



PROYECTO TÉCNICO PROXECTO TÉCNICO

TÍTULO:

Estudio del comportamiento de la concha de mejillón
como material absorbente para eliminar metales pesados
de las aguas residuales

TITLE:

Study of the behavior of mussel shell as an absorbent
material to remove heavy metals from wastewater.

AUTOR:

Eduardo Benito Orozco Duarte

TUTORES:

Alfredo Jácome Burgos
Joaquín Suárez López

Fecha: Junio 2023

Agradezco a mis tutores y al grupo GEAMA por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo tan enriquecedor para mi formación.

Índice

Resumen	5
Resumo.....	6
Abstract	7
Capítulo 1 Introducción y Objetivos	9
Capítulo 2 Metales Pesados: Problemática y Tratabilidad.....	13
2.1. Fuentes de metales pesados.....	13
2.2. Efectos de los metales pesados en el ser humano y el medio ambiente.....	14
2.3. Tecnologías para la eliminación de metales pesados	14
2.3.1. Precipitación química.....	15
2.3.2. Adsorción.....	15
2.3.3. Intercambio iónico	17
2.3.4. Tecnologías de membrana	20
2.3.5. Tratamiento electroquímico	20
Capítulo 3 Estado del Conocimiento.....	21
3.1. Metales pesados en las aguas residuales urbanas.....	21
3.2. Metales pesados en las aguas de escorrentía pluvial.....	22
3.3. Bio(ad)sorbentes.....	23
3.4. Material de la concha	24
3.4.1. Composición de las conchas	24
3.4.2. Adsorción de metales pesados por la quitina.....	25
3.4.3. Adsorción de metales pesados por quitosano	26
3.4.4. Adsorción de metales pesados por la materia prima de la concha.....	26
3.4.5. Regeneración.....	28
3.4.6. Modelación matemática.....	28
3.5. Mejillón mediterráneo	29
3.6. Ensayos batch con concha triturada de mejillón	30
Capítulo 4 Materiales y Métodos	31
4.1. Columna de ensayos de flujo continuo	31
4.2. Caracterización de la CTM	32
4.2.1. Índice de huecos o volumen intersticial.....	32
4.2.2. Granulometría	34
4.2.3. Conductividad hidráulica (permeabilidad)	35
4.3. Control analítico.....	36

Capítulo 5 Resultados y Discusión.....	37
5.1. Eliminación de Cobre.....	38
5.2. Eliminación de Zinc	45
5.3. Aplicación preliminar de los resultados de este estudio	49
Capítulo 6 Conclusiones y Recomendaciones	53
Referencias	55
Anexo 1: Resultados de los ensayos	60

Resumen

El Grupo de Ingeniería del Agua y del Medio Ambiente (GEAMA) de la Universidad de Coruña tiene abierta varias líneas de investigación, una de las cuales consiste en estudiar y evaluar tecnologías innovadoras para el tratamiento de las aguas residuales, especialmente las de fuentes urbanas y las de escorrentía pluvial. Como parte de esto, el GEAMA ha venido investigando el potencial de utilizar la concha triturada de mejillón mediterráneo (*Mytilus galloprovincialis*) como material de depuración de las aguas. En Europa, Galicia es la principal productora de mejillón mediterráneo y, por lo tanto, también lo es de su residuo: la concha. En la presente memoria, se informa sobre la aplicación experimental de este residuo como material para la eliminación de metales disueltos de las aguas. Una parte del coste de estos trabajos, se ha financiado con cargo al proyecto nacional competitivo “Monitorización y gestión de la contaminación de la escorrentía urbana con técnicas SUDS (PID2021-122946OB-C31)” concedido al GEAMA por el “Ministerio de Ciencia e Innovación: proyectos de generación de conocimiento”. Los experimentos se han llevado a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (LISA) de la Escuela de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.

La primera parte del trabajo consiste en una revisión del estado del conocimiento, de la cual se encontró que las conchas marinas tienen un potencial considerable para eliminar metales disueltos de las aguas o, en general, de una solución acuosa. Dentro de esa revisión, también se analizan los propios experimentos preliminares a pequeña escala realizados por el GEAMA en el LISA, en los que se puso en contacto intenso la concha triturada de mejillón (CTM) con soluciones acuosas de iones de zinc (Zn^{2+}) o cobre (Cu^{2+}). Los resultados analíticos de estos ensayos estáticos o en modo batch demostraron que la concha de mejillón tiene una capacidad significativa para remover estos metales de una solución acuosa debido, probablemente, a mecanismos de adsorción, intercambio iónico y precipitación química.

Como en la práctica, las técnicas de tratamiento suelen funcionar en modo continuo, es decir, con un caudal continuo de alimentación, para este proyecto técnico se montó y puso en marcha un lecho granular de CTM con alimentación continua de agua sintética contaminada con cobre o zinc. Por lo tanto, con este trabajo se ha evaluado experimentalmente en modo de funcionamiento continuo el potencial de la CTM para eliminar zinc y cobre disueltos. Para cada uno de estos metales ensayados, se realizaron dos ensayos de columna con diferentes caudales de agua y concentraciones de metales pesados.

Palabras claves: adsorción, bioadsorbente, concha de mejillón, efluente secundario, escorrentía pluvial urbana, metales pesados.

Resumo

O Grupo de Enxeñería da Auga e do Medio Ambiente (GEAMA) da Universidade da Coruña ten aberta varias liñas de investigación, unha das cales consiste en estudar e avaliar tecnoloxías innovadoras para o tratamento das augas residuais, especialmente as de fontes urbanas e as de escorrentía pluvial. Como parte disto, o GEAMA veu investigando o potencial de utilizar a cuncha triturada de mexillón mediterráneo (*Mytilus galloprovincialis*) como material de depuración das augas. En Europa, Galicia é a principal produtora de mexillón mediterráneo e, por tanto, tamén o é do seu residuo: a cuncha. Na presente memoria, infórmase sobre a aplicación experimental deste residuo como material para a eliminación de metais disoltos das augas. Unha parte do custo destes traballos, financiouse con cargo ao proxecto nacional competitivo “Monitorización e xestión da contaminación da escorrentía urbana con técnicas SUDS (PID2021-122946OB-C31)” concedido ao GEAMA polo “Ministerio de Ciencia e Innovación: proxectos de xeración de coñecemento”. Os experimentos leváronse a cabo no Laboratorio de Enxeñería Sanitaria e Ambiental (LISA) da Escola de Enxeñeiros de Camiños, Canais e Portos.

A primeira parte do traballo consiste nunha revisión do estado do coñecemento, da cal se atopou que as cunchas mariñas teñen un potencial considerable para eliminar metais disoltos das augas ou, en xeral, dunha solución acuosa. Dentro desa revisión, tamén se analizan os propios experimentos preliminares a pequena escala realizados polo GEAMA no LISA, nos que se puxo en contacto intenso a cuncha triturada de mexillón (CTM) con solucións acuosas de ións de zinc (Zn^{2+}) ou cobre (Cu^{2+}). Os resultados analíticos destes ensaios estáticos ou en modo batch demostraron que a cuncha de mexillón ten unha capacidade significativa para remover estes metais dunha solución acuosa debido, probablemente, a mecanismos de absorción, intercambio iónico e precipitación química.

Como na práctica, as técnicas de tratamento adoitan funcionar en modo continuo, é dicir, cun caudal continuo de alimentación, para este proxecto técnico montouse e puxo en marcha un leito granular de CTM con alimentación continua de auga sintética contaminada con cobre ou zinc. Por tanto, con este traballo avalíouse experimentalmente en modo de funcionamento continuo o potencial da CTM para eliminar zinc e cobre disoltos. Para cada un destes metais ensaiados, realizáronse dous ensaios de columna con diferentes caudais de auga e concentracións de metais pesados.

Palabras claves: absorción, bioadsorbente, cuncha de mexillón, efluente secundario, escorrentía pluvial urbana, metais pesados.

Abstract

The Water and Environmental Engineering Group (GEAMA) of the Universidade da Coruña has several open lines of research, one of which is to study and evaluate innovative technologies for the treatment of wastewater, especially those from urban sources and stormwater runoff. As part of this, GEAMA has been investigating the potential of using the crushed shell of Mediterranean mussels (*Mytilus galloprovincialis*) as a water purification material. In Europe, Galicia is the main producer of Mediterranean mussels and, therefore, it is also the main producer of its waste: the shell. In this report, we describe the experimental application of this waste as a removal material for dissolved metals from water. Part of the cost of this work has been financed by the national competitive project "Monitoring and management of urban runoff pollution with SUDS techniques (PID2021-122946OB-C31)" granted to GEAMA by the "Ministerio de Ciencia e Innovación: proyectos de generación de conocimiento" (Ministry of Science and Innovation: knowledge generation projects). The experiments have been carried out at the Laboratory of Sanitary and Environmental Engineering (LISA) of Civil Engineering School (Escuela de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos).

The first part of the paper consists of a review of the state of knowledge, from which it was found that seashells have considerable potential to remove dissolved metals from water or, in general, from an aqueous solution. Within that review, we also discuss GEAMA's own preliminary small-scale experiments conducted at LISA, in which crushed mussel shell (MMC) was intensively contacted with aqueous solutions of zinc (Zn^{2+}) or copper (Cu^{2+}) ions. The analytical results of these static or batch mode tests demonstrated that mussel shell has a significant ability to remove these metals from aqueous solution probably due to adsorption, ion exchange and chemical precipitation mechanisms.

As is often the case in practice, treatment techniques usually operate in continuous mode, that is, with a continuous feed flow, so this technical project was assembled and commissioned a CTM granular bed with continuous feed of synthetic water contaminated with copper or zinc. Therefore, with this work, the potential of CTM to remove dissolved zinc and copper was experimentally evaluated in continuous operation mode. For each of these metals tested, two column tests were performed with different water flow rates and heavy metal concentrations.

Key words: adsorption, bioadsorbent, mussel shell, secondary effluent, urban stormwater runoff, heavy metals.

Capítulo 1

Introducción y Objetivos

En el último siglo debido al gran crecimiento del tamaño de las ciudades se produjo un incremento de espacios urbanizados. Esta evolución de las ciudades ha propiciado un importante aumento de la superficie impermeabilizada generando de ese modo un incremento de la cantidad de agua de escorrentía pluvial. Este fenómeno se ve agravado debido a que la contaminación que se deposita, en periodos secos, sobre las superficies urbanas expuestas (calles, aceras, tejados, etc.), en forma de toda clase de residuos (orgánicos, hidrocarburos, metales pesados, bacterianos, etc.), es arrastrada por la escorrentía pluvial dando lugar a un primer volumen de agua muy contaminada. Después del denominado como “primer lavado”, en caso de que la lluvia persista, la carga contaminante irá disminuyendo paulatinamente.

Respecto a la red de evacuación de las aguas pluviales, hay dos configuraciones posibles siendo, por una parte, de tipo separativo, donde el agua de escorrentía pluvial acaba en los puntos de vertido establecidos, contaminando las aguas naturales y/o los suelos, si no se ha previsto su tratamiento previo, y por otra parte de tipo unitario, donde los reboses del exceso de caudal a través de los aliviaderos, produce la dispersión de la contaminación sin tratamiento. Además, el aumento de caudal se transporta total o parcialmente hacia la estación depuradora de aguas residuales (EDAR), con la probable alteración de los procesos de tratamiento, pudiéndose generar nuevos vertidos que estarán depurados en grado insuficiente.

La Directiva Marco del Agua (D 2000/60/CE), entre otros logros, ha conseguido que las administraciones implementen o promuevan nuevas estrategias de diseño y gestión en la ingeniería de saneamiento y drenaje urbano, con el objetivo fundamental de protección del medio. Su aplicación promueve una serie de actuaciones previas durante la planificación para prevenir los problemas que la escorrentía pluvial puede causar. Actualmente, se cuenta, por ejemplo, con técnicas de drenaje urbano sostenible como parte de una gestión avanzada del saneamiento. Esta gestión avanzada incluye herramientas de modelización de cuencas urbanas, planes de gestión, pero también la implementación de técnicas como los tanques de tormenta, la implantación de pavimentos permeables que permitan la filtración e infiltración del agua, unidades de tratamiento in situ de la escorrentía pluvial urbana (p.e.: filtros, estanques o balsas de retención, etc.), el control y gestión de los reboses durante los sucesos de lluvias intensas, etc.

Por otra parte, las técnicas de tratamiento para el afino de la calidad de los efluentes de depuradoras urbanas, incluyen el uso de filtros o lechos de arena o de otros materiales granulares. Estas técnicas son muy eficientes para la eliminación de sólidos en suspensión finos y de materia orgánica disuelta recalcitrante. Sin embargo, cuando se trata de eliminar o reducir significativamente la contaminación por metales pesados disueltos, estas técnicas necesitan incorporar un material con características adsorbentes, por ejemplo, turba, zeolita o carbón activo.

En el caso de las aguas de escorrentía pluvial¹, los dispositivos de tratamiento existentes, como algunos filtros de arena o los jardines de lluvia, generalmente, usan una mezcla de arena-turba para proporcionar la adsorción de metales disueltos y la filtración de metales adheridos a los sólidos en suspensión (Craggs et al., 2010). La turba tiene las siguientes desventajas; 1) se degrada con el tiempo, 2) la turba de buena calidad es un recurso relativamente caro y escaso, y 3) es un recurso no renovable.

La concha de mejillón, un producto de desecho, no tiene ninguna de estas desventajas. Si se implantara eficientemente para la eliminación de metales disueltos de las aguas, la industria de procesamiento de mariscos podría proporcionar una gran cantidad de este material a un costo relativamente bajo. Al igual que una arena filtrante, el material de las conchas se puede triturar y clasificar para un uso particular. La concha de mejillón también ha sido investigada para otros usos técnicos, entre otros, como árido en la preparación de hormigones (Martínez-García, 2016), como fuente de carbonato cálcico para procesos de desulfuración de gases (Santín, 2019) o como adsorbente para eliminar metales pesados de lixiviados de minería metalúrgica (Fernández et al., 2022). También, ha sido tradicional el uso de las conchas marinas para la mejora de suelos agrícolas de tipo ácido.

La valorización de residuos es útil para transformar la economía lineal tradicional en un sistema más eficiente donde se aprovechen de mejor forma los recursos y se reduzca la producción de residuos, es decir, es un mecanismo de la Economía Circular. Aplicando este mecanismo se busca dar cumplimiento a los objetivos de desarrollo sostenible planteados por la Organización de Naciones Unidas en lo referente a la gestión de residuos.

Encontrar un uso comercial para la concha de mejillón también sería de gran beneficio para la industria de mariscos de Galicia, pues, la mayor parte del material de la concha se gestiona como desecho. En las rías gallegas hay 3.337 bateas, la mayor parte en la ría de Arousa (emigracion.xunta.gal/es), que producen anualmente unas 270.000 toneladas de mejillón, lo que supone un 40% de la producción europea de este bivalvo y el 94% de la española. Considerando que la concha supone un 33% del peso del mejillón (Martínez-García, 2016; Santín, 2019), los residuos de concha de mejillón supondrían en Galicia un volumen disponible aproximado de 90.000 toneladas/año.

La gestión de residuos es un proceso complejo que abarca distintos procedimientos, desde la recolección y transporte hasta el tratamiento (para valorización o disposición final) de los mismos. Por aplicación de la ley 22/2011, de Residuos, las administraciones competentes deben implementar, dentro de sus políticas sobre gestión de residuos, una jerarquía que consiste en: reducir, reciclar, reutilizar y valorización. Con la aplicación de estas estrategias se pretende, especialmente, disminuir la producción de residuos. Si finalmente, ninguna opción dentro de la jerarquización es posible, el residuo terminará en un vertedero controlado.

Con la finalidad de transformar esta cultura lineal de producir, usar y tirar, la Comisión Europea ha aprobado un paquete sobre Economía Circular cuyo objetivo se enfoca en la reincorporación al proceso productivo, una y otra vez, de los materiales que contienen los residuos para la

¹ Las aguas de escorrentía pluvial, o simplemente aguas pluviales, son consideradas actualmente como aguas residuales cuyo vertido debe estar controlado, tanto en volumen como en concentración de contaminantes.

producción de nuevos productos o materias primas y con ello reducir los depósitos en vertederos.

La Estrategia Española de Economía Circular (EEEC) se alinea con los objetivos de los dos planes de acción de economía circular de la Unión Europea, “Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular” de 2015 y “Un nuevo Plan de Acción de Economía Circular para una Europa más limpia y competitiva” de 2020, además de con el Pacto Verde Europeo y la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible (MITECO, 2023).

La Estrategia tiene una visión a largo plazo, España Circular 2030, que sería alcanzada a través de sucesivos planes de acción trienales, que permitirán incorporar los ajustes necesarios para culminar la transición en 2030. En este contexto, se establecen unas orientaciones estratégicas a modo de decálogo y se marca una serie de objetivos cuantitativos a alcanzar para el año 2030:

- Reducir en un 30% el consumo nacional de materiales en relación con el PIB, tomando como año de referencia el 2010.
- Reducir la generación de residuos un 15% respecto de lo generado en 2010.
- Reducir la generación residuos de alimentos en toda cadena alimentaria: 50% de reducción per cápita a nivel de hogar y consumo minorista y un 20% en las cadenas de producción y suministro a partir del año 2020.
- Incrementar la reutilización y preparación para la reutilización hasta llegar al 10% de los residuos municipales generados.
- Mejorar un 10% la eficiencia en el uso del agua.
- Reducir la emisión de gases de efecto invernadero por debajo de los 10 millones de toneladas de CO₂ equivalente.

La EEEEC identifica seis sectores prioritarios de actividad en los que incorporar este reto para una España circular: sector de la **construcción**, agroalimentario, **pesquero** y forestal, industrial, bienes de consumo, turismo y textil y confección.

En este orden de cosas, el objetivo principal de este trabajo ha sido el aprovechamiento y evaluación del residuo concha de mejillón como material para la eliminación de metales disueltos de las aguas en general, y en particular de las aguas de escorrentía pluvial y de los efluentes tratados de las EDAR urbanas.

Los objetivos específicos del trabajo han sido:

- Caracterizar hidráulicamente la concha triturada de mejillón mediterráneo, mediante ensayos de permeabilidad hidráulica en columna de filtración.
- Caracterizar granulométricamente la concha triturada de mejillón, para determinar los parámetros de Hazen (tamaño eficaz y coeficiente de uniformidad).
- Determinar el índice de huecos o fracción vacía entre los granos de concha triturada de mejillón.
- Evaluar la capacidad de la concha triturada de mejillón para eliminar los metales disueltos, cobre y zinc.

Uno de los objetivos secundarios de este trabajo será dentro del proyecto “*Monitorización y gestión de la contaminación de la escorrentía urbana con técnicas SUDS (PID2021-122946OB-C31)*” en el cual se pretenderá la colocación de un espesor determinado de Concha Triturada de Mejillón en el filtro de arena localizado en el Campus Universitario de Elviña (Universidade da Coruña). Por tanto, este estudio contribuirá en la determinación del espesor de CTM que se podrá emplear, así como también de su viabilidad.

El informe se presenta en tres bloques principales. En primer lugar, una breve revisión sobre la problemática de los metales pesados en los vertidos de aguas residuales al medio. En segundo lugar, una revisión de la bibliografía sobre la capacidad del material de conchas marinas para adsorber metales pesados y la aplicación potencial del material de concha de mejillón para mejorar los dispositivos de tratamiento de aguas. Esta revisión incluye un informe-análisis de los resultados de experimentos previos de adsorción con concha triturada de mejillón y soluciones acuosas de Zn^{2+} o Cu^{2+} realizados por el GEAMA en modo batch (llenado-vaciado). Y, en tercer lugar, se informa sobre el objeto principal de este trabajo que ha sido la realización de experimentos con lecho filtrante de concha triturada de mejillón implementado para tratar caudales continuos de soluciones acuosas de Zn^{2+} o Cu^{2+} durante períodos cortos (horas) y prolongados (días).

Capítulo 2

Metales Pesados: Problemática y Tratabilidad

Los metales pesados son contaminantes ambientales que proceden de muchas actividades o fuentes (industriales, domésticas, agrícolas, escorrentía pluvial, etc.). Según Appenroth (2010), los metales pesados (MP) son elementos de elevado peso atómico, con una densidad, en general, mayor que 5 g/cm^3 (5 veces más que el agua). Pero no existe una definición específica, pues, no hay consenso para definir metal pesado. La página web del MITECO (2023, on-line) señala que hay varias definiciones, una de ellas se basa en el peso atómico y definiría un metal pesado como un elemento químico comprendido entre un peso atómico de 63,55 (cobre) y 200,59 (mercurio). Otra manera se refiere a los metales de densidad de 4 g/cm^3 a 7 g/cm^3 , y también hay otra clasificación referida al número atómico.

No todos los metales de gran densidad son especialmente tóxicos en concentraciones normales. De hecho, algunos de ellos son necesarios para el metabolismo del ser humano. No obstante, hay una serie de metales pesados conocidos por su tendencia a presentar serios problemas ambientales como el mercurio (Hg), el plomo (Pb), el cadmio (Cd) y el talio (Tl), así como el cobre (Cu), zinc (Zn) y cromo (Cr). En ocasiones, al hablar de contaminación por metales pesados se incluye a otros elementos tóxicos ligeros como el berilio (Be) o el aluminio (Al), o algún semimetal como el arsénico (As). En algunos de estos elementos converge el ser esenciales para la vida y también altamente tóxicos. Generalmente, una pequeña cantidad (cantidad traza) de cobre, cadmio, cromo, mercurio, zinc y manganeso es esencial para mantener el metabolismo del cuerpo humano. Pero, en concentraciones elevadas, estos metales pesados pueden causar efectos tóxicos en la salud de los seres humanos y de otros organismos. Pueden ingresar al cuerpo humano a través del agua potable, los alimentos y el aire. La toxicidad de los metales pesados varía bajo diferentes condiciones y es afectada por factores como la concentración, las condiciones ambientales, el tiempo de contacto y otros factores físicos, químicos y biológicos.

La peligrosidad de los metales pesados reside en que no pueden ser degradados (ni química, ni biológicamente) y, además, tienden a bioacumularse y a biomagnificarse, que significa que se acumulan en los organismos vivos alcanzando concentraciones mayores que las que alcanzan en los alimentos o el medio ambiente, y que estas concentraciones aumentan a medida que ascendemos en la cadena trófica, provocando efectos tóxicos de muy diverso carácter. En el ser humano se han detectado infinidad de efectos físicos (dolores crónicos, problemas sanguíneos, etc.) y efectos psíquicos (ansiedad, pasividad, etc.).

2.1. Fuentes de metales pesados

La emisión de metales pesados puede provenir de procesos naturales o antropogénicos de diferentes entornos (suelo, agua, aire). Las fuentes naturales incluyen erupciones volcánicas,

aerosoles de sal marina, incendios forestales, meteorización de rocas, fuentes de biogénesis y partículas de suelo inducidas por el viento. Por otra parte, las actividades antropogénicas que producen metales pesados son la industria, la agricultura, las emisiones de los vehículos, las baterías de plomo-ácido, los fertilizantes, las pinturas, la madera tratada, las aguas residuales, la minería, los procesos metalúrgicos, los microplásticos y la escorrentía pluvial. Algunas de las fuentes antropogénicas que juegan un papel importante en la contaminación ambiental son los gases de escape de los automóviles que liberan plomo, operaciones de fundición que liberan arsénico, cobre y zinc, insecticidas que liberan arsénico, y la quema de combustibles fósiles que libera níquel, vanadio, mercurio, selenio y estaño. Además, algunas de las fuentes industriales más importantes de producción de metales pesados son las refinerías, la quema de carbón en centrales eléctricas, la combustión de petróleo, las centrales nucleares y las líneas de alta presión, fabricación de plásticos y telas (tejidos), microelectrónica, conservación de madera y fabricación de papel (Tamjidi y Ameri, 2020).

2.2. Efectos de los metales pesados en el ser humano y el medio ambiente

La contaminación por metales pesados constituye una seria preocupación en todo el mundo. La utilización de metales pesados se ha incrementado en diversas actividades con el fin de satisfacer las necesidades de una población en crecimiento. La calidad del suelo, el agua y el aire puede verse afectada por la emisión de metales pesados. Uno de los principales problemas es la contaminación del aire debido al aumento de la urbanización y la industrialización que afecta a todo el ecosistema y los organismos vivos. La presencia de metales pesados en el suelo es un problema grave debido a su disponibilidad en las cadenas alimentarias y puede destruir todo el ecosistema, ya que son muy dañinos tanto para las plantas como para los animales.

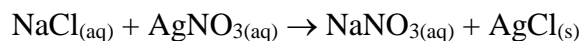
Los metales pesados pueden afectar al cuerpo humano a través de los alimentos, el agua, el aire, etc. El impacto de los metales pesados en la salud de los seres humanos se evalúa periódicamente por organizaciones internacionales como la OMS, la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (US-EPA) y la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO). Cantidades muy pequeñas de metales pesados en el agua son muy tóxicas y constituyen una grave amenaza para la salud humana y otros organismos. Si metales pesados como plomo, cromo, zinc, mercurio, selenio, arsénico, níquel y cadmio exceden los estándares establecidos por la OMS, pueden causar toxicidad aguda y crónica y dañar la función de los sistemas nervioso central y cardiovascular, tracto digestivo, pulmones, riñones, hígado y glándulas endocrinas (Tchounwou et al., 2012).

2.3. Tecnologías para la eliminación de metales pesados

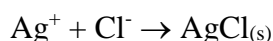
A lo largo del tiempo, para separar y recuperar metales pesados de aguas residuales, escorrentía pluvial y, en general, soluciones acuosas, se han aplicado varios métodos químicos, físicos y biológicos tales como la precipitación química, el intercambio iónico, los procesos de membrana, la coagulación y floculación, la electroquímica y la adsorción (Tamjidi y Ameri, 2020). En lo que sigue se hace una breve descripción de estos métodos de tratamiento.

2.3.1. Precipitación química

Una reacción de precipitación es un tipo especial de reacción de doble sustitución, en la que dos compuestos solubles reaccionan para formar un sólido insoluble, llamado precipitado. Por precipitación química se entiende la formación, por la acción de los reactivos apropiados, de compuestos insolubles de los elementos químicos indeseables de un agua, aplicando las leyes de Berthollet o las de la oxidación-reducción (Degrémont, 2009). Un ejemplo de reacción de precipitación se da entre el cloruro de sodio y el nitrato de plata, tal como sigue:



Donde, la ecuación iónica neta es:



Cuando una especie es *acuosa* (aq), se ha disuelto en agua. Esto significa que **está presente en forma de iones en solución** (como se ve a la izquierda de la ec. iónica). Cuando estas especies reaccionan, el catión plata (Ag^+) y el ion cloro (Cl^-) forman un enlace y se convierten en un precipitado sólido (s) (a la derecha de la ecuación).

En cambio, cuando el catión sodio (Na^+) y el anión nitrato (NO_3^-) reaccionan forman un sólido soluble, por lo que se vuelven a disolver y regresan a su estado iónico. En esencia, no ocurre nada, ya que pasan de ser un ion a volver a ser un ion. Aquí es donde entra en juego la **ecuación iónica neta**. Esta ecuación **solo muestra la reacción directa del precipitado**. Los iones que se ignoran se llaman iones espectadores, porque no participan directamente.

El método de precipitación es considerado como un método efectivo, simple y económico para la eliminación de metales pesados. Los procesos de precipitación se caracterizan por la solubilidad del metal a eliminar. Por lo general, están diseñados para precipitar metales traza hasta sus límites de solubilidad y obtener una eliminación adicional por coprecipitación y adsorción durante la reacción de precipitación. De hecho, estos precipitados se separan de la solución mediante procesos de desincrustación y filtración. Los procesos de precipitación química convencionales incluyen la precipitación metálica en forma de hidróxido y sulfuro. La precipitación en forma de hidróxido metálico es la técnica de precipitación más común debido a su simplicidad, bajo costo y facilidad de control mediante la medición del pH. La elevada producción de lodos y el reciclaje no completo de los metales pesados son desventajas de este método (Trellu et al. 2016).

2.3.2. Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual los átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra en una fase determinada, son retenidas en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en una fase distinta (generalmente sólida); como resultado de este proceso, se forma una capa de líquido o gas en la superficie de una sustancia sólida o líquida. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente". Por el contrario, la *absorción* es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase

penetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda. El proceso de *intercambio iónico* supone un intercambio de una sustancia iónica por otra sobre la superficie del sólido.

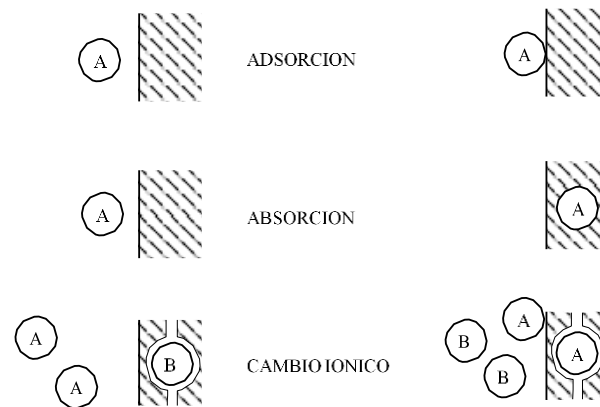


Figura 2-1. Diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1993).

El término sorción incluye adsorción y absorción conjuntamente, siendo una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve desde una fase (líquida) para acumularse en otra (sólida). En general, la adsorción sólido-líquido ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto respecto al disolvente particular, o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas. El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es el factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las fuerzas impulsoras. Cuanto mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la otra fase para ser adsorbida.

Los modelos que describen los fenómenos de sorción consideran solamente una especie química, de manera que la distribución del soluto entre la disolución y el sólido responde a una relación simple, lineal o no.

El proceso de adsorción tiene lugar en tres etapas: macrotransporte, microtransporte y sorción. El macrotransporte engloba el movimiento por advección y difusión del soluto a través del líquido hasta alcanzar la interfase líquido-sólido. Por su parte el microtransporte hace referencia a la difusión del soluto a través del sistema de macroporos del adsorbente hasta alcanzar las zonas de adsorción que se hallan en los microporos y submicroporos de los gránulos del adsorbente.

La adsorción es una técnica de depuración para eliminar una amplia gama de compuestos de las aguas residuales. En general, la adsorción se aplica para la eliminación de bajas concentraciones de compuestos orgánicos no degradables de agua subterránea, de agua potable, agua de proceso o como tratamiento terciario después un proceso de depuración biológica de un agua residual urbana. La adsorción es un proceso de separación en el que ciertos componentes de una fase líquida se transfieren a la superficie de un adsorbente sólido. Por lo general, las pequeñas partículas de adsorbente se mantienen en un lecho fijo y el fluido pasa continuamente a través del lecho hasta que el sólido está casi saturado y ya no se puede lograr la separación deseada (McCabe et al., 1993). Los adsorbentes tienen un área superficial interna

muy elevada que permite la adsorción. El proceso de adsorción ofrece flexibilidad en el diseño y operación, y efluentes de alta calidad en muchos casos. Además, la adsorción es reversible y los adsorbentes adecuados pueden reconstituirse y reciclarse. Molecularmente, la adsorción es el resultado de una reacción efectiva entre la superficie adsorbente y el material adsorbido. Este método podría aplicarse incluso a concentraciones tan bajas como 1 mg/L.

Seleccionar un adsorbente adecuado es uno de los factores más importantes del proceso de adsorción superficial. En general, se han sugerido muchos adsorbentes orgánicos e inorgánicos, entre otros, el carbón activado, biocarbón, quitina, quitosano, celulosa, desechos vegetales, desechos de plantas, cenizas volantes de carbón, carbón, resinas, cenizas de hueso, gel de sílice, alúmina, zeolita, arcilla, aserrín, soja desengrasante, desechos sólidos de cervecería y nano-óxidos metálicos (Tamjidi y Ameri, 2020).

El carbón activado es el adsorbente más común, sin embargo, demanda altas temperaturas de fabricación y su coste es elevado, por lo que se investiga permanentemente otras alternativas de materiales adsorbentes. Es el caso de la bio(ad)SORCIÓN, donde se aplican bioadsorbentes sólidos de gran porosidad y capacidad para eliminar iones de metales pesados. Diferentes tipos de residuos, entre otros, desechos hortícolas y agrícolas, y materiales marinos (cabezas de pescado, cangrejos, camarones, ostras, etc.), se reutilizan para producir bioadsorbentes.

Los materiales marinos han llamado mucho la atención debido a su biocompatibilidad, bajo costo, disponibilidad, y a que contienen quitina y quitosano, dos polímeros muy eficientes como adsorbentes de metales pesados y otros contaminantes. Entre los bioadsorbentes marinos, se tiene las conchas de ostras y caracoles. Sus caparazones podrían aplicarse para la eliminación de contaminantes de metales pesados debido a su gran contenido de carbonato de calcio (Silva et al., 2019). Otro bioadsorbente importante es la piel del camarón. Esta especie marina se puede producir tanto natural como cultivada. La piel del camarón, estructuralmente, está muy cerca de los biopolímeros quitosano y quitina, lo que la hace muy rentable.

2.3.3. Intercambio iónico

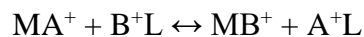
El intercambio iónico (I-I) es una reacción química reversible y consiste en el intercambio de iones de una disolución por los iones de un material sólido. El I-I se utiliza para reducir la dureza en tratamiento de aguas (potable, en la industria, etc.). En la depuración de aguas residuales se puede utilizar para la eliminación de metales tóxicos, recuperación de metales preciosos, eliminación de amonio, etc. En la naturaleza hay muchos materiales que son capaces de realizar intercambio iónico, siendo las zeolitas de las más utilizadas. Por su parte los químicos han desarrollado muchos materiales sintéticos altamente específicos, resinas, muy eficientes para algún ion seleccionado. En la actualidad predomina el uso de resinas orgánicas sintéticas porque sus características se pueden adaptar a aplicaciones específicas (son productos de diseño). Cuando la resina de intercambio iónico se satura, debe recuperarse en un medio ácido o básico para retirar los iones metálicos del cuerpo de la resina.

En aplicaciones prácticas comerciales, mayoritariamente, el intercambio iónico se realiza en columnas que contienen un lecho del material de intercambio a través del cual se hace circular un flujo continuo. En este modo continuo no se realiza agitación, y por lo tanto cada posición

(altura) del lecho se enfrenta a una concentración diferente del ion de intercambio en la fase líquida. Es decir, la posición del equilibrio químico está siempre cambiando porque (Harland, 1994):

1. La composición de la solución cambia a medida que atraviesa el lecho.
2. El caudal alimentado siempre contacta con un lecho en no-equilibrio.
3. La reacción de intercambio (reversible por definición) tiende hacia la derecha, de modo que, el material sólido de intercambio puede llegar a saturarse con el ion o iones de intercambio, pero empezando por la cabecera del lecho. (En modo batch, mezcla completamente agitada, todo el material de intercambio se satura a la vez).
4. La rapidez con la que se alcance el equilibrio en cada capa del material de intercambio dependerá, principalmente, del caudal y de la cinética de la reacción de intercambio.

En el intercambio iónico de lecho fijo y flujo continuo, la concentración del ion de intercambio en las fases líquida y sólida cambia con el tiempo y con la posición en el lecho. Por ejemplo, considerar que una columna de intercambio tiene un lecho de material sólido M con ion de intercambio A^+ (sistema MA^+) y que a través de este lecho pasa una solución acuosa L con ion de intercambio B^+ a eliminar (conjunto LB^+) (figura siguiente). Entonces, siempre que sea termodinámicamente viable, se producirá un intercambio de iones A^+ por iones B^+ según la siguiente reacción:



Al principio, la mayor parte de la transferencia de materia (iones) tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde el fluido hace contacto por primera vez con el material de intercambio MA. Al principio, si el sólido M no contiene ion de intercambio B^+ , la concentración de este ion en el fluido cae exponencialmente a lo largo de la columna, esencialmente llega a cero de concentración antes de que alcance la salida del lecho, es decir, en el líquido solo sale con el ion A que se ha liberado desde el sólido M.

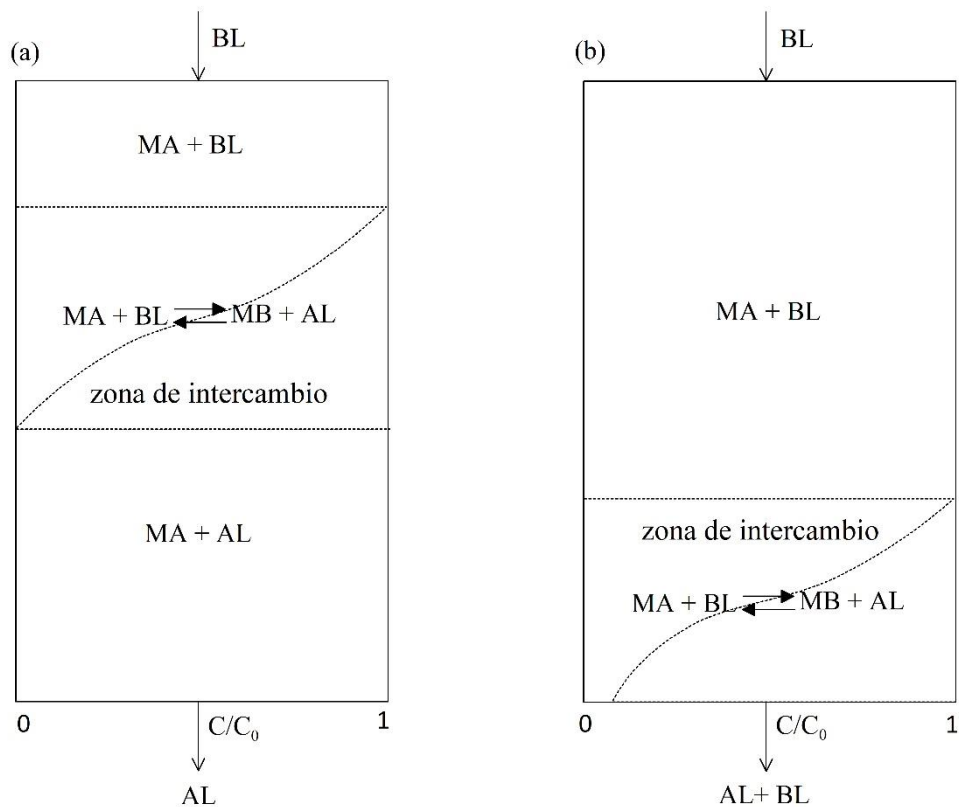


Figura 2-2. Perfiles de concentración de ion B en una disolución acuosa a través de una columna de intercambio de flujo continuo, representando la zona de intercambio iónico (adaptada de Harland, 1994).

En el proceso de intercambio iónico, el material sólido de intercambio tiene una capacidad determinada para el intercambio de cationes metálicos de las aguas residuales (Neumann y Fatula, 2009). La capacidad de intercambio de algunas resinas comerciales se mueve en un intervalo de 2,5 a 4,9 meq-ion/g-resina seca (Flick, 1991).

El método de intercambio de iones puede aplicarse tanto a soluciones concentradas (algunas aguas residuales industriales) como diluidas de metales pesados (por ejemplo, escorrentía pluvial, aguas residuales urbanas), y puede funcionar en modo continuo. Las resinas de intercambio iónico se diseñan para eliminar determinados iones. Sin embargo, en general, se producirá el intercambio de más iones de los esperados. La selección de una resina dependerá de los iones objetivos, de las características de las resinas comerciales y de la propia composición del agua.

Las resinas son vulnerables a la oxidación por productos químicos, se ven afectadas por los iones de magnesio o calcio presentes en el agua problema y son susceptibles a la precipitación de materiales orgánicos (Tamjidi y Ameri, 2020). La presencia de hierro y manganeso puede ser un problema bajo ciertas circunstancias, pues, pueden recubrir las partículas de una resina de forma irreversible. Las resinas son muy buenas como coagulantes, por lo tanto, la concentración de sólidos en suspensión debería ser baja en el agua a tratar (Sanks, 1978). Se recomienda que la turbidez sea inferior a 2 unidades de turbidez.

La base teórica y el diseño del proceso de intercambio iónico son los mismos que se utilizan para el proceso de adsorción (Droste, 1997), aunque las ecuaciones para el intercambio iónico tienen en cuenta todos los iones que compiten por los sitios de intercambio.

2.3.4. Tecnologías de membrana

Los procesos de membrana (ultra y nano filtración, ósmosis inversa) están diseñados para realizar separaciones físicas o físico-químicas. La ósmosis inversa (OI) es el proceso de membrana más eficiente en una separación líquido-líquido. Sin embargo, para ser un método eficaz la ósmosis inversa exige que el agua a tratar (afluente del proceso) tenga elevada calidad en cuanto al contenido de sólidos no disueltos. Por lo tanto, las aguas residuales o de escorrentía pluvial deben ser tratadas profusamente para eliminar sólidos en suspensión y coloidales antes de tratarlas mediante el proceso de ósmosis inversa. Normalmente, una ultrafiltración suele preceder a la OI. El uso de la tecnología de membranas para flujos de residuos que contienen metales encuentra muchos obstáculos importantes. Además de su elevado coste, las membranas no pueden resistir a ciertos productos químicos y valores de pH y también son susceptibles a la degradación en presencia de microorganismos (Vardhan et al., 2019).

2.3.5. Tratamiento electroquímico

Los métodos electroquímicos incluyen la galvanoplastia de iones metálicos en la superficie de un cátodo y la recuperación de metales en estado elemental. Esta tecnología requiere elevadas inversiones porque los equipos tienen coste elevado. Otras desventajas de este método son la eliminación de lodos y la necesidad de neutralización de las aguas residuales. Las tecnologías más importantes relacionadas con este campo son la electrocoagulación, la electroflotación y la electrodeposición (Fu y Wang, 2011).

Capítulo 3

Estado del Conocimiento

3.1. Metales pesados en las aguas residuales urbanas

Las aguas residuales urbanas son una combinación de aguas residuales de diferentes fuentes, principalmente, doméstica, pero también industrial y de escorrentía pluvial. Como parte de sus constituyentes, en el agua residual urbana se puede encontrar un número importante de metales pesados, aunque su cuantificación sea a niveles de traza. Entre ellos se puede destacar níquel, manganeso, plomo, cromo, cadmio, zinc, cobre, hierro y mercurio, entre otros. Todos ellos se encuentran catalogados en la Directiva Europea 96/61/CE IPPC (Ley 16/2002) como sustancias contaminantes que deben tenerse obligatoriamente en consideración para fijar valores límites de emisiones, aunque algunos de ellos son imprescindibles para el normal desarrollo de la vida biológica, y la ausencia de cantidades suficientes de ellos podría limitar, por ejemplo, el crecimiento de las algas.

Debido a su factor de riesgo, mediante ordenanzas técnicas las administraciones locales establecen límites de concentración de metales pesados en los vertidos de aguas residuales no domésticas. Básicamente, se busca evitar los efectos negativos que los metales pesados pueden tener sobre algunos de los tratamientos realizados en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR). Principalmente, los metales pesados pueden ocasionar dos efectos indeseados en las EDAR urbanas: 1) inhibir el funcionamiento de los reactores biológicos, con lo cual la calidad del agua tratada se verá seriamente dañada y, 2) se pueden acumular en los fangos de EDAR que es el subproducto final del tratamiento, y que debe cumplir con unos límites de concentración por metales pesados para su utilización en la agricultura y otros usos finales. En la Tabla 3-1 se presenta la concentración umbral de varios metales pesados cuya superación inhibiría los procesos biológicos de depuración, concretamente la biodegradación de la materia orgánica (DBO) o la nitrificación.

Tabla 3-1. Umbrales de concentración de varios metales pesados que inhiben los procesos biológicos de fangos activos (adaptada de Metcal-Eddy, 1995)

Metal	Concentración máxima que inhibe la eliminación de DBO (mg/L)	Concentración máxima que inhibe la nitrificación (mg/L)
Aluminio	15-26	
Arsénico	0.1	
Cadmio	10-100	
Cromo (VI)	1-10	0.25
Cromo (III)	50	
Cobre	1.0	0.005-0.5

Metal	Concentración máxima que inhibe la eliminación de DBO (mg/L)	Concentración máxima que inhibe la nitrificación (mg/L)
Hierro	1.000	
Plomo	0.1	
Manganeso	10	
Mercurio	0.1-5.0	
Níquel	1.0-2.5	0.25
Potasio	5	
Zinc	0.8-1.0	0.08-0.5

3.2. Metales pesados en las aguas de escorrentía pluvial

El proceso de contaminación de las aguas lluvias en las ciudades consiste en un ciclo en el cual los contaminantes se acumulan en la superficie urbana y durante las tormentas son liberados o lavados y arrastrados por la escorrentía superficial. La medición de la calidad de la escorrentía se basa en el muestreo durante las tormentas para estimar la concentración de contaminantes y su evolución en el tiempo, lo que gráficamente se representa en un polutograma. La composición química de las aguas de escorrentía pluvial urbana varía durante un suceso de tormenta. Por esa razón, la concentración de contaminante se representa como concentración media de suceso (*CMS*), que se calcula mediante:

$$CMS = \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i}$$

Donde:

Q_i = caudal durante el intervalo de tiempo i

C_i = concentración durante el intervalo de tiempo i

La contaminación de las aguas de escorrentía depende, principalmente, de las fuentes que generan los contaminantes, del tiempo durante el cual se acumulan los contaminantes y de las características de los sucesos de lluvia. En la tabla siguiente se presenta la *CMS* de varios componentes relevantes de las aguas de escorrentía urbana. Estos resultados provienen del Programa Nacional de Escorrentía Urbana (NURP) realizado en los Estados Unidos durante el período 1979–1982 (U.S. EPA 1983) y de la Base Nacional de Datos de Calidad de Aguas Pluviales (NSQD) (Pitt et al., 2004). Durante el período posterior a 1980, el uso de gasolina sin plomo redujo considerablemente la contaminación difusa con plomo a un nivel de concentración que 20 años después era unas 10 veces menor. Aparte del plomo, la mayoría de los contaminantes no variaron significativamente respecto de la información del NURP. Los dos estudios concluyeron que la *CMS* varía significativamente entre tormentas, y que las relaciones entre la *CMS* anual y el uso del suelo son débiles. Los valores de la tabla solo pueden usarse como aproximaciones. Se requieren mediciones propias de campo para establecer la concentración real de un componente dado para una cuenca particular.

Tabla 3-2. Comparación de la CMS mediana del agua de escorrentía urbana. Datos del NURP y de la NSQD (U.S. EPA, 1983; Pitt et al., 2004)

Parámetro (unidad)	NURP (1983)	NSQD (2004)
Sólidos en Suspensión (mg/L)	100	58
Fósforo Total (mg/L)	0,33	0,27
Fósforo Disuelto (mg/L)	0,12	0,12
Demanda Química de Oxígeno (mg/L)	65	53
Demanda Bioquímica de Oxígeno (mg/L)	9	8,6
Nitrógeno Total Kjeldahl (mg/L)	1,5	1,4
Nitrito+Nitrato (mg/L)	0,68	--
Plomo (µg/L)	144	16
Zinc (µg/L)	160	116
Cobre (µg/L)	34	16
Coliformes fecales (número/100 mL)	1.000/21.000 ^(a)	--

^(a)en tiempo frío/en tiempo cálido

La contaminación de las aguas por metales pesados sigue representando una grave amenaza para el medio ambiente y la salud humana. Muchos metales pesados son tóxicos incluso en bajas concentraciones y, con gran frecuencia, se acumulan a lo largo de la cadena alimentaria (Metcalf y Eddy, 1995). Los principales metales pesados que se encuentran disueltos en aguas pluviales son Zn, Cu y Cd (Minton, 2005). En general, se considera que el Zn proviene, principalmente, del material para techos galvanizados y del tráfico por desgaste de neumáticos, aceite de motor y grasa, mientras que el Cu se origina, principalmente, por desgaste del revestimiento de los frenos de vehículos, desgaste de cojinetes, piezas de motor y pesticidas.

3.3. Bio(ad)sorbentes

Los filtros de arena para el tratamiento de aguas pluviales pueden eliminar eficientemente partículas grandes, pero no eliminan adecuadamente los metales pesados disueltos. El desarrollo de tecnologías innovadoras para eliminar metales disueltos sigue siendo un desafío, ya que las tecnologías actuales tienen muchas limitaciones (Suárez et al., 2019). Una forma relativamente sencilla de mejorar el rendimiento de eliminación de metales pesados de los filtros de tratamiento de aguas pluviales sería incorporar materiales con una alta afinidad por los metales pesados disueltos. La turba y el compost, entre otros materiales, se utilizan para este fin, pero el compost suele estar contaminado con metales hasta el punto de convertirse en una fuente de metales en lugar de un adsorbente. La turba se degrada con el tiempo y, además, la turba de buena calidad es un recurso relativamente caro y escaso.

Muchos materiales de desecho naturales e industriales tienen potencial para su uso como material bio(ad)sorbente, incluidos exoesqueletos de artrópodos (cangrejos y gambas), caparzones de crustáceos y moluscos y materiales derivados de plantas (madera, hojas de corteza, tallos, cáscaras de nueces y algas marinas) que contienen lignocelulosa (Fu y Wang, 2011; Papadimitriou, et al., 2017). En la bibliografía se puede encontrar varias revisiones de la adsorción de metales pesados por materiales biosorbentes (por ejemplo, Tamjidi y Ameri, 2020).

Con frecuencia, los materiales biosorbentes tienen muchas características beneficiosas como materiales de adsorción, incluida la selectividad de metales, la falta de dependencia de la concentración, la tolerancia a los compuestos orgánicos y el potencial de regeneración (Gisi et al., 2016). Estas propiedades ilustran el potencial de incorporar biosorbentes en los filtros de tratamiento de aguas pluviales, siempre que se demuestre que dicha adición es efectiva. Los mecanismos de captura de metal de la solución varían con diferentes materiales. Por ejemplo, la corteza de árbol es eficaz debido a su contenido generalmente alto de tanino que contiene grupos polihidroxipolifenoles que eliminan activamente los cationes metálicos al desplazar algunos de los grupos hidroxilo fenólicos (reacción química de quelación) (Vazquez et al., 1994). Por el contrario, las propiedades de adsorción de la zeolita son el resultado de la estructura compleja de este mineral microporoso que contiene muchos sitios cargados negativamente que albergan iones cargados positivamente, como sodio, calcio y potasio, que se reemplazan fácilmente por iones de metales pesados (Babel y Kurniawan, 2013).

3.4. Material de la concha

La revisión bibliográfica se centra inicialmente en la quitina, un biopolímero específico de la concha. Tanto la quitina como su derivado, el quitosano, tienen una capacidad muy alta de adsorción de metales pesados. Sin embargo, la revisión abarca el material completo de la concha, porque estudios recientes señalan que algún otro mecanismo alternativo a la adsorción puede ser responsable de la eliminación de metales disueltos. Si bien la revisión abarca el material de concha en general, el análisis de la revisión se dirige a la concha de mejillón en particular.

3.4.1. Composición de las conchas

Las conchas de moluscos (p. ej., ostras, almejas y mejillones) y crustáceos (p. ej., langostas, cangrejos y camarones) se componen de una mezcla de carbonato de calcio, proteína y quitina, con cantidades relativamente pequeñas de lípidos, fosfatos y pigmentos (Gao et al., 2015). Las diferentes publicaciones sobre la composición microscópica y mineralógica de diferentes tipos de conchas marinas coinciden en gran medida. Todas las conchas se componen principalmente por carbonato cálcico (CaCO_3) y otros óxidos en pequeña proporción (de potasio, de silicio, de hierro, etc...). La concha de ostra es la que más carbonato cálcico incorpora (hasta un 98%). Las formas cristalográficas en las que se presenta este mineral son aragonito y calcita, con estructuras planas o reticulares.

La quitina es el biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa, y se puede extraer de los crustáceos marinos (Tamjidi y Ameri, 2020). Debido a, sus versátiles actividades biológicas y químicas, no toxicidad, bajo coste y disponibilidad, la producción de quitina y sus derivados, especialmente el quitosano, se ha expandido para utilizarse en una variedad de aplicaciones, habiéndose documentado más de 200 aplicaciones (Aranaz et al., 2009). Por ejemplo, actúan como agentes hidratantes en productos cosméticos y para el cuidado del cabello, y como agentes floculantes y clarificantes en la industria alimentaria. En la agricultura,

los derivados de quitina se han utilizado como fertilizantes y fungicidas (Craggs et al., 2010) o para mejorar el rendimiento de la producción de arroz y orquídeas (Abdulkarim et al., 2013).

La quitina se puede aislar del material de la concha mediante una descalcificación con ácido (p. ej., HCl). Existe una variación considerable entre crustáceos y moluscos en las cantidades relativas de esta sustancia (Tabla 1). En contraste con las conchas de bivalvos, que constituyen la fuente más contaminada de quitina, la columna vertebral o pluma de calamar se encuentra entre las formas más puras (Allan et al., 1978). Este tejido esquelético representa aproximadamente el 1% del peso corporal total del calamar y puede separarse con relativa facilidad. La pluma en base seca contiene aproximadamente un 40 % de quitina sin sales de calcio. Por lo tanto, el paso habitual de desmineralización con ácido, que despolimeriza la quitina rápidamente, puede eliminarse del proceso de aislamiento de la quitina.

Tabla 3-3. Contenido de quitina de varios tipos de conchas y caparazones (ampliada de Craggs et al., 2010)

Tipo de concha	% quitina	Referencia
Almejas y ostras	3-6	Allan et al. (1978)
Moluscos	0,1-1	Goffinet and Jeuniaux (1979)
Cangrejo de río	23,5	No et al. (1989)
Camarón	22,6	Ferrer et al. (1996)
Concha de cangrejo	27	No and Meyers (1997)
Mejillón de labios verdes	Máximo de 1	Craggs et al. (2010)
Caracol de mar	0,44	Isa et al., (2012)
Mejillón (embalse Gubi, Nigeria)	23,25	Abdulkarim et al. (2013)
Mejillón (en Sudáfrica) ^(*)	30,27	Alabaraoye et al. (2018)

(*) A partir de muestras de residuos de restaurantes, por lo tanto, se desconoce el origen y/o tipo de mejillón.

La quitina se puede transformar en quitosano, un biopolímero lineal de D-glucosamina (poliglucosamina), por desacetilación a elevada temperatura usando un álcali concentrado (p. ej., hidróxido de sodio al 40 %). Se supone que el quitosano tiene una capacidad mayor que la quitina para adsorber metales pesados.

3.4.2. Adsorción de metales pesados por la quitina

Wantanaphong et al. (2005) encontraron que la quitina podía eliminar más del 70% del contenido de metales de una solución de agua subterránea sintética que contenía 10 mg/L de Cu, Pb y Zn y 1 mg/L de Cd.

Chui et al. (1996) observaron que la quitina entera (sin remoción de proteína) obtenida de camarón adsorbía aproximadamente 95% y 96% de Cu y Cr, respectivamente, de una solución acuosa con concentraciones de 20 - 100 mg/L, y que esto fue comparable a la remoción por quitosano obtenido de cangrejo. Sin embargo, el níquel no fue eliminado tan fácilmente por la quitina de camarón (44 - 70% de eficiencia de eliminación) en comparación con el 82-99% de eliminación por el quitosano de cangrejo. También, observaron que los metales pesados

adsorbidos se podían recuperar fácilmente por elución de la quitina. Las eficiencias de recuperación de Cu, Cr y Ni de la quitina entera de camarón utilizando ácido etilendiaminotetraacético acuoso (EDTA) 0,1 M fueron similares a las del quitosano de cangrejo (de 80 a 100%).

3.4.3. Adsorción de metales pesados por quitosano

El quitosano es un polímero policatiónico natural que es un quelante de metales pesados y adsorbente de compuestos orgánicos más eficiente que otros polímeros como las resinas sintéticas, el carbón activado y la propia quitina (Wan et al., 2004).

La gran afinidad por los iones de metales pesados se debe a su alto contenido de grupos amino libres que quedan expuestos en el quitosano cuando se desacetila la quitina. Se ha demostrado que el quitosano, mediante quelación², elimina cantidades de metales pesados que son de cinco a seis veces mayores que lo que elimina la quitina (Nomanbhay y Palanisamy, 2005).

Por ejemplo, se ha encontrado que la capacidad de sorción del quitosano de iones de Cu de una solución acuosa es de 40-200 mg/g de quitosano (Schmuhl et al., 2001).

La eliminación de metales pesados por el quitosano varía según los iones metálicos, la fuerza iónica y la proporción de iones metálicos a quitosano (Vold et al., 2003), pero se ha demostrado que es independiente del tamaño de las partículas de quitosano para el intervalo de 0,65 a 3,38 mm de diámetro (300 a 540 diámetros de su poro interno), lo que indica que la adsorción tiene lugar principalmente en el espacio interior poroso (Evans et al., 2002).

La adsorción de metales pesados por el quitosano no es directamente proporcional al número de grupos amino libres presentes, sino más bien a la conformación del polímero, por lo tanto, el quitosano puede manipularse para mejorar o hacer que la adsorción de metales sea más selectiva. El grupo funcional amino en el quitosano se puede alterar químicamente para producir derivados de quitosano con diferentes características fisicoquímicas, es decir, peso molecular, cristalinidad, desacetilación, tamaño de partícula e hidrofilia (No y Meyers, 2000).

El uso práctico del quitosano es limitado debido a los costos relativamente altos de construir un sistema de tratamiento basado solo en quitosano. El quitosano es ligero y tiene tendencia a aglomerarse o formar un gel en soluciones acuosas, por lo que requiere de un soporte físico. Una opción es recubrir la arena con quitosano (Wan et al. 2004), aunque aún no se han determinado los aspectos económicos y prácticos de lograrlo.

3.4.4. Adsorción de metales pesados por la materia prima de la concha

Varios autores han encontrado que el material de concha: triturado, molido o en polvo, tiene capacidades de adsorción de metales pesados muy altas, que son similares o incluso pueden superar las de la quitina, el quitosano y otros materiales adsorbentes (Köhler et al. 2006; Yan-jiao 2011). El material de la concha también se ha utilizado, entre otras aplicaciones, para

² 1. f. Med. y Quím. Reacción química que da como resultado un quelato y que, en medicina, se emplea especialmente para eliminar del organismo los metales pesados.

eliminar tintes (Figueiredo et al., 2005), recuperar aceites lubricantes de desecho (Osakwe y Maduako, 2004) y desulfurar gases (Santín, 2019).

Hung y Li-Ming Han (1977) investigaron la capacidad de adsorción de metales pesados (Hg, Cu, Cd y Zn) y la selectividad iónica del caparazón en polvo de varias especies de camarones y cangrejos. Observaron que el material de la concha tenía un rendimiento similar al de la quitina y el quitosano puros, adsorbiendo el 90 % de los metales pesados en 15 minutos.

An et al. (2001) encontraron que el caparazón de cangrejo tenía una mayor adsorción de metales pesados (Pb, Cd, Cu, Cr) en comparación con resina de intercambio catiónico, zeolita, carbón activado en polvo y carbón activado granular. También, observaron que la eliminación de metales pesados es selectiva, eliminando Pb y Cr con preferencia a Cd y Cu. Kim y Park (2001) midieron una mayor eliminación de Pb con el caparazón de cangrejo que con quitina o quitosano y, de manera similar, Rae y Gibb (2003) demostraron que el caparazón molido de cangrejo eliminó >90 % de Cu de una solución acuosa en comparación con quitina (~35 %).

Los hallazgos anteriores indican que hay otro componente del material de la concha que proporciona una eliminación de metal superior a la quitina.

Esto fue confirmado por Tudor et al. (2006), quienes compararon la capacidad de adsorción de metales (Pb, Cd, Cu, Cr, Hg, As, Zn) de varias fuentes de concha: moluscos (almeja Quahog (*Mercenaria mercenaria*), ostra oriental (*Crassostrea virginica*)) y crustáceos (langosta americana, *Homarus americanus*), con la del quitosano y materiales de carbonato de calcio (calcita, aragonita y piedra caliza). Observaron que la concha suele ser superior, en algunos casos por órdenes de magnitud, en términos de tasa de adsorción de metal y capacidad de adsorción total. Un ejemplo fue la eficiencia de la adsorción de metales pesados por el material de concha triturada de almeja que redujo la concentración de Pb de 30.000 ppm a menos de 0,1 ppm en 5 minutos. Todos los materiales de concha probados mostraron una rápida cinética y pudieron extraer más de su propio peso de metal (Pb) en unos pocos minutos. La concha de ostra extrajo el 150 % de su propio peso de Pb de una solución de 30.000 ppm en 24 horas y, en última instancia, tanto las conchas de almeja como las de ostra pueden extraer casi el doble de su propio peso de Pb.

En una publicación anterior, Tudor (1999) sugirió que la eficiencia del material primitivo de la concha se debe no solo al contenido de quitina y CaCO₃ mineral, sino que la estructura micrométrica del carbonato constituyente de la concha proporciona una superficie extensa incrustada dentro de una compleja matriz orgánica multicomponente. Esto hace que el material de la concha sea altamente reactivo, ya que la tasa inicial de extracción de metal es una función del área superficial.

Un mecanismo alternativo a la adsorción en la quitina es que la eliminación de metales se produce a través de intercambio iónico y de la transformación de carbonatos de calcio y magnesio en carbonatos de metales mixtos en la fracción inorgánica de la estructura de la concha. Sin embargo, algunos autores consideran que la quitina está indirectamente asociada con la remoción de metales a través de la adsorción de estos carbonatos metálicos a las partículas de la concha. Ya sea que la quitina esté o no implicada, la formación de carbonatos metálicos debe ir acompañada de la liberación de iones de calcio (y otros cationes

constituyentes) de la matriz de la concha. Kim y Park (2001) confirmaron que K^+ , Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} fueron liberados del caparazón del cangrejo en asociación con la eliminación de Pb^{2+} , lo que sugiere que el mecanismo de eliminación fue a través del intercambio de iones y la formación de carbonatos de metales mixtos.

Se ha demostrado que la eliminación de metales pesados disueltos por el material de la concha depende de algunas variables, como el pH, la temperatura, el tiempo de contacto, el tamaño de las partículas, la concentración del metal, el tipo de metal y las características fisicoquímicas del material (Tudor 1999; Kim y Park 2001; Rae y Gibb 2003). Por ejemplo, el tratamiento térmico (>750 °C) de las conchas de bivalvos elimina el componente orgánico y convierte el componente mineral, carbonato de calcio ($CaCO_3$), en óxido de calcio (CaO) (Currie et al. 2007). Esta forma de calcio, químicamente más activa, es más efectiva para capturar y retener fosfatos y algunos iones metálicos bajo ciertas condiciones, por ejemplo, un pH elevado (Currie et al., 2007).

3.4.5. Regeneración

Si el metal se adsorbe sobre la concha o los componentes de la concha, ya sea directa o indirectamente, entonces puede ser posible y deseable liberar o recuperar los metales periódicamente, y así regenerar la capacidad del material para adsorber más iones metálicos. Varios autores han informado que la regeneración es posible tanto para el material de la concha (Vijayaraghavan et al., 2005) como para el quitosano (Wan et al., 2004; Wan Ngah et al., 2004) por elución con EDTA. Si el mecanismo principal de eliminación de metales es la formación de carbonato, entonces no se puede esperar que el EDTA sea tan efectivo para recuperar los metales por elución.

3.4.6. Modelación matemática

Varios autores han intentado modelar sus resultados utilizando isoterms de adsorción en equilibrio que describen la relación entre las cantidades de especies adsorbidas y disueltas a una temperatura dada. Como es una práctica común para los científicos experimentales que trabajan con sistemas sólido-líquido, la mayoría de los autores han utilizado las ecuaciones de adsorción desarrolladas originalmente por Freundlich o Langmuir para describir la adsorción de gases por parte de los sólidos. La ecuación de Freundlich se considera de naturaleza puramente empírica, mientras que la ecuación de Langmuir tiene la gran ventaja de que es posible calcular un máximo de adsorción y una energía de enlace relativa para la adsorción.

En la bibliografía se encontraron ejemplos de adsorción de metales pesados al material de concha que se ajustaron bien al modelo de Freundlich (p. ej., Vijayaraghavan et al., 2005), al modelo de Langmuir (Sag y Aktay, 2002), a los modelos de Freundlich y Langmuir (Taboada et al., 2003; Rojas et al., 2005), y a modelos híbridos Langmuir-Freundlich con modelos dependientes del pH u otros parámetros independientes del pH (p. ej., adsorción de Cu por caparazón de cangrejo; Chu y Hashim, 2003). Sin debatir los méritos de ninguno de estos enfoques, es importante señalar que la base teórica de cualquiera de las ecuaciones en un sistema líquido-sólido solo se aplica si la adsorción es el único mecanismo de eliminación de metales. Si la precipitación de carbonato es un mecanismo importante como lo sugieren Tudor

et al. (2006), entonces el enfoque de la isoterma de adsorción en equilibrio no tiene base teórica. La precipitación de carbonato puede explicar por qué Pradhan et al. (2005) no encontró un ajuste con los modelos de Langmuir o Freundlich para la adsorción de Ni con caparazón de cangrejo desacetilado.

3.5. Mejillón mediterráneo

El mejillón es una clase de molusco perteneciente a la familia de los bivalvos, concretamente a los lamelibranquios. Su concha está constituida por dos valvas alargadas, simétricas y de forma triangular, unidas por su parte dorsal a la charnela, una estructura que actúa en forma de bisagra que conjuntamente con el ligamento y dos músculos abductores permite que las valvas se abran o se cierren (Santín, 2019).

Las valvas o conchas representan aproximadamente el 33% del peso del mejillón, estando compuestas por carbonato cálcico en un porcentaje entre 95% y 99% en peso, además presentan ciertas cantidades de otros elementos, aunque en menor proporción (Martínez-García, 2016; Paz-Ferreiro et al., 2012). Se ha demostrado que, además del componente principal de CaCO₃, la concha es un conjunto extracelular de macromoléculas orgánicas que incluyen proteínas, pigmentos, glicoproteínas, lípidos y polisacáridos (Gao et al., 2015). La tabla recoge información publicada sobre la composición química de la concha de mejillón mediterráneo.

Tabla 3-4. Propiedades físico-químicas de la concha de mejillón *M. galloprovincialis* (fuentes: Martínez-García, 2016; Santín, 2019)

Parámetro	Unidad (base: materia seca)	Valor
Materia seca	g/kg	607
Amonio como N	g/kg	26,3
Fósforo total	g/kg	2,56
Potasio	g/kg	0,91
Magnesio	g/kg	1,32
Níquel	mg/kg	<1,0
Zinc	mg/kg	9,13
Cadmio	mg/kg	<0,10
Cobre	mg/kg	1,63
Carbonato cálcico	% peso/peso	95,088
Carbono orgánico	% peso/peso	6,86
Ratio C:N		3:1
Densidad de partícula*	kg/L	2,65
Equivalente arena*	%	99,3
Absorción de agua*	%	2,56

(*) En concha triturada de mejillón con módulo granulométrico de 1,9.

3.6. Ensayos batch con concha triturada de mejillón

Dentro del GEAMA, el investigador Juan Nodar ha realizado ensayos batch para el estudio de las isothermas y de la cinética de adsorción entre concha triturada de mejillón y soluciones acuosas sintéticas de cobre y de zinc. Los ensayos consistieron en poner en contacto 4 g de CTM con 200 mL de cada una de las soluciones de cobre y zinc, durante un tiempo de contacto de 1 día. Para cada metal se ensayaron 8 soluciones acuosas con diferentes valores de concentración inicial (de 5 a 200 mg-Cu/L; 1 a 200 mg-Zn/L) (Nodar, 2022, comunicación personal).

Del estudio de Nodar, y con fines comparativos, de cada metal estudiado (cobre y zinc) se han tomado aquellos casos experimentales con concentraciones iniciales similares a las que se han utilizado en nuestro trabajo. Los resultados de los ensayos batch seleccionados se recogen en las siguientes tablas.

Tabla 3-5. – Resultados de ensayos de adsorción en batch para cobre (datos de Nodar 2022)

Concentración inicial, C_0 (mg/L)	Concentración equilibrio, C_e (mg/L)	Eliminación (%)	Adsorción máxima, q_e (mg-Cu/g-CTM)
5,11	1,807	64,64	0,165
10,16	3,507	65,49	0,332

Tabla 3-6. – Resultados de ensayos de adsorción en batch para zinc (datos de Nodar 2022)

Concentración inicial, C_0 (mg/L)	Concentración equilibrio, C_e (mg/L)	Eliminación (%)	Adsorción máxima, q_e (mg-Zn/g-CTM)
1,09	0,267	75,50	0,041
5,02	2,08	58,57	0,147
9,96	4,62	53,60	0,267

En principio, los resultados de Nodar sugieren que la concha triturada de mejillón presenta una eficiencia ligeramente superior para eliminar cobre en comparación con el zinc.

Capítulo 4

Materiales y Métodos

4.1. Columna de ensayos de flujo continuo

La columna de ensayos de flujo continuo está construida con tubo de metacrilato de 3.5 cm de diámetro interior. Esta columna es rellenada parcialmente con la Concha Triturada de Mejillón (CTM) para evaluar su potencial como material de sorción de los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} . Para cada catión se utiliza un lote distinto de CTM, es decir, no se hace regeneración de la CTM agotada, sino que se sustituye por un nuevo lote. Para cada ensayo se emplea agua sintética preparada con agua de grifo en la que se disuelve la sal de cloruro del catión de intercambio (Zn o Cu). Cada ensayo es mono-catión, realizándose un ensayo por catión. Para la alimentación del agua sintética se empleó una bomba peristáltica ECOLINE VC-280 (Ismatec, España). La columna funcionó a gravedad.

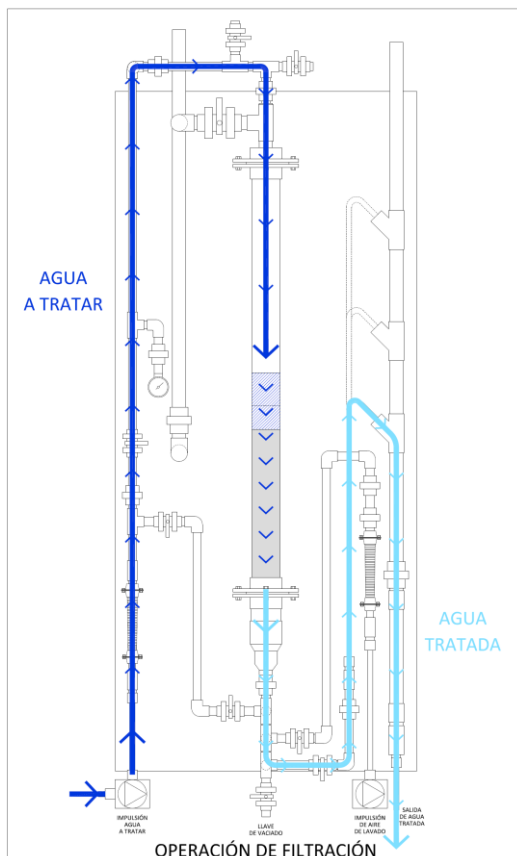


Figura 4-1. Esquema y foto del sistema experimental de columna de CTM de flujo continuo.

Para cada catión se realizaron dos ensayos de flujo continuo. En la siguiente tabla se describen las condiciones generales de cada uno de los ensayos realizados.

Tabla 4-1. Condiciones generales de los ensayos

Variable	Primer ensayo		Segundo ensayo	
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Sal empleada	CuCl ₂ · 2H ₂ O	ZnCl ₂	CuCl ₂ · 2H ₂ O	ZnCl ₂
C ₀ (mg/L)	8.36	2.97	4.85	4.68
CTM:				
.... Peso (g)	250	250	500	500
.... Altura (cm)	18	18	33.7	33.7
Hidráulica:				
.... Caudal (L/h)	6	6	1.08	1.08

4.2. Caracterización de la CTM

Se realizaron varios ensayos previos con la CTM lavada y secada (Fig. 4-2) para caracterizarla. Concretamente, se evaluó el índice de huecos, la distribución de tamaños de las partículas de CTM (granulometría) y la conductividad hidráulica (permeabilidad).



Figura 4-2.- Aspecto de la Concha Triturada de Mejillón (CTM) experimental.

4.2.1. Índice de huecos o volumen intersticial

La Concha Triturada de Mejillón (CTM) previo a su utilización se lavó para eliminar las impurezas (polvo, arena etc...). Dado que no existe una metodología normalizada para el lavado se ha procedido primero a dejar sumergida la muestra a trabajar durante 72 horas para retirar posibles partículas pegadas al material, posteriormente se han realizado enjuagues de manera manual para ello se ha procedido a dividir la muestra en dos y con el empleo de una espátula de goma se realizaron movimientos circulares de agitación suave.

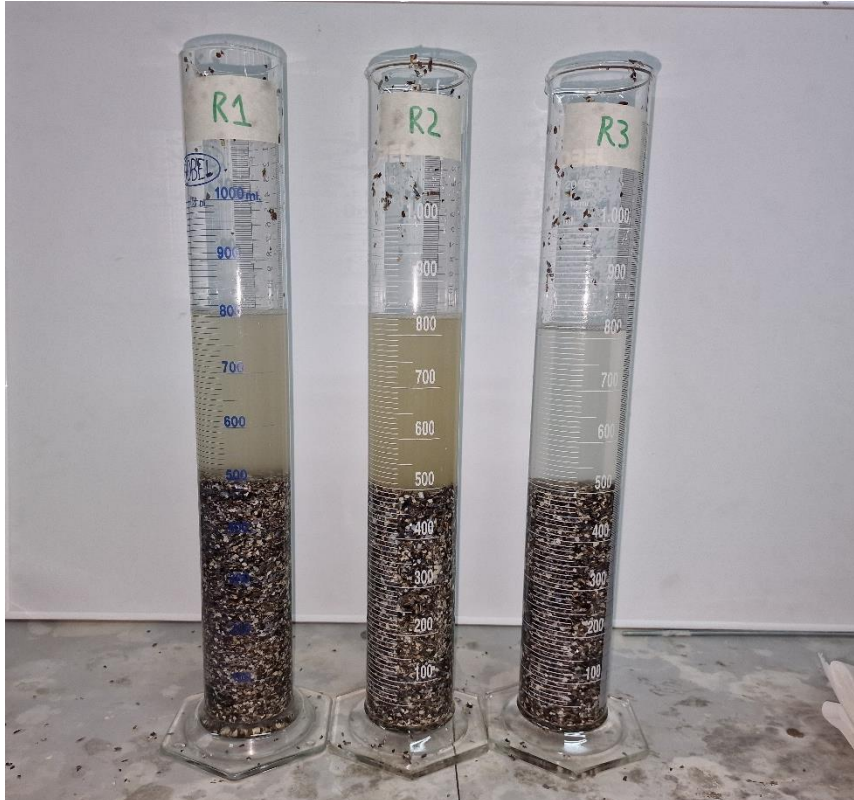


Figura 4-3. Ensayo para determinar índice de volumen hueco o útil de la CTM.

Una vez lavada la CTM se ha procedido a determinar el índice de volumen hueco o útil. Se ha realizado de manera empírica tres réplicas, en las cuales se ha tomado 3 probetas de capacidad de 1.000 mL, en las cuales primero se ha llenado de agua de grifo hasta la marca de 500 mL y posteriormente se fue rellenando con CTM hasta la misma marca de 500 mL, se ha dejado 48 horas, tras lo cual se midió el volumen desalojado. El volumen útil resulta de la siguiente fórmula:

$$Vu = Vt - Vd \quad (Ec. 4 - 1)$$

$$IH(\%) = \frac{Vu}{500ml} \times 100 \quad (Ec. 4 - 2)$$

Donde:

- Vu = volumen útil de CTM (mL).
- Vt = volumen total (mL).
- Vd = volumen desplazado (mL).
- IH = índice de huecos (en porcentaje).

El índice de huecos es el promedio de las tres réplicas, y es de 0,37 (37%).

4.2.2. Granulometría

Otra de las características estudiadas es la granulometría. Para ello se ha procedido a la realización del tamizado según la norma UNE EN 933-1. El ensayo se ha realizado sobre CTM secada a 135° C. La siguiente figura muestra los resultados del ensayo:

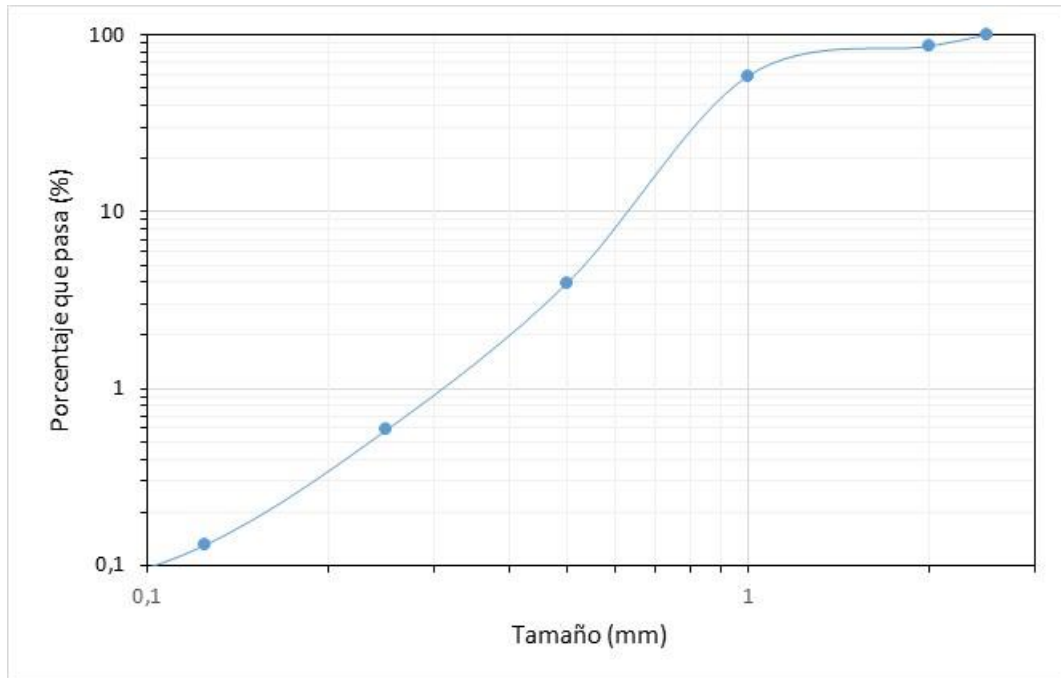


Figura 4-4. Curva granulométrica de la Concha Triturada de Mejillón.

En el cual se obtiene los siguientes resultados:

$$D_{10} = 0,63 \text{ mm}$$

$$D_{30} = 0,9 \text{ mm}$$

$$D_{60} = 1,05 \text{ mm}$$

Por tanto, el coeficiente de uniformidad es:

$$Cu = \frac{D_{60}}{D_{10}} = 1,7$$

Además, se puede calcular el coeficiente de curvatura:

$$Cc = \frac{D_{30}^2}{D_{60} * D_{10}} = 1,22$$

La CTM tiene una granulometría distribuida uniformemente porque su coeficiente de uniformidad, igual a 1,7; es menor que 3, que es el valor límite de referencia. En cuanto al coeficiente de curvatura, se entiende que un material está bien graduado cuando Cc está entre 1 y 3. En este caso la CTM tiene un valor de 1,22, es decir, dentro del intervalo recomendado.

4.2.3. Conductividad hidráulica (permeabilidad)

Con el fin de conocer el coeficiente de conductividad hidráulica o permeabilidad de la CTM se procedió a realizar mediciones de la pérdida de carga para diferentes caudales de operación. Para ello se introdujo en la columna 250 gramos de concha lavada y seca, que alcanzó una altura de lecho de 18 centímetros. Se aplicaron varios caudales, y para cada caudal se midió la altura que alcanzó el agua una vez estabilizado el régimen hidráulico.

El valor de la permeabilidad (o conductividad hidráulica) se deduce de la fórmula de Darcy:

$$\frac{Q}{A} = \text{Velocidad de filtración} = K \cdot \left(\frac{\Delta H}{L}\right) \quad \text{Ec. 4 - 3}$$

Donde:

- K = conductividad hidráulica (m/h)
- A = área superficial de la columna de filtración (= 9,62 cm²)
- ΔH = pérdida de carga (cm)
- L = espesor del medio de filtración (= 18 cm)

Los datos y resultados experimentales se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 4-2. Resultados experimentales de los ensayos de conductividad hidráulica

Punto de bombeo (%)	Caudal, Q (L/h)	ΔH (cm)	Velocidad filtración (m/h)	$\Delta H/L$ (cm/cm)
20	12,00	5,20	12,50	0,29
30	19,20	8,80	20,00	0,49
40	26,40	13,25	27,40	0,73
50	33,60	18,20	34,90	1,01
60	40,20	23,45	41,80	1,30
75	55,50	33,40	57,70	1,86
85	66,60	42,00	69,20	2,33

El valor de la permeabilidad de la CTM corresponde con el de la pendiente de la recta que resulta de la representación gráfica de la Ec. 4-3 (Fig. 4-5). El valor resultante del coeficiente K para la CTM con un tamaño de grano 125-2.500 μm es de 27,4 m/h.

Suárez et al. (2017) estudiaron la aplicación de zeolita, con un intervalo de tamaño de grano de 125-2.000 μm , como material adsorbente de metales pesados y amonio acuosos. La caracterización hidráulica de la zeolita dio como resultado una permeabilidad de 54,9 m/h, es decir, prácticamente el doble del de la CTM aquí utilizada. A pesar de la similitud de tamaños granulométricos, la menor permeabilidad de la CTM puede deberse, principalmente, a la forma de los granos. En el caso de la zeolita, esta tiene una forma similar a la de los materiales granulares típicos, por ejemplo, arena. Mientras, la CTM tiene forma de láminas planas y aristadas, esto podría reducir significativamente las dimensiones de los huecos intersticiales con el consecuente aumento de pérdida de carga por rozamiento y la reducción inherente de la permeabilidad.

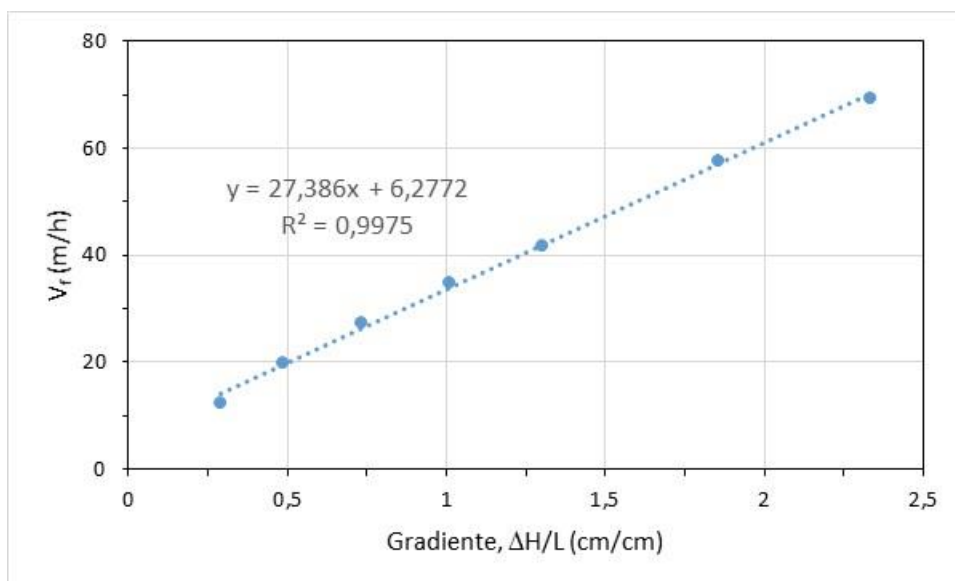


Figura 4-5. Determinación gráfica de la conductividad hidráulica de la CTM con tamaño de 125-2.500 μm .

4.3. Control analítico

En todos los ensayos, el muestreo del efluente de la columna fue realizado manualmente a intervalos de tiempo regulares, tratando de usar intervalos de tiempo pequeños al inicio de cada ensayo y transcurrido las horas se fue ampliando, En el efluente se midió el catión de interés, cobre o zinc, y adicionalmente, en la muestra final, y alguna intermedia, se midió pH, conductividad eléctrica (CE), dureza y alcalinidad,

Asimismo, para cada ensayo se tomaron muestras de la solución problema para determinar la concentración inicial o afluente del catión ensayado (cobre o zinc), pH, CE, dureza y alcalinidad,

Los métodos y equipos de medición de los parámetros químicos se relacionan en la siguiente tabla:

Tabla 4-3.- Métodos y equipos utilizados para las analíticas químicas

Parámetro	Método	Equipo
Cobre	Cubeta-test LCK 329	Fotómetro DR2800 (Hach, Alemania)
Zinc	Cubeta-test LCK 360	Fotómetro DR2800 (Hach, Alemania)
pH	Electrodo Hach 5010T	Basic 20+ (Crison, España)
CE	Electrodo CDC401	HQ40D Multi CE (Hach, Alemania)
Dureza	Cubeta-test LCK 327	Fotómetro DR2800 (Hach, Alemania)
Alcalinidad	Método normalizado	Titulador manual

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Si bien los experimentos de Nodar (2022) en modo batch demostraron la capacidad de la concha triturada de mejillón para adsorber eficazmente metales disueltos, es poco probable que, en situación real, el agua a tratar (efluente de EDAR, agua pluvial, etc.) se mantenga en condiciones estáticas en contacto con la CTM durante 24 horas. Por lo tanto, se llevaron a cabo experimentos para evaluar la eliminación de Zn^{+2} y Cu^{+2} de soluciones acuosas fluyendo de modo continuo a través de una columna de concha triturada de mejillón mediterráneo. La tabla 5-1 recoge las condiciones experimentales de los ensayos en columna de flujo continuo.

El tiempo de retención hidráulica útil se calcula mediante:

$$TRH_B = \frac{0,06 \varepsilon V_B}{Q} = \frac{0,015 \varepsilon \pi D^2 H_B}{Q} \quad (Ec. 5 - 1)$$

Donde:

- TRH_B = tiempo de retención hidráulica (min)
- ε = fracción vacía del lecho (adimensional) (= 0,37)
- V_B = volumen de lecho (cm^3)
- Q = caudal (L/h)
- D = diámetro de columna (cm)
- H_B = altura de lecho (cm)

La carga específica aplicada de cada metal se calcula mediante:

$$CEA = \frac{Q \cdot C_0}{W_{CTM}} \quad (Ec. 5 - 2)$$

Donde:

- CEA = carga específica aplicada (mg-metal/g-CTM/h)
- C_0 = concentración afluente de metal (mg/L)
- W_{CTM} = peso de CTM (g)

La carga hidráulica superficial o velocidad de filtración se calcula mediante:

$$U_0 = \frac{40 Q}{\pi D^2} \quad (Ec. 5 - 3)$$

Donde, U_0 es la velocidad de filtración en m/h.

En la práctica de los procesos de sorción (adsorción, absorción e intercambio iónico) es frecuente normalizar el caudal de tratamiento expresándolo en términos de volumen de lecho equivalente (BV) por unidad de tiempo, por ejemplo, BV/h. Con esa normalización se busca soslayar las diferentes condiciones de diseño de las columnas (diámetro, altura de relleno, etc.). El caudal en términos de volumen de lecho equivalente aplicado por unidad de tiempo se obtiene mediante:

$$Q_B = \frac{1,000 Q}{V_B} \quad (\text{Ec. 5 - 4})$$

Donde, Q_B es el caudal en BV/h.

Tabla 5-1. Condiciones experimentales de los ensayos en columna de flujo continuo a través de lecho de concha triturada de mejillón

Ensayo	Metal	Q (L/h)	C_0 (mg/L)	H_B (cm)	W_{CTM} (g)	TRH_B (min)	CEA (mg/g/h)	U_0 (m/h)	Q_B (BV/h)
1	Cu^{2+}	6,0	8,36	18,0	250	0,64	0,201	6,24	34,6
2	Zn^{2+}	6,0	2,97	18,0	250	0,64	0,071	6,24	34,6
3	Zn^{2+}	1,08	4,68	33,7	500	6,66	0,0101	1,12	3,33
4	Cu^{2+}	1,08	4,85	34,0	500	6,72	0,0105	1,12	3,30

Las soluciones acuosas de Cu^{2+} se prepararon a partir de cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mientras que las disoluciones de Zn^{2+} se prepararon con cloruro de zinc (ZnCl_2). Para preparar estas disoluciones se utilizó agua del grifo. En el agua del grifo la concentración de zinc es nula, mientras que la concentración de cobre disuelto varía de 0,5 a 0,7 mg/L.

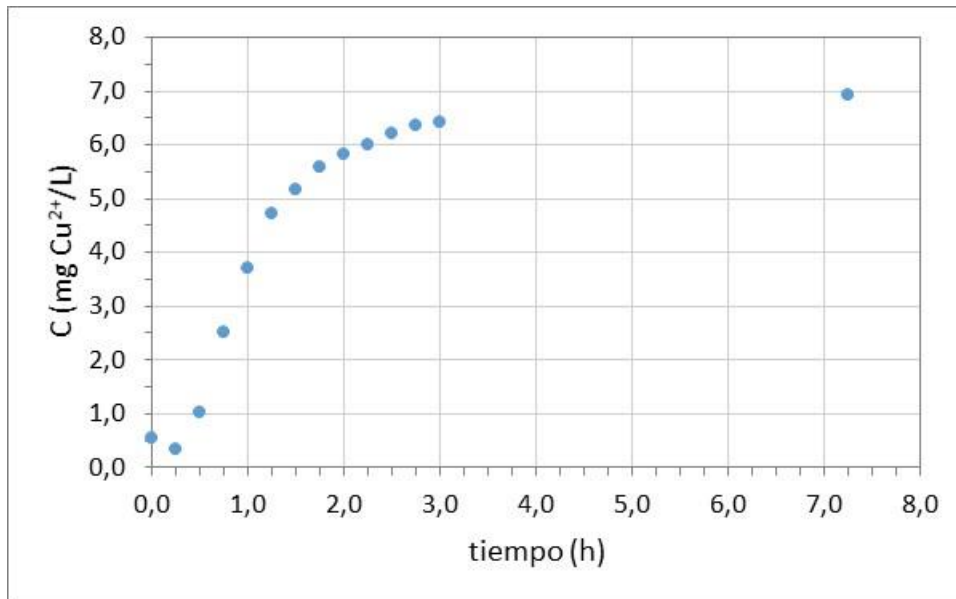
Para el control y evaluación del proceso se tomó periódicamente muestras del efluente de la columna para medir la concentración de Cu^{2+} o Zn^{2+} . Además, ocasionalmente se midió dureza, alcalinidad, pH, conductividad eléctrica y temperatura. Las tablas de datos se presentan en el Anexo 1.

Durante el periodo experimental, 30 de marzo al 15 de mayo, el pH del afluente presentó un valor promedio de 6,96 ($\pm 0,10$).

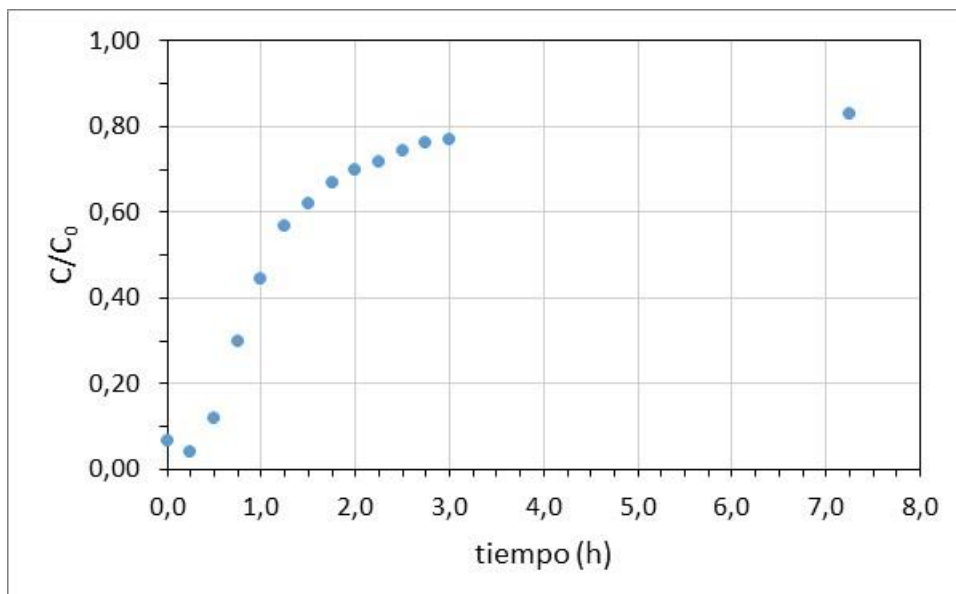
La temperatura en el efluente de la columna a lo largo de los 4 ensayos fue muy estable en un intervalo de 21 a 23 °C.

5.1. Eliminación de Cobre

La evolución de la concentración efluente de Cu^{2+} , absoluta y relativa, se presenta en las Figuras 5-1 y 5-2.

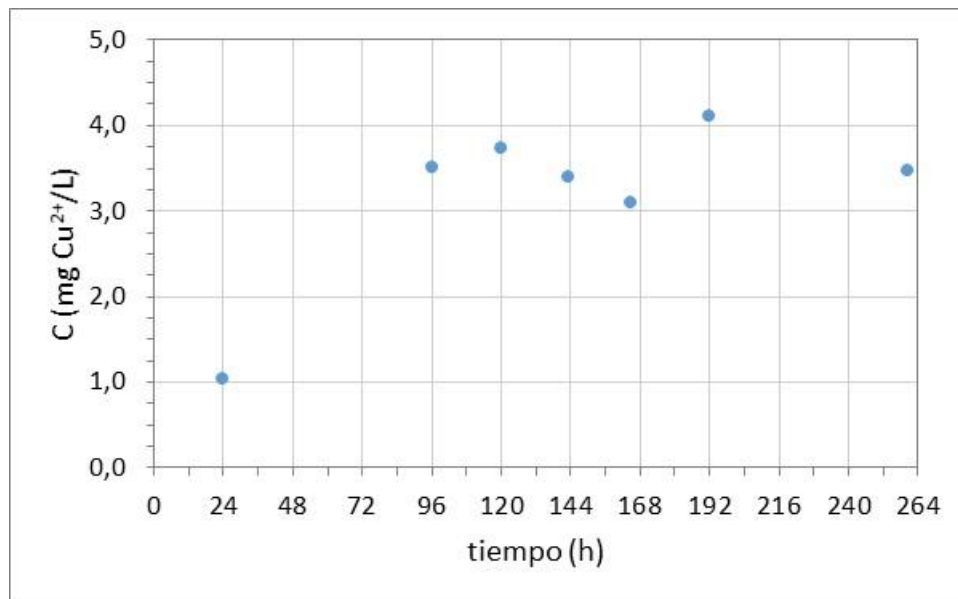


(a)

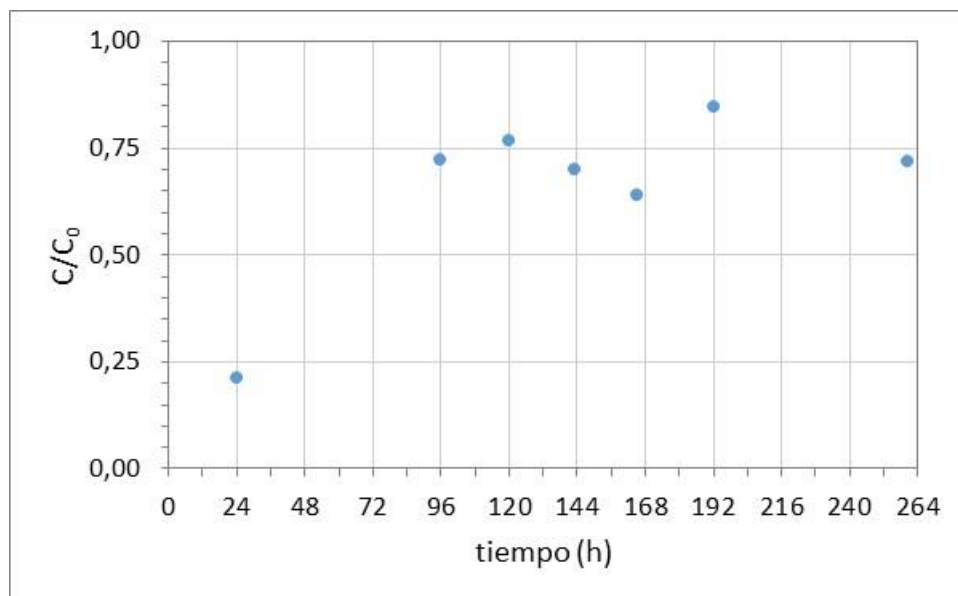


(b)

Figura 5-1. Dinámica de la concentración efluente de Cu^{2+} durante el ensayo 1, en condiciones de menor tiempo de contacto con el lecho de CTM: (a) concentración, C; (b) fracción relativa, C/C_0 .



(a)



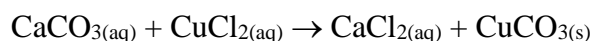
(b)

Figura 5-2. Dinámica de la concentración efluente de Cu²⁺ durante el ensayo 4, en condiciones de mayor tiempo de contacto con el lecho de CTM: (a) concentración, C; (b) fracción relativa, C/C₀.

En condiciones de bajo TRH, la columna de CTM elimina eficazmente Cu²⁺ durante los primeros 15 minutos (Figura 5-1 (a)-(b)). Del minuto 15 al minuto 60, la concentración efluente abruptamente incrementa hasta 4 mg/L, a partir de aquí la curva de concentración pasa por un cambio de pendiente para aproximarse suavemente hacia una asíntota con un valor aproximado de 7 mg/L que representa un 84% de la concentración afluente. Este comportamiento es similar a lo que se observa en los procesos convencionales de adsorción o intercambio iónico, con la particularidad de que en un proceso convencional la concentración efluente de la columna

termina por igualarse con la concentración de entrada. Es decir, en un proceso convencional de adsorción/intercambio el lecho adsorbente acaba por saturarse.

Los resultados sugieren que mediante otro mecanismo la CTM sigue eliminando Cu^{2+} sin llegar a saturarse del todo, y que dicho mecanismo alternativo puede ser una precipitación química con formación de carbonato de cobre (CuCO_3) que es prácticamente insoluble en agua (constante de solubilidad a 25 °C, $K_{ps} = 2,5 \times 10^{-10}$). Esto implica que parte del carbonato cálcico, poco soluble en agua (constante de solubilidad a 25 °C, $K_{ps} = 4,8 \times 10^{-9}$), componente mayoritario de la CTM se disuelva para que pueda darse la siguiente reacción:



Este mecanismo de precipitación química, en caso de producirse, podría tener un efecto significativo porque las reacciones de precipitación química suelen ser muy rápidas, incluso instantáneas. El requisito simple es que las especies químicas que van a reaccionar se encuentren disueltas en el agua. Quizás la baja solubilidad del carbonato cálcico en agua de pH próximo a 7, sea lo que pueda limitar este proceso. El carbonato cálcico se disuelve más y más rápido en agua ligeramente ácida.

Hasta el minuto 15 del ensayo de adsorción CTM-Cu el proceso es totalmente eficiente, es decir, se alcanza una concentración relativa (C/C_0) menor que 0,05; la integración del área sobre la curva hasta ese minuto 15 proporciona la cantidad específica eliminada (CEE) (en mg-metal/g-CTM) y el flujo específico de eliminación (FEE) (en mg-Cu/g-CTM/h). Así, se obtiene una cantidad eliminada de 0,05 mg-Cu/g-CTM, y un flujo eliminado de 0,2 mg/g/h.

El ensayo de adsorción CTM-Cu con mayor TRH (6,7 min) fue el cuarto y último de la serie de ensayos de flujo continuo (Figura 5-2 (a)-(b)). La estrategia de muestreo durante este ensayo se basó en los resultados del ensayo número 3, inmediato anterior, de adsorción CTM-Zn, en el cual se observó que para alcanzar una fracción remanente de concentración efluente menor o igual que 0,05 se requería un tiempo de carrera de columna de 24 horas. Con este dato, y para reducir el número de muestras de control, se decidió realizar la primera toma de muestra del ensayo final de adsorción CTM-Cu a las 24 horas, con el resultado de que la fracción remanente de Cu^{2+} fue casi de 0,2 para ese instante. Por lo tanto, para estimar en qué momento, entre $t = 0$ y $t = 24$ horas, se pudo llegar a la fracción remanente de 0,05 se ha tenido en cuenta el comportamiento de la curva de adsorción CTM-Cu a bajo caudal (ensayo 1 de la serie) y se ha extrapolado hacia atrás la parte ascendente de la curva de adsorción CTM-Cu del ensayo 4, esto da un valor aproximado de 12 horas de carrera de columna. Este será el valor que se usará para estimar tanto la cantidad específica de eliminación como el flujo específico eliminado.

En términos generales, la curva de adsorción CTM-Cu a caudal bajo tiene un comportamiento similar a la de caudal elevado. Es decir, la concentración efluente evoluciona hacia una asíntota de un valor aproximado de 3,75 mg/L. Este valor representa una fracción remanente de aproximada de 0,75. En el ensayo 1 con el caudal mayor la fracción remanente fue de 0,84, es decir, casi un 10% más. Los resultados inducen la misma conclusión anterior, es decir, hay otro mecanismo que participa en la eliminación de cobre, probablemente una precipitación química de carbonato, que permite que la CTM no se sature, incluso tras un periodo de ensayo de 262 horas (casi 11 días).

También se deduce que, con un mayor tiempo de contacto, los procesos responsables de la eliminación de cobre (sorci3n y, probablemente, precipitaci3n) son m1s eficientes. En particular, los procesos de sorci3n est1n limitados por la velocidad de la transferencia de materia desde la fase l1quida hacia el material adsorbente. Dentro del lecho esta transferencia de materia se da principalmente por difusi3n molecular cuya magnitud depende de la diferencia de concentraci3n (gradiente) del soluto adsorbido entre el seno l1quido y la superficie del adsorbente, siendo que a mayor gradiente m1s r1pido el transporte por difusi3n. En el caso de la reacci3n precipitaci3n, esta solo requiere que los reactivos (iones) est3n disueltos en el agua y se producir1a de inmediato. La temperatura, entre otros, es un factor que afecta a los procesos qu1micos, pero en este caso se considera que su efecto es poco significativo, pues, la temperatura de ensayo fue muy estable (21 a 23 3C).

Bajo condiciones de un mayor tiempo de contacto (6,7 minutos) la cantidad m1xima eliminada es de 0,124 mg-Cu/g-CTM (a caudal elevado, ensayo 1, fue de 0,05 mg-Cu/g-CTM), y una velocidad de eliminaci3n de 0,0104 mg/g/h (ensayo 1: 0,2 mg/g/h). Es decir, un mayor TRH produce un aumento de la eficiencia de eliminaci3n, pero a menor velocidad de eliminaci3n.

La siguiente tabla compara los resultados de este trabajo con los obtenidos en estudios similares de sorci3n con concha triturada de mejill3n de labios verdes (*Perna canaliculus*) realizados en Nueva Zelanda por Craggs et al. (2006) y Pickmere y Mathieson (2007), en modo batch y de flujo continuo, respectivamente. La CTM utilizada en esas investigaciones tuvieron un tama1o de part1cula de 500-2.000 μm. Tambi3n, se compara con el trabajo de Thind et al. (2022) que usaron concha triturada de mejill3n de labios verdes con tama1o de part1cula de 710-1.180 μm. En nuestro caso, el tama1o de part1cula es de 63-2.500 μm.

Para los estudios en modo batch la carga espec1fica aplicada y la capacidad de eliminaci3n de metal se calculan mediante:

$$CEA_b = \frac{C_0 V_b}{W_{CTM}} \quad (Ec. 5 - 5)$$

$$q_e = \frac{V_b(C_0 - C_e)}{W_{CTM}} \quad (Ec. 5 - 6)$$

Donde:

- CEA_b = carga espec1fica aplicada en modo batch (mg-metal/g-CTM)
- q_e = capacidad espec1fica de eliminaci3n (mg-metal/g-CTM)
- V_b = volumen de soluci3n acuosa de ensayo batch (L)
- C_0 = concentraci3n inicial del ensayo (mg/L)
- C_e = concentraci3n de equilibrio al final del ensayo batch (mg/L)
- W_{CTM} = peso de CTM (g)

Tabla 5-2. Comparativa de capacidad de eliminación de cobre disuelto utilizando concha triturada de mejillón como material adsorbente

Modo	C ₀	t _c ^(*)	CEA	CEA	q _e	E ^(**)	Referencia
	(mg/L)	(h)	(mg/g/h)	(mg/g)	(mg/g)	(%)	
Continuo	6,4	24	3,6 x 10 ⁻⁴	nd	0,179	100	Pickmere y Mathieson (2007)
Continuo	0,05	0,011	1,1 x 10 ⁻³	1,1x10 ⁻⁴	8,5x10 ⁻⁵	78	Thind et al. (2022)
Continuo	8,36	0,011	0,201	nd	0,05	≥ 95	Este estudio
	4,85	0,112	0,011	nd	0,124		
Batch	10	48	na	0,8	0,2	25	Craggs et al. (2006)
	25	48	na	2,0	0,4	20	
Batch	5	24	na	0,255	0,165	64	Nodar (2022)
	10	24	na	0,508	0,332	65	

(*) t_c es el tiempo de contacto (modo batch) o tiempo de retención hidráulica (caudal continuo).

(**) E es la eficiencia del proceso.

nd: no disponible.

na: no aplicable.

De los resultados mostrados en la tabla anterior se puede deducir que ambas variedades de mejillón son eficaces para eliminar cobre de soluciones acuosas. Los ensayos batch tienen como finalidad evaluar la capacidad máxima del adsorbente bajo diferentes condiciones controladas. En este caso para los ensayos batch más similares entre sí, es decir, para C₀ = 10 mg/L, la concha triturada del mejillón mediterráneo presenta una eficiencia que es superior en 40 puntos porcentuales al mejillón de labios verdes, y esto a pesar de que el tiempo de contacto fue de 24 horas, justamente la mitad del tiempo de ensayo del mejillón de labios verdes.

En cuanto a los ensayos en continuo, las dos especies de concha presentan una elevada eficiencia de eliminación de cobre. Sin embargo, la gran diferencia de capacidad de eliminación (q_e) que se observa entre las dos variedades de mejillón es difícil de explicar. Una razón podría ser que tanto Pickmere y Mathieson (2007) como Thind et al. (2022) trabajaron con disoluciones acuosas que contenían los dos iones, cobre y zinc. Thind et al., trabajaron con cargas muy bajas porque su objetivo era simular la carga contaminante de la escorrentía pluvial urbana, y esa condición de contorno influye en el valor de la capacidad de adsorción (q_e). También, el contenido de partículas más finas (< 500 μm) en la concha triturada de nuestro trabajo puede ofrecer una mayor superficie de contacto CTM-Cu, lo cual es un factor positivo para los procesos de sorción. En cualquier caso, la concha triturada de mejillón mediterráneo, comparativamente, presenta un gran potencial para la eliminación de cobre en sistemas de flujo continuo.

La mayor parte de las investigaciones consultadas en la bibliografía se centran en la realización de ensayos batch para determinar la capacidad máxima de sorción, el efecto de la temperatura y/o del pH, del tiempo de contacto, etc. Los resultados son dispares y obedecen en gran medida a las condiciones de contorno de los experimentos, por ejemplo, la carga específica aplicada, grado de agitación, pH, etc. Los siguientes son dos ejemplos de información publicada:

Tabla 5-3 Ejemplos de capacidad de eliminación de Cu mediante adsorción con conchas marinas en modo batch

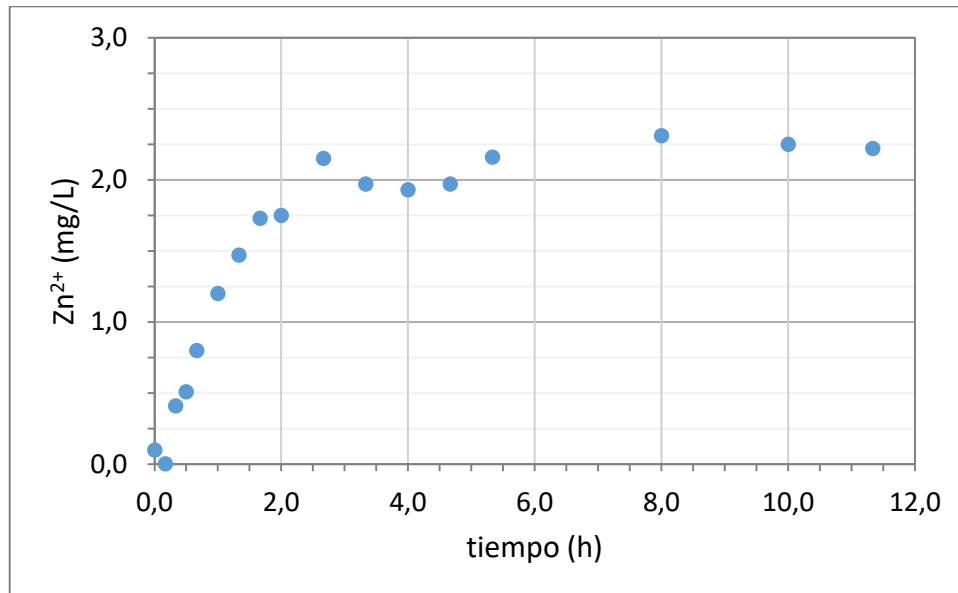
Material	CEA	q_e	E	Referencia
	(mg-Cu/g-material)	(mg-Cu/g-material)	(%)	
CPM	20-100	12	12-60	Papadimitriou et al. (2017)
CTMo	1.250	769	62	Fernández et al. (2022)

CPM: concha en polvo de mejillón.

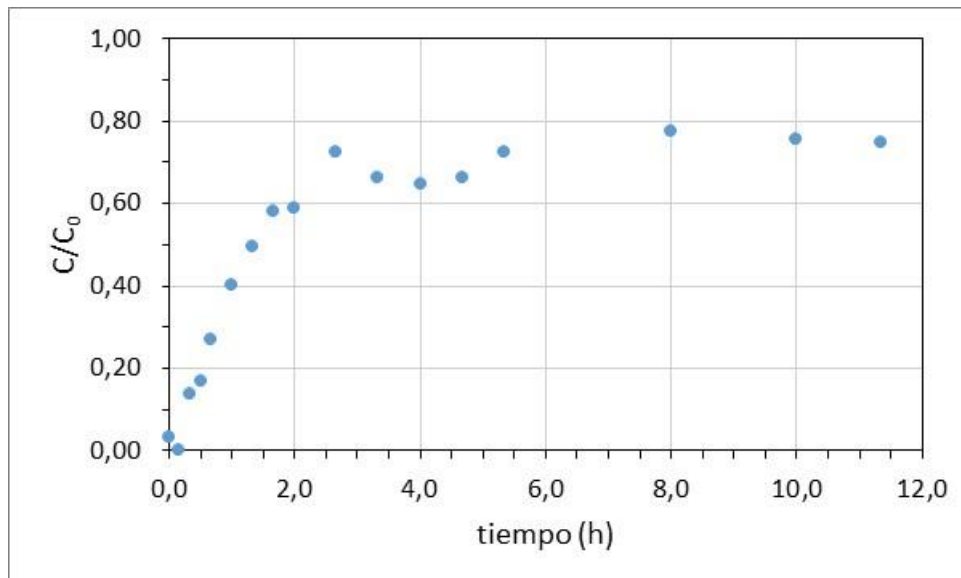
CTMo: concha triturada de moluscos, tamaño 500-4.000 μm

5.2. Eliminación de Zinc

La evolución de la concentración efluente de Zn^{2+} , absoluta y relativa, se presenta en las Figuras 5-3 y 5-4.

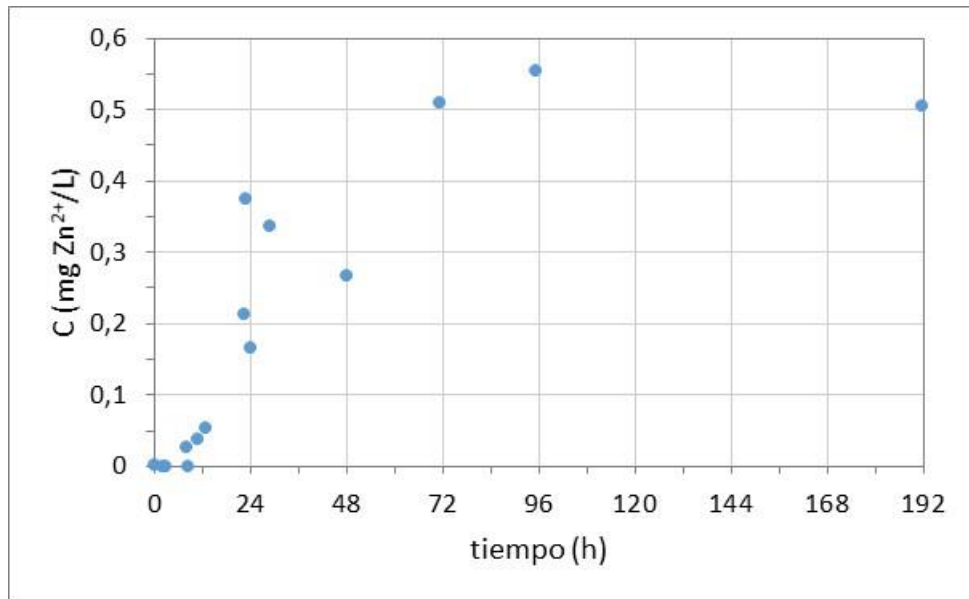


(a)

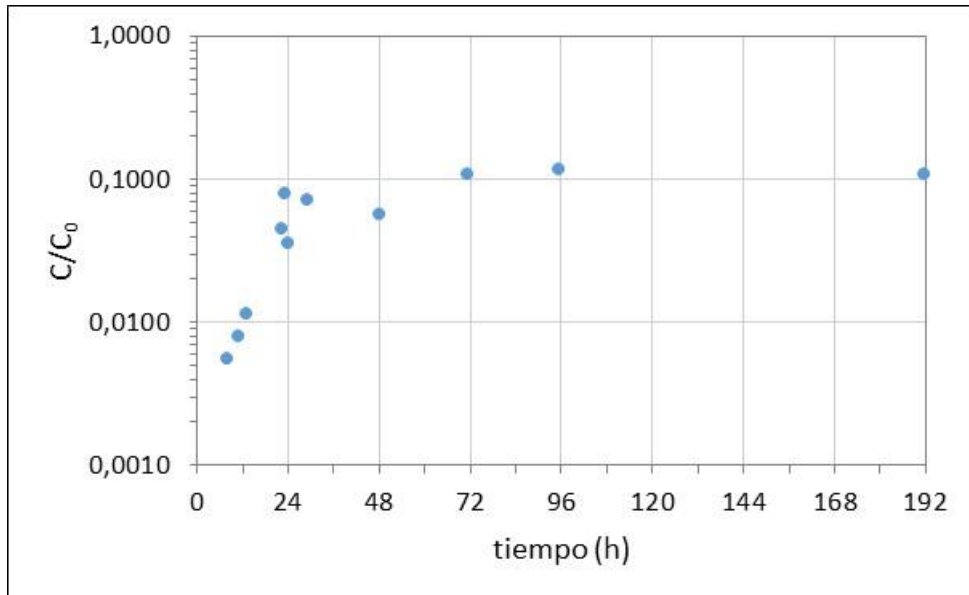


(b)

Figura 5-3. Dinámica de la concentración efluente de Zn^{2+} durante el ensayo 2, en condiciones de menor tiempo de contacto con el lecho de CTM: (a) concentración, C ; (b) fracción relativa, C/C_0 .



(a)

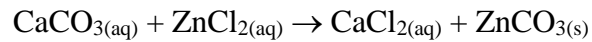


(b)

Figura 5-4. Dinámica de la concentración efluente de Zn²⁺ durante el ensayo 3, en condiciones de mayor tiempo de contacto con el lecho de CTM: (a) concentración, C; (b) fracción relativa, C/C₀.

Bajo condiciones de menor tiempo de contacto, ensayo 2, la columna de CTM-Zn elimina eficazmente Zn²⁺ durante los primeros 10 minutos. Del minuto 10 al minuto 120, la concentración efluente incrementa con pendiente pronunciada y uniforme hasta aproximadamente 2 mg/L. En el caso del cobre (ensayo 1 a menor caudal también), este ascenso fue más abrupto, pues, tomó 45 minutos (del minuto 15 al 60). A partir de t = 120 minutos de ensayo, la curva de concentración cambia de pendiente para aproximarse suavemente hacia una asíntota de aproximadamente 2,25 mg/L, valor que representa un 80% de la concentración afluente. Como en el caso del cobre, este comportamiento es similar a lo que se observa en los

procesos convencionales de adsorción. También, los resultados sugieren que mediante otro mecanismo la CTM sigue eliminando Zn^{2+} sin llegar a saturarse del todo, y que dicho mecanismo alternativo puede ser una precipitación química con formación de carbonato de zinc ($ZnCO_3$) que es prácticamente insoluble en agua (constante de solubilidad, $K_{ps} = 2,0 \times 10^{-10}$). Esto implica que parte del carbonato cálcico de la CTM se debe disolver durante la carrera de columna de sorción para que sea factible la siguiente reacción:



Tal como ya se discutió para el caso de la columna CTM-Cu, este proceso de precipitación podría tener un efecto significativo también en el caso del zinc.

Asumiendo que hasta el minuto 15 del ensayo el proceso de adsorción CTM-Zn es realmente eficiente, es decir, se alcanzaría una concentración relativa (C/C_0) menor que 0,05; la integración del área sobre la curva hasta $t = 15$ minutos proporciona la cantidad específica eliminada (en mg/g) y la velocidad específica de eliminación (en mg/g/h). Así, se obtiene una cantidad específica eliminada de 0,017 mg-Zn/g-CTM, y una velocidad de eliminación de 0,068 mg/g/h.

Durante el ensayo 3, mayor caudal, también se observa que la curva de concentración efluente de Zn^{2+} se parece a una curva típica de sorción, es decir, tras superar un tiempo de 24 horas, durante el cual se produce una eliminación de $Zn^{2+} \geq 95$, abruptamente cambia de pendiente para aumentar la concentración efluente en búsqueda del valor correspondiente a la concentración afluente (cuando la CTM estaría saturada de Zn). Sin embargo, como en los demás escenarios evaluados, no se alcanza ese valor, es decir, la concentración remanente C/C_0 no llega a ser igual a 1, sino solo de 0,10; mucho menor que lo alcanzado en el ensayo 2 de columna CTM-Zn donde C/C_0 llegó a 0,80 aproximadamente. Los resultados de este ensayo CTM-Zn inducen a pensar que el mecanismo alternativo a la sorción, probablemente precipitación química, tiene un mayor efecto sobre la eliminación de zinc que la de cobre. Recuérdese que en el caso del cobre también se redujo el valor C/C_0 final, pero solo 10 puntos porcentuales, mientras que en este caso del zinc la reducción fue casi de 70 puntos porcentuales. La explicación sobre esta notable diferencia de resultados no es sencilla, sin embargo, se puede postular que: 1) probablemente los biopolímeros de la CTM (principalmente, quitina) tuvieron más participación en la adsorción de Zn^{2+} ; 2) que se pudo dar un mayor intercambio de iones Ca^{2+} desde la CTM por Zn^{2+} desde el agua; y 3) que la reacción de precipitación de carbonato de zinc fue más activa. Cualesquiera de las hipótesis planteadas se justificarían por el mayor TRH (6,7 min) comparado con el ensayo 2 (0,64 min). Además, en el caso de la reacción de precipitación pudo favorecer en algo la, ligeramente, menor solubilidad del carbonato de zinc ($K_{ps} = 2,0 \times 10^{-6}$) en comparación con el carbonato de cobre ($K_{ps} = 2,5 \times 10^{-6}$).

Bajo condiciones de mayor tiempo de contacto (6,7 minutos) la cantidad específica eliminada es de 0,683 mg-Zn/g-CTM (a caudal elevado, ensayo 1, fue de 0,017 mg-Zn/g-CTM), y una velocidad de eliminación de 0,0285 mg/g/h (ensayo 1: 0,068 mg/g/h). Como en el caso del cobre, un mayor TRH produce un aumento de la eficiencia de eliminación, pero a menor velocidad de eliminación. Hay que destacar, que el aumento de la cantidad eliminada de Zn^{2+} es muy significativo, casi 40 veces más.

Tal como se hizo con el estudio de eliminación de cobre, la siguiente tabla compara los resultados de nuestras investigaciones en eliminación de zinc disuelto con los obtenidos en los estudios de Craggs et al. (2006), Pickmere y Mathieson (2007) y Thind et al. (2022).

Tabla 5-4. Comparativa de capacidad de eliminación de zinc disuelto utilizando concha triturada de mejillón como material adsorbente

Modo	C ₀	t _c ^(*)	CEA	CEA	q _e	E ^(**)	Referencia
	(mg/L)	(h)	(mg/g/h)	(mg/g)	(mg/g)	(%)	
Continuo	9,73	24	8,8 x 10 ⁻⁴	nd	0,202	100	Pickmere y Mathieson (2007)
Continuo	0,2	0,011	4,6x10 ⁻³	4,4x10 ⁻⁴	4,4x10 ⁻⁴	99	Thind et al. (2022)
Continuo	2,97	0,011	0,071	na	0,017	≥ 95	Este estudio
	4,68	0,11	0,010	na	0,683		
Batch	50	48	na	4,0	1,4	35	Craggs et al. (2006)
	100	48	na	8,0	2,2	27	
Batch	59	24	na	2,96	0,62	21	Nodar (2022)
	150	24	na	7,52	0,91	12	

(*) t_c es el tiempo de contacto (modo batch) o tiempo de retención hidráulica (caudal continuo).

(**) E es la eficiencia del proceso.

na: no aplicable.

Nd: no disponible.

De los resultados mostrados en la tabla anterior se puede deducir que ambas variedades de mejillón son eficaces para eliminar zinc de soluciones acuosas. En este caso, la concha triturada de mejillón mediterráneo presenta una eficiencia que es entre 14 y 15 puntos porcentuales inferior a la del mejillón de labios verdes, siempre teniendo en cuenta que los ensayos de Craggs et al. (2006) duraron el doble de tiempo de contacto (48 horas), lo cual puede facilitar una mayor capacidad adsorción.

En cuanto a los ensayos en continuo, como en el caso del cobre, la gran diferencia de capacidad de eliminación que se observa entre las dos variedades de mejillón es difícil de explicar. Una de las razones ya fue apuntada en el subapartado anterior, es decir, que tanto Pickmere y Mathieson (2007) como Thind et al. (2022) trabajaron con disoluciones acuosas que contenían los dos iones, cobre y zinc. En cualquier caso, la eficiencia de eliminación de Zn²⁺ de ambas especies de mejillones puede llegar a 95-100%. También, como ya se apuntó antes, la presencia de partículas más finas (<500 µm) en la concha triturada de nuestro trabajo puede ofrecer una mayor superficie de contacto CTM-Zn, lo cual es un factor positivo para los procesos de sorción.

Tal como se apuntó en el subapartado anterior dedicado a la evaluación de la eliminación de cobre, también, en el caso del zinc, como de otros metales, se puede encontrar información publicada dispar, que seguramente responde a las necesidades de investigación propias de cada investigador o grupo de investigación. Por ejemplo, Fernández et al. (2022) informan una capacidad de eliminación de zinc de **526 mg/g**, utilizando concha triturada de moluscos (tamaño 500-4.000 µm) en ensayos batch con una carga específica de **1.250 mg/g**. Es decir, son valores

muy altos comparados con los nuestros y otros publicados. Todo esto hace que sea muy difícil la comparación directa entre unas y otras investigaciones.

Los resultados de la experimentación global con columna de adsorción alimentada con un caudal continuo sugieren que hay que funcionar a baja carga específica aplicada, para alcanzar una elevada capacidad de eliminación de cobre y zinc disueltos con un lecho de concha triturada de mejillón mediterráneo. Un lecho de CTM sería un proceso eficaz para complementar técnicas de tratamiento como las que se pueden instalar para tratar aguas de escorrentía pluvial o para afinar la calidad de un efluente de EDAR urbana. Y, desde luego, para tratar cualquier otro tipo de agua residual contaminada con metales pesados.

Como la CTM no deja de ser un medio granular, conviene que el agua a tratar tenga un bajo contenido de sólidos en suspensión para minimizar el riesgo de atascamiento del filtro. Si el contenido de sólidos en suspensión no es bajo ($< 25\text{-}35\text{ mg/L}$) sería buena práctica utilizar una CTM de tamaño medio de partícula grande, en torno a 2 mm.

5.3. Aplicación preliminar de los resultados de este estudio

Siguiendo con los objetivos expuestos en el capítulo 1 de este informe, como objetivo secundario de este proyecto se busca usar un espesor de CTM para colocarla en el filtro de arena localizado en el aparcamiento de la Facultad de Informática en el Campus de Elviña de la Universidade da Coruña.

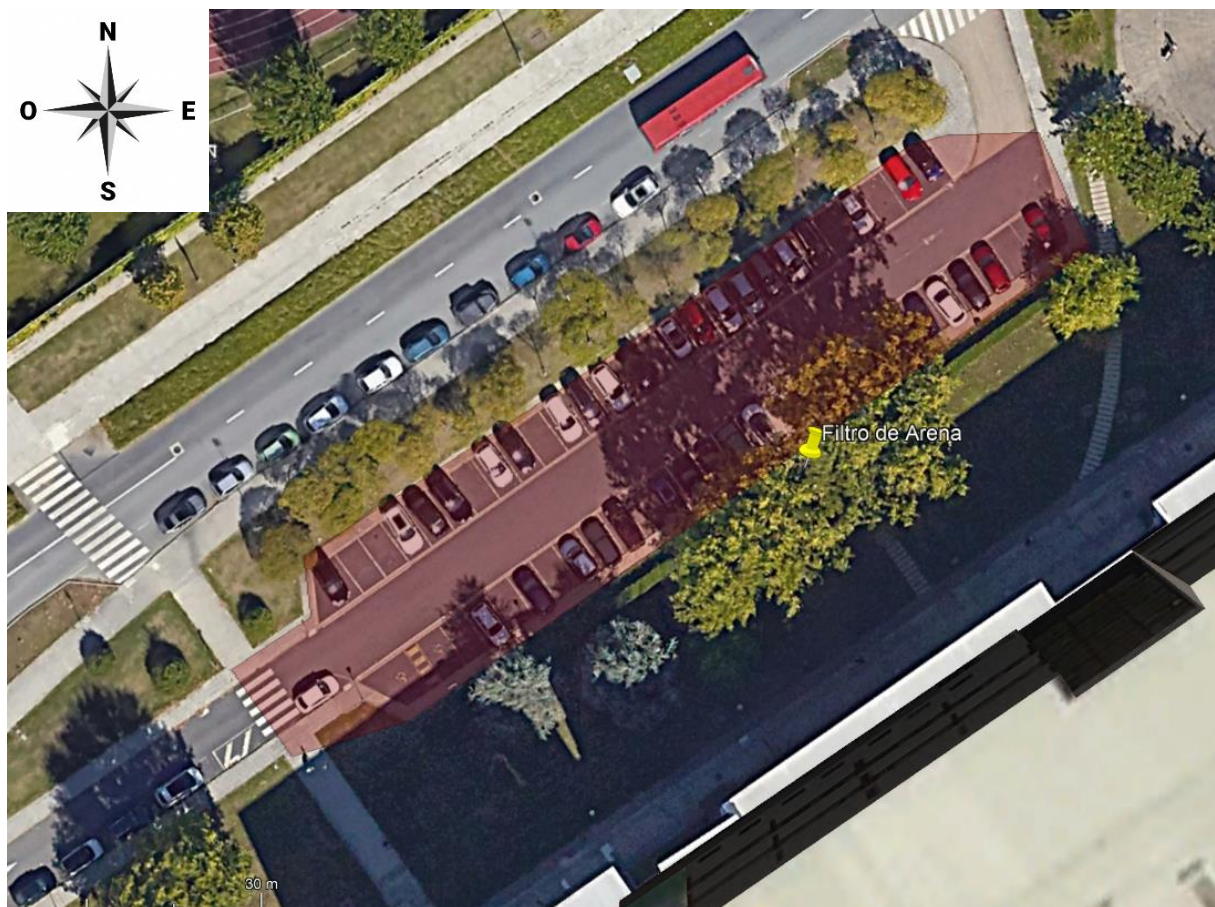


Figura 5-4. Localización del filtro de arena y de la cuenca de aportación.

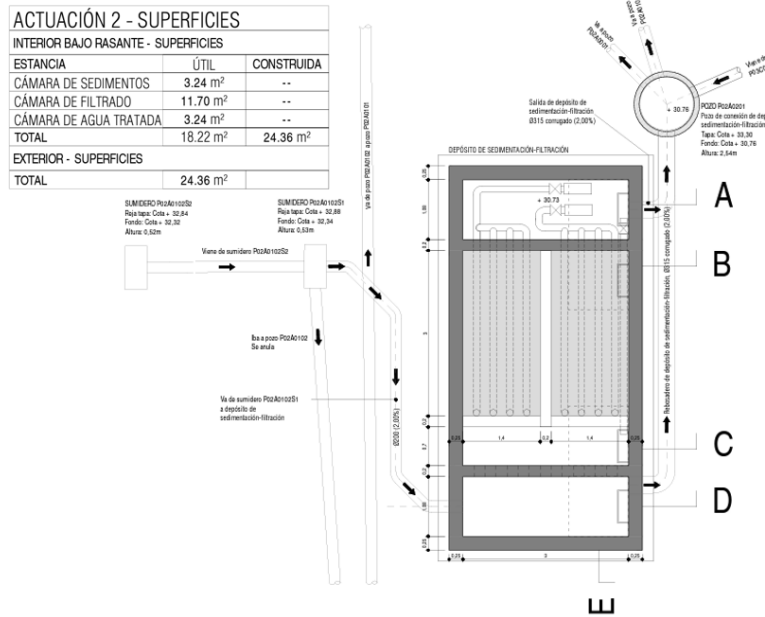


Figura 5-5. Esquema en planta del sistema de filtro de arena tipo Washington con dimensiones superficiales.

El sistema de filtro de arena tipo Washington está compuesto por tres cámaras, una de sedimentación con una superficie útil de 3,24 m², seguido de una cámara de filtración de 11,70 m² (que será donde se ponga la CTM) y por último una cámara de agua tratada con una superficie de 3,24 m², conformando un total de 18,22 m² de superficie útil. En cuanto al área de aportación (A), esquematizada en la figura 5-4, es de 895,21 m². Como se pretende situar en el escenario más desfavorable posible se considera que toda el agua de lluvia que cae escurre y por tanto se considera que toda la superficie es impermeable, de ese modo se obtendrá un espesor de CTM conservador.

En cuanto a las precipitaciones se acude al histórico para obtener la precipitación media (P) acumulada de La Coruña que se encuentra en 1.228 mm/año. Sabiendo que 1 mm equivale a 1 L/m²:

$$P = 1.228 \frac{L}{m^2 \text{ año}}$$

Por lo que, se obtiene que el volumen de agua más desfavorable a filtrar es de:

$$V = P * A = 1.228 \frac{L}{m^2 \text{ año}} * 895,21 m^2 = 1.099.317,9 \frac{L}{\text{año}} = 1.099,3 \frac{m^3}{\text{año}}$$

De la Tabla 3.2, se obtiene las concentraciones medias típicas de cobre (34 µg/L) y de zinc (160 µg/L) presentes en la escorrentía pluvial urbana.

Las cantidades anuales para cada uno de los metales, resultan:

Tabla 5-5. Cargas anuales estimadas en la cuenca de aportación al sistema de filtro Washington

Metal	Carga anual
Zinc	$= 1.099,3 \text{ m}^3 \times 0,160 \text{ g/m}^3 \approx 176 \text{ g/año}$
Cobre	$= 1.099,3 \text{ m}^3 \times 0,034 \text{ g/m}^3 \approx 38 \text{ g/año}$

De la ecuación Ec.5-6, tomando el caso más favorable que la concentración del efluente filtrado sea 0 para cada metal, y tomando los datos q_e obtenidos (tablas 5-2, y 5-4) se obtiene el peso mínimo de CTM necesaria de instalar para cada metal.

Para el cobre:

$$W_{CTM,Cu} = \frac{38 \cdot 1.000 \text{ mg}}{0,124 \text{ mg/g}} \div 1.000 \text{ g/kg} = 307 \text{ kg CTM}$$

Usando la densidad aparente de la CTM, $d = 1.440 \text{ kg/m}^3$ se obtiene el volumen de CTM necesario:

$$V = \frac{M}{d} = \frac{307 \text{ kg}}{1.440 \text{ kg/m}^3} = 0,21 \text{ m}^3$$

Este volumen será distribuido sobre la superficie de la cámara de filtración que ocupa $11,70 \text{ m}^2$. Por tanto, se obtiene una altura de CTM (h_{CTM}) de:

$$h_{CTM,Cu} = \frac{V}{S} = \frac{0,21}{11,70} = 0,018 \text{ m} = 1,80 \text{ cm}$$

Análogamente, para el zinc:

$$W_{CTM,Zn} = \frac{176 \cdot 1.000 \text{ mg}}{0,683 \text{ mg/g}} \div 1.000 \text{ g/kg} = 258 \text{ kg CTM}$$

$$V = \frac{M}{d} = \frac{258 \text{ kg}}{1.440 \text{ kg/m}^3} = 0,18 \text{ m}^3$$

$$h_{CTM,Cu} = \frac{V}{S} = \frac{0,18}{11,70} = 0,016 \text{ m} = 1,60 \text{ cm}$$

En resumen:

Tabla 5-6. Espesor necesario de CTM a instalarse en el sistema de filtro Washington

Metal	Espesor
Cobre	1,80 cm
Zinc	1,60 cm

Concluyendo, el espesor que se deberá instalar como mínimo en el filtro de arena es de 3,40 cm. Es decir, dadas las dimensiones del filtro (11,40 m²), 5,0 cm sería una altura de CTM segura para la eliminación de metales disueltos durante 1 año.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

En general, los resultados de este conjunto de experimentos demuestran claramente que la concha triturada del mejillón mediterráneo es muy eficaz para eliminar los iones metálicos Zn^{2+} y Cu^{2+} a partir de soluciones acuosas en concentraciones relativamente bajas.

El tratamiento del agua mediante lecho de flujo continuo consigue eliminar un porcentaje muy alto de los metales pesados disueltos, cobre y zinc.

Los resultados sugieren que la concha triturada de mejillón mediterráneo, comparativamente con la concha de otras variedades como la del mejillón de labios verdes, presenta un mayor potencial para la eliminación de cobre y zinc en sistemas de flujo continuo.

Los resultados sugieren que, además de los procesos de adsorción e intercambio iónico, es probable que la CTM elimine los metales pesados disueltos mediante precipitación química de sus formas insolubles de carbonato de zinc y de cobre. La disolución de carbonato cálcico, principal constituyente de la concha de mejillón, podría liberar suficiente cantidad de iones de carbonato que reaccionarían con los iones de cobre y/o de zinc para formar precipitados insolubles.

La aplicación como material de eliminación de metales pesados permite valorizar el residuo de concha de mejillón. Dada la gran cantidad producida en Galicia, este residuo puede sustituir o reducir el consumo de otros materiales adsorbentes sintéticos, como el carbón activado, que consumen una ingente cantidad de energía en su fabricación. Además, de su menor coste, la CTM tendría un mejor ciclo de vida, por lo que sería un material más sostenible ambiental y económicamente.

Futuros trabajos podrían orientarse a comprobar si la precipitación química es un mecanismo significativo en el tratamiento de aguas con concha triturada de mejillón. Si esto se comprueba, la CTM no solo contribuiría a la eliminación de metales pesados, sino que también podría proporcionar una fuente de carbonato de zinc y cobre, sales que tienen diversas aplicaciones, por ejemplo, en agricultura como oligoelemento, en el área de la salud como complemento en dietas deficitarias en zinc, en fabricación de antisépticos y de pigmentos.

Los resultados experimentales de otros estudios sugieren claramente que la concha de mejillón tiene un potencial considerable para el tratamiento de aguas pluviales urbanas que contienen Zn, Cu y potencialmente otros cationes metálicos disueltos, como Pb y Cd. Los trabajos futuros podrían comprobar el grado de afinidad de la CTM por los diferentes metales disueltos. Es decir, las soluciones acuosas de ensayo podrían prepararse disolviendo conjuntamente varios metales pesados, para que compitan por los sitios de adsorción/intercambio. Con ensayos de este tipo, se puede evaluar la capacidad máxima de eliminación conjunta de metales pesados,

proporcionando una observación más parecida a la realidad de las aguas contaminadas por un grupo amplio de metales pesados.

Resultó difícil comparar el rendimiento de la concha de mejillón mediterráneo con informes publicados sobre el uso de otros tipos de concha y otros adsorbentes para un propósito similar debido a las diferencias en los estudios, incluido el uso de diferentes especies de metales y diferentes unidades de medida y métodos que no son directamente comparables. Así, se podría tender en futuros trabajos a una cierta normalización de los estudios, al menos acotando mejor las condiciones de contorno para un determinado tipo de agua. En el caso de los estudios que está realizando el GEAMA, por ejemplo, las soluciones acuosas de ensayo podrían simular más aproximadamente las características bien de un agua de escorrentía pluvial (urbana o de carreteras) o de un efluente secundario o físico-químico de una EDAR municipal.

Dado que la concha de mejillón es un producto de desecho, tiene un bajo coste de suministro, aunque el manejo, la trituración y el transporte se sumarían al coste de utilizar este producto para el tratamiento de aguas pluviales. El material también tiene la ventaja potencial de poder reemplazar la arena de filtros de arena diseñados para eliminar sólidos en suspensión de las aguas pluviales. Así, se eliminaría no solo sólidos en suspensión, sino también metales pesados disueltos.

Se recomienda más investigación para determinar de forma más completa el potencial de la concha de mejillón para el tratamiento de metales disueltos en aguas pluviales. Es necesario determinar el papel del tamaño de partícula y del área superficial de la concha triturada de mejillón sobre la eficiencia en la captura de metales disueltos. Además, debe investigarse la eficiencia de la CTM bajo un intervalo de velocidades de flujo más amplio.

Al realizar cualquier investigación futura, se debe prestar especial atención a algunos factores clave. El pH de las soluciones utilizadas y de los efluentes producidos deben controlarse cuidadosamente porque se sabe que el pH afecta en gran medida la eficiencia de captura de algunos iones metálicos por parte de algunos adsorbentes. Las reacciones químicas entre los compuestos metálicos disueltos y el material de la concha podrían causar cambios en el pH de las soluciones experimentales y, a su vez, modificar la eficiencia de la captura de metales.

Referencias

Abdulkarim, A., Isa, M.T., Abdulsalam, S., Muhammad, A. J., Ameh, A. O. (2013). Extraction and Characterisation of Chitin and Chitosan from Mussel Shell. *Civil and Environmental Research*, 3(2): 108-114.

Alabaraoye, E., Achilonu, M., Hester, R. (2018). Biopolymer (Chitin) from Various Marine Seashell Wastes: Isolation and Characterization. *J Polym Environ*, 26:2207–2218. DOI 10.1007/s10924-017-1118-y.

Allan, G. G., Fox, J. R., and Kon, N. (1978). A critical evaluation of the potential sources of chitin and chitosan. *Proceedings of the First International Conference in Chitin/Chitosan*, Cambridge (MA), Pp, 64-85.

An, H.K.; Park, B.Y.; Kim, D.S. (2001). Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research* 35(15): 3551-3556

AppeloC, A. J., and Postma, D. (1993). “Geochemistry, Groundwater and Pollution”. A.A. Balkema Publisher: Rotterdam, Brookfield, 536 pp.

Appenroth K-J. (2010). Definition of “heavy metals” and their role in biological systems. In: Sherameti I, Varma A (eds) *Soil heavy metals*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, pp 19–29.

Aranaz, I., Mengibar, M., Harris, R., Paños, I., Miralles, B., Acosta, N., Galed, G. and Heras, Á. (2009). Functional Characterization of Chitin and Chitosan. *Current Chemical Biology*, pp, 203-230.

Babel, S., and Kurniawan T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazardous Materials*, 97: 219- 243.

Chu, K.H., and Hashim, M.A. (2003). Modeling batch equilibrium and kinetics of copper removal by crab shell. *Separation Science and Technology*, 38(16): 3927-3950.

Chui, V.W.D., Mok, K.W., et al. (1996). Removal and recovery of copper (II), chromium (III), and nickel (II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns. *Environment International*, 22(4): 463-468.

Craggs, R.; Cooke, J.; Mathieson, T., Park, J. (2010). “Potential of Mussel Shell as a Biosorbent for Stormwater Treatment”. Prepared by NIWA for Auckland Regional Council, Auckland Regional Council Technical Report 2010/046.

Craggs, R.; Cooke, J., et al. (2006). Potential of mussel shell as a biosorbent for stormwater treatment, NIWA Client Report. HAM 2006 -167.

Currie, J.A., Harrison, N.R., et al. (2007). A preliminary study of processing seafood shells for eutrophication control. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2: 460–467.

Degrémont (2009). “Manual Técnico del Agua”, Edita: S.A.E. Depuración Aguas Degrémont, Madrid, ISBN 8430016511, 1.236 páginas.

Droste, R. L. 1997. “Physical-chemical treatment for dissolved constituents”, in *Theory and practice of water and wastewater treatment*, R.L. Droste, ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, pp, 457-512.

Evans, J. R., Davids, W. G., et al. (2002). Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Research*, 36(13): 3219-3226.

Fernández Pérez, B.; Ayala Espina, J.; Fernández González, M.d.L.Á. (2022). Adsorption of Heavy Metals Ions from Mining Metallurgical Tailings Leachate Using a Shell-Based Adsorbent: Characterization, Kinetics and Isotherm Studies. *Materials*, 15, 5315, <https://doi.org/10.3390/ma15155315>.

Figueiredo, S, A., Loureiro, J. M., et al. (2005). Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies. *Wat Res*, 39(17): 4142-4152.

Flick, E.W. (1991). “Water treatment chemicals: an industrial guide”, Noyes Publications, Park Ridge, NJ.

Fu, F., and Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manag*, 92(3):407–418.

Gao, P., Liao, Z., Wang, X-x., Bao, L-f., Fan, M-h., Li, X-m., et al. (2015). Correction: Layer-by-Layer Proteomic Analysis of *Mytilus galloprovincialis* Shell, *PLoS ONE*, 10(9): e0137487.

Gisi de, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustain Mater Technol*, 9:10–40.

Harland, C.E. (1994). “Ion Exchange: Theory and Practice”, 2nd edition, © Royal Society of Chemistry: Cambridge (UK),

Hung, T,-C., and Li-Ming Han, S. (1977). Chitin, chitosan and shellfish-shell powders as adsorbents for heavy metal ions from aqueous solutions: *Acta Oceanography Taiwan*, 7: 56-63.

Isa, M.T., Ameh, A.O., Tijjani, M., Adama, K.K. (2012). Extraction and characterization of chitin and chitosan from Nigerian sources. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, VI (1): 446-453.

Kim, D.S., and Park, B.Y. (2001). Effects on the removal of Pb²⁺ from aqueous solution by crab shell. *J Chemical Technology and Biotechnology*, 76(11): 1179-1184.

Köhler, S. J., Cubillas, P., et al. (2006). Removal of cadmium from wastewater by aragonite shells and the influence of other divalent cations. *Env Sci Technol*, 41: 112-118.

Martínez-García, C. (2016). “Estudio del comportamiento concha de mejillón como árido para la fabricación de hormigones en masa: aplicación en la cimentación de un módulo experimental”, Trabajo Fin de Grado, Escola Universitaria de Arquitectura Técnica, Departamento de Tecnología de la Construcción, Universidade da Coruña.

McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriott, P. (1993). “Adsorption”, In: *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Inc, New York.

Metcalf & Eddy (1995), “Ingeniería de Aguas Residuales, Tratamiento, vertido y reutilización”, McGraw-Hill / Interamericana de España, S.A.: Madrid (España).

Minton, G. R. (2005). “Stormwater Treatment: Biological, Chemical, and Engineering Principles”, second Edition, Resource Planning Associates Press, Seattle, Washington USA.

MITECO (2023). “Metales Pesados”. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Disponible on-line en www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/prob-amb/metales_pesados.aspx.

MITECO (2023). “Estrategia Española de Economía Circular”. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. On-line en www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/estrategia/

Neumann, S., and Fatula, P. (2009). Principles of ion exchange in wastewater treatment. *Asian Water* 14–19.

No, H. K., and Meyers, S. P. (1995). Preparation and characterization of chitin and chitosan. *J Aquatic Food Product Technology*, 4: 27–51.

Nodar, J. (2022). “Isotermas de adsorción de amonio, cobre y zinc utilizando concha triturada de mejillón mediterráneo como (bio)adsorbente”. Comunicación personal.

Nomanbhay, S.M., and Palanisamy, K. (2005). Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8(1): DOI: 10.2225/vol8-issue1-fulltext-7.

Osakwe, S. A., and Maduako, A.U.C. (2004). Reclamation of waste lubricating oils using ground periwinkle shell adsorbents. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, 47(4): 312-315.

Papadimitriou, Ch. A., Krey, G., Stamatis, N., Kallianiotis, A. (2017). The use of waste mussel shells for the adsorption of dyes and heavy metals. *J Chem Technol & Biotechnol*, 92(8): 1943-1947. DOI: 10.1002/jctb.5247.

Pickmere, S., and Mathieson, T. (2007). Potential of mussel shell as a biosorbent for stormwater treatment – 056/07 experimental results. NIWA Client Report, HAM2007-101.

Pitt, R., Maestre, A., Morquecho, R. (2004). The National Stormwater Quality Database (NSQD), Version 1.1. University of Alabama, Tuscaloosa, AL. <http://rpitt.eng.ua.edu/Research/ms4/Paper/Mainms4paper.html>

Pradhan, S.; Shukla, S. S., Dorris, K. L. (2005). Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells. *J Hazardous Materials*, 125(1-3): 201-204.

Rae, I. B., and Gibb, S. W. (2003). Removal of metals from aqueous solutions using natural chitinous materials. *Wat Sci Technol*, 47(10): 189-196.

Rojas, G.; Silva, J., et al. (2005). Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. *Separation and Purification Technology*, 44(1): 31-36.

Sag, Y., and Aktay, Y. (2002). A comparative study for the sorption of Cu (II) ions by chitin and chitosan: application of equilibrium and mass transfer models. *Separation Science and Technology* 37: 2801-2822.

Sanks, R. L. (1978). "Ion Exchange", in *Water Treatment Plant Design*, R.L. Sanks, ed., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, pp, 597-662.

Santín, M. L. (2019). "Evaluación del uso del residuo de concha de mejillón como fuente de carbonato cálcico para procesos de desulfuración de gases". PFM, Máster en Ingeniería Ambiental, Dpto, Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, Sevilla.

Schmuhl, R.; Krieg, H.M. et al. (2001). Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, 27(1): 1-7

Silva, T.H., Mesquita-Guimarães J., Henriques B., Silva F.S., Fredel, M.C. (2019). The potential use of oyster shell waste in new value-added by-product. *Resources*, 8(1):13-20.

Suárez, J., et al. (2017). "Caracterización granulométrica de la zeolita". Informe Interno del Proyecto "Aplicación de la zeolita como material de intercambio para eliminar metales pesados y amonio de efluentes de EDAR con tratamiento físico-químico". Preparado para Extraco S.A.

Suárez, J., Jiménez, V., Anta, J., et al. (2019). Contaminación en las escorrentías pluviales de autopistas y viales con alta intensidad de tráfico, *Obras Públicas*.

Taboada, E.; Cabrera, G., Cardenas, G. (2003). Retention capacity of chitosan for copper and mercury ions. *J of Chilean Chemical Society*, 48: 1-13.

Tamjidi, S., and Ameri, A. (2020). A review of the application of sea material shells as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater. *Enviro Sci & Pollution Res*, 27, 31105–31119.

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J. (2012). Heavy metals toxicity and the environment. In: Luch A (ed) *Molecular, clinical and environmental toxicology*, Springer, Berlin, pp 133–164.

Thind, J., McDougall, D.R., Jones, M.I. et al. (2022). Preliminary Laboratory Investigations into Zinc and Copper Adsorption by Crushed Bivalve Shells. *Water Air Soil Pollut* 233, 332, doi: 10.1007/s11270-022-05805-4.

Trellu, C., Mousset, E., Pechaud, Y., Huguenot, D., Van Hullebusch, E. D., Esposito, G., Oturan, M. A. (2016). Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: a critical review. *J Hazard Mater*, 306:149–174.

Tudor, H.E. (1999). Detoxification of metal contaminated industrial effluents using shellfish processing waste. Ph.D, Thesis, Columbia University.

Tudor, H.E.; Gryte, C.C., Harris, C.C. (2006). Seashells: Detoxifying agents for metal-contaminated waters. *Water Air & Soil Pollution*, 173(1-4): 209-242.

U.S. EPA (1983). “Results of the Nationwide Urban Runoff Program”. Volume I: Final report, Water Planning Division, U.S. EPA, NTIS No, PB 84-185552, Washington, DC.

Vardhan, K. H., Kumar, P. S., Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives. *J Mol Liq*, 290:111197–111218.

Vazquez, G., Antorrena, G., Gonzalez, J. and Doval, M. D. (1994). Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus Pinaster* bark. *Bioresource Technol*, 48, 251-255.

Vold, I. M. N., Varum, K. M., et al. (2003). Binding of ions to chitosan - Selectivity studies. *Carbohydrate Polymers*, 54(4): 471-477.

Wan Ngah, W.S.; Kamari, A., et al. (2004). Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *Int J Biological Macromolecules*, 34(3): 155-161.

Wan, M.-W.; Petrisor, I.G. et al. (2004). Copper adsorption through chitosan immobilized on sand to demonstrate the feasibility for in situ soil decontamination, *Carbohydrate Polymers*, 55(3): 249-254.

Wantanaphong, J.; Mooney, S.J. et al. (2005). Natural and waste materials as metal sorbents in permeable reactive barriers (PRBs). *Environmental Chemistry Letters*, 3(1): 19-23.

Yan-jiao, G. (2011). Cadmium and cobalt removal from heavy metal solution using oyster shells adsorbent. *Proceedings of the International Conference on Consumer Electronics, Communications and Networks*, IEEE Foundation, pp, 1098-1101.

<https://emigracion.xunta.gal/es/>; acceso el 23 de mayo del 2023

Anexo 1: Resultados de los ensayos

Primer ensayo Zn⁺²

tiempo (h)	C (mg Zn ⁺² /L)	C/C0
0,00	0,10	0,03
0,17	0,00	0,00
0,33	0,41	0,14
0,50	0,51	0,17
0,67	0,80	0,27
1,00	1,20	0,40
1,33	1,47	0,49
1,67	1,73	0,58
2,00	1,75	0,59
2,67	2,15	0,72
3,33	1,97	0,66
4,00	1,93	0,65
4,67	1,97	0,66
5,33	2,16	0,73
8,00	2,31	0,78
10,00	2,25	0,76
11,33	2,22	0,75

Segundo ensayo de Zn⁺²

tiempo (h)	C (mg Zn ⁺² /L)	C/C0
0,00	0,00	0,00
2,00	0,00	0,00
3,00	0,00	0,00
8,00	0,03	0,01
8,50	0,00	0,00
11,00	0,04	0,01
13,00	0,05	0,01
22,50	0,21	0,05
23,00	0,38	0,08
24,00	0,17	0,04
29,00	0,34	0,07
48,00	0,27	0,06
71,50	0,51	0,11
95,50	0,56	0,12
191,50	0,50	0,11

Primer ensayo Cu⁺²

tiempo (h)	C (mg Cu ⁺² /L)	C/C0
0,00	0,55	0,07
0,25	0,33	0,04
0,50	1,01	0,12
0,75	2,51	0,30
1,00	3,70	0,44
1,25	4,73	0,57
1,50	5,17	0,62
1,75	5,59	0,67
2,00	5,83	0,70
2,25	6,00	0,72
2,50	6,22	0,74
2,75	6,36	0,76
3,00	6,42	0,77
7,25	6,92	0,83

Segundo ensayo de Cu⁺²

tiempo (h)	C (mg Cu ⁺² /L)	C/C0
0,00	0,80	0,16
24,00	1,03	0,21
96,00	3,51	0,72
120,00	3,73	0,77
143,00	3,40	0,70
165,00	3,10	0,64
192,00	4,10	0,85
260,25	3,48	0,72