural en la biomasa, como el  $\text{Ca}^{2+}$ , da lugar a la estabilización de la estructura interna de los alginatos, debido a la dimerización de las cadenas de ácido gulurónico dejando cavidades con sitios de coordinación donde se acomodan cationes como el  $\text{Ca}^{2+}$ , formando lo que se conoce como modelo de la “caja de huevos” (Davis, T. A. et al., 2003; Lobban, C. S. and Harrison, P. J., 1994). La unión entre las diferentes cadenas de esta estructura, hace que aumente la viscosidad del alga, pudiéndose llegar a formar un gel de alginato. Esto explica la importancia de cationes como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{Na}^+$  en la estructura de las algas y al mismo tiempo en los procesos de bioadsorción, debido al papel que juegan estas especies en los posibles mecanismos de intercambio iónico con los cationes divalentes de los metales pesados. Por otra parte, la capacidad estabilizadora de cationes como el  $\text{Ca}^{2+}$  sobre la biomasa hace que se hayan encontrado valores de carbono orgánico total (COT) en disolución muy bajos para los materiales tratados con este catión, lo que puede suponer una característica muy interesante para el empleo de esta biomasa tratada en columna (Lodeiro, P. et al., 2004). Asimismo, el tratamiento del material con calcio hace que mejore el control del pH, reduciendo las fluctuaciones, lo que también beneficia su uso en procesos en continuo (Hawari, A. H. and Mulligan, C. N., 2006).

De esta forma, la adsorción de metales pesados sobre biomasa muerta se podría explicar en términos de un mecanismo de intercambio iónico, en el que los cationes divalentes de los metales pesados desplazan otros iones enlazados a los grupos funcionales de la superficie del material, tales como los ácidos carboxílicos.

Este proceso ya se ha estudiado previamente, comprobando el mecanismo de intercambio con diversos cationes divalentes (Crist, R. H. et al., 1994; Mata, Y. N. et al., 2009; Raize, O. et al., 2004), analizando además el papel que juega el  $H^+$  en estos equilibrios (Crist, R. H. et al., 1990; Schiewer, S. and Volesky, B., 1995) y estudiando cómo optimizar la capacidad de adsorción cargando el material con cationes como el  $Ca^{2+}$  para facilitar el acceso a los sitios de enlace (Kratochvil, D. et al., 1997).

En este estudio, el alga parda *Sargassum muticum* se ha tratado con  $CaCl_2$  para desarrollar posteriormente estudios de eliminación de  $Hg(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$  y  $Cu(II)$  y comprobar así el mecanismo que tiene lugar entre estas especies y la biomasa del alga mediante la determinación de la cantidad de metal pesado retenido con relación a la cantidad de calcio liberado a la disolución. Este estudio ha permitido comprobar la distinta naturaleza de las interacciones metal-biomasa entre los diferentes cationes divalentes analizados. Al mismo tiempo, el estudio del intercambio con calcio sirve para profundizar en la comprensión del mecanismo de eliminación de mercurio y comparar el comportamiento de este metal con los otros cationes divalentes.

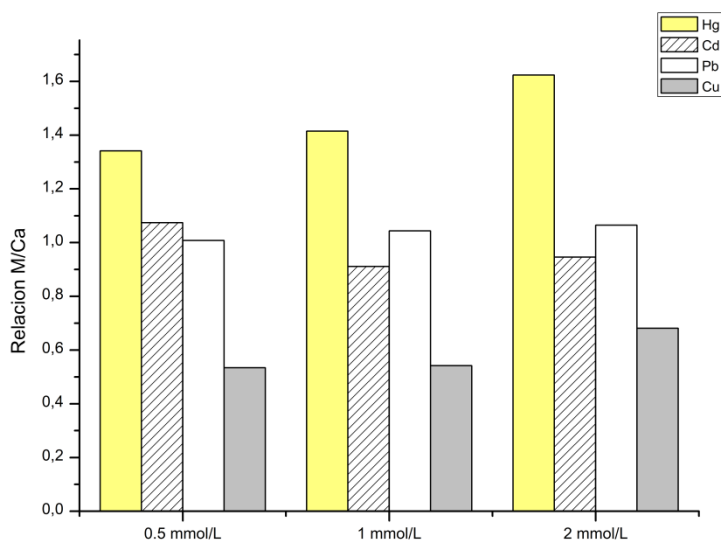
Para desarrollar este trabajo se han llevado a cabo dos tipos de experimentos diferentes: en unos se varió la concentración inicial de los cationes divalentes y en otros se llevo a cabo un seguimiento cinético de la adsorción de cada metal pesado analizando simultáneamente la cinética de liberación del calcio retenido en la biomasa.

En este trabajo se ha utilizado el alga *S. muticum* 3 (ver parte experimental, apartado 2.1.).

## 7.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.2.1. Estudios variando la concentración inicial del metal

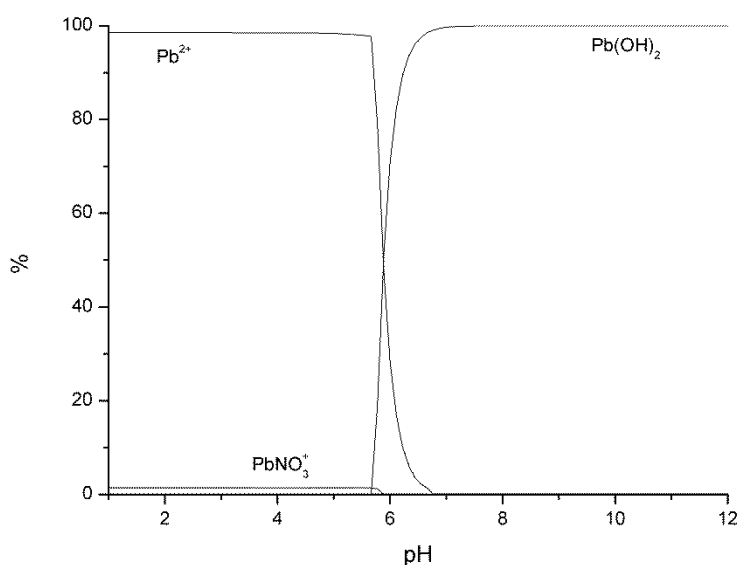
Mediante los experimentos de eliminación de cationes divalentes a diferentes concentraciones iniciales se pretende determinar si existe una relación de intercambio directa con el calcio retenido en el alga parda y si este intercambio se mantiene constante al aumentar la concentración de los metales en disolución.



**Figura 7.1.** Relación de intercambio  $M/Ca^{2+}$  en mmol para tres concentraciones iniciales diferentes de los cationes  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Cu(II)$  y  $Hg(II)$ . Las barras de error muestran la desviación estándar de los experimentos hechos por triplicado.

Se han puesto en contacto con la biomasa tratada con calcio las disoluciones de Cd(II), Pb(II), Cu(II) y Hg(II) en concentraciones de 0.5, 1 y 2 mmol·L<sup>-1</sup>. Los resultados se muestran en la **Figura 7.1**. Los datos obtenidos se dan en función de la relación de mmol de metal adsorbido/mmol de Ca liberado. Los resultados del calcio liberado se han corregido teniendo en cuenta que una pequeña fracción del catión se libera a la disolución incluso en ausencia de los metales pesados; esta fracción liberada se calculó poniendo la biomasa tratada en contacto con agua desionizada en las mismas condiciones experimentales en las que se lleva a cabo la eliminación de los metales divalentes.

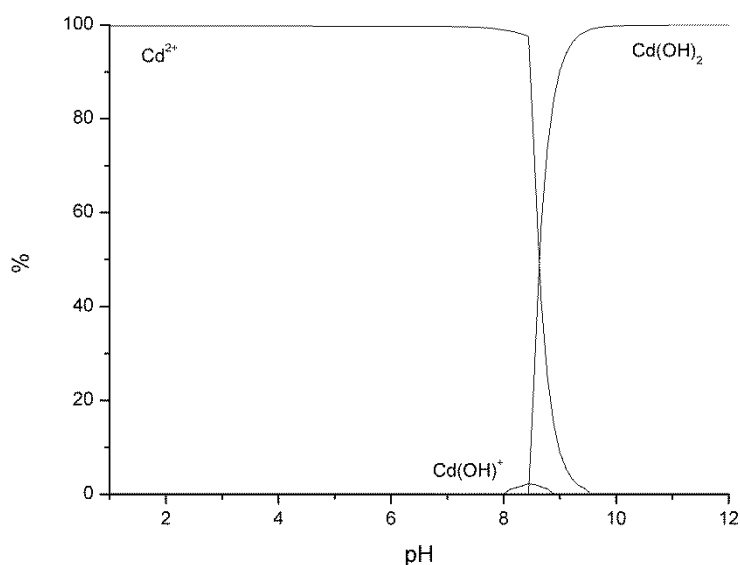
Para poder analizar el proceso que está teniendo lugar entre los metales pesados y el calcio es importante tener en cuenta el papel de los protones presentes en el medio, especie que también puede competir por los sitios de enlace en el alga. Crist et al. (Crist, R. H. et al., 1990) determinaron que la relación para la adsorción del H<sup>+</sup> frente a la liberación al medio de cationes Ca<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup> sobre biomasa nativa es de 2H<sup>+</sup> adsorbidos por cada catión metálico liberado. Estos datos dan una idea de la influencia del protón en los equilibrios con la biomasa. Basándose en estos resultados y en otros similares encontrados en la bibliografía, los experimentos realizados en este trabajo se han hecho a pH natural, evitando así tener en cuenta los equilibrios del H<sup>+</sup>, que se darían por la adición extra de volúmenes de ácido o base, en los cálculos de las relaciones finales de intercambio. El tratamiento de la biomasa con Ca<sup>2+</sup> hace que este catión ocupe la mayoría de los sitios de enlace en la superficie del material, eliminando otros cationes o los protones presentes en el alga y estabilizando su estructura interna, como ya se ha explicado previamente. Además, este tipo de pretratamientos de la biomasa pueden hacer que los sitios de enlace estén más disponibles para la adsorción del metal y al mismo tiempo se eliminan impurezas presentes en el material sin tratar (Hawari, A. H. and Mulligan, C. N., 2006).



**Figura 7.2.** Especiación inorgánica del plomo en la fase acuosa calculada por el MINEQL+. Concentración del plomo de  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

En la **Figura 7.1** se pueden observar diferentes comportamientos para los cuatro cationes estudiados. Para el caso del  $Pb(II)$  y  $Cd(II)$  se demuestra que la relación de intercambio con el  $Ca^{2+}$ , para cualquiera de las concentraciones probadas, es entorno a 1, lo que confirma que el principal mecanismo de adsorción de estos metales sobre la biomasa del alga parda se basa en un intercambio catiónico, liberándose los cationes  $Ca^{2+}$  a la disolución y pasando a ocupar el plomo y cadmio esos sitios de enlace. Asimismo, estos resultados demuestran la importancia de los ácidos carboxílicos presentes en la estructura en la biomasa en los procesos de eliminación de los metales pesados, principales responsables del enlace con el metal, como se ha confirmado en estudios previos (Lodeiro, P. et al., 2008). Las pequeñas desviaciones de 1 en la relación M adsorbido/calcio liberado se

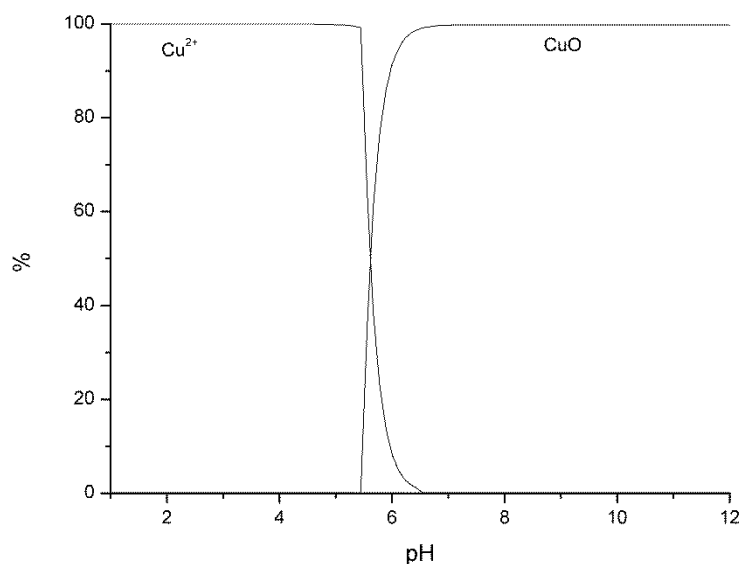
deben a posibles errores experimentales. Es importante destacar que el pH natural, medido durante el proceso de adsorción y al final del experimento, se mantuvo en valores próximos a 5, pH óptimo para la eliminación de ambos contaminantes y en las que la forma principal de los dos metales es como catión libre, como se puede observar en los diagramas de especiación de la **Figura 7.2** y de la **Figura 7.3**.



**Figura 7.3.** Especiación inorgánica del cadmio en la fase acuosa calculada por el MINEQL+. Concentración del cadmio de  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

El comportamiento observado para el  $\text{Cu(II)}$  es diferente al  $\text{Pb(II)}$  y  $\text{Cd(II)}$ , tal y como se puede apreciar en la **Figura 7.1**; la cantidad de metal adsorbido es menor que el calcio liberado en disolución. A las 24 h, el pH de las disoluciones de cobre en contacto con la biomasa se sitúa en valores entre 4.5 y 5, por lo que según el diagrama de especiación que se muestra en la **Figura 7.4**, la especie

predominante a ese pH es el catión libre  $\text{Cu}^{2+}$ . Teniendo en cuenta este dato, podría esperarse un mecanismo de intercambio iónico, de la misma forma que sucede con el plomo y el cadmio y que sí se ha descrito previamente para la adsorción del cobre en procesos en columna utilizando biomasa tratada con calcio (Hawari, A. H. and Mulligan, C. N., 2006), sin embargo este no es el comportamiento que se observa en este estudio. Los datos obtenidos, complementados por el diagrama de especiación del cobre, no son suficientes para explicar el tipo de interacción que está teniendo lugar y justificar los resultados observados.



**Figura 7.4.** Especiación inorgánica del cobre en la fase acuosa calculada por el MINEQL+. Concentración del cobre de  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

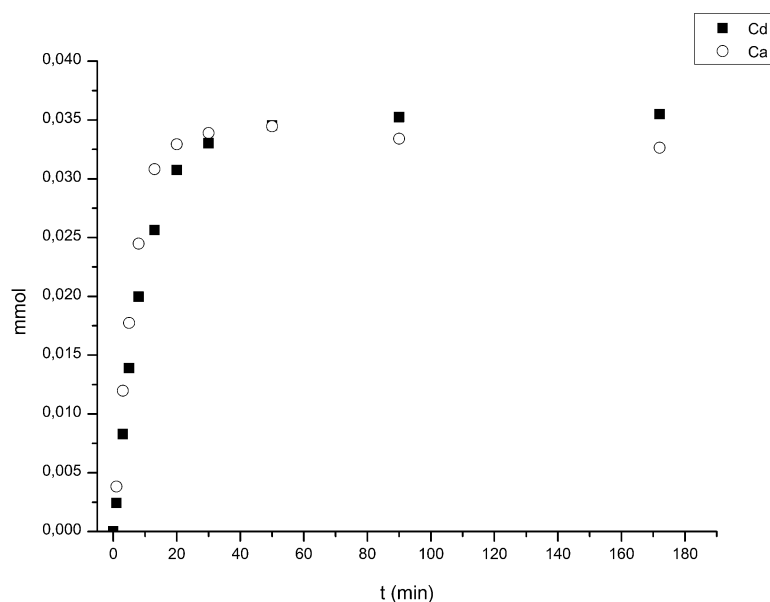
Por último, los resultados con el mercurio muestran mucha mayor cantidad de metal eliminado que de calcio liberado. Es importante destacar que, aunque no se ha encontrado una proporción constante mercurio-calcio sí se observó que se libera una cantidad elevada de calcio a la disolución, al mismo tiempo que se alcanzan valores de eliminación de mercurio por encima del 50% en todas las pruebas, siendo más elevado este porcentaje a concentraciones bajas del metal. Los datos obtenidos para el mercurio no pueden compararse con otros estudios de eliminación utilizando la misma alga sin tratar puesto que, como ya se ha mencionado, el pH en las mezclas con la biomasa tratada con calcio no se ajusta a los valores óptimos para la eliminación de mercurio y por lo tanto, se obtienen porcentajes de eliminación inferiores a los obtenidos previamente a pH más elevados (5-6).

La tendencia observada para la relación mercurio-calcio coincide con el comportamiento esperado, ya que, como se ha descrito en diferentes estudios previos (Carro, L. et al., 2010; Carro, L. et al., 2011), el proceso de eliminación de mercurio sobre biomasa es un proceso complejo, en el que se combinan mecanismos de adsorción y reducción y donde participan principalmente especies neutras del metal que son las predominantes en todo el rango de pH de trabajo. La forma libre  $\text{Hg}^{2+}$  no aparece en las condiciones experimentales utilizadas, por lo que no se espera un mecanismo de intercambio catiónico con el calcio. Sin embargo, la liberación de los cationes de  $\text{Ca}^{2+}$  indica que los grupos funcionales a los que se enlaza este metal sí participan en alguno de los mecanismos de eliminación del mercurio de la disolución. Este hecho confirma un posible mecanismo previamente postulado para la interacción del mercurio con los materiales naturales, que implica la participación de los grupos carboxilos de la biomasa en la retención de las especies neutras del mercurio (Carro, L. et al., 2010; Herrero, R. et al., 2005).



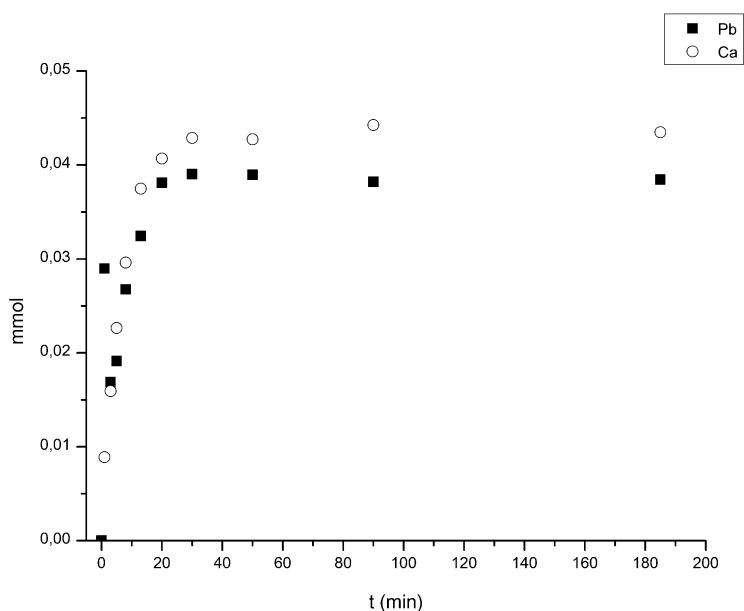
### 7.2.2. Estudios cinéticos

De acuerdo con los datos obtenidos en la sección anterior, se han desarrollado estudios cinéticos de eliminación de Pb(II), Cd(II) y Hg(II) sobre la biomasa de alga tratada con el fin de determinar si la cinética de eliminación de estos metales guarda una relación directa con la liberación de los cationes calcio al medio, confirmando así los resultados mostrados en la sección anterior. Este estudio no se ha realizado para el Cu(II) al no observarse una tendencia clara en la relación metal adsorbido/calcio liberado que pueda servir de referencia y comparación con el comportamiento del mercurio, principal objetivo de este trabajo.



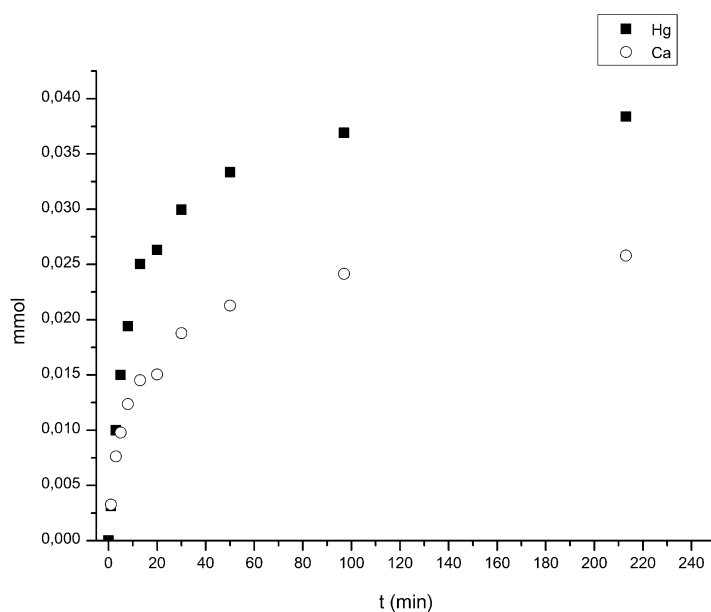
**Figura 7.5.** Cinética de adsorción de Cd<sup>2+</sup> y de liberación de Ca<sup>2+</sup> sobre la biomasa *S. muticum* tratada con calcio. Concentración inicial del cadmio de 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>.

En las **Figura 7.5** y **Figura 7.6** se muestran las cinéticas de adsorción para el cadmio y plomo, con liberación de calcio. Se puede observar que para el cadmio los resultados son similares a los mostrados en el apartado anterior, variando la concentración inicial del metal pesado. La cantidad de cadmio adsorbido es prácticamente igual a cualquier tiempo a la cantidad de calcio liberado. Esto refuerza la idea de que el mecanismo principal que rige este proceso es el intercambio iónico. Un comportamiento comparable al descrito en este apartado, donde el mecanismo de eliminación para el cadmio parece ser casi exclusivamente de intercambio iónico, también se ha registrado anteriormente para la adsorción de cadmio o níquel sobre otros biomateriales (Reddad, Z. et al., 2002), lo que respalda los resultados obtenidos en este estudio.



**Figura 7.6.** Cinética de adsorción de  $Pb^{2+}$  y de liberación de  $Ca^{2+}$  sobre la biomasa *S. muticum* tratada con calcio. Concentración inicial del plomo de  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Por otro lado, el comportamiento observado con el plomo es similar al descrito en la sección anterior, aunque se observan ligeras diferencias ya que los mmol adsorbidos del metal pesado son ligeramente inferiores que los mmol de calcio liberados; estas desviaciones pueden atribuirse a pequeños errores experimentales en la medida de ambos cationes. En trabajos previos, la adsorción del plomo sobre biomasa cargada con calcio, también se ha descrito como un mecanismo de intercambio iónico en las etapas iniciales del proceso de adsorción (Southichak, B. et al., 2008). Sin embargo, en bibliografía se han registrado valores de eliminación del metal superiores a la cantidad de calcio liberado (Hawari, A. H. and Mulligan, C. N., 2006), lo que se justificó teniendo en cuenta que el plomo no sólo se adsorbe por un proceso de intercambio catiónico, sino que también se dan otro tipo de fenómenos, como precipitación del metal debido a un aumento del pH de la disolución o bien procesos de quelación o complejación del metal con los grupos presentes en la biomasa. Por el contrario, este aumento en la cantidad de plomo eliminado frente al calcio no se observa en los datos que se muestran en la **Figura 7.6**, por lo que, de acuerdo con esos resultados, no parecen implicados otros mecanismos. Por otra parte, a lo largo del proceso cinético el pH de la disolución se mantuvo en valores entorno a 5, así se logró evitar la precipitación del metal. Así, a la vista de los resultados obtenidos, se puede asumir que el proceso principal que rige la adsorción de plomo sobre la biomasa de *S. muticum* cargada con calcio es el intercambio iónico.



**Figura 7.7.** Cinética de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  y de liberación de  $\text{Ca}^{2+}$  sobre la biomasa *S. muticum* tratada con calcio. Concentración inicial del mercurio de  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Por último, los resultados para la cinética de eliminación del mercurio y liberación de calcio se pueden ver en la **Figura 7.7**. Estos datos muestran que se consigue eliminar mucha más cantidad de mercurio que mmol de calcio se liberan a la disolución, por lo tanto se confirma que para el mercurio no se da únicamente un mecanismo de intercambio iónico, sino que el proceso de eliminación de este metal es más complejo. Es importante destacar que la cantidad de mercurio retenida es muy similar a la de cadmio y plomo, entre 0.035 y 0.04 mmol en todos los casos, variando únicamente la cantidad de calcio liberado. Por lo tanto, se puede asumir que los grupos funcionales implicados en el proceso de eliminación de los tres metales son los mismos, con la diferencia de que la retención de mercurio no implica necesariamente que el calcio deje de estar enlazado a la

superficie de la biomasa, confirmándose así un mecanismo que puede combinar procesos de complejación o coordinación a través de las especies neutras del metal; así como también puede implicar la reducción del mercurio a mercurio metálico o mercurio (I). Todos estos posibles mecanismos de eliminación de mercurio ya se han descrito, tanto en estudios en *batch* como en continuo (Carro, L. et al., 2011).

### 7.3. CONCLUSIONES

El trabajo llevado a cabo con la biomasa de *S. muticum* tratada con calcio ha permitido profundizar en el conocimiento de los posibles mecanismos que tienen lugar en los procesos de adsorción de metales pesados, principalmente con el plomo, el cadmio y el mercurio. Así, se ha determinado que el proceso de adsorción de cadmio o plomo se rige principalmente por un mecanismo de intercambio iónico con el calcio enlazado a la biomasa, encontrándose proporciones cercanas a 1 para la cantidad de metal adsorbido frente a la cantidad de calcio liberado.

La obtención de los resultados para el cadmio y el plomo ha permitido realizar una comparativa con el comportamiento del mercurio en los procesos de eliminación. Para el mercurio, este estudio ha permitido confirmar que el proceso de eliminación utilizando materiales naturales es complejo y no se rige simplemente por un mecanismo de intercambio iónico. Los resultados refuerzan la idea de una participación de especies neutras del metal en su eliminación y se confirma que esta eliminación implica diferentes mecanismos combinados, que pueden incluir desde complejación o quelación de las especies del mercurio, hasta reducción del metal, como se ha registrado en estudios anteriores.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Bailey, S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., (1999), A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33:2469-2479
- Carro, L., Anagnostopoulos V., Lodeiro P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2010), A dynamic proof of mercury elimination from solution through a combined sorption-reduction process. *Bioresource Technology* 101:8969-8974
- Carro, L., Barriada J.L., Herrero R., de Vicente M.E.S., (2011), Adsorptive behaviour of mercury on algal biomass: Competition with divalent cations and organic compounds. *Journal of Hazardous Materials* 192:284-291
- Crist, R.H., Martin J.R., Guptill P.W., Eslinger J.M., Crist D.R., (1990), Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons. *Environmental Science & Technology* 24:337-342
- Crist, R.H., Martin J.R., Carr D., Watson J.R., Clarke H.J., Crist D.R., (1994), Interaction of metals and protons with algae. 4. Ion exchange vs. adsorption models and a reassessment of Scatchard plots; ion-exchange rates and equilibria compared with Calcium alginate. *Environmental Science & Technology* 28:1859-1866
- Davis, T.A., Volesky B., Mucci A., (2003), A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37:4311-4330
- Hawari, A.H., Mulligan C.N., (2006), Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass. *Process Biochemistry* 41:187-198

- Herrero, R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilariño T., Sastre de Vicente M.E., (2005), Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research* 39:3199-3210
- Kratochvil, D., Volesky B., Demopoulos G., (1997), Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column. *Water Research* 31:2327-2339
- Lobban, C.S., Harrison P.J., (1994), Seaweed ecology and physiology. *Cambridge University Press*, Cambridge [England] ; New York, NY, USA
- Lodeiro, P., Cordero B., Grille Z., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2004), Physicochemical studies of Cadmium (II) biosorption by the invasive alga in Europe, *Sargassum muticum*. *Biotechnology and Bioengineering* 88:237-247
- Lodeiro, P., Fuentes A., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2008), Cr<sup>III</sup> binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups. *Environmental Chemistry* 5:355-365
- Mata, Y.N., Blazquez M.L., Ballester A., Gonzalez F., Munoz J.A., (2009), Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chemical Engineering Journal* 150:289-301
- Raize, O., Argaman Y., Yannai S., (2004), Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. *Biotechnology and Bioengineering* 87:451-458
- Reddad, Z., Gerente C., Andres Y., Le Cloirec P., (2002), Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science & Technology* 36:2067-2073
- Schiewer, S., Volesky B., (1995), Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science & Technology* 29:3049-3058

---

Southichak, B., Nakano K., Nomura M., Chiba N., Nishimura O., (2008), Marine macroalga *Sargassum horneri* as biosorbent for heavy metal removal: roles of calcium in ion exchange mechanism. *Water Science and Technology* 58:697-704

Volesky, B., (2003), Sorption and biosorption. *BV Sorbex*, St. Lambert, Quebec





8. ESTUDIOS SOL-GEL: INMOVILIZACIÓN DE  
*SARGASSUM MUTICUM* EN UNA MATRIZ DE GEL DE  
SÍLICE Y SÍNTESIS DE UN MATERIAL COMPUESTO  
SÍLICE/HIDROXIAPATITA

---

Parte del trabajo que se presenta en este capítulo se ha desarrollado en el *Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris* bajo la dirección del Dr. Thibaud Coradin

## 8.1. ABSTRACT

This chapter compiles two different studies. Both studies are focused on the immobilization of a sorbent material. First, brown alga *Sargassum muticum* was immobilized in a silica matrix to improve material properties. In second term, a composite material silica/hydroxyapatite was obtained to apply in remediation process.

Sol-gel was found to be an adequate technique to immobilize biomass. Experimental conditions to obtain the biomass encapsulation were optimized producing composite materials with different alga percentages. This immobilization process improves material properties, such as mechanical strength, which is essential for its application in continuous flow studies. Composite materials with different biomass percentages were tested for mercury elimination. Additionally, kinetic studies were performed with the same materials. High mercury removal and short equilibrium times were observed. Therefore, it can be assumed that immobilization improves not only biomass properties but also elimination capacities.

In the second section of this chapter, sol-gel technique throughout aqueous precursors was carried out to obtain a silica/hydroxyapatite composite material. The initial step of this project consisted of optimization of experimental conditions to obtain the gels with different hydroxyapatite ratios. Once these composite materials were obtained, they were analyzed throughout characterization techniques. Characterization results together with preliminary data for lead removal from solution render the composite material with 10% of hydroxyapatite the best material for metal elimination applications. In addition, good results obtained with the materials in their gel form make the new composites very adequate for their use in microalga encapsulation.

## 8.2. INTRODUCCIÓN

El objetivo final de los estudios de bioadsorción utilizando materiales naturales consiste en su aplicación comercial y su empleo en procesos de eliminación a gran escala. Para llevar a cabo esta aplicación cobran importancia las ventajas de la inmovilización de la biomasa, que puede mejorar su estabilidad mecánica y dar lugar a la obtención de un material de tamaño de partícula mucho más uniforme, solventando problemas en aplicaciones en continuo, mejorando la porosidad del material, disminuyendo los problemas de obstrucción de la columna por la biomasa e impidiendo un mayor desgaste del bioadsorbente. De gran interés es también la inmovilización de células vivas, ya que se facilita así su manipulación y conservación. Además, la biomasa una vez inmovilizada requiere procesos más sencillos de separación de la fase acuosa, permitiendo mantener una mayor densidad de material y mejorando la posibilidad de re-utilización y recuperación (Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

Desde otra perspectiva, en el ámbito de la química de materiales se ha buscado obtener materiales compuestos que consigan tener algunas de las características de organismos vivos con una base inorgánica, emulando de esta forma compuestos naturales como huesos, dientes o conchas de crustáceos y así poder aplicarse en diversos campos, siendo uno de los más destacados su empleo en procesos de bioremediación (Bottcher, H. et al., 2004; Coradin, T. et al., 2009).

En el presente trabajo se han llevado a cabo dos procesos diferenciados de inmovilización: por una parte, se buscó una matriz adecuada para inmovilizar biomasa muerta procedente del alga parda *S. muticum* y por otro lado, se sintetizó un material compuesto, formado por sílice e hidroxiapatita (HAp) como base para la posterior encapsulación de micro-algas. Ambas inmovilizaciones se emplearon para comprobar la capacidad de los materiales formados para la eliminación de mercurio y plomo, respectivamente.

La utilización de geles de sílice es un método muy desarrollado para inmovilización de materiales, por tratarse de una matriz no tóxica y de un proceso respetuoso con el medio ambiente. El gel de sílice tiene una excelente resistencia mecánica, es químicamente inerte y resistente a los ataques microbianos, además presenta una capacidad de swelling despreciable en disoluciones acuosas (Bottcher, H. et al., 2004; Ramachandran, S. et al., 2009).

Existe un gran número de trabajos que se han centrado en la encapsulación o inmovilización de organismos vivos para su posterior aplicación en diferentes campos (de-Bashan, L. E. and Bashan, Y., 2010; Gill, I. and Ballesteros, A., 2000; Mahan, C. A. and Holcombe, J. A., 1992; Ramachandran, S. et al., 2009), aunando de esta forma las características de la matriz inorgánica con las propiedades del organismo atrapado. Sin embargo, la técnica sol-gel también puede utilizarse para la inmovilización de biomasa muerta para procesos de bioadsorción (Soltmann, U. et al., 2010), combinando de igual forma, la elevada capacidad de eliminación de contaminantes que presenta este tipo de biomasa, como las algas, junto con las mejoras en estabilidad y porosidad que aporta la matriz de sílice. Todo ello hace que el material compuesto obtenido sea más adecuado para su aplicación comercial, como ya se ha mencionado. Además, el empleo de biomasa muerta facilita el proceso desde el punto de vista operacional, al requerirse unas condiciones experimentales menos controladas del medio de reacción y del proceso de síntesis de la matriz inorgánica.

Para la formación de los geles de sílice se puede hablar de dos vías: la utilización de precursores alcóxido o el empleo de precursores acuosos; ambas rutas presentan ventajas e inconvenientes en su aplicación (Coradin, T. et al., 2009). En este estudio se llevó a cabo la síntesis de una matriz de sílice mediante un proceso sol-gel por vía "alcóxido" para inmovilizar el alga parda *S. muticum*. La biomasa inmovilizada se ha empleado para la eliminación del mercurio, permitiendo comparar la capacidad del material en la matriz de sílice frente a los estudios previos con biomasa triturada y libre en disolución. La ruta basada en un

alcóxido es más flexible en las condiciones de reacción, naturaleza química y posibilidades de funcionalización (Coradin, T. and Livage, J., 2007).

La segunda parte del trabajo tiene como objetivo sintetizar un material que combine las características de una matriz inorgánica de sílice con las propiedades de la HAp, formando así un compuesto que permita la posterior inmovilización de cultivos de microalgas, con el fin de utilizar este material en procesos de eliminación de metales pesados. La HAp es el principal constituyente de los huesos y en su forma sintética,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , se ha utilizado en medicina debido a su capacidad para reemplazar tejidos duros y por su facilidad para unirse a los huesos (Andersson, J. et al., 2005). Además, la elevada porosidad de las HAp hace que sean empleadas para la adsorción de diferentes sustancias; así, en la bibliografía ya se han estudiado el empleo de materiales que contienen HAp para la eliminación de iones metálicos (Achelhi, K. et al., 2011) o compuestos orgánicos (Bahdod, A. et al., 2009; Bouyarmane, H. et al., 2010).

### 8.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 8.3.1. Inmovilización de *S. muticum* mediante un proceso sol-gel

La biomasa procedente del alga parda *S. muticum* 3 se ha inmovilizado sobre una matriz inorgánica de sílice mediante un proceso sol-gel utilizando un precursor alcóxido. La sílice se forma por la polimerización inorgánica de los precursores moleculares, como se ha detallado en la parte experimental de la memoria. Uno de los precursores alcóxidos más comúnmente utilizados es el Tetraetil ortosilicato (TEOS), que ha sido el empleado en la síntesis estudiada en el presente trabajo de tesis. Los alcóxidos de silicio no son miscibles con agua, por lo que es necesario el uso de un disolvente orgánico, en este caso se ha empleado etanol. Puesto que estos compuestos son además poco sensibles a la hidrólisis, es necesario la catálisis ácida o básica de la reacción para que se dé la formación del

gel en unas horas (Livage, J. and Coradin, T., 2006). La ruta vía precursor alcóxido es un proceso sencillo desde un punto de vista operacional y ha permitido obtener un producto final homogéneo compuesto por alga + sílice en diferentes proporciones. Como se trabaja con biomasa muerta, la formación del gel utilizando un precursor alcóxido no afecta a la estructura del material, al contrario de lo que puede suceder si se trabaja con células vivas (Coradin, T. and Livage, J., 2007).

Con el alga inmovilizada en la matriz inorgánica se llevaron a cabo estudios de eliminación de mercurio; en primer lugar se realizó un barrido sobre el material conteniendo diferentes proporciones de alga y por otro lado también se determinó el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de eliminación de mercurio mediante estudios cinéticos, comparando estos datos con los de la biomasa nativa sin inmovilizar.

### **Estudio de la capacidad de eliminación de mercurio del alga inmovilizada**

En la Tabla 8.1 se muestran los resultados obtenidos para la eliminación de mercurio sobre los materiales compuestos con distinto porcentaje de alga. Es importante destacar que en la tabla figuran dos porcentajes diferentes; en la primera columna se reflejan los porcentajes de biomasa calculados teóricamente teniendo en cuenta la relación % (p/p SiO<sub>2</sub>) y la cantidad de SiO<sub>2</sub> teórica que se añade en cada material formado. Sin embargo, los porcentajes que aparecen en la segunda columna hacen referencia a la cantidad de biomasa que hay en el material una vez transcurrida la síntesis y calculada sobre peso seco total (sílice + alga). Este segundo porcentaje es el que se emplea para el cálculo de la dosis de material empleado en cada estudio de eliminación, como se ha hecho previamente en otros trabajos (Soltmann, U. et al., 2010). De acuerdo con estos cálculos, la dosis final de biomasa empleada en los procesos de adsorción con cada material probado fue de 2.5 g·L<sup>-1</sup>; manteniéndose así la dosis usada en todos los estudios realizados con el alga libre.



**Tabla 8.1.** Resultados de eliminación de mercurio sobre la biomasa de alga inmovilizada. Concentración inicial del metal  $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dosis de alga  $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

% Alga peso sílice	% Alga peso seco	pH	Q (mg/g)	% Elim	Q (mg/g alga)
0%	-	6	12.0	5.7	-
30%	21.5	6.02	40.5	95.4	188.6
40%	25	5.9	47.9	93.6	191.5
50%	28.6	4.91	51.2	81.9	165.2
60%	34.2	5.8	60.0	80.8	175.3
70%	36.7	5.32	49.3	61.6	134.3
Nativa	100	4.67		84	170.1

Los resultados se expresan de tres formas diferentes: como porcentajes de eliminación del metal (*% Elim*), como capacidad de eliminación de adsorbente sobre la masa total de material (*Q (mg/g)*) y como capacidad de eliminación de biomasa de alga (*Q (mg/g alga)*) que hay en cada caso. Todos estos resultados están corregidos teniendo en cuenta la cantidad de mercurio que elimina el gel de sílice sin alga añadida en las mismas condiciones experimentales. Como se puede observar en la **Tabla 8.1**, la cantidad eliminada por la matriz inorgánica es muy baja con respecto a los materiales con la biomasa inmovilizada.

A la vista de los resultados, la mayor eliminación de mercurio se logra con la utilización de los materiales con 30% y 40% de biomasa (% p/p  $\text{SiO}_2$ ), alcanzándose valores por encima del 90% de eliminación del metal y por tanto, superiores a los observados previamente con la biomasa nativa libre en disolución. Los resultados más bajos se registraron para el porcentaje de alga más elevado. Los datos de la capacidad de adsorción con respecto a los gramos de biomasa siguen la misma tendencia que los porcentajes de eliminación. Estas variaciones podrían explicarse teniendo en cuenta las diferencias en las propiedades físicas de cada material compuesto. Una menor cantidad de biomasa puede dar lugar a un material

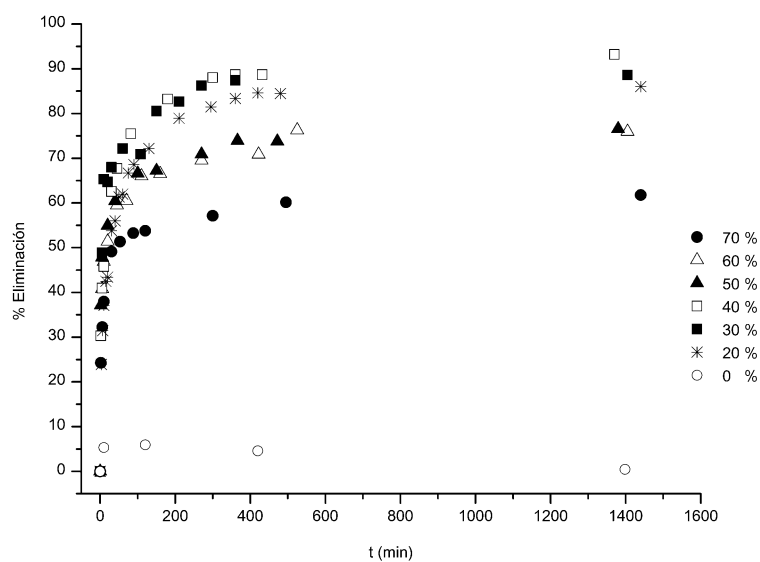
homogéneo que mejore la porosidad con respecto a la biomasa libre, optimizando la eliminación del metal, mientras que al aumentar el porcentaje de alga, esta porosidad disminuye y por tanto la difusión del mercurio en el adsorbente se pueda ver dificultada, eliminándose menor cantidad del metal. En estudios previos ya se ha demostrado que los procesos de inmovilización o encapsulación de la biomasa pueden dificultar el acceso del metal a los sitios de enlace (Coradin, T. et al., 2009; Mahan, C. A. and Holcombe, J. A., 1992; Soltmann, U. et al., 2010), siendo más significativa la pérdida de capacidad del material al aumentar la cantidad de biomasa añadida para la misma cantidad de gel de sílice.

A pesar de las ligeras diferencias encontradas para la capacidad de eliminación de los materiales compuestos con respecto a la biomasa libre, se puede concluir que la utilización de un proceso sol-gel para inmovilizar el alga *S. muticum* es efectivo, se obtienen materiales homogéneos con porcentajes crecientes de biomasa y se registran capacidades de eliminación del mercurio similares o incluso algo superiores a las del alga libre, optimizando la cantidad de biomasa añadida con respecto a la sílice empleada.

Otro factor muy importante a la hora de analizar las condiciones experimentales que se dan en este estudio es saber de qué forma influye el pH del medio en el proceso global de eliminación; para esto hay que tener en cuenta que durante la síntesis de los materiales se ha empleado NaOH para la formación de los geles. Por lo tanto, el producto final obtenido presenta cierto carácter básico, lo que favorece que al ponerlo en contacto con la disolución del mercurio el pH de la mezcla aumente, situándose en valores óptimos para la adsorción del metal, sin que sea necesario añadir mucho volumen de base para regular el pH del medio. Asimismo se facilita que este valor se mantenga constante a lo largo de todo el proceso de eliminación. En la Tabla 8.1 se pueden ver que los valores finales de pH para los materiales compuestos se sitúan todos próximos a 5 y no superiores a 6, intervalo óptimo para la eliminación del mercurio con el alga parda, donde se elimina la mayor cantidad de metal al mismo tiempo que se evita su precipitación (Carro, L. et al., 2009).

### Estudio cinético

Los materiales compuestos obtenidos con diferente porcentaje de *S. muticum* inmovilizada sobre la matriz de sílice se han empleado como adsorbente para estudiar la cinética de eliminación de mercurio, con el fin de determinar la velocidad del proceso de adsorción del alga inmovilizada. Los resultados para las cinéticas con cada uno de ellos se muestran en la **Figura 8.1**. En la misma figura también se puede observar la cinética de eliminación de mercurio para el material sin alga añadida.



**Figura 8.1.** Cinéticas de eliminación de mercurio sobre biomasa inmovilizada de *S. muticum* y de la matriz de sílice sin alga incorporada (0%). Concentración inicial del metal  $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 5-5.5. Dosis de alga  $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A la vista de los resultados obtenidos, se puede apreciar que el proceso de eliminación de mercurio es rápido, alcanzándose el equilibrio en torno a las 5 horas de contacto, para todos los materiales estudiados.

Para facilitar la interpretación de los datos cinéticos obtenidos en este estudio se ha aplicado el modelo de difusión intrapartícula desarrollado por Weber y Morris (Weber, W. J. et al., 1963). Los parámetros del ajuste se muestran en la **Tabla 8.2**. El modelo se ha aplicado también para el alga nativa libre en disolución. A la vista de los resultados, se aprecia una disminución de la constante de difusión en los materiales compuestos con respecto a la biomasa libre. Aunque no se observa una tendencia en el valor de la constante con respecto al porcentaje de alga inmovilizada, el valor más alto de la  $k_i$  es coincidente con el porcentaje del 40%, al que mejores capacidades de eliminación de mercurio se han registrado.

**Tabla 8.2.** Resultados del ajuste de los datos cinéticos al modelo de difusión para la eliminación de mercurio sobre *S. muticum* inmovilizado y el alga nativa libre en disolución. pH 5. Los números que aparecen después de  $\pm$  se corresponden con el error estándar para la constante obtenida del ajuste.

% Alga	$k_i$ ( $\cdot 10^{-2}$ mmol/g min <sup>0.5</sup> )	$r^2$
30%	3.8 $\pm$ 0.9	0.86
40%	5.3 $\pm$ 0.5	0.96
50%	1.9 $\pm$ 0.3	0.93
60%	2.5 $\pm$ 0.3	0.95
70%	4.3 $\pm$ 0.7	0.93
Nativa	9.7 $\pm$ 0.8	0.96

Del modelo de difusión es importante destacar que para todos los materiales compuestos se comprobó que la recta de ajuste del modelo de difusión se desvía notablemente del origen de coordenadas, mientras que el ajuste para la biomasa

nativa pasa muy cerca de cero. Este resultado es indicativo de que la difusión intrapartícula no es la única etapa limitante de la velocidad del proceso de eliminación de mercurio sobre el alga inmovilizada, sino que hay además otras etapas que pueden ser determinantes para gobernar la velocidad de captación del metal.

Es importante señalar que la tendencia de eliminación de mercurio obtenida con los estudios cinéticos para los diferentes porcentajes de biomasa añadida es la misma a la encontrada en el apartado anterior. Las eliminaciones más elevadas se registraron con el 30% y 40% de alga, obteniéndose valores en torno al 90% y cercanos a los registrados para la eliminación del metal sobre alga nativa libre; de nuevo, la capacidad más baja se obtuvo con el 70% de alga parda.

Todos estos resultados permiten concluir que, de los materiales compuestos, los más adecuados para inmovilizar el alga son los que tienen un porcentaje de biomasa teórico del 30 y 40%. Con estos porcentajes se obtiene un material homogéneo, que elimina bien el mercurio incluso a concentraciones elevadas y en tiempos cortos de equilibrio, mejorando incluso la capacidad de la biomasa nativa libre en disolución. Además, la utilización del alga inmovilizada facilita ajustar el pH del medio de disolución, manteniéndolo en valores entre 5 y 6, rango óptimo para la eliminación del mercurio.

Este estudio ha permitido optimizar las condiciones de síntesis del sol-gel para atrapar el alga, comprobar su capacidad para eliminar el metal y determinar cuáles son los porcentajes de alga más adecuados para los estudios de adsorción. Sin embargo, el trabajo realizado sólo constituye el inicio del estudio que se debe llevar a cabo con estos materiales compuestos. La etapa siguiente consistiría en la utilización de la biomasa inmovilizada para el estudio de procesos en continuo.

### 8.3.2. Síntesis de un material compuesto de sílice/HAp para su aplicación en procesos de adsorción de contaminantes

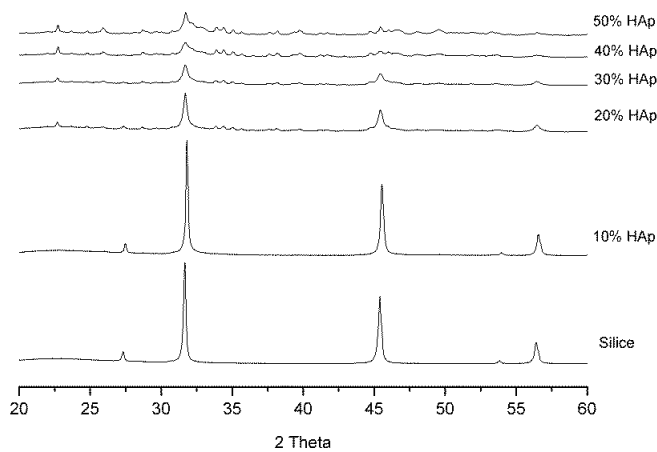
La segunda parte de los procesos de inmovilización estudiados se ha centrado en la síntesis, caracterización y aplicación en eliminación de metales pesados de un material compuesto formado por sílice/HAp con proporciones crecientes de HAp entre 10 y 50 % (p/p sílice + HAp). En este apartado se presentan, en primer lugar, los resultados de la caracterización de los materiales sintetizados que permite conocer mejor la composición y sus propiedades estructurales; por otra parte, se muestran también los resultados preliminares de la aplicación de estos materiales compuestos en estudios de eliminación de plomo. Es importante destacar que la formación de los geles se ha llevado a cabo por lo que se denomina síntesis por vía acuosa; esta ruta para la formación del gel es un método muy empleado cuando se persigue la encapsulación de organismos vivos, ya que de esta forma soportan mucho mejor las condiciones del medio, al evitar la presencia de alcoholes durante la formación del gel (Coiffier, A. et al., 2001).

En la bibliografía se pueden encontrar estudios de materiales de sílice/apatita, que combinan las propiedades de ambos compuestos para realizar aplicaciones en campos como la medicina (Andersson, J. et al., 2005; Sousa, A. et al., 2008); así como otros estudios donde se han centrado en las propiedades de las apatitas u otros materiales compuestos que incluyen apatitas en su estructura, para ser utilizada en procesos de adsorción de contaminantes (Achelhi, K. et al., 2011; Bahdod, A. et al., 2009; Bouyarmane, H. et al., 2010).

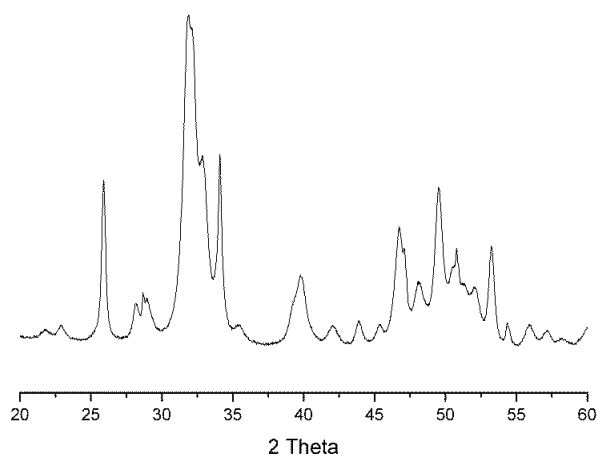
#### Caracterización del material

En la **Figura 8.2** se muestran los resultados correspondientes al análisis de **difracción de rayos X** (DRX) para los materiales sintetizados con diferentes porcentajes de HAp, así como del gel sin HAp. Con este análisis se busca determinar si la estructura cristalina de la HAp pura se mantiene tras la formación de los geles de sílice; para poder llevar a cabo una comparativa con este compuesto

puro se muestra su difractograma en la **Figura 8.3**. Esta figura corresponde a la HAp sintetizada en este estudio para incorporar posteriormente a los geles. En su difractograma se identifican las reflexiones propias del compuesto puro que incluyen picos a  $2\Theta = 26^\circ$  (002),  $31^\circ$ (211) y  $33^\circ$ (300) (El Hammari, L. et al., 2007).



**Figura 8.2.** Patrones de DRX medidos para los materiales sílice/HAp con proporciones de 10 a 50% de HAp y la sílice en ausencia de HAp.



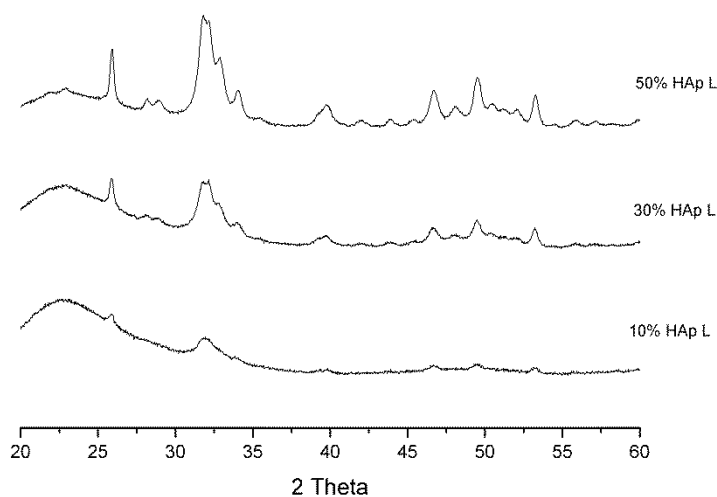
**Figura 8.3.** Patrón de DRX para la HAp pura sintetizada.

En los primeros difractogramas realizados (**Figura 8.2**), se observó que en las muestras de menor cantidad de HAp, así como en el gel de sílice sin HAp, aparecían picos de gran intensidad que se correspondían con la estructura cristalina del NaCl. Este producto se forma durante la síntesis de los materiales. La presencia de NaCl enmascara las reflexiones propias de la HAp, por lo que, tal y como se indica en la parte experimental de esta memoria, fue necesario realizar un lavado de los geles antes de su análisis para poder determinar la estructura de la HAp presente en los materiales compuestos. Los resultados para los geles lavados con 10, 30 y 50% de HAp se muestran en la **Figura 8.4**.

Como se puede ver, tras el lavado de los materiales formados, en sus difractogramas aparecen reflexiones que se corresponden con las de la HAp, de mayor intensidad a medida que aumenta el porcentaje de este compuesto en los materiales. Principalmente se pueden identificar picos característicos de esta estructura a  $2\theta = 31^\circ$  y  $33^\circ$ . Aunque sí aparecen las reflexiones propias de la HAp,



los difractogramas de los materiales compuestos muestran una estructura cristalina pobre. Este tipo de estructuras con poca definición se han observado con anterioridad cuando se varían condiciones de síntesis de la HAp (El-Hammari, L. et al., 2007; El-Hammari, L. et al., 2008), así como en trabajos similares a este, donde se ha sintetizado un material compuesto de sílice/HAp, siendo la proporción del primero muy elevada (Andersson, J. et al., 2005), al igual que sucede en el presente estudio con los geles con porcentajes más bajos de HAp. En el último trabajo mencionado se identifica además otra fase de fosfato de calcio en los materiales formados (Andersson, J. et al., 2005).



**Figura 8.4.** Patrones de DRX para los materiales compuestos con sílice y 10%, 30% y 50% de HAp tras un lavado para eliminar los restos de NaCl.

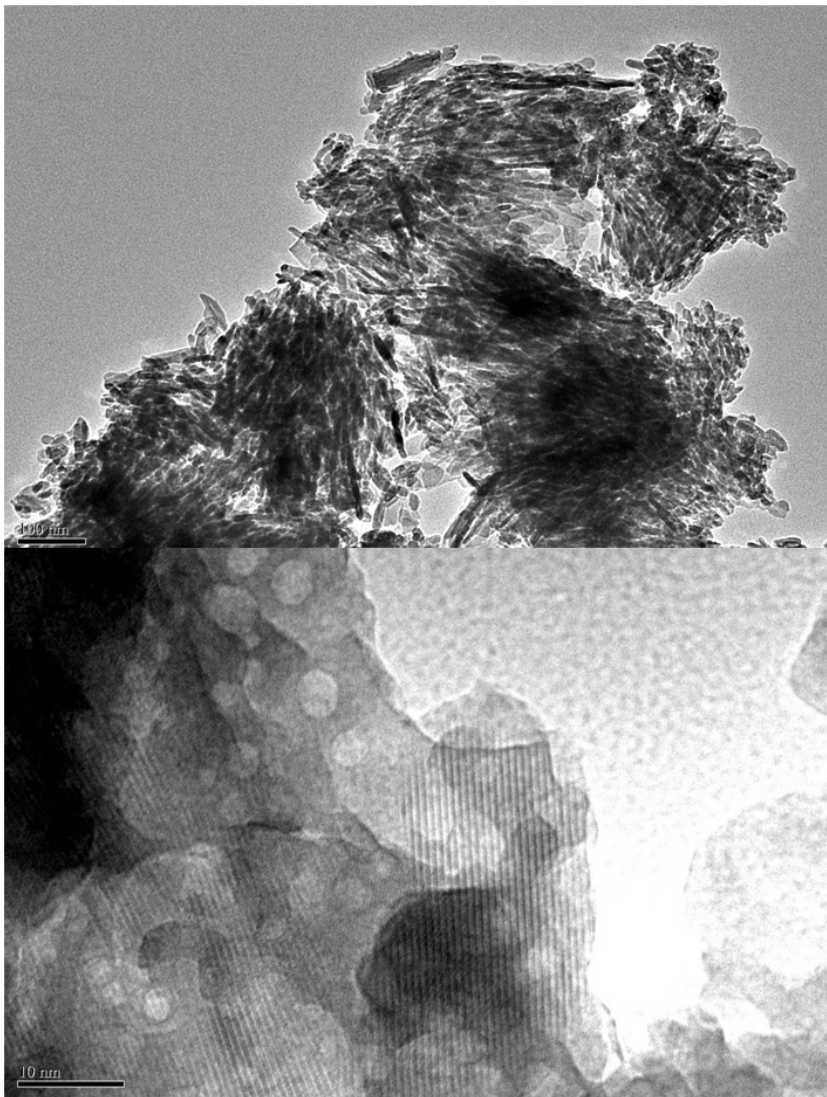
Los materiales formados también se caracterizaron a través de imágenes obtenidas por **Microscopía de barrido electrónico (SEM)** y **Microscopía de**

**transmisión electrónica** (TEM) y se realizó un análisis cualitativo y semi-cuantitativo mediante estudios de **Energía Dispersiva de rayos-X** (EDS).

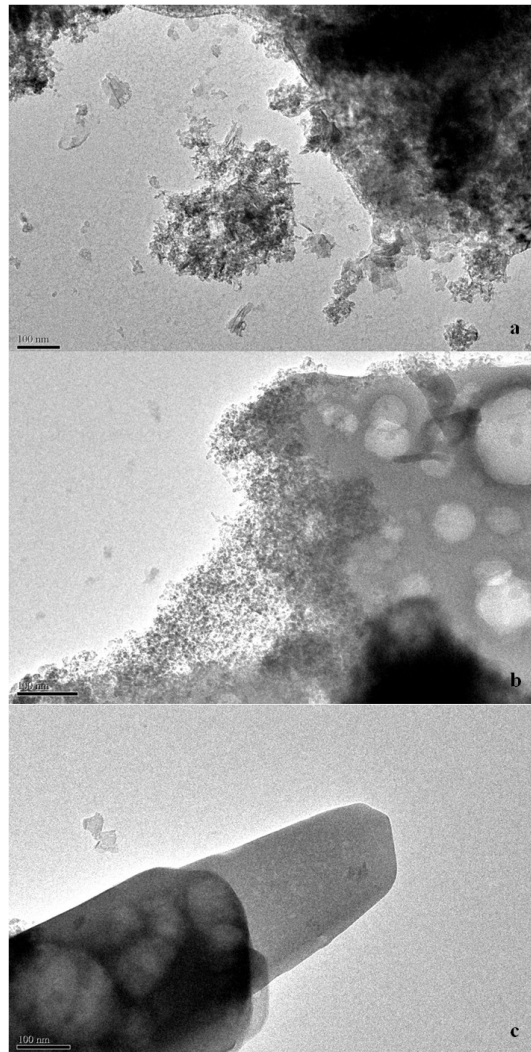
En la **Figura 8.5** y **Figura 8.6** se muestran algunas de las imágenes obtenidas a través de TEM, ya que son las que han aportado una mejor descripción estructural para caracterizar los materiales compuestos sintetizados y para la HAp pura.

En la **Figura 8.5** se puede observar la estructura característica de la HAp pura y su red cristalina; la estructura de la HAp pura se compone principalmente de filamentos alargados. En el zoom hecho sobre la misma figura se ve la red cristalina organizada del compuesto. Estas imágenes sirven como patrón para comparar con lo que se puede apreciar en los nuevos materiales formados.

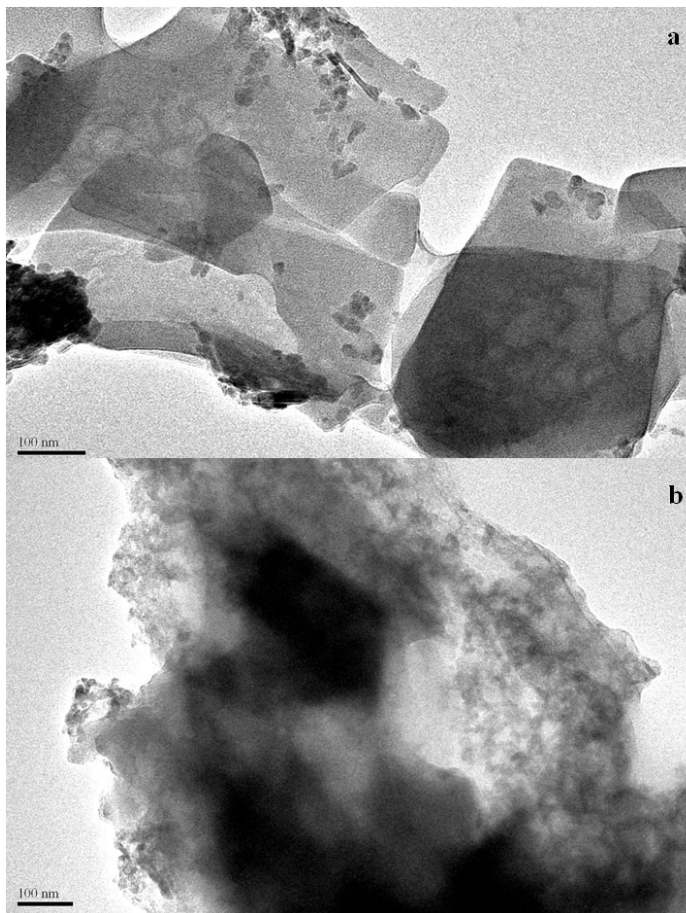
Así, en la **Figura 8.6**, se observa que la estructura cristalina se mantiene a bajas concentraciones de HAp, donde todavía se pueden apreciar formaciones filamentosas similares a las vistas en la **Figura 8.5**; sin embargo, a medida que se incrementa el porcentaje de HAp en los materiales se observa una estructura que no se corresponde con la del compuesto puro. A la vista de estos resultados, se asume que el proceso de síntesis de los geles de sílice/HAp hace que se modifique la fase de fosfato de calcio. Por lo tanto, basándose en el procedimiento experimental, puede suponerse que la adición de ácido cítrico para favorecer la dispersión del polvo de HAp afecta a la estructura de la misma. Bajo esta suposición, se llevó a cabo un análisis de TEM del material puro tras tratarlo con la misma cantidad de ácido cítrico que se empleó para sintetizar los geles sílice/HAp; las imágenes correspondientes a esta prueba se muestran en la **Figura 8.7**.



**Figura 8.5.** Imágenes TEM de la HAp pura.



**Figura 8.6.** Imágenes TEM para los materiales compuestos por (a) 10% HAp, (b) 30% HAp y (c) 50% HAp.



**Figura 8.7.** Imágenes TEM para la HAp tras la adición de ácido cítrico en las cantidades necesarias para obtener los geles de sílice/HAp de proporciones (a) 10% HAp (33  $\mu$ L) y (b) 30% HAp (129  $\mu$ L).

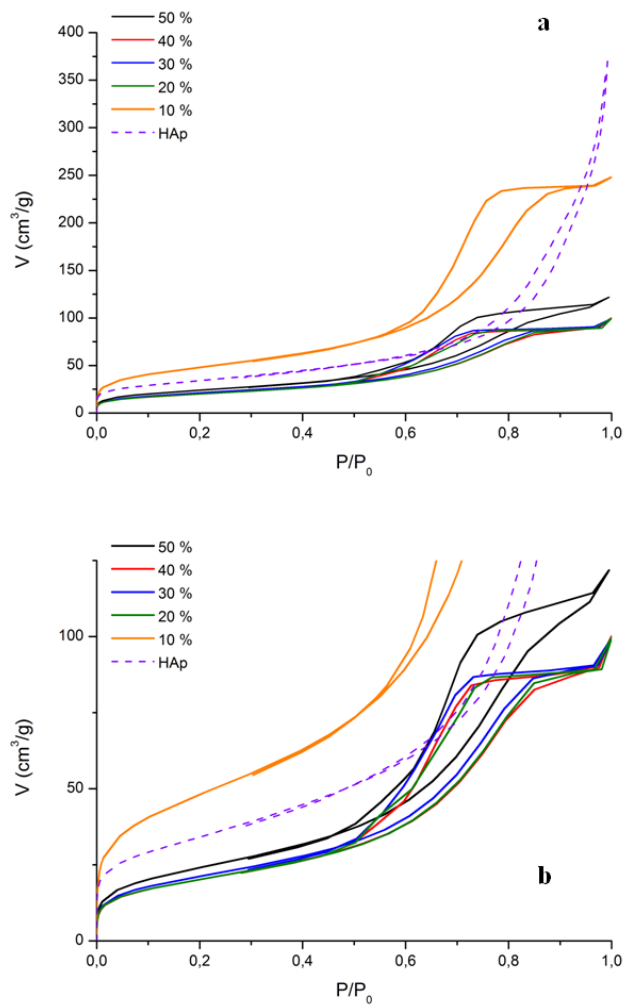
Si se comparan las imágenes de la HAp mezclada con ácido cítrico con las de la HAp pura (**Figura 8.5**), se pueden observar claras diferencias estructurales que demuestran la influencia del ácido empleado en la síntesis sobre la estructura final obtenida en los geles sílice/HAp. Este cambio estructural observado es

importante para determinar que los materiales sintetizados no están compuestos por sílice e HAp pura, aun cuando este hecho no influye a la hora de poder obtener un material compuesto, formado por sílice y una fase de fosfato de calcio, con propiedades óptimas para su utilización en procesos de eliminación de contaminantes en disolución.

Los datos obtenidos a través de los análisis EDS muestran la presencia de calcio, silicio, sodio, cloro y fósforo en todos los materiales sintetizados; sin embargo, el análisis semi-cuantitativo no permite determinar proporciones constantes y homogéneas de Si/Ca o Ca/P que faciliten la caracterización de la estructura predominante en cada uno de los geles formados.

La última parte de la caracterización de los materiales sílice/HAp se centró en la realización de **medidas de porosidad**; para ello, se determinó la superficie específica a través de las isothermas BET (Brunauer-Emmett-Teller) mientras que el tamaño y volumen de poro se estimaron utilizando la aproximación BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

En la **Figura 8.8** se muestran las isothermas completas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de todos los materiales sílice/HAp formados, así como de la HAp pura sintetizada. Todas las isothermas registradas son similares a las isothermas tipo IV de la clasificación dada por la IUPAC (Sing, K. S. W. et al., 1985). La forma de las isothermas y la presencia de un bucle de histéresis a  $P/P_0 > 0.4$  sugieren que se trata de adsorbentes con superficie mesoporosa (poros entre 2 y 50 nm). Este tipo de isothermas son típicas de muchos adsorbentes industriales. Por otra parte, la gráfica registrada para la HAp es un caso límite entre las isothermas tipo IV y tipo V, lo que indica una interacción débil entre el nitrógeno y la superficie del material. Este comportamiento es similar al registrado previamente para este mismo compuesto bajo condiciones de síntesis similares (Achelhi, K. et al., 2011).



**Figura 8.8.** Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (77K) sobre los materiales sintetizados de sílice/HAp e HAp pura. La gráfica a y b se corresponden con la misma representación a diferentes escalas del eje  $y$  para poder apreciar todas las isothermas.

Las medidas de porosidad realizadas se dan en la **Tabla 8.3**. A la vista de estos resultados, cabe destacar que el gel sílice/HAp con un 10% de HAp presenta una mayor superficie específica que el gel de sílice sin HAp y que la propia HAp pura. Sin embargo, al aumentar el porcentaje de HAp en los materiales compuestos, la superficie específica disminuye. El volumen y tamaño de poro también es mayor con el 10% de compuesto añadido que con el resto de proporciones, aunque disminuye en comparación con la HAp pura.

Estas características encontradas en las medidas de porosidad, hacen que el material con un 10% de HAp sea el que presenta mejores propiedades superficiales para actuar como un buen adsorbente de compuestos contaminantes.

**Tabla 8.3.** Medidas de porosidad por adsorción de N<sub>2</sub> de: gel de sílice en ausencia de HAp, HAp pura y los materiales sintetizados sílice/HAp con diferentes proporciones. Datos de superficie específica ( $S_{BET}$ ), volumen de poro ( $V_p$ ) y tamaño de poro medio ( $D_p$ ).

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)
Sílice	141,03	0,3988	8,19
HAp	121,21	0,5582	14
HAp 10%	167,75	0,3905	7,18
HAp 20%	72,064	0,1483	6,3
HAp 30%	76,009	0,1518	5,52
HAp 40%	72,213	0,1505	5,52
HAp 50%	86,405	0,1917	6,3

En el apartado siguiente se describen estudios preliminares de adsorción llevados a cabo para comprobar si las características estructurales observadas en los



análisis de caracterización de los materiales se correlacionan con las capacidades de estos materiales cuando se emplean como adsorbentes y así determinar cuál es el material que presenta una mayor capacidad en procesos de eliminación de contaminantes.

### Estudios de adsorción

Una vez sintetizados y caracterizados los materiales compuestos, se ha realizado un estudio preliminar para determinar su capacidad de adsorción de plomo en diferentes concentraciones. Para estos estudios, los materiales se han utilizado como geles y también, una vez secados, como polvo, tal y como se indica en la parte experimental de este trabajo. Además, se ha comparado la eficacia de los materiales compuestos frente a geles de sílice sin HAp y frente a la HAp pura, con el fin de comprobar las mejoras que supone la utilización de los nuevos materiales sintetizados.

En primer lugar se realizaron pruebas de eliminación del metal a una concentración fija de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  utilizando todos los materiales sintetizados en gel o en polvo. Los resultados de estas pruebas se muestran en la **Tabla 8.4** y **Tabla 8.5**.

Para los estudios sobre geles, se puede observar que los mejores resultados se obtuvieron con el material que contiene un 10% de HAp; el porcentaje de eliminación obtenido para este material también mejora el del gel de sílice sin HAp. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con los materiales en polvo, también se puede comprobar que el mejor de los materiales sintetizados es el que tiene un 10% de HAp. Aunque, tal y como se puede observar en la **Tabla 8.5**, la eliminación de plomo utilizando el polvo de HAp puro o el gel de sílice sin HAp es más elevada que con los materiales compuestos, esto no sucede cuando se emplean geles, donde el material compuesto es más eficaz que el gel de sílice solo.

**Tabla 8.4.** Resultados de eliminación de plomo por los materiales compuestos sintetizados en las pruebas realizadas sobre los geles. Datos expresados en porcentaje de eliminación y capacidad de adsorción sobre la masa total (sílice + HAp) en cada material. Concentración inicial de  $Pb^{2+}$  50 mg·L<sup>-1</sup>.

Geles	% Elim	Q (mg/g totales)
Sílice	38.0	3.0
10% HAp	47.7	6.5
20% HAp	25.2	1.8
30% HAp	56.3	3.3
40% HAp	58.0	3.0

**Tabla 8.5.** Resultados de eliminación de plomo por los materiales compuestos sintetizados en las pruebas realizadas sobre polvo. Datos expresados en porcentaje de eliminación y capacidad de adsorción sobre la masa total (sílice + HAp) en cada material. Concentración inicial de  $Pb^{2+}$  50 mg·L<sup>-1</sup>.

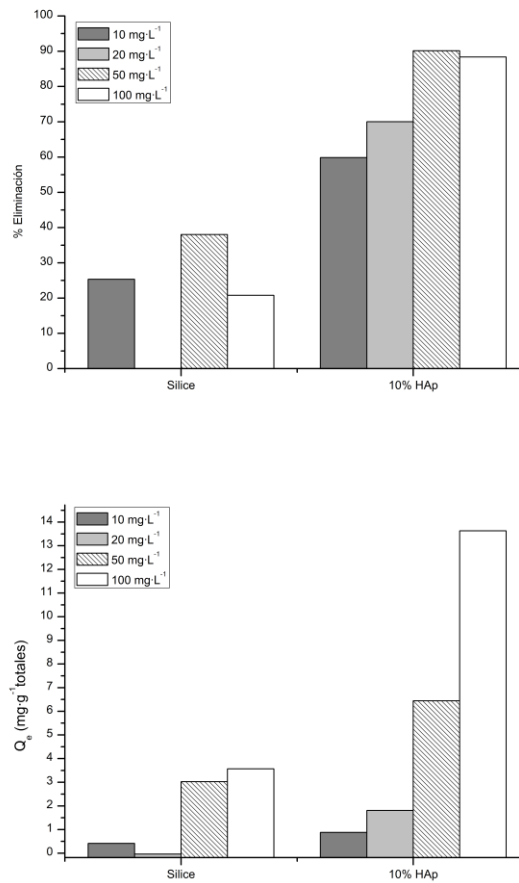
Polvo	% Elim	Q (mg/g totales)
HAp	99.0	10.6
Sílice	93.0	14.5
10% HAp	77.1	11.4
20% HAp	44.9	6.3
30% HAp	46.5	6.1
40% HAp	40.5	4.8
50% HAp	45.4	4.9

Estos datos pueden justificarse a partir de los resultados obtenidos en las medidas de porosidad de los diferentes materiales. Como se ha visto en el apartado de caracterización, el material con un 10% de HAp mejora la superficie específica de la sílice y la HAp puras; sin embargo, al aumentar el porcentaje de HAp en las mezclas se observan disminuciones de la porosidad. Esta tendencia es la misma que la encontrada para la eliminación del metal, lo que hace suponer que un aumento en la superficie del material favorece el acceso del contaminante a los sitios de enlace, lo que hace del material con 10% de HAp un buen adsorbente para profundizar en los estudios de eliminación. La influencia de la superficie específica del material en la adsorción de contaminantes es similar a la encontrada en estudios previos para la eliminación de fenoles utilizando apatitas sintéticas (Bouyarmane, H. et al., 2010).

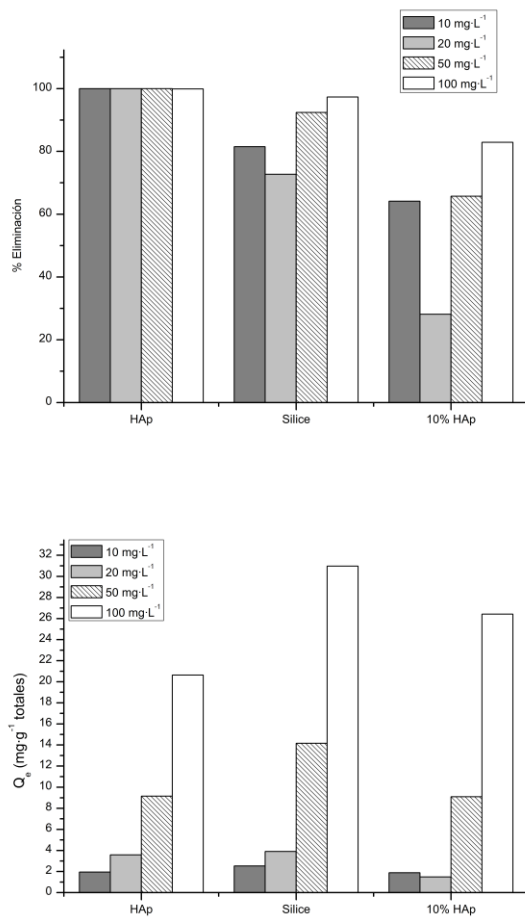
En función de estos resultados, se seleccionó el material con 10% de HAp para comprobar su capacidad de eliminación de plomo a diferentes concentraciones iniciales, comparando de nuevo estos resultados con los correspondientes de gel de sílice e HAp pura. Los datos obtenidos para las pruebas en gel se presentan en la **Figura 8.9** y los correspondientes a las eliminaciones sobre polvo se muestran en la **Figura 8.10**.

Para la adsorción de plomo sobre geles se puede apreciar que el material compuesto sílice/HAp presenta mejores propiedades adsorbentes que el gel de sílice sin HAp, para todas las concentraciones de plomo probadas. Estos resultados difieren de los encontrados cuando se emplea el material en polvo, donde se ha observado que la sílice o la HAp pura presentan capacidades de eliminación de plomo superiores al material con 10% de HAp. Para explicar estos datos es importante destacar que en el diseño de los experimentos se mantuvo constante la cantidad de material empleado en cada prueba, obteniéndose una dosis constante de  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Al mantener la dosis de material constante, se varió la dosis relativa a cada componente de los materiales. Así, para la HAp pura en polvo, se trabaja con una dosis mucho mayor que la que se utiliza al trabajar con el material al 10%.

Estas diferencias concuerdan con los resultados obtenidos para la adsorción en polvo y dificulta la comparativa entre los distintos materiales.



**Figura 8.9.** Eliminación de plomo sobre gel de sílice sin HAp y el material compuesto de sílice/HAp con el 10% de HAp. Concentración de metal de 10, 20, 50 y 100 mg·L<sup>-1</sup>. pH natural (5-6). Resultados expresados en porcentaje de eliminación del material y capacidad de eliminación considerando una masa total (sílice + HAp) en cada caso.



**Figura 8.10.** Eliminación de plomo sobre las muestras en polvo de HAp pura, gel de sílice y material compuesto sílice/HAp con el 10% de HAp. Concentración de metal de 10, 20, 50 y 100 mg·L<sup>-1</sup>. pH natural (5-6). Resultados expresados en porcentaje de eliminación y capacidad de eliminación considerando una masa total (sílice + HAp) en cada caso.

Este estudio constituye la parte preliminar de un trabajo de adsorción y se ha realizado para comprobar, mediante unas pruebas de eliminación en *batch*, si el material compuesto podría ser empleado como un buen adsorbente de contaminantes en disolución. Como ya se ha mencionado, los geles de sílice/HAp se prepararon para posteriormente llevar a cabo la encapsulación de micro-algas y ser utilizados en procesos de bioremediación; teniendo en cuenta esta finalidad, los resultados obtenidos son muy positivos, ya que los geles de sílice/HAp con 10% de HAp utilizados como tal presentan elevadas capacidades de eliminación, mejores que el gel de sílice sin HAp y mejorando también los resultados de este mismo material con un 10% de HAp utilizado como polvo.

Este trabajo de síntesis de materiales compuestos sílice/HAp ha servido para optimizar el proceso experimental que da lugar a la formación de los geles con proporciones crecientes de HAp y para determinar que el material que presenta mejores características como adsorbente de plomo en disolución, así como mejores propiedades superficiales, es el que está compuesto de un 10% de HAp. Con estos resultados, se debería completar el proceso de adsorción con un estudio cinético y de equilibrio de varias especies diferentes, así como una valoración de la influencia de otros factores determinantes en los procesos de eliminación (el pH del medio o la fuerza iónica); con el fin de profundizar en la descripción del proceso, como ya se ha hecho en trabajos similares empleado apatitas para la eliminación de compuestos contaminantes (Bahdod, A. et al., 2009).

Por otro lado, este estudio también ha permitido obtener la matriz sílice/HAp en las condiciones óptimas para realizar la posterior encapsulación de microalgas, y así comprobar cómo se comportan estos organismos en el gel y determinar la capacidad de este biomaterial para su aplicación en estudios de eliminación de compuestos contaminantes.

La caracterización de los geles ha permitido concluir que el ácido cítrico es el principal responsable del cambio estructural que sufre la HAp, por lo tanto es importante asumir que durante el procedimiento experimental se están cambiando

las características estructurales de este compuesto y que en el material que se obtiene finalmente no hay HAp sino otra fase de fosfato de calcio.

#### 8.4. CONCLUSIONES

El estudio de procesos de inmovilización ha permitido obtener una matriz adecuada mediante un proceso sol-gel para llevar a cabo la retención de la biomasa del alga parda *S. muticum*. El material inmovilizado sobre la matriz de sílice ha presentado buenas capacidades de eliminación de mercurio en disolución, similares a las encontradas con el material libre. En los materiales con 30 y 40% se han registrado valores de eliminación mayores que sobre la biomasa sin inmovilizar, lo que hace de estas proporciones las más adecuadas para profundizar en los procesos de inmovilización del alga.

En la segunda parte de este estudio, se ha estudiado la formación de un material compuesto sílice/HAp y se ha conseguido optimizar el protocolo experimental para la síntesis de este material compuesto, lo que facilita la encapsulación de microalgas en estudios posteriores. Se determinó que el material en gel con 10% de HAp es el que presenta mejores características, tanto a nivel estructural, como en relación con su capacidad para adsorber cantidades elevadas de plomo en disolución.

**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

- Achelhi, K., Masse S., Laurent G., Roux C., Laghzizil A., Saoiabi A., Coradin T., (2011), Ultrasound-Assisted Synthesis of Mesoporous Zirconia-Hydroxyapatite Nanocomposites and Their Dual Surface Affinity for Cr<sup>3+</sup>/Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> Ions. *Langmuir* 27:15176-15184
- Andersson, J., Areva S., Spliethoff B., Linden M., (2005), Sol-gel synthesis of a multifunctional, hierarchically porous silica/apatite composite. *Biomaterials* 26:6827-6835
- Bahdod, A., El Asri S., Saoiabi A., Coradin T., Laghzizil A., (2009), Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties. *Water Research* 43:313-318
- Bottcher, H., Soltmann U., Mertig M., Pompe W., (2004), Biocers: ceramics with incorporated microorganisms for biocatalytic, biosorptive and functional materials development. *Journal of Materials Chemistry* 14:2176-2188
- Bouyarmane, H., El Asri S., Rami A., Roux C., Mahly M.A., Saoiabi A., Coradin T., Laghzizil A., (2010), Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents: Influence of porosity and surface interactions. *Journal of Hazardous Materials* 181:736-741
- Carro, L., Herrero R., Barriada J.L., Sastre de Vicente M.E., (2009), Mercury removal: a physicochemical study of metal interaction with natural materials. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84:1688-1696
- Coiffier, A., Coradin T., Roux C., Bouvet O.M.M., Livage J., (2001), Sol-gel encapsulation of bacteria: a comparison between alkoxide and aqueous routes. *Journal of Materials Chemistry* 11:2039-2044



- Coradin, T., Livage J., (2007), Aqueous silicates in biological sol-gel applications: New perspectives for old precursors. *Accounts of Chemical Research* 40:819-826
- Coradin, T., Amoura M., Roux C., Livage J., (2009), Biocers, Industrial Applications. In: Flickinger, M.C. (ed) Encyclopedia of Industrial Biotechnology: Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology. *John Wiley & Sons, Inc.*
- de-Bashan, L.E., Bashan Y., (2010), Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. *Bioresource Technology* 101:1611-1627
- El-Hammari, L., Merroun H., Coradin T., Cassaignon S., Laghzizil A., Saoiabi A., (2007), Mesoporous hydroxyapatites prepared in ethanol-water media: Structure and surface properties. *Materials Chemistry and Physics* 104:448-453
- El-Hammari, L., Marroun H., Laghzizil A., Saoiabi A., Roux C., Livage J., Coradin T., (2008), Organically modified porous hydroxyapatites: A comparison between alkylphosphonate grafting and citrate chelation. *Journal of Solid State Chemistry* 181:848-854
- El Hammari, L., Merroun H., Coradin T., Cassaignon S., Laghzizil A., Saoiabi A., (2007), Mesoporous hydroxyapatites prepared in ethanol-water media: Structure and surface properties. *Materials Chemistry and Physics* 104:448-453
- Gill, I., Ballesteros A., (2000), Bioencapsulation within synthetic polymers (Part 1): sol-gel encapsulated biologicals. *Trends in Biotechnology* 18:282-296
- Livage, J., Coradin T., (2006), Living cells in oxide glasses. *Medical Mineralogy and Geochemistry* 64:315-332

- Mahan, C.A., Holcombe J.A., (1992), Immobilization of algae cells on silica gel and their characterization for trace metal preconcentration. *Analytical Chemistry* 64:1933-1939
- Ramachandran, S., Coradin T., Kumar Jain P., Kumar Verma S., (2009), *Nostoc calcicola* Immobilized in Silica-coated Calcium Alginate and Silica Gel for Applications in Heavy Metal Biosorption. *Silicon* 1:215-223
- Sing, K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T., (1985), Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 57:603-619
- Soltmann, U., Matys S., Kieszig G., Pompe W., Böttcher H., (2010), Algae-silica hybrid materials for biosorption of heavy metals. *Journal of Water Resource and Protection* 2:115-122
- Sousa, A., Souza K.C., Sousa E.M.B., (2008), Mesoporous silica/apatite nanocomposite: Special synthesis route to control local drug delivery. *Acta Biomaterialia* 4:671-679
- Wase, J., Forster C.F., (1997), Biosorbents for metal ions. *Taylor & Francis*, London
- Weber, W.J., Asce A.M., Morris J.C., (1963), Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civil Eng.* 89:31-59



CONCLUSIONS

---



The results presented throughout this dissertation allow obtaining the next conclusions:

- There are many natural materials which show high mercury elimination capacity. Most of these materials have also high capacity to remove other pollutants from wastewaters simultaneously. In addition, natural materials used in the present work are considered low cost sorbents, therefore, sorption process can be describe as a effective and economical technology which allow decreasing pollutants from the environment,
- Among natural materials tested in the present dissertation, high performance using alga as adsorbents is remarkable, especially with the brown algae *Sargassum muticum*
- Kinetics studies carried out with native or modified biomass showed short equilibrium times for mercury elimination. These results make these biomasses suitable for their application in column experiments.
- High removal capacities were obtain throughout equilibrium studies. These results can be compared with elimination capacities found with commercial material such as active carbons or exchange resins.
- pH dependence studies have shown clearly this parameter influence in mercury removal process. Solution pH modifies metal speciation as well as affects the ionization state of the functional groups over material surface.
- The ionic strength variation has not influence in mercury removal. However, high chloride concentrations in solution are related with the negative charge metal species formation which prevents metal sequestration.
- Competition with organic compounds or heavy metals does not influence mercury removal. In addition, not only mercury was removed from solution but also the other pollutant. This fact confirms the high capacity found with some of the materials selected in sorption processes.

- Based on pH dependence, ionic strength influence and competition with other compounds can be concluded that mercury sequestration is taking place throughout metal neutral species.
- Exchange process between calcium retained into the alga biomass and cadmium or lead in solution has shown a 1:1 proportion (metal adsorbed: calcium released). This fact can be related to an exchange mechanism for both metals elimination using the treated material. However, this ratio was not observed in the studies with mercury, which confirms that this metal removal is a complex mechanism based on different interactions between the metal and the material such as complexation or coordination processes. These interactions do not imply necessarily the calcium release back to the solution.
- Chemical modifications of the alga biomass have improved mechanical properties of the material, decreasing weight losses. Therefore, more adequate materials for continuous experiments were obtained. In addition, some of the modifications have enhanced binding sites availability, improving mercury elimination capacity of the biosorbent.
- Alga encapsulation in a silica gel inorganic matrix allow attaining high mercury eliminations which are comparable or even higher than results obtained with native biomass.
- Sol-gel synthesis using aqueous precursors was used to obtain a composite material silica/hydroxyapatite for microalgae encapsulation. The final target of these experiments is to be able to apply these new materials in remediation processes.
- Continuous flow experiments have demonstrated the capacity of the native and modified biomass to treat large volumes of wastewaters containing mercury as well as heavy metals mixtures or mercury/dye solutions.
- Breakthrough curves obtained from columns studies together with SEM and EDS material surface analyses have demonstrated mercury (II) reduction to mercury (I) and metallic mercury. Based on these results it

can be concluded that mercury elimination onto natural biomass is a complex process. This process implies a combined mechanism which includes mercury adsorption over material surface and metal reduction throughout oxidizable groups in the biomass.





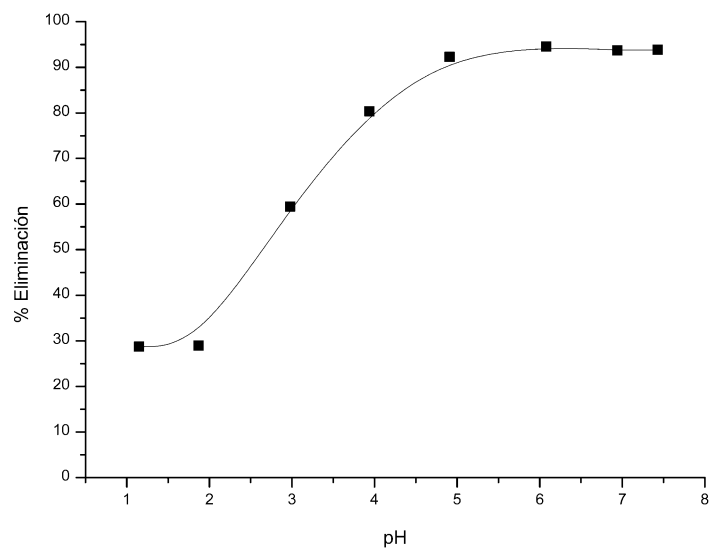




En este anexo se muestran los resultados complementarios al capítulo *Prueba dinámica de la eliminación de mercurio de disolución a través de un proceso combinado de adsorción-reducción*.

## 9.1. RESULTADOS

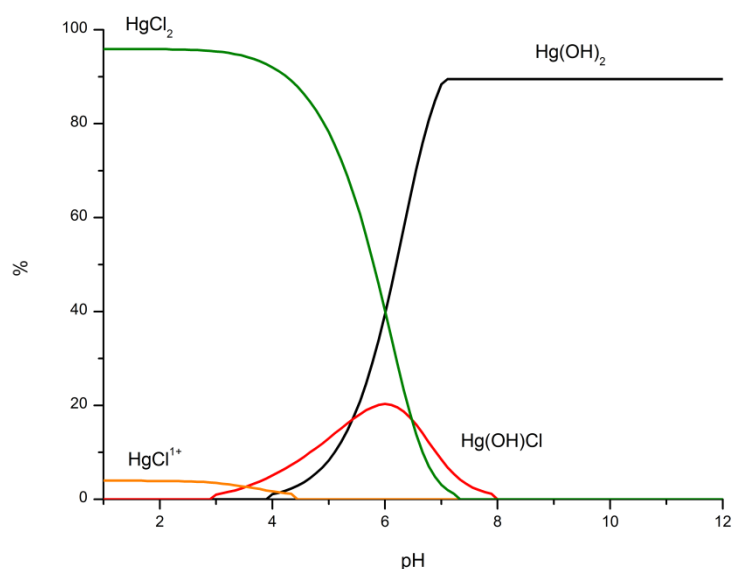
### 9.1.1. Efecto del pH



**Figura 9.1.** Porcentajes de eliminación de mercurio con helechó para todo el intervalo de pH. Concentración inicial de mercurio  $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dosis de material  $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

En la **Figura 9.1** se muestra el resultado experimental obtenido para el efecto del pH sobre la eliminación de mercurio utilizando helechó como adsorbente.

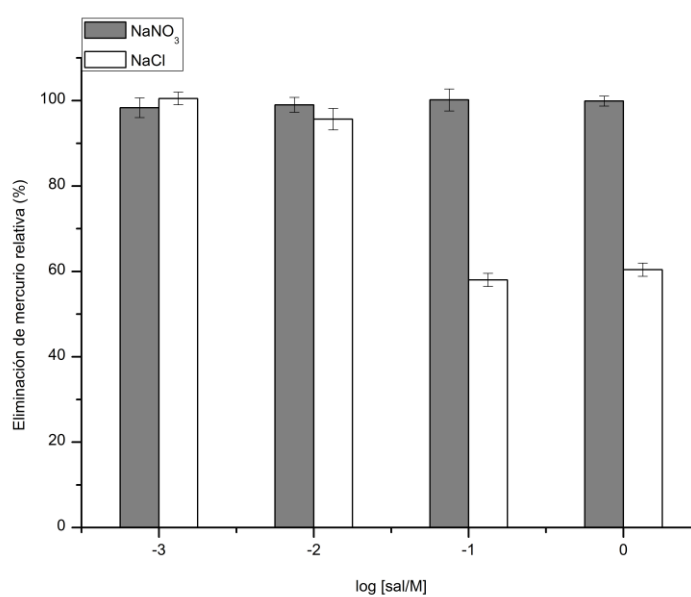
A continuación se presenta el diagrama de especiación para el  $\text{HgCl}_2$  calculado aplicando las condiciones experimentales en las que se desarrolla el estudio del pH, donde se pueden ver las especies predominantes del metal al pH de trabajo **Figura 9.2**.



**Figura 9.2.** Especiación inorgánica del mercurio en la fase acuosa calculada por el MINEQL+. Concentración del mercurio de  $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 9.1.2. Efecto de la salinidad

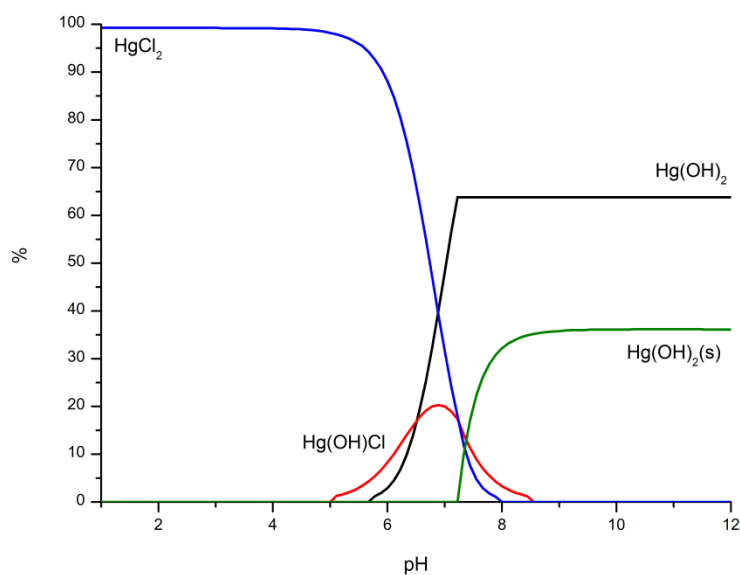
A continuación se muestran los resultados obtenidos para el efecto de la salinidad con  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaCl}$  para una concentración de mercurio inicial de  $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  que complementan a los mostrados en el Capítulo 4 para una concentración de mercurio de  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



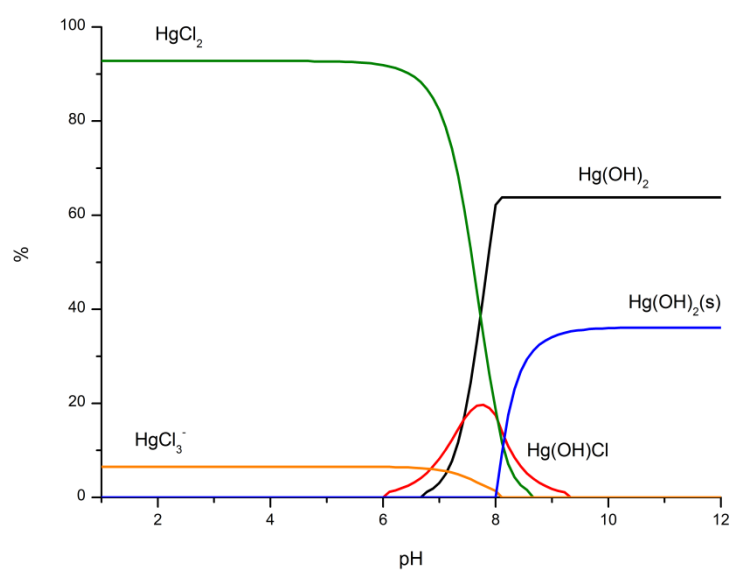
**Figura 9.3.** Porcentajes de eliminación de mercurio con hehecho. Concentración inicial de mercurio  $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . NaCl y  $\text{NaNO}_3$  en concentraciones de  $0.001$  a  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 5-6. El valor de referencia del 100% indica la eliminación del metal en ausencia de sal añadida. Las barras de error muestran desviación estándar de los experimentos triplicados

Se adjuntan también los correspondientes diagramas de especiación calculados a través del MINEQL+ teniendo en cuenta la presencia de las dos sales en disolución. Esto permite ver las especies de mercurio que se forman dependiendo de qué sal se añada a la disolución y por tanto, comprobar cuáles son las especies de mercurio que intervienen mayoritariamente en el proceso de adsorción, como se describe en el Capítulo 4. Para el NaCl se aportan los diagramas

a las cuatro concentraciones de sal estudiadas para comprobar el aumento de las especies del metal cargadas negativamente; mientras que para el  $\text{NaNO}_3$  se presenta tan sólo el diagrama de especiación para la concentración más elevada de la sal, ya que no se observan cambios significativos en la especiación del metal al pH de trabajo.

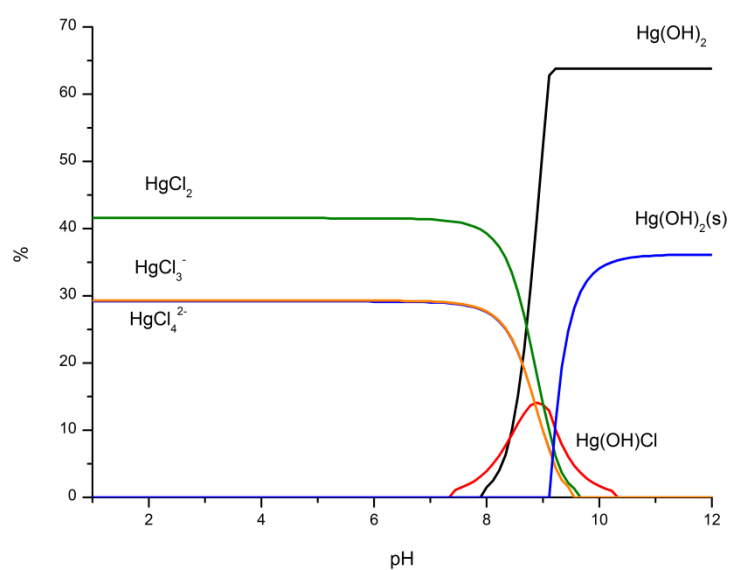


**Figura 9.4.** Especiación inorgánica del mercurio en la fase acuosa en presencia de  $\text{NaCl}$   $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , calculada por el MINEQL+. Concentración del mercurio de  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

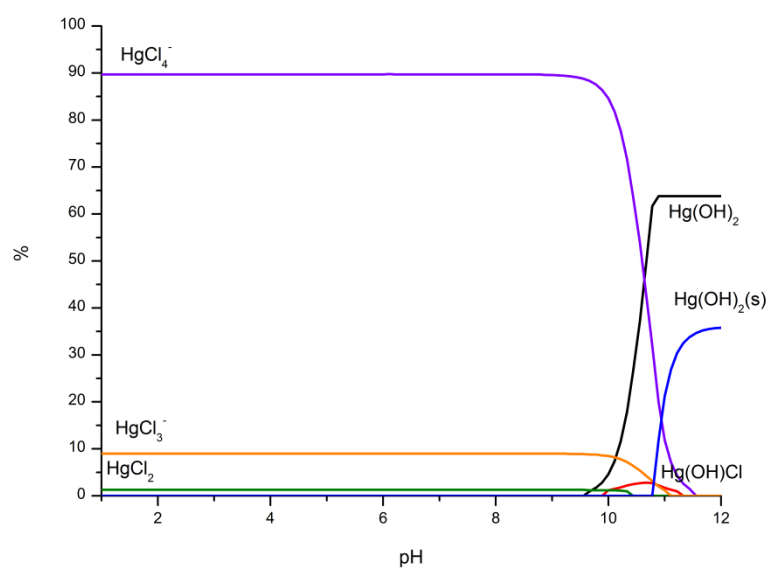


**Figura 9.5.** Especiación inorgánica del mercurio en la fase acuosa en presencia de NaCl 0.01 mol·L<sup>-1</sup>, calculada por el MINEQL+. Concentración del mercurio de 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>.

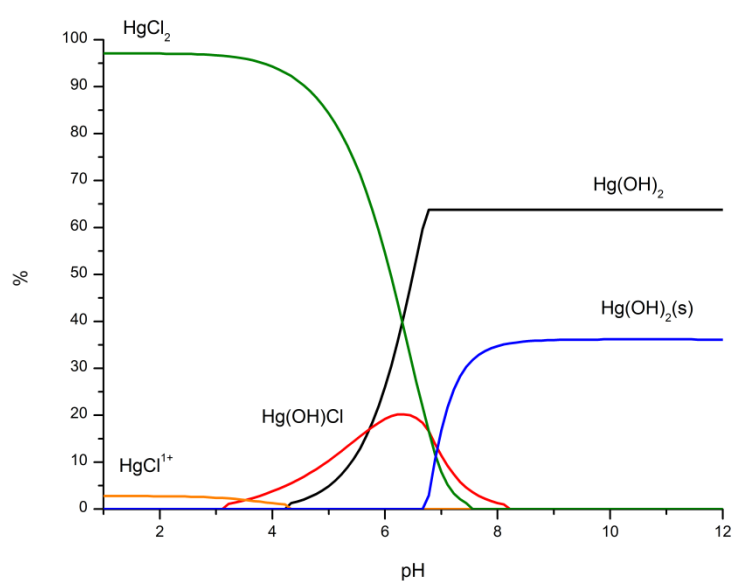




**Figura 9.6.** Especiación inorgánica del mercurio en la fase acuosa en presencia de  $\text{NaCl}$   $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , calculada por el MINEQL+. Concentración del mercurio de  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



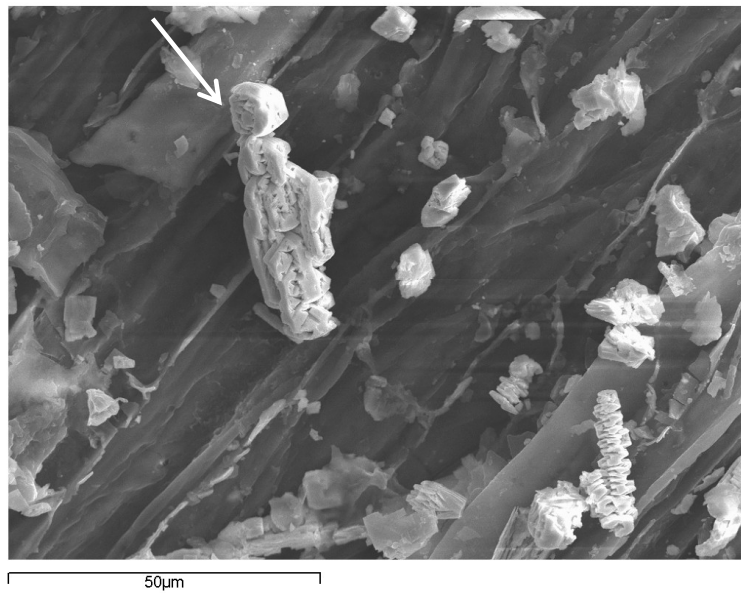
**Figura 9.7.** Especiación inorgánica del mercurio en la fase acuosa en equilibrio con la biomasa y en presencia de NaCl 1 mol·L<sup>-1</sup>, calculada por el MINEQL+. Concentración del mercurio de 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>.



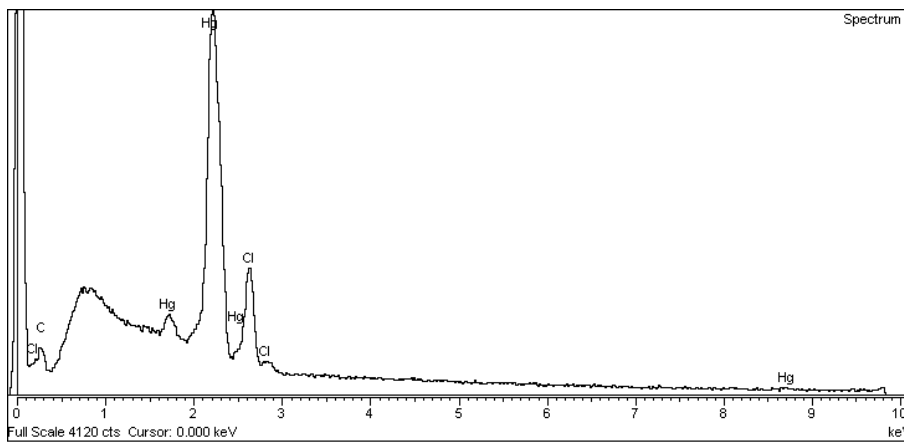
**Figura 9.8.** Especiación inorgánica del mercurio en la fase acuosa en presencia de  $\text{NaNO}_3$   $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , calculada por el MINEQL+. Concentración del mercurio de  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 9.1.3. Resultados de SEM y EDS

En este apartado se presentan algunas de las imágenes obtenidas de los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de la biomasa tras el proceso de eliminación en columna, a las que se hace referencia en el texto del Capítulo 4. Se pueden apreciar diferentes tipos de depósitos de mercurio sobre la superficie y su composición se ve reflejada en los análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDS) que se muestran para cada depósito.

**Cloruro de mercurio (I)**

**Figura 9.9.** Microscopía de barrido electrónico de la superficie del helecho después de los experimentos en columna con mercurio (II).

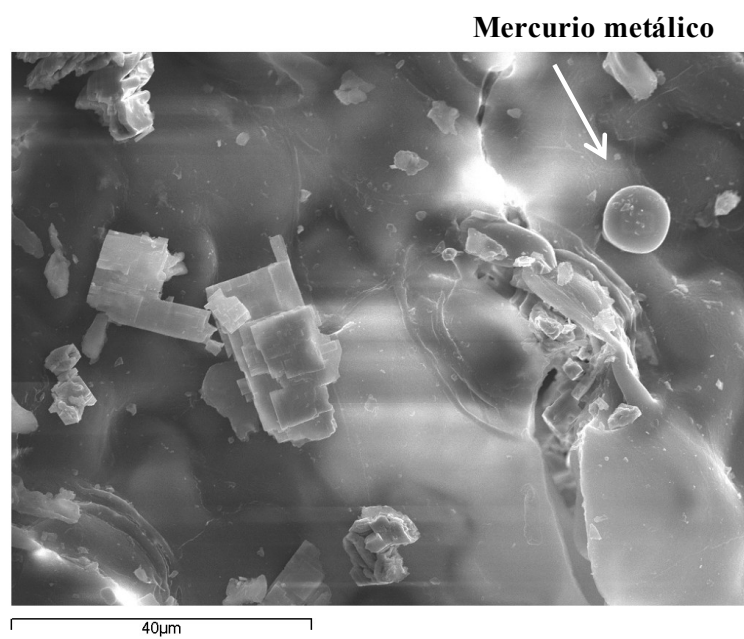


**Figura 9.10.** Análisis EDS del depósito de mercurio de la **Figura 9.9**. Los picos indican la composición principal del precipitado (mercurio y cloro en relación 1:1) en la superficie del material después de los estudios en continuo.

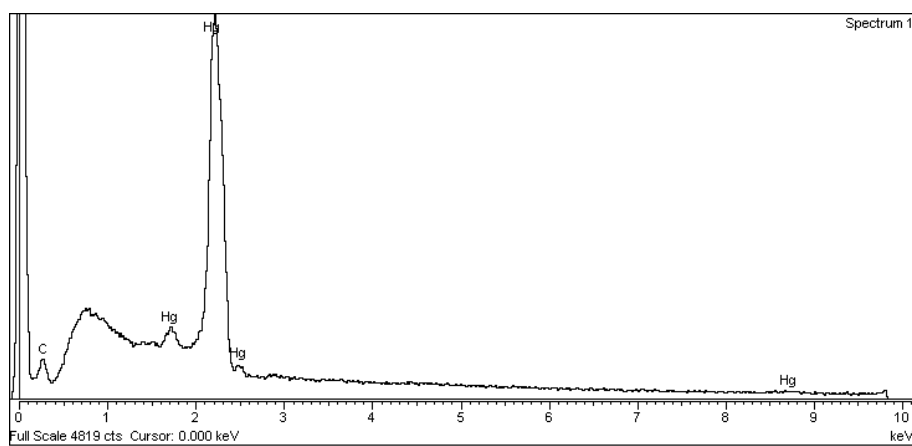
En la **Tabla 9.1** se muestran los porcentajes atómicos encontrados mediante el análisis EDS de algunos de los precipitados cristalinos

**Tabla 9.1.** Resultados del análisis EDS de los precipitados de mercurio sobre la superficie del material.

Elemento	% Atómico			
Hg	12.51	22.1	54.7	53.6
Cl	11.31	15.4	45.3	46.4



**Figura 9.11.** Microscopía de barrido electrónico de la superficie del helecho después de los experimentos en columna con mercurio (II), plomo y cadmio.



**Figura 9.12.** Análisis EDS del depósito de mercurio señalado en la **Figura 9.11**. Los picos indican la composición principal de la gota de metal (100% mercurio metálico) que se encuentra sobre la superficie del material tras su uso en estudios en columna.

Todos los análisis EDS de las gotas de mercurio mostraron una porcentaje atómico del 100% de metal.







En este anexo se muestran los resultados complementarios del capítulo *Comportamiento de la adsorción de mercurio en biomasa de alga: competición con cationes divalentes y compuestos orgánicos*.

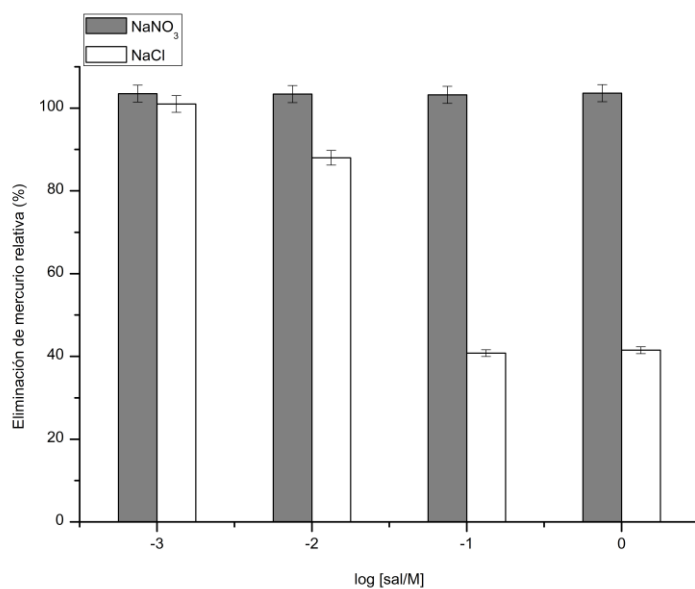
## 10.1. RESULTADOS

### 10.1.1. Efecto del pH

Los diagramas de especiación del mercurio que sirven como base para respaldar los resultados experimentales presentados en el capítulo *Comportamiento de la adsorción de mercurio en biomasa de alga* son los mismos que los que aparecen en el Anexo I.

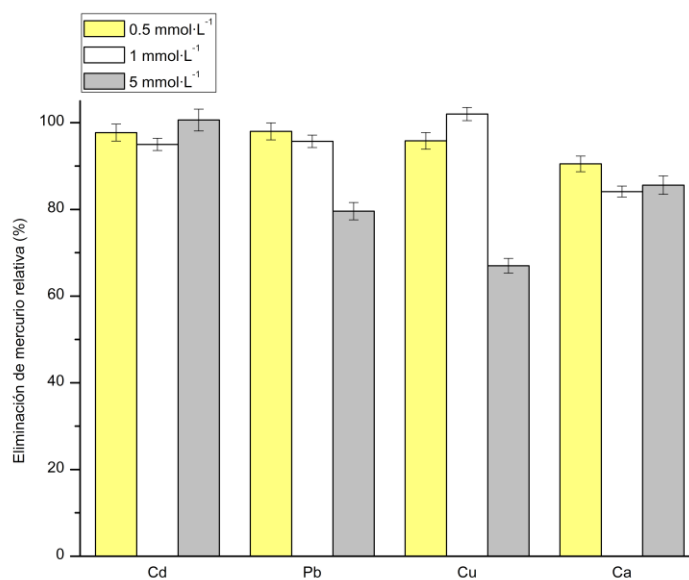
En los apartados 10.1.2 y 10.1.3 se presentan las gráficas correspondientes a los datos experimentales del efecto de la salinidad y de competición con otros contaminantes obtenidos con el alga parda *S. muticum* protonada, a los que se hace referencia a lo largo del capítulo *Comportamiento de la adsorción de mercurio en biomasa de alga* y que complementan a los resultados aportados para el alga sin protonar.

### 10.1.2. Efecto de la salinidad

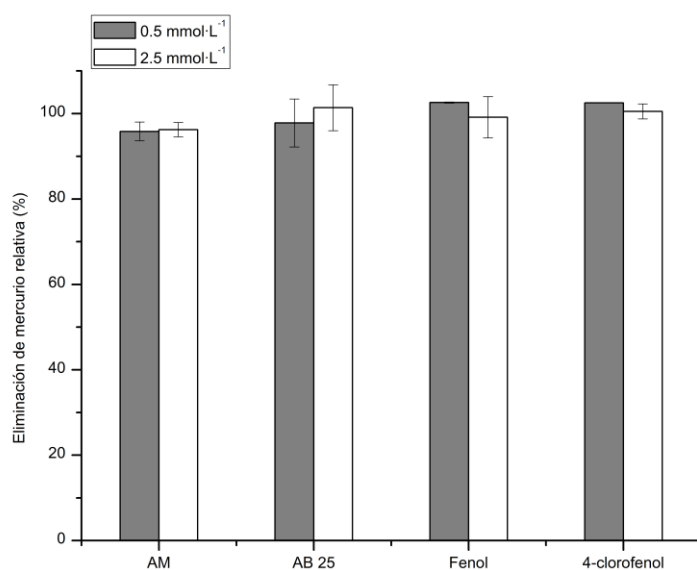


**Figura 10.1.** Porcentajes relativos de eliminación de mercurio con el alga *S. muticum* protonada en función de la salinidad. Adición de NaNO<sub>3</sub> y NaCl en un rango de concentraciones de 0.001 mol·L<sup>-1</sup> a 1 mol·L<sup>-1</sup>. Concentración inicial de mercurio de 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>. pH 4.5-5. Dosis de alga 2.5 g·L<sup>-1</sup>. El valor de referencia a 100% representa la eliminación del metal en ausencia de sal añadida. Las barras de error muestran la desviación estándar de los experimentos por triplicado.

### 10.1.3. Eliminación de mercurio en mezclas con otros contaminantes



**Figura 10.2.** Porcentajes relativos de eliminación de mercurio con el alga *S. muticum* protonada en presencia de cationes divalentes en concentración de 0.5 mol·L<sup>-1</sup>, 1 mol·L<sup>-1</sup> y 5 mol·L<sup>-1</sup>. Concentración inicial de mercurio de 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> y pH 5. Dosis de alga 2.5 g·L<sup>-1</sup>. El valor de referencia a 100% representa la eliminación del metal en ausencia de metal añadido. Las barras de error muestran la desviación estándar de los experimentos por triplicado.



**Figura 10.3.** Porcentajes relativos de eliminación de mercurio con el alga *S. muticum* protonada. Concentración inicial de mercurio de 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> y pH 5-5.5. Compuestos orgánicos en concentración 0.5 mol·L<sup>-1</sup> y 2.5 mol·L<sup>-1</sup>. Dosis de alga 2.5 g·L<sup>-1</sup>. El valor de referencia a 100% representa la eliminación del metal en ausencia de compuesto orgánico añadido. Las barras de error muestran la desviación estándar de los experimentos por triplicado.





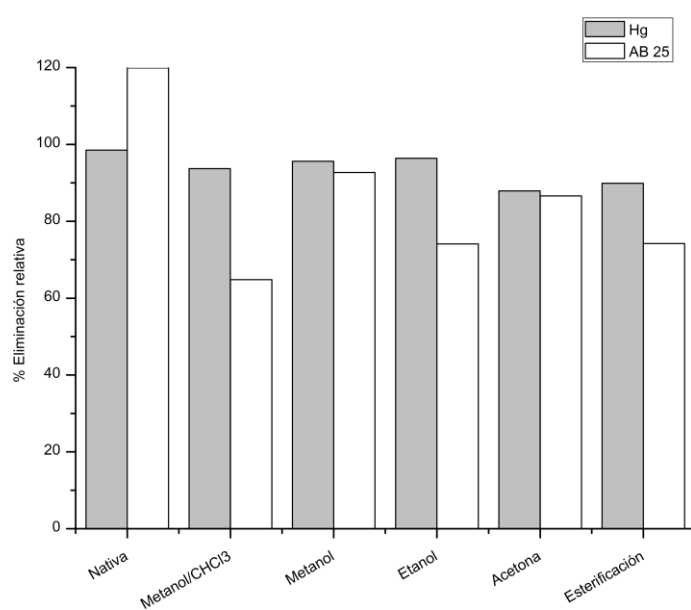
En este anexo se presentan los resultados complementarios al capítulo *Modificaciones superficiales de la biomasa del alga Sargassum muticum para la eliminación de mercurio: estudio físicoquímico en batch y en condiciones de flujo continuo.*

## **11.1. RESULTADOS**

### **11.1.1. Competición con compuestos orgánicos**

En la siguiente figura se muestra las eliminaciones relativas de mercurio y AB 25 en mezclas binarias.

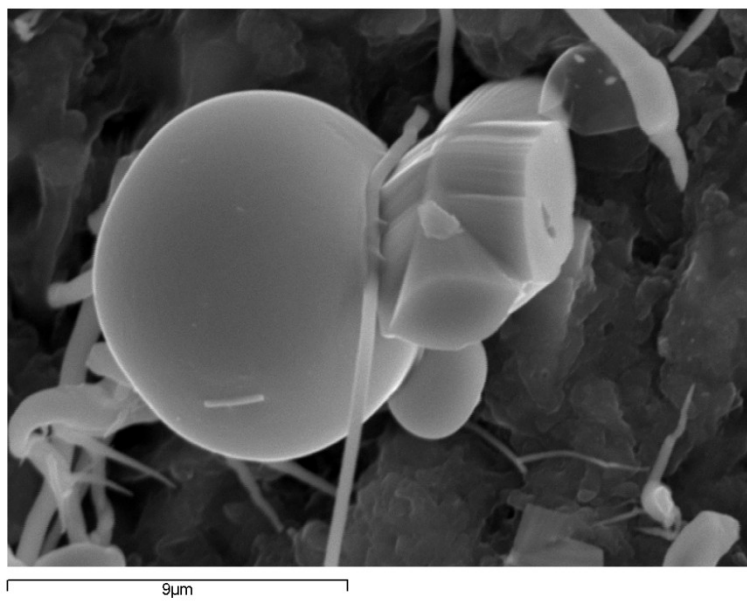




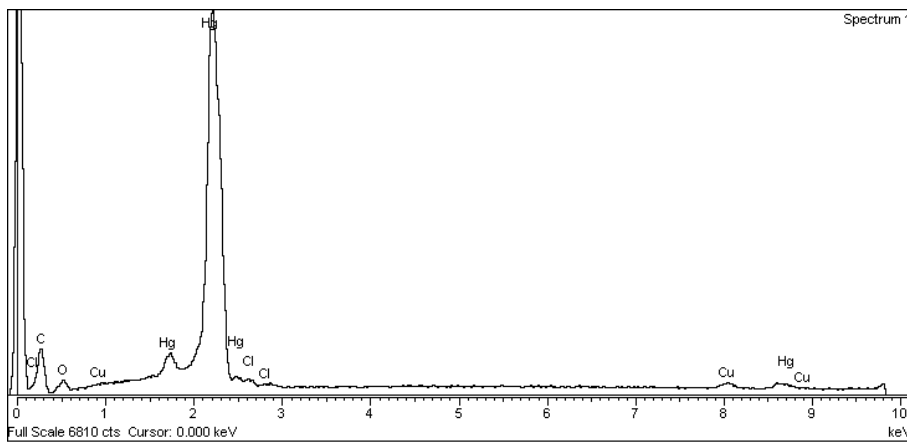
**Figura 11.1.** Porcentajes de eliminación relativa de mercurio y azul ácido 25 sobre *S. muticum* en mezclas binarias. Concentración inicial de ambos compuestos de 1 mmol·L<sup>-1</sup>. pH 5. El valor de referencia del 100% representa la eliminación del compuesto en ausencia del otro componente de la mezcla.

### 11.1.2. Análisis SEM y EDS

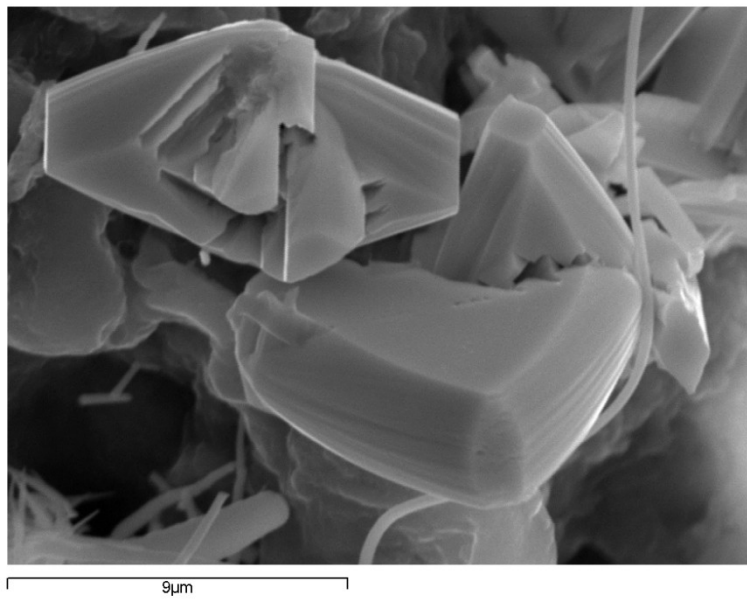
En este apartado se muestran imágenes SEM y sus correspondientes análisis EDS con el fin de complementar los resultados que se muestran en el Capítulo 6.



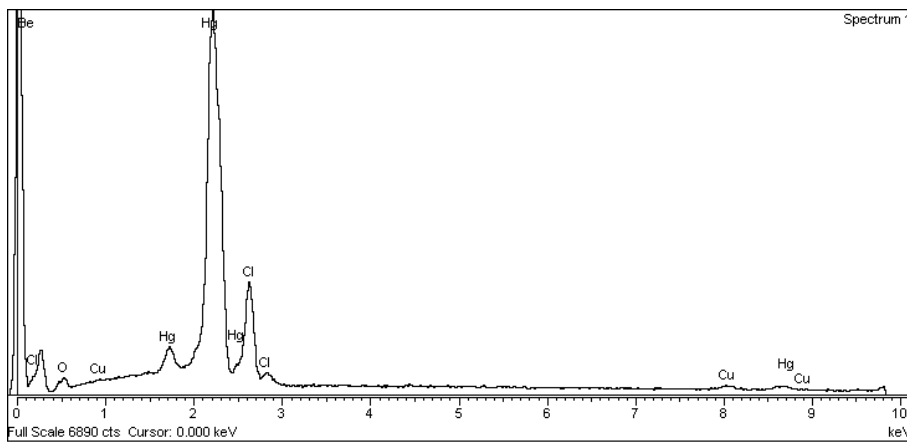
**Figura 11.2.** Imágenes SEM para el alga nativa tras su uso en procesos en continuo con mercurio (II). Se aprecian dos tipos de depósitos: una gota de mercurio metálico y un precipitado de cloruro de mercurio.



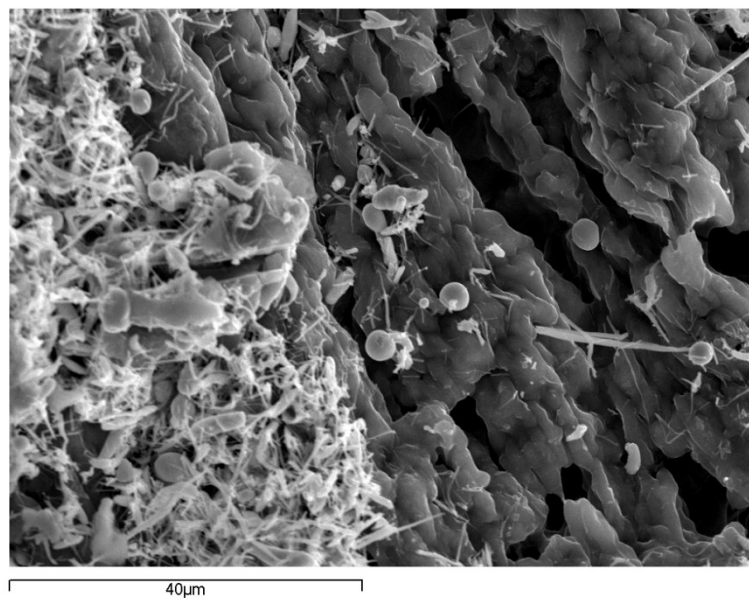
**Figura 11.3.** Análisis EDS del depósito de mercurio de la **Figura 11.2** que se corresponde con la gota de mercurio. Los picos indican la composición principal del depósito (mercurio 100%) en la superficie del material después de los estudios en continuo.



**Figura 11.4.** Imágenes SEM para el alga nativa tras su uso en procesos en continuo con mercurio (II). Depósito cristalino sobre la superficie del material.

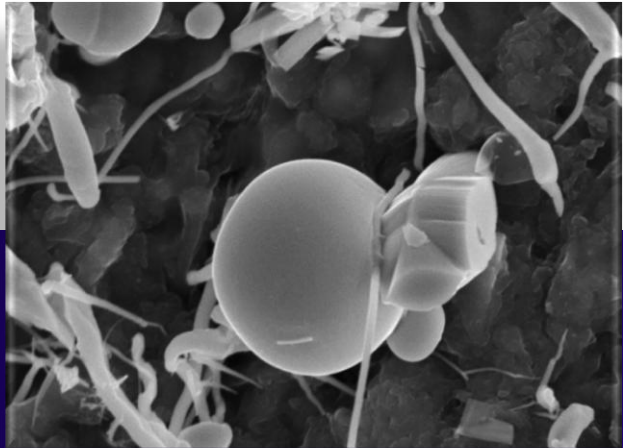


**Figura 11.5.** Análisis EDS del depósito de mercurio de la **Figura 11.4** que se corresponde con el precipitado cristalino. Los picos indican la composición principal del precipitado (mercurio y cloro en relación 1:1) en la superficie del material después de los estudios en continuo.



**Figura 11.6.** Imágenes SEM para el alga nativa tras su uso en procesos en continuo con mercurio (II) en competición con AM. Imagen de la superficie del alga donde se aprecian grandes cantidades de depósitos del metal.





---

El aumento de compuestos contaminantes en el medioambiente, nocivos para la salud humana y los organismos vivos, hace necesario la búsqueda de tecnologías que permitan su eliminación de forma eficaz y económica. En este contexto, surge la utilización de biomasa natural como material adsorbente, que de forma pasiva y mediante procesos no metabólicos, retiene elevadas cantidades de contaminantes. Este proceso es lo que se denomina *bioadsorción*.

En este trabajo se estudia la capacidad de algunos materiales naturales para eliminar *mercurio* de disolución. Al mismo tiempo, se profundiza en el conocimiento del proceso desde un punto de vista físico-químico, estudiando los parámetros que influyen en la interacción entre el metal y los grupos funcionales presentes en la biomasa, con el objetivo final de describir el mecanismo que tiene lugar durante la eliminación.

---