

Resumen

Los metales pesados tienen un grado de toxicidad elevado, por lo que su eliminación o disminución en efluentes industriales es muy importante para evitar la contaminación en el medio acuático, ya que representa una de las principales fuentes de origen.

Las principales técnicas para la eliminación de metales pesados son la precipitación química, la ósmosis inversa, el intercambio iónico con resinas, la adsorción sobre carbón activo, los procesos de oxidación-reducción, los tratamientos electroquímicos y la extracción con disolventes. Estas técnicas tienen muy buenos resultados a altas concentraciones de metales pesados, pero tienen un alto coste a nivel energético y de reactivos por lo que se están desarrollando técnicas alternativas como la biosorción. La biosorción es una técnica que, posiblemente, sustituirá a las demás técnicas gracias a la eficiencia y la utilización de biosorbentes de bajo coste.

El principal objetivo de este proyecto es estudiar la utilización de residuos agrícolas, poso de café o raspo de uva, como biosorbentes para tratar una disolución de unos baños gastados procedentes de una empresa de recubrimientos de superficies que contienen un alto contenido de Ni (II). Todos los experimentos se realizan a escala laboratorio, a una misma concentración de metal, a temperatura ambiente y mediante ensayos en continuo, utilizando una columna de lecho fijo, de 25 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro interno.

Los resultados obtenidos en el presente estudio experimental indican que:

- Ambos residuos pueden ser viables para la biosorción del Ni (II), aunque el raspo de uva presenta una mayor capacidad de adsorción. Los valores de capacidad de adsorción obtenidos con el raspo de uva y poso de café han sido aproximadamente de 20 mg Ni/g y 12 mg Ni/g respectivamente, valores superiores a los obtenidos en estudios anteriores con el mismo baño de níquel a concentraciones menores.
- Al estudiar la influencia de diferentes variables sobre el proceso de biosorción se ha observado que el pH de la disolución inicial (entre 1,8 – 5,5) no ha sido una variable significativa en los experimentos. Sin embargo el caudal de alimentación y la variación de altura del lecho o cantidad de residuo ha influido en el tiempo de ruptura aunque no en la capacidad de adsorción del metal.
- Los experimentos de desorción del Ni (II) demostraron que ésta es más favorable con raspo de uva que con el poso de café, a un pH de la disolución inicial de 5,5.
- Los modelos de Thomas, BDST y Yoon-Nelson, que son los más usuales en este tipo de estudios, se han ajustado adecuadamente a los datos experimentales y han permitido calcular los parámetros cinéticos del proceso de biosorción con ambos residuos.

Sumario

| | |
|---|-----------|
| RESUMEN | 1 |
| SUMARIO | 3 |
| 1. PREFACIO | 7 |
| 1.1. Origen del proyecto | 7 |
| 1.2. Motivación | 7 |
| 2. INTRODUCCIÓN | 8 |
| 2.1. Objetivos del proyecto | 8 |
| 2.2. Alcance del proyecto | 8 |
| 3. METALES PESADOS | 9 |
| 3.1. Contaminación de metales pesados | 9 |
| 3.2. Límites de vertido de metales pesados en aguas residuales | 9 |
| 3.3. Límites de metales pesados en aguas aptas para el consumo humano | 10 |
| 3.4. Níquel (Ni) | 11 |
| 3.4.1. Introducción | 11 |
| 3.4.2. Efectos del níquel en la salud y en el medio ambiente | 12 |
| 3.5. Baños de níquel | 12 |
| 4. TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES | 14 |
| 4.1. Introducción | 14 |
| 4.2. Técnicas para la eliminación de metales pesados | 14 |
| 4.2.1. Precipitación química | 14 |
| 4.2.2. Ósmosis inversa | 15 |
| 4.2.3. Intercambio iónico con resinas | 15 |
| 4.2.4. Adsorción sobre carbón activo | 16 |
| 4.2.5. Procesos de oxidación-reducción | 16 |
| 4.2.6. Tratamientos electroquímicos | 16 |
| 4.2.7. Extracción con disolventes | 16 |
| 4.3. Comparación de las técnicas de eliminación | 18 |
| 5. LA BIOSORCIÓN, LA TECNOLOGÍA ALTERNATIVA. | 19 |
| 5.1. Características de la biosorción | 19 |
| 5.2. Proceso de adsorción en columna | 20 |
| 5.3. Proceso de desorción en columna | 21 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 5.4. | Posibles mecanismos implicados en la biosorción | 21 |
| 5.4.1. | Intercambio iónico..... | 21 |
| 5.4.2. | Adsorción..... | 21 |
| 5.4.3. | Microprecipitación | 22 |
| 5.5. | Principales factores que afectan a la biosorción..... | 22 |
| 5.5.1. | Tipos de biosorbentes..... | 22 |
| 5.5.2. | Tamaño de partícula | 24 |
| 5.5.3. | Tipo de metal | 24 |
| 5.5.4. | pH de la disolución..... | 24 |
| 5.5.5. | Presencia de otros iones en disolución..... | 25 |
| 5.5.6. | Presencia de agentes complejantes | 25 |
| 5.6. | Modelización matemática de la biosorción | 25 |
| 5.6.1. | Modelo de Thomas | 25 |
| 5.6.2. | Modelo BDST | 26 |
| 5.6.3. | Modelo de Yoon-Nelson | 27 |
| 5.7. | Caracterización de los biosorbentes utilizados..... | 28 |
| 5.7.1. | Poso de café..... | 28 |
| 5.7.2. | Raspo de uva..... | 29 |
| 6. | PARTE EXPERIMENTAL | 31 |
| 6.1. | Antecedentes..... | 31 |
| 6.2. | Objetivos de la experimentación..... | 32 |
| 6.3. | Metodología general | 32 |
| 6.3.1. | Reactivos, disoluciones, materiales y equipos..... | 32 |
| 6.3.2. | Diagrama de flujo del proceso de adsorción en columna..... | 33 |
| 6.3.3. | Diagrama de flujo del proceso de desorción en columna..... | 34 |
| 6.3.4. | Montaje experimental..... | 35 |
| 6.3.5. | Diagrama de flujo para el análisis de níquel con el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AAS) | 36 |
| 6.4. | Resultados de los experimentos..... | 37 |
| 6.4.1. | Experimento I..... | 38 |
| 6.4.2. | Experimento II..... | 42 |
| 6.4.3. | Experimento III..... | 47 |
| 6.4.4. | Experimento IV | 52 |
| 6.4.5. | Experimento V | 56 |
| 6.4.6. | Experimento VI | 60 |
| 6.4.7. | Experimento VII | 63 |
| 7. | TRATAMIENTO Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS | 68 |
| 7.1. | Influencia del pH de la disolución..... | 68 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 7.2. | Influencia del caudal de alimentación en la columna | 73 |
| 7.3. | Influencia de la altura del lecho de la columna..... | 74 |
| 7.4. | Influencia del tipo de biosorbente en la columna | 76 |
| 7.5. | Modelizaciones matemáticas de los datos experimentales | 77 |
| 7.5.1. | Modelizaciones matemáticas a partir de regresiones lineales | 77 |
| 7.5.2. | Modelizaciones matemáticas a partir de regresiones no lineales..... | 80 |
| 8. | IMPACTO AMBIENTAL DEL PROYECTO | 83 |
| 9. | TRATAMIENTO DE RESIDUOS | 84 |
| 10. | PRESUPUESTO | 85 |
| 10.1. | Material fungible | 85 |
| 10.2. | Material básico de laboratorio | 86 |
| 10.3. | Reactivos..... | 87 |
| 10.4. | Equipos | 87 |
| 10.5. | RRHH y servicios | 88 |
| 10.6. | Coste total del proyecto..... | 89 |
| | CONCLUSIONES | 91 |
| | AGRADECIMIENTOS | 93 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 95 |

1. Prefacio

1.1. Origen del proyecto

Este proyecto está enmarcado como uno de los objetivos del proyecto “Desarrollo de Tecnología a Escala Piloto para Depuración de Aguas Contaminadas con Iones Metálicos mediante Residuos Agroalimentario – TECMET”, con referencia CTM2012-37215-C02-01/02, y está financiado por el Ministerio de Educación y Cultura de España. Este es la continuación del proyecto “Valorización de residuos vegetales procedentes de procesos industriales como adsorbentes para la eliminación de iones metálicos de efluentes acuosos– VALÓRAME”, con referencia CTM2005-07342-C02-02, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación dentro del programa de Tecnologías Medioambientales.

Los responsables del proyecto TECMET son el grupo de investigación SETRI (<https://www.eq.upc.edu/recerca/setri>) del departamento de Ingeniería Química de E.T.S.E.I.B. (UPC) conjuntamente con el grupo MiMA (Grup Metalls i Medi Ambient) de la Universidad de Gerona (UdG).

Los objetivos de dicho proyecto son investigar a nivel escala piloto la eliminación de metales pesados en aguas contaminadas procedentes de industrias de recubrimiento de superficies mediante la biosorción con residuos agroalimentarios y desarrollar e implementar un sistema automatizado multi-paramétrico basado en lenguas electrónicas para el seguimiento del proceso de eliminación.

1.2. Motivación

Las industrias de tratamiento de superficies generan una gran cantidad de efluentes contaminados con metales. Los tratamientos convencionales para eliminar o disminuir la concentración de estos metales tienen un alto coste, debido a la gran cantidad de reactivos y energía que se necesitan en los procesos.

Es por eso que, la principal motivación de este proyecto es reutilizar residuos agrícolas como biosorbentes de bajo coste para poder utilizarlos industrialmente como alternativa de los adsorbentes convencionales en los tratamientos de efluentes industriales contaminados con metales pesados. De este modo se le da una utilización a estos residuos y al mismo tiempo se reduce el coste económico.

2. Introducción

2.1. Objetivos del proyecto

El objetivo principal de este proyecto es estudiar la viabilidad de utilizar residuos agrícolas (raspo de uva y poso de café) como biosorbentes de bajo coste en experimentos en columnas de lecho fijo para el post-tratamiento de unos baños gastados, procedentes de una industria de tratamiento de superficies de Barcelona, que contienen un alto contenido en Ni (II). Como objetivos específicos se pretende:

- Determinar la influencia del tipo de biosorbente utilizado, la cantidad de biosorbente o altura en columna, el caudal sobre el proceso de biosorción y el pH de la disolución.
- Calcular la capacidad de adsorción de metal a partir de las curvas de ruptura experimentales usando los modelos matemáticos habituales en estos estudios.
- Determinar la capacidad de desorción o elución del metal una vez adsorbido en el residuo y calcular el porcentaje de desorción.

2.2. Alcance del proyecto

El alcance de este trabajo es realizar un estudio bibliográfico sobre los efectos que tiene la presencia de metales pesados en el medio acuoso, centrándose en el Ni (II) y sobre los distintos tratamientos, implantados en la industria, para la eliminación de metales pesados y en particular, sobre el tratamiento de la biosorción y los residuos agrícolas, como raspo de uva y poso de café.

Posteriormente, se realizarán experimentos en continuo a una escala mayor en comparación con otros estudios previos realizados también con los mismos baños de Ni (II), para así poder tratar concentraciones más elevadas de metal y más cercanas a los valores de dicho metal en los baños de recubrimiento. Los datos experimentales de adsorción se expresarán como curvas de ruptura y se tratarán mediante tres modelos matemáticos (Thomas, BDST y Yoon-Nelson), para calcular los parámetros cinéticos, de modo que se compararán los resultados del ajuste lineal con el no lineal (utilizando Mintab). Además, se realizará la desorción de todos los experimentos y se calculará la capacidad de desorción del metal una vez adsorbido sobre el biosorbente. Finalmente, se discutirán los distintos resultados y se extraerán conclusiones.

3. Metales pesados

3.1. Contaminación de metales pesados

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta, entre $4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, con cierta toxicidad para el ser humano.

Muchos de los metales que tienen una densidad alta no son especialmente tóxicos y algunos son elementos esenciales en el ser humano (oligoelementos), independientemente de que a determinadas concentraciones puedan ser tóxicos en alguna de sus formas. Algunos ejemplos de oligoelementos son el cobalto, el zinc y el molibdeno. Sin embargo, hay una serie de elementos que en alguna de sus formas pueden representar un serio problema medioambiental y es común referirse a ellos con el término genérico de “metales pesados”. La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Los metales pesados tóxicos más conocidos son el mercurio, el plomo y el cadmio.

Una vez emitidos hacia el ambiente, principalmente debido a la actividad industrial y minera, pueden permanecer durante cientos de años en el ambiente, contaminando el suelo y acumulándose en las plantas y los tejidos orgánicos. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a lo largo de la cadena alimenticia; se incorporan con los alimentos o como partículas que se respiran y se van acumulando en el organismo, hasta llegar a límites de toxicidad. (AECOSAN, 2013)

3.2. Límites de vertido de metales pesados en aguas residuales

Algunos límites de metales pesados en aguas residuales se muestran en la Tabla 3.1:

| Metal pesado | Límite ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) |
|--------------|--|
| Aluminio | 20 |
| Bario | 10 |
| Cadmio | 0,5 |
| Cobre | 3 |
| Cromo | 3 |

| | |
|------------------|-----|
| Zinc | 10 |
| Estaño | 5 |
| Manganeso | 2 |
| Mercurio | 0,1 |
| Níquel | 5 |
| Plomo | 1 |
| Selenio | 0,5 |

Tabla 3.1 Límites de metales pesados en aguas residuales. (DOGC, 2003)

3.3. Límites de metales pesados en aguas aptas para el consumo humano

Los límites de metales pesados en aguas aptas para el consumo humano son distintos a los vertidos residuales. A continuación se muestra una tabla con algunos límites en aguas para el consumo humano, Tabla 3.2.

| Metal pesado | Límite ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) |
|---------------------|--|
| Cadmio | 5 |
| Cobre | 2000 |
| Cromo | 50 |
| Mercurio | 1 |
| Níquel | 20 |
| Plomo | 10 |
| Selenio | 10 |

Tabla 3.2 Límites de metales pesados en aguas aptas para el consumo humano. (Statutory instruments, 2014)

3.4. Níquel (Ni)

3.4.1. Introducción

Símbolo Ni, número atómico 28, metal duro, blanco-plateado, dúctil y maleable. La masa atómica del níquel presente en la naturaleza es 58,71 g/mol. El níquel tiene una porosidad muy baja, es inoxidable, tenaz y resistente. La densidad del níquel es 8,90 veces la del agua a 20°C; se funde a 1455°C y hierve a 2840°C. (Lenntech, 2014)

El estado de oxidación más común del níquel es +2, que forma compuestos con todos los aniones más comunes, tales como sulfuros, sulfatos, carbonatos, hidróxidos y haluros. Además de los compuestos simples o sales, el níquel forma una variedad de compuestos de coordinación o complejos. La mayor parte de los compuestos de níquel son verdes o azules a causa de la hidratación o de la unión de otros ligandos con el catión.

A continuación se muestra el diagrama de fracción de níquel a una concentración total de $20\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ realizado con el Software Hydra/Medusa (Hydra/Medusa, 2013) (Figura 3.1). En el diagrama de fracción podemos ver las especies predominantes según el pH del medio. Se ha escogido esta concentración debido a que es el límite en aguas que son aptas para el consumo humano (Tabla 3.2), a partir de un pH de 8,5 se puede observar cómo se forma el sólido ($\text{Ni}(\text{OH})_2$).

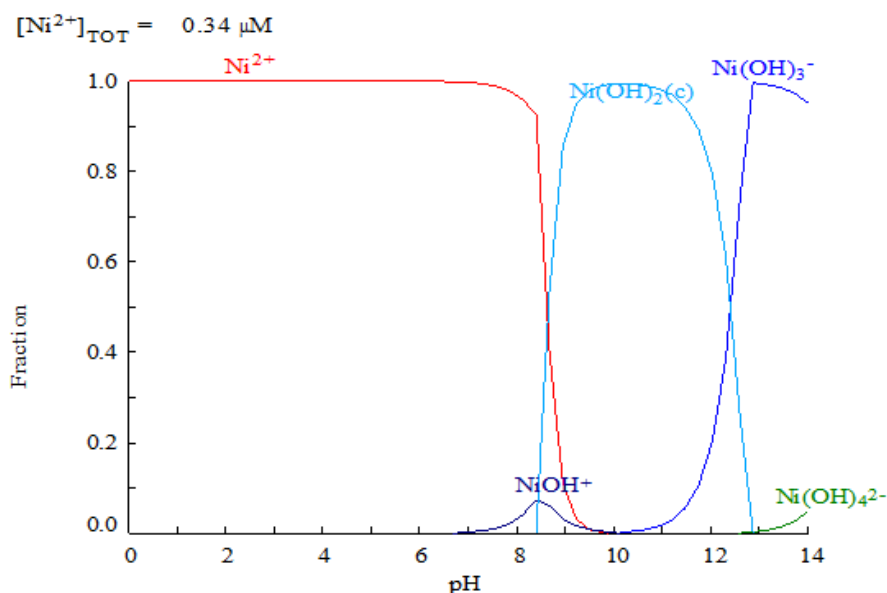


Figura 3.1 Diagrama de fracción de Ni (II) en función del pH.

Más del 70% del níquel producido anualmente se utiliza para producir aleaciones. También es utilizado en las industrias de recubrimiento de metales, en la fabricación de baterías, como catalizador y en la industria del vidrio y la cerámica.

Debido al gran uso de este metal, se libera una cantidad de níquel hacia la atmósfera, aguas y suelos, por lo que debe controlarse su uso y su liberación. (ATSDR, 2005)

3.4.2. Efectos del níquel en la salud y en el medio ambiente

En pequeñas cantidades el níquel es esencial, es lo que llamamos como oligoelemento, un bioelemento presente en los seres vivos en pequeñas cantidades necesario, pero cuando se toma en muy altas cantidades puede ser peligroso para la salud humana. La toma de altas cantidades de níquel puede llevar a tener diversas consecuencias:

- Elevadas probabilidades de desarrollar cáncer.
- Enfermedades y mareos después de la exposición al gas de níquel.
- Embolia de pulmón.
- Fallos respiratorios.
- Defectos de nacimiento.
- Asma y bronquitis crónica.
- Reacciones alérgicas.
- Desórdenes del corazón.

El níquel provoca un efecto medioambiental, puesto que el níquel es liberado al aire por las plantas energéticas. Este se deposita en el suelo o cae después de reaccionar con las gotas de lluvia. Eliminar el níquel del aire lleva un periodo largo de tiempo. El níquel puede también terminar en la superficie del agua cuando es parte de las aguas residuales. (Lenntech, 2014) (ATSDR, 2005)

Incluso la toxicidad del níquel de otros metales se ha estudiado mediante el bioensayo Microtox para determinar la influencia del medio iónico sobre la toxicidad de los metales. Los resultados pusieron en evidencia que la toxicidad del metal depende de la especiación, siendo la especie libre Ni^{2+} la más tóxica. (Villaescusa, et al., 1997)

3.5. Baños de níquel

Muchos metales tienden a oxidarse, como por ejemplo el hierro, por lo que se han llevado a cabo varios procesos que se utilizan para proteger estos metales para que así no lleguen a oxidarse. La mayoría de estos procesos consisten en recubrimientos mediante electrodeposición con metales más resistentes, pero actualmente también se aplica un proceso no electrolítico, el recubrimiento de níquel químico. La técnica de recubrimiento de

níquel químico se basa en la adherencia del metal a la superficie del sustrato mediante una reacción superficial, por tanto, es necesario realizar un proceso previo para la adecuación de la superficie y evitar que ésta presente impurezas. Este procedimiento consta de dos etapas, el desengrasado y el decapado. Una vez realizado el decapado y antes de niquelar, las piezas de acero aleado, inoxidable o materiales que no sean autocatalíticos, tienen que activarse químicamente para obtener una adherencia satisfactoria. Por esta razón se les realiza un pretratamiento en un baño de níquel electrolítico de bajo pH para formar una capa fijadora de níquel. Los baños más utilizados son el baño de sulfamato de níquel ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), el baño de glicolato y el baño de níquel Woods. En este proyecto, la muestra estudiada proviene del baño de níquel Woods, se utiliza para la electrodeposición, a los que denominaremos baños electrolíticos. El recubrimiento electrolítico o electrodeposición es un proceso que mediante corriente eléctrica reduce los cationes metálicos de una solución de forma que estos se depositan sobre un sustrato conductor formando una capa de recubrimiento. Se hace circular un flujo de corriente entre dos electrodos, llamados ánodo y cátodo, sumergidos en una solución acuosa conductiva de sales, en nuestro caso de níquel. Cuando hay flujo de corriente los cationes metálicos son atraídos hacia el cátodo donde reaccionan con los electrones y se convierten en níquel metálico depositándose en la superficie catódica. Mientras el ánodo se disuelve liberando cationes níquel y electrones que son suministrados al cátodo para mantener la reducción. (Soler, 2014)

A continuación se muestra un esquema de una celda electroquímica mostrando sus componentes principales (Figura 3.2).

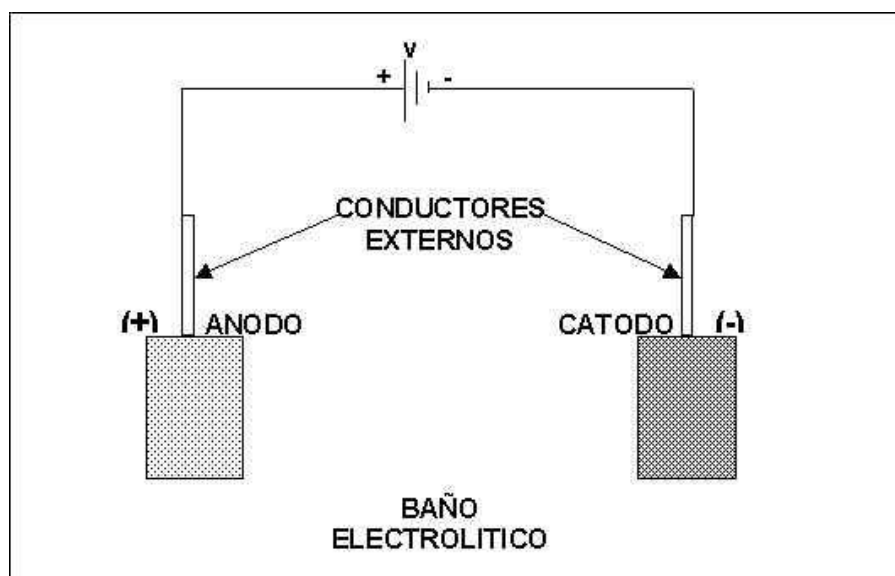


Figura 3.2 Esquema de una celda electrolítica. (Tecnologías, 2014)

4. Tratamientos para la eliminación de metales pesados en aguas residuales

4.1. Introducción

Los efluentes de las industrias que utilizan metales pesados contienen grandes concentraciones de estos, por lo que requieren disminuir el contenido de estos metales e incluso reutilizarlos, debido a la gran contaminación que provocan tanto en el ambiente como en la salud.

Existen distintas técnicas para eliminar estos metales de los efluentes industriales. Los más utilizados son la precipitación química, la ósmosis inversa, el intercambio iónico con resinas, adsorción sobre carbón activo, los procesos de oxidación-reducción, los tratamientos electroquímicos y la extracción con disolventes. (Volesky, 2001)

Sin embargo alguna de las técnicas, presentan dificultades, ya sea para lograr el cumplimiento de los límites de efluente como por el coste económico que representan, siendo necesaria la búsqueda de técnicas alternativas.

4.2. Técnicas para la eliminación de metales pesados

4.2.1. Precipitación química

La precipitación química consiste en la separación de los iones metálicos de una disolución como consecuencia de la disminución de la solubilidad de los metales con el incremento de pH debido a la formación de un hidróxido metálico. Es el método más utilizado para la eliminación de metales disueltos en el agua residual.

La presencia de ciertos compuestos en el agua residual puede producir una disminución de la eficacia de la precipitación, como los agentes complejantes; éstos se coordinan con los metales dando lugar a la formación de complejos altamente solubles, inhibiéndose la precipitación. La fuerza iónica de la disolución afecta también a la solubilidad de los hidróxidos metálicos. En ocasiones, una fuerza iónica elevada inhibe la precipitación o causa desestabilización de los precipitados. Además, tiene la problemática añadida de la necesidad de gestionar el fango con elevadas concentraciones de metales que se genera tras el tratamiento.

4.2.2. Ósmosis inversa

En el proceso de ósmosis inversa, se aplica una presión hidrostática superior a la presión osmótica de la corriente alimentada, de manera que los compuestos son retenidos por la membrana y el agua pasa a través de esta. Se utiliza una membrana densa, normalmente de acetato de celulosa o de poliamidas aromáticas, cuyo espesor debe ser relativamente elevado para soportar las elevadas presiones a las que es sometida.

Uno de los problemas más importantes de este proceso es el ensuciamiento de la membrana, conocido como *fouling* que reduce el flujo de agua limitando la capacidad del sistema. Para disminuir el ensuciamiento y alargar la vida útil de las membranas, se requiere de un pretratamiento del agua a tratar y de un mantenimiento continuo de las membranas. Se trata de una técnica de elevado coste asociado a la adquisición de las membranas.

4.2.3. Intercambio iónico con resinas

El intercambio iónico es un proceso por el cual los iones presentes en una resina polimérica, son reemplazados por iones de una especie diferente que se encuentran en la disolución pero de igual carga. La reacción general de intercambio iónico es la que se muestra a continuación (Ecuación 4.1):



Donde R es el intercambiador iónico, A⁺ son los iones presentes en el intercambiador iónico al inicio y B⁺ son los iones que se encuentran en la disolución que posteriormente se intercambian con los iones A⁺.

Las resinas de intercambio iónico pueden tener una gran variedad de grupos funcionales en función de los iones que se deseen eliminar de la disolución. En el caso concreto de los metales pesados, suelen usarse resinas catiónicas con una matriz de poliestireno cargada con grupos funcionales complejantes. Cuando la resina se agota tras cierto tiempo de funcionamiento, se hace necesaria su regeneración.

Esta tecnología presenta como principal ventaja que puede ser muy específica si se selecciona adecuadamente la resina. Es una tecnología que presenta un coste elevado tanto por el coste de adquisición de las resinas como por el de su regeneración.

4.2.4. Adsorción sobre carbón activo

La adsorción consiste en un proceso de separación de un soluto presente en una fase líquida o gas que se concentra sobre la superficie de otra fase generalmente sólida. Se denomina adsorbato al soluto y adsorbente a la fase sobre la cual se acumula.

El carbón activo se usa principalmente para eliminar compuestos orgánicos refractarios, así como compuestos inorgánicos residuales como el nitrógeno, sulfuros y metales pesados. La forma más habitual de operación es en columnas de lecho fijo, en las cuales se introduce la disolución conteniendo los solutos a eliminar que quedarán retenidos sobre el carbón activo que va saturándose con el tiempo. Cuando la concentración en el efluente de la columna alcanza el máximo valor permitido, debe cesarse la alimentación y proceder a la regeneración del lecho de adsorbente. El inconveniente principal de esta operación es el elevado coste del carbón activo.

4.2.5. Procesos de oxidación-reducción

Los procesos de oxidación-reducción consisten en la adición de un compuesto que actúa como agente oxidante o reductor, produciéndose una transformación como consecuencia de la transferencia electrónica entre el compuesto añadido y los compuestos presentes en el agua residual. Generalmente, los procesos de oxidación-reducción en metales se utilizan para transformar un compuesto que se encuentra en una forma de elevada toxicidad a una forma menos peligrosa o que puede eliminarse más fácilmente, como por ejemplo la reducción del cromo hexavalente, Cr(VI), a cromo trivalente, Cr(III), como paso previo a su precipitación. Son reacciones fuertemente dependientes del pH.

4.2.6. Tratamientos electroquímicos

Los tratamientos electroquímicos implican reacciones redox inducidas por la aplicación de energía eléctrica externa entre dos electrodos que se encuentran inmersos en una disolución conductora. Frente a la precipitación química, presenta la ventaja de la obtención del metal con unas mejores características para su reutilización. Esto sucede cuando la disolución sólo contiene un metal, pero si existen varios metales en la disolución se dificulta la obtención de un producto metálico aprovechable.

4.2.7. Extracción con disolventes

Consiste en la extracción del metal por contacto del efluente contaminado con un disolvente orgánico, seguido de una separación de la fase orgánica del efluente descontaminado. Una

vez alcanzada la separación de fases, el disolvente orgánico cargado de metal pesado se pone en contacto con una corriente acuosa para recuperar el metal y permitir la reutilización del disolvente. Los mayores inconvenientes de esta tecnología son el elevado coste por el gran consumo de disolvente y la contaminación cruzada de la corriente acuosa con el disolvente orgánico. (Volesky, 2001) (Izquierdo, 2010) (Arnaiz, 2006) (Hidalgo, 2004)

4.3. Comparación de las técnicas de eliminación

A continuación se presenta una tabla (Tabla 4.1) con el resumen de ventajas e inconvenientes de todos los tratamientos comentados previamente:

| Técnica | Ventajas | Inconvenientes |
|--|--|--|
| Precipitación química | Bajo coste de inversión. Operación sencilla. | No selectiva. Generación de fangos. Coste de tratamiento de fangos elevado. |
| Ósmosis inversa | Elevada eliminación. Reutilización del metal. Resistencia a elevadas temperaturas. | Influencia de los sólidos en suspensión. Elevado consumo energético. Ensuciamiento de membrana (<i>fouling</i>). Elevado coste. |
| Intercambio iónico con resinas | Selectiva. Sin generación de fangos. | Influencia de los sólidos en suspensión. Elevado coste de inversión. |
| Adsorción sobre carbón activo | Técnica convencional. | Influencia de los sólidos en suspensión. Elevado coste del carbón activo. |
| Procesos de oxidación-reducción | Escasa influencia sólidos en suspensión. | Sensibles a la temperatura. Necesidad de productos químicos. |
| Tratamientos electroquímicos | Reutilización del metal. | Altas concentraciones de metal. Elevado coste de inversión. |
| Extracción con disolventes | Selectiva. Operación simple. | Influencia de sólidos en suspensión. Altas concentraciones de metal. |

Tabla 4.1 Ventajas e inconvenientes de las técnicas de eliminación de metales pesados.

5. La biosorción, la tecnología alternativa.

5.1. Características de la biosorción

La biosorción es un proceso alternativo similar en fundamento y tecnología a la adsorción, pero con una diferencia muy importante que es el tipo de sorbente que se utiliza. Estos sorbentes o biosorbentes tienen origen biológico, natural o son residuos procedentes de industrias, que suelen ser un desecho no utilizable. Es por eso que su uso representa una alternativa de bajo coste y a la vez, una reutilización de dicho desecho.

Estos biosorbentes han demostrado que tienen capacidad de adsorción y concentran en su superficie, sustancias y compuestos de diversa naturaleza química, en especial iones metálicos presentes en disoluciones acuosas. (Kratochvil & Volesky, 1998). Como consecuencia de la elevada afinidad entre el biosorbente y el adsorbato, este es atraído y retenido sobre el biosorbente por una serie de procesos.

Las ventajas más importantes de la biosorción frente a otros tratamientos se resumen a continuación:

- Disminución del coste de los materiales biosorbentes, debido a la escasa necesidad de reactivos.
- Disminución del consumo energético del proceso.
- Elevada eficacia cuando la concentración de metal en el agua residual es baja.
- Es posible la regeneración de un gran número de biosorbentes, pudiéndose utilizar en ciclos sucesivos de adsorción-desorción.
- Puede permitir la recuperación del metal tras el proceso de regeneración en el que se obtiene una disolución concentrada en el compuesto de interés.
- No genera fangos químicos, el único residuo del proceso es el biosorbente agotado.
- Permite la valorización de los residuos que se utilizan como biosorbentes.
- Disminución del impacto ambiental.

Como todo tratamiento, existen varios inconvenientes:

- La selección de los materiales biosorbentes debe realizarse atendiendo a la disponibilidad de los mismos.
- Las interacciones de los metales de la disolución y de los biosorbentes con otros compuestos presentes en los efluentes industriales pueden ocasionar una disminución en los valores de las capacidades de adsorción. (Izquierdo, 2010)

5.2. Proceso de adsorción en columna

La configuración más eficaz para la aplicación industrial de esta tecnología es la columna de lecho fijo, que consiste en un lecho de biosorbente a través del cual circula la disolución que contiene el contaminante que se desea eliminar. Uno de los aspectos más importantes en la operación de estos sistemas es la buena distribución uniforme del flujo. Se recomienda la circulación del fluido desde la base hacia la cabeza de la columna, para asegurar un buen contacto entre la disolución y el sólido (flujo ascendente).

Al inicio de la operación, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar en las proximidades de la entrada del lecho donde el fluido se pone en contacto con el biosorbente sin saturar. Esta zona se denomina frente de adsorción y es la zona donde, mayoritariamente, se produce la transferencia de materia entre la fase líquida y la fase sólida. A medida que transcurre el tiempo, el sólido próximo a la entrada se va saturando y el frente de adsorción se va desplazando a lo largo de la columna hasta que alcanza el extremo superior de la misma, momento a partir del cual se empieza a detectar iones metálicos en el efluente de la columna. Este punto se conoce como punto de ruptura, a nivel práctico es recomendable detener la operación en este punto y proceder a la regeneración del biosorbente. Si no se detiene la alimentación, la concentración de metal en el efluente llega a alcanzar la concentración de la disolución inicial debido a la saturación completa del biosorbente. (Izquierdo, 2010) (Kratochvil & Volesky, 1998)

En la Figura 5.1, se esquematiza la relación entre el desplazamiento del frente de adsorción por el interior de la columna y la curva de ruptura típica.

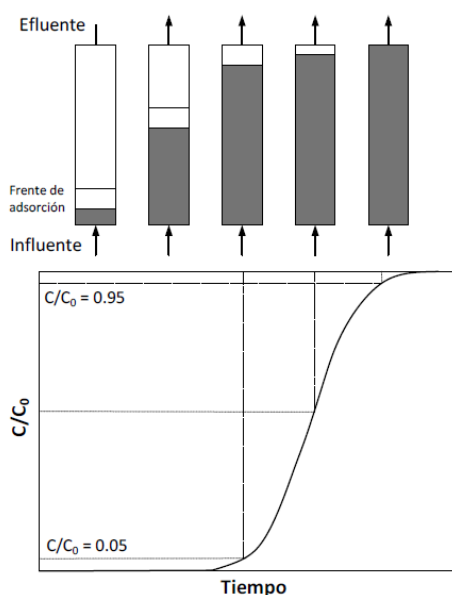


Figura 5. 1 Esquema del proceso de adsorción en columna. (Izquierdo, 2010)

5.3. Proceso de desorción en columna

La desorción es el proceso por el cual el metal se eluye del material biosorbente mediante un eluyente, por ejemplo el ácido clorhídrico (HCl) en el caso de los metales divalentes. Este proceso puede permitir la reutilización del biosorbente en procesos posteriores y un efluente del metal concentrado que se podrá reutilizar nuevamente.

5.4. Posibles mecanismos implicados en la biosorción

Debido a la complejidad de los biosorbentes, la adsorción de los metales se produce por la coexistencia de procesos de intercambio iónico, adsorción y microprecipitación.

5.4.1. Intercambio iónico

El intercambio iónico consiste en la sustitución de iones presentes inicialmente en la superficie del sólido por iones de la misma carga que se encuentran en el seno de la disolución. Este intercambio se produce por una reacción química reversible y estequiométrica. (Ecuación 4.1) (Izquierdo, 2010)

La Figura 5.2 representa un esquema de este proceso.

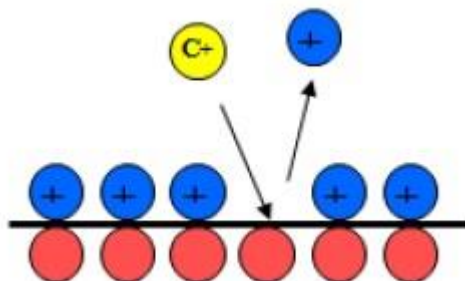


Figura 5.2 Esquema del proceso de intercambio iónico. (Hidalgo, 2004)

5.4.2. Adsorción

La adsorción es la acumulación de moléculas de soluto en la superficie de un sólido. Se distingue entre adsorción física o fisisorción, en la que la especie adsorbida mantiene su forma química original y en la que intervienen atracciones de tipo electrostático y fuerza de van der Waals; y la adsorción de tipo química o quimisorción, en la que la especie adsorbida cambia de forma química como consecuencia de su interacción con el sólido. (Izquierdo, 2010)

La adsorción química o quimisorción es debida a fuerzas de naturaleza química, como por ejemplo compartición de electrones entre el contaminante y el sólido. Es un proceso que depende de la temperatura, de la naturaleza química del sólido y de la concentración de la especie. (Hidalgo, 2004)

5.4.3. Microprecipitación

Consiste en la precipitación del metal, en pequeña cantidad, sobre la superficie del sólido como consecuencia de un cambio en las condiciones del medio como pueden ser los cambios de pH. Debe controlarse que no se superen los límites de solubilidad de los metales ya que la microprecipitación daría lugar a una sobreestimación de la capacidad de biosorción del material. (Izquierdo, 2010) (Hidalgo, 2004)

La Figura 5.3 es un esquema del proceso:

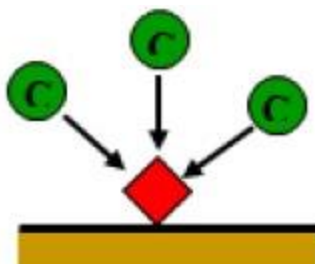


Figura 5.3 Esquema del proceso precipitación. (Hidalgo, 2004)

5.5. Principales factores que afectan a la biosorción

Las capacidades de adsorción de los biosorbentes dependen, no solo del tipo de material biosorbente y del adsorbato, sino que también depende de otros factores que se describen a continuación (Izquierdo, 2010).

5.5.1. Tipos de biosorbentes

La composición y reactividad química de la superficie del biosorbente determina los mecanismos de adsorción de los adsorbatos y condiciona su capacidad de adsorción. Por otro lado, las propiedades físicas como la densidad, la porosidad, la resistencia mecánica o el tamaño y la forma de partícula condicionan su posible utilización en columnas. La caracterización de los centros activos del biosorbente, atendiendo a los grupos funcionales presentes, y la identificación de los mecanismos de interacción facilitan la optimización de las condiciones de operación y la mejora del rendimiento de la misma. (Izquierdo, 2010)

Según su origen, los biosorbentes se pueden clasificar en dos tipos: biomasa microbial, que engloba las algas, bacterias, hongos y levaduras; y los residuos vegetales procedentes de procesos industriales o agrícolas.

Destacar que las algas, bacterias, hongos y levaduras fueron los primeros biosorbentes que se utilizaron para el proceso de biosorción.

Los residuos vegetales son los llamados adsorbentes de bajo coste. Se ha estudiado la posibilidad de reutilizar este tipo de materiales, ya que normalmente representan un desecho, como adsorbentes para la eliminación de metales tóxicos de efluentes industriales.

A continuación, en la Tabla 5.1 se muestran distintos biosorbentes que se pueden utilizar para adsorber o retener distintos iones metálicos.

| Biosorbente | Iones metálicos | Referencias |
|--|--------------------------------|--|
| <i>Rhizopus arrhizus</i> (hongo) | Cr(VI), Ni(II), Zn(II), Cd(II) | (Veglio & Beolchini, 1997) |
| <i>Streptomyces noursey</i> (bacteria) | Cr(III), Zn(II) | |
| <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (levadura) | Cu(II), Cd(II) | |
| <i>Ascophyllum nodosum</i> (alga) | Ni(II) | |
| Poso de café | Cd(II), Cr(VI), Ni(II) | (Bailey, et al., 1999) |
| Raspo de uva | Cr(VI), Ni(II), Cd(II), Pb(II) | (Machado, et al., 2003) (Villaescusa, et al., 2004) (Fiol, et al., 2006) (Martinez, et al., 2006) |
| Huesos de oliva | Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) | (Fiol, et al., 2005) |
| Cáscara de arroz | Cd(II), Pb(II) | (Saeed, et al., 2005) |
| Madera de papaya | Cd(II), Cu(II) | (Saeed, et al., 2005) |
| Cáscara de cereal | Cd(II), Pb(II) | (Low & Lee, 2000) |
| Cáscara de nuez | Cd(II), Cr(VI) | (Bailey, et al., 1999) |
| Cáscara de coco | Cd(II) | (Huamán, et al., 2006) |
| Cáscara de cangrejo | Cu(II), Pb(II), Cr(VI) | (Dong, 2003) |
| Corcho | Cu(II), Ni(II) | (Bailey, et al., 1999) |

| | | |
|--------------------------------|------------------------|--|
| Corteza de secoya | Cd(II), Pb(II), Hg(II) | (Bailey, et al., 1999) |
| Lignina | Zn(II) | (Babel & Kurniawan, 2003) |
| Residuo del molido de garbanzo | Cd(II), Pb(II) | (Saeed, et al., 2005) (Saeed & Iqbal, 2003) |

Tabla 5.1 Biosorbentes utilizados para distintos metales.

5.5.2. Tamaño de partícula

El tamaño de la partícula del biosorbente afecta a la capacidad de adsorción y a la velocidad del proceso. En la aplicación de la tecnología en columnas de lecho fijo debe tenerse en cuenta que un tamaño demasiado pequeño puede aumentar considerablemente las pérdidas de presión y hacer inviable la operación.

5.5.3. Tipo de metal

Las propiedades físicas y químicas de los iones metálicos condicionan su comportamiento en disolución que, a su vez, da lugar a una interacción diferente con la superficie del sólido. Como consecuencia, la capacidad de adsorción de los sólidos depende también del tipo de ion metálico que se considere.

5.5.4. pH de la disolución

El pH es uno de los factores con mayor influencia sobre la biosorción de metales pesados ya que el pH de la disolución determina, no sólo la especiación de los iones metálicos en disolución, sino también la carga de la superficie del biosorbente material. Los valores de pH en disolución demasiado elevados pueden ocasionar la precipitación del ión metálico y la disociación de los grupos funcionales de la superficie del adsorbente. Para caracterizar la carga de la superficie del biosorbente, se determina el valor del pH donde la superficie tiene las mismas cargas positivas como negativas (es decir el punto de carga cero, pH_{PZC}). Cuando el pH de la disolución es inferior al pH_{PZC} , la carga total sobre la superficie del adsorbente será positiva, dificultando la interacción con especies de la disolución cargadas positivamente y, podría interactuar con especies aniónicas. Por el contrario, si el pH de la disolución es superior al pH_{PZC} , la carga de la superficie del adsorbente es negativa, por lo que la interacción electrostática de las especies catiónicas se incrementa al aumentar el pH del sistema. Esto ocurre cuando el mecanismo mayoritario que ocurre en los procesos de adsorción y desorción es la adsorción física.

5.5.5. Presencia de otros iones en disolución

La capacidad de adsorción de los biosorbentes puede verse afectada por la presencia de otros iones en la disolución. Esta diferencia puede ocasionar la aparición de efectos competitivos entre las especies de la disolución y, en consecuencia, una variación de la capacidad de adsorción de los metales respecto a su capacidad en disoluciones con un único adsorbato.

5.5.6. Presencia de agentes complejantes

La importancia de la presencia de agentes complejantes en las aguas residuales con metales pesados radica en el hecho de que modifican la especiación de los iones metálicos, y, en consecuencia, el proceso de biosorción puede verse afectado notablemente.

5.6. Modelización matemática de la biosorción

Los modelos más utilizados para tratar los datos experimentales de biosorción en columna son los modelos de Thomas, BDST y Yoon-Nelson. (Zhe, et al., 2013) (Malkoc, et al., 2006)

5.6.1. Modelo de Thomas

El modelo de Thomas se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción y predecir las curvas de ruptura, asumiendo la cinética de las reacciones reversibles de segundo orden y la isoterma de Langmuir. El modelo de Thomas sigue la Ecuación 5.1:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot m}{Q} - \frac{k_{Th} \cdot C_0 \cdot V}{Q} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Dónde:

C_0 es la concentración inicial de adsorbato ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

C es la concentración de adsorbato a la salida de la columna ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) cuando ha pasado el volumen V de disolución.

k_{Th} es la constante de Thomas ($\text{ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

q_0 es la capacidad de adsorción ($\text{mg adsorbato/g sólido}$)

m es la masa de adsorbente en la columna (g)

Q es el caudal que circula por la columna ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)

V es el volumen total tratado (ml)

La representación de $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ en función del volumen total tratado de disolución, obtenemos una recta donde $\frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot m}{Q}$ es la ordenada al origen y $-\frac{k_{Th} \cdot C_0}{Q}$ es la pendiente y así obtener los valores de los parámetros k_{Th} y q_0 .

La expresión de la curva de ruptura en función de este modelo se representa la Ecuación 5.2:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot m}{Q} - \frac{k_{Th} \cdot C_0 \cdot V}{Q}\right)} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

5.6.2. Modelo BDST

El modelo BDST (Bed Depth Service Time) da una idea de la relación entre el tiempo del experimento y la altura de adsorbente dentro de la columna. El objetivo de este modelo es determinar el tiempo de servicio de la columna, que es el momento en el cual empieza a salir el adsorbato. La ecuación que describe este modelo se muestra en la Ecuación 5.3:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{N_0 \cdot h \cdot k_{BDST}}{u} - k_{BDST} \cdot C_0 \cdot t \quad \text{Ecuación 5.3}$$

Dónde:

C_0 es la concentración inicial de adsorbato ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

C es la concentración de adsorbato que corresponde al tiempo t ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

N_0 es la capacidad de adsorción ($\text{mg adsorbato} \cdot \text{l}^{-1}$)

h es la altura del lecho (cm)

k_{BDST} es la constante del modelo BDST ($\text{ml} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

u es el caudal de alimentación de la columna ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)

t es el tiempo de servicio hasta la saturación de la columna (min)

Al representar $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ en función del tiempo, obtenemos una recta con la ordenada al origen igual a $\frac{N_0 \cdot h \cdot k_{BDST}}{u}$ y la pendiente igual a $-k_{BDST} \cdot C_0$. Podremos obtener la constante k_{BDST} y la capacidad de adsorción N_0 . Para calcular la capacidad de adsorción N_0

utilizaremos la Ecuación 5.4, sustituyendo el caudal de alimentación, quedando la siguiente ecuación:

$$N_o(\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}) = \frac{n \cdot u}{h \cdot k_{\text{BDST}}} = \frac{n \cdot Q(\text{ml} \cdot \text{min}^{-1})}{A(\text{cm}^2) \cdot h(\text{cm}) \cdot k_{\text{BDST}}(\text{ml} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \cdot \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}} \quad \text{Ecuación 5.4}$$

Siendo:

n valor de la ordenada de la recta

$$A \text{ área del lecho } A = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot D^2$$

Siendo:

D el diámetro de la columna (Ver Apartado 6.3.1)

Finalmente, la curva de ruptura de este modelo está representada por la Ecuación 5.5:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{N_o \cdot h \cdot k_{\text{BDST}}}{u} - k_{\text{BDST}} \cdot C_0 \cdot t\right)} \quad \text{Ecuación 5.5}$$

5.6.3. Modelo de Yoon-Nelson

Este modelo supone que la disminución de la probabilidad de cada adsorbato a ser adsorbido es proporcional a la probabilidad de su adsorción y ruptura del adsorbente. Permite calcular el tiempo por el cual la columna está saturada al 50%. El modelo de Yoon-Nelson se representa a partir de la Ecuación 5.6:

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = k_{\text{YN}} \cdot t - t_{1/2} \cdot k_{\text{YN}} \quad \text{Ecuación 5.6}$$

Dónde:

C_0 es la concentración inicial de adsorbato ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

C es la concentración de adsorbato que corresponde al tiempo t ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

k_{YN} es la constante de Yoon-Nelson (min^{-1})

t es el tiempo de servicio hasta la saturación (min)

$t_{1/2}$ es el tiempo necesario para llegar al 50% de saturación en la columna (min)

La representación de $\ln \frac{C}{C_0 - C}$ en función del tiempo da una recta con la ordenada al origen igual a $-\frac{t_1}{2} \cdot k_{YN}$ y una pendiente k_{YN} . Podemos deducir fácilmente k_{YN} y $t_{1/2}$.

Finalmente, la curva de ruptura de este modelo está representada por la Ecuación 5.7:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\exp(k_{YN} \cdot t - t_{1/2} \cdot k_{YN})}}$$

Ecuación 5.7

5.7. Caracterización de los biosorbentes utilizados

Los biosorbentes se caracterizan, en general, mediante distintas técnicas, una de ellas es el análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Este método es capaz de determinar de forma cualitativa, los grupos funcionales implicados en el proceso de sorción. En el caso del raspo de uva (biosorbente utilizado en nuestra experimentación), los grupos funcionales asociados a la lignina resultan ser los implicados en el proceso mientras que en el caso del poso de café, los implicados en el proceso son los grupos funcionales asociados a la lignina además de los grupos ácidos grasos. Otras técnicas como la medida del área superficial, la determinación del punto de carga cero y el análisis elemental, permiten investigar sobre los posibles mecanismos del proceso. Como estos residuos ya se han usado previamente en otros estudios experimentales, en este apartado se hace un resumen de la caracterización de ambos residuos usados, poso de café y raspo de uva. (Villaescusa, et al., 2004) (Fiol, et al., 2008)

5.7.1. Poso de café

El poso de café utilizado en este proyecto es de tipo soluble y proviene de la industria de Nestlé situada en Gerona. A continuación en la Figura 5.4 podemos ver el poso de café del tipo soluble:



Figura 5.4 Poso de café de tipo soluble.

El poso de café contiene una gran cantidad de compuestos orgánicos (ácidos grasos, lignina, celulosa y otros polisacáridos), es por este motivo por el cual los investigadores lo

han utilizado como recurso para algunas aplicaciones, como la producción de biodiesel, fuente de azúcares, como adobo y como biosorbente de iones metálicos.

5.7.1.1. Análisis elemental

A continuación se muestra la Tabla 5.2 con las cantidades de los distintos grupos ácidos del poso de café (EC1) utilizado en todos los experimentos. El tamaño de partícula oscila entre 0,5mm-1mm.

| Grupos ácidos (mmol·g ⁻¹) | EC1 |
|---------------------------------------|------|
| Todos los grupos | 1,69 |
| Grupos carboxílicos fuertes | 0,56 |
| Grupos débiles | 0 |
| Grupos fenólicos | 1,13 |

Tabla 5.2 Análisis de grupos ácidos del poso de café (EC1). (Pujol, et al., 2013)

El poso de café contiene hidrocarburos (<3%), ácidos grasos (22,1%), ácido benzoico (<1,5%) y esteroides (<3%). El poso de café también contiene lignina con un 22,5%. Los principales compuestos son ácidos grasos con un 88,1%. (Pujol, et al., 2013)

5.7.1.2. Punto de carga cero

Para la determinación del punto de carga se ha utilizado la metodología por inmersión IT. El valor del punto de carga cero (pH_{PZC}) del poso de café, EC1, es de 3,9. (Fiol, et al., 2008)

5.7.2. Raspo de uva

El raspo de uva utilizado en la experimentación proviene de una cooperativa vinícola del Penedés. Es un residuo abundante en la industria vinícola que se genera en el despalillado de los racimos. En la Figura 5.5 podemos ver el residuo que se genera en el despalillado de los racimos.



Figura 5.5 Residuo que se genera en la industria vinícola.

Las cooperativas vinícolas generalmente queman este residuo y en algunas ocasiones se destina a la producción de abonos.

5.7.2.1. Análisis elemental

Los extractos son los principales compuestos del raspo de uva, especialmente extractos polares solubles en agua caliente (18,38%) y en alcalinos (34,82%), con un alto contenido en taninos y otros compuestos fenólicos.

A continuación se muestra la Tabla 5.3 con las cantidades de los distintos grupos ácidos, para el raspo de uva con tamaño de 0,8mm-1,6mm, puesto que el tamaño del raspo de uva que utilizaremos en la parte experimental está entre 0,8mm-1,2mm.

| Grupos ácidos (mmol·g⁻¹) $0,8 \leq \phi_{\text{raspo}} \leq 1,6$ | |
|---|------|
| Todos los grupos | 1,36 |
| Grupos carboxílicos fuertes | 0,45 |
| Grupos débiles | 0,14 |
| Grupos fenólicos | 0,77 |

Tabla 5.3 Análisis de grupos ácidos en el raspo de uva. (Pujol, et al., 2013)

El raspo de uva contiene cantidades de polisacáridos (25,3%) y lignina (13,5%), contiene una gran cantidad de potasio, 28,73 g/kg. En los extractos del raspo de uva con diclorometano se obtienen grandes cantidades de ácido hexadecanoico (23,12%) y de glicerol 14,07% (Pujol, et al., 2013).

5.7.2.2. Punto de carga cero

La determinación del punto de carga cero del raspo de uva utilizando el mismo método que para el poso de café, dio un valor de 5. (Fiol & Villaescusa, 2009)

6. Parte experimental

6.1. Antecedentes

Este proyecto es la continuación del proyecto “VALÓRAME” con referencia CTM2005-07342-C01-02 donde se demostró la posibilidad de adsorción de metales con residuos vegetales de raspo de uva y poso de café como alternativa de adsorbentes de bajo coste.

En anteriores trabajos se utilizaron estos residuos vegetales para tratar el mismo baño de Ni(II) utilizado en el presente estudio, con la diferencia de que la columna utilizada era de un tamaño menor, además de que las disoluciones de baño tratadas fueron de concentraciones inferiores. Algunos de los resultados obtenidos en los anteriores proyectos con el poso de café y el raspo de uva como biosorbentes, se muestran en la Tabla 6.1:

| Biosorbente | Condiciones columna | Concentración inicial Ni ($mg \cdot l^{-1}$) | Capacidad de adsorción ($mmol \cdot g^{-1}$) | Capacidad de adsorción ($mg \cdot g^{-1}$) |
|--------------|---|---|---|---|
| Poso de café | 8 g 5,5cmx2,8cm 11 ml·h ⁻¹ | 59 | 0,0095 | 0,56 |
| | | 125 | 0,0213 | 1,25 |
| | | 208 | 0,0331 | 1,94 |
| | | 313 | 0,0415 | 2,44 |
| Raspo de uva | 5 g 4,5cmx2,8cm 11 ml·h ⁻¹ | 106 | 0,1036 | 6,08 |
| | | 443 | 0,1613 | 9,47 |

Tabla 6.1 Valores de capacidad máxima de adsorción variando diferentes factores que posiblemente pueden afectar al proceso con un pH en la disolución inicial de 5,5. (Sagrera, 2014) (Chater, 2014)

Los resultados obtenidos pusieron en evidencia que ambos residuos pueden resultar viables como post-tratamiento de estos baños para facilitar su posterior tratamiento aunque con mejores resultados para el raspo de uva. Con el fin de tratar concentraciones mayores del metal del baño se planteó en el presente estudio utilizar columnas de mayores dimensiones.

6.2. Objetivos de la experimentación

El primer objetivo, como ya se ha comentado, es el de realizar los experimentos en continuo a una escala mayor para averiguar si es posible tratar concentraciones más elevadas del baño gastado de níquel, en concreto concentraciones aproximadamente de $5000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, es decir como mínimo 10 veces más concentrada que en experimentos anteriores, como se puede observar en la Tabla 6.1.

Esto representa determinar la capacidad máxima de adsorción de níquel tanto en el poso de café como en el raspo de uva, en función de posibles factores que pueden afectar al proceso, como es la cantidad de biosorbente en la columna (o altura del lecho), el pH de la disolución y el caudal de alimentación.

Otro de los objetivos es el estudio de la desorción del metal una vez ha sido adsorbido por el biosorbente. El estudio de la desorción es muy importante, ya que puede permitir la posibilidad de reutilizar el biosorbente en varios ciclos de adsorción-desorción.

6.3. Metodología general

6.3.1. Reactivos, disoluciones, materiales y equipos

- **Reactivos y disoluciones**
 - HCl 37% Químicamente Puro de la marca PANREAC QUÍMICA S.A.
 - HNO₃ 65% Químicamente Puro de la marca PANREAC QUÍMICA S.A.
 - Disolución tampón pH 7,00 CRISON.
 - Disolución tampón pH 4,01 CRISON
 - Disolución patrón conductividad CRISON $12,88 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
 - NaOH sólido de la marca PANREAC QUÍMICAS.A.
 - Agua destilada.
 - Poso de café, medida de partícula 0,5mm-1mm, Universidad de Gerona.
 - Raspo de uva, cooperativa vinícola del Penedès previamente tratado partículas de 0,8mm-1mm.
 - Patrón de níquel de $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de la marca FLUKA.

- Baño de níquel electrolítico, Fages&Bosch ($C_{Ni(II)}=54604,04 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) – En el *Anexo F* se encuentra detallada la composición del baño de níquel electrolítico utilizado.
- **Materiales**
 - Material volumétrico general de laboratorio químico.
 - Micropipeta (100-1000 μl).
 - Tubos de muestra de 10 cm de altura x 1 cm de diámetro
 - Tubos para la bomba peristáltica, 0,8mm de diámetro.
 - Columna émbolo Omnifit de 250 mm de longitud y \varnothing interno de 25mm.
 - Filtros para columna Omnifit de PTFE de 30 μm .
 - Lámpara cátodo hueco de níquel VARIAN.
- **Equipos**
 - pH-metro CRISON GLP21
 - Conductímetro CRISON Basic 30
 - Bomba peristáltica GILSON modelo MINIPULS 3
 - Balanza de precisión UW 620H
 - Espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN modelo SPECTRAA.50B. (En el *Anexo H* se explican los fundamentos de la absorción atómica)
 - Baño de ultrasonidos SELECTA modelo ULTRASON-S-H
 - Agitador Modelo AGIMATIC-E (magnético con calefacción y placa cerámica).
 - Colector de fracciones GILSON modelo FC 204

6.3.2. Diagrama de flujo del proceso de adsorción en columna

A continuación se muestra el proceso esquematizado de la adsorción en columna (Figura 6.1).

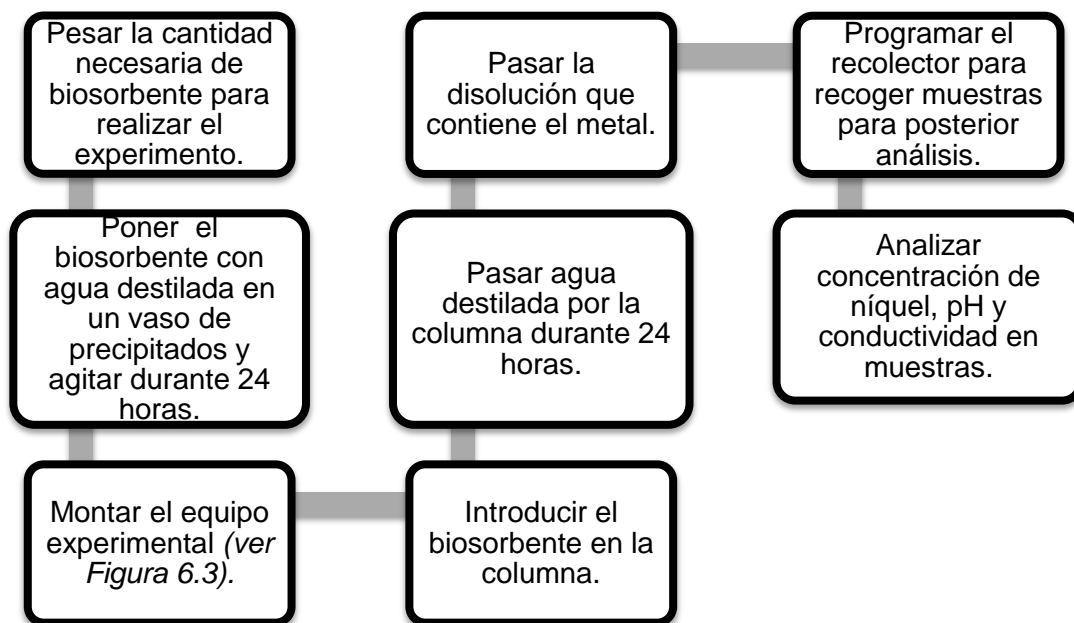


Figura 6.1 Diagrama de flujo del proceso de adsorción en columna.

6.3.3. Diagrama de flujo del proceso de desorción en columna

El proceso de desorción en columna sigue el diagrama de flujo siguiente (Figura 6.2):

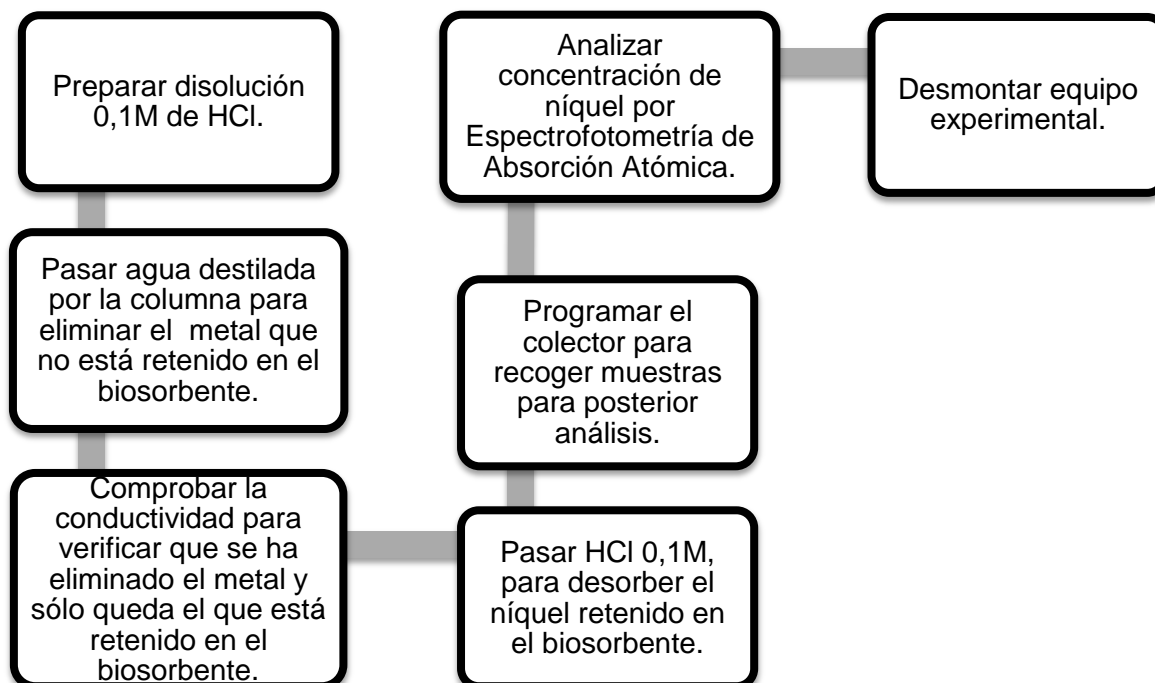


Figura 6.2 Diagrama de flujo del proceso de desorción en columna.

6.3.4. Montaje experimental

En el presente estudio se han realizado todos los experimentos en continuo con columnas de lecho fijo y flujo ascendente según el montaje mostrado en la Figura 6.3:



Figura 6.3 Montaje experimental

A continuación se muestra cada una de las partes del montaje experimental por separado, explicándose sus características, así como sus conexiones entre ellas:

- *Bomba peristáltica*
 - Se utiliza para bombear la muestra hacia la columna, por medio de unos tubos flexibles de 0,8mm.
 - El tubo de salida de la bomba va conectado a la parte inferior de la columna, en sentido ascendente, para evitar caminos de paso preferencial.
 - Es importante ajustar el caudal y comprobar que sea constante, para eso, una vez realizado el montaje se pesa un tubo vacío, se deja durante 2 minutos en el colector para recoger muestra y se vuelve a pesar. Así se puede determinar el caudal. Comprobar en varios tubos que el caudal es constante.
- *Columna OMNIFIT*
 - Introducir los filtros en la columna, se coloca un filtro en la parte superior y otro filtro en la parte inferior.
 - Unir tubo bomba peristáltica – parte inferior de la columna.
 - Añadir el biosorbente en la columna siempre y cuando haya un lecho de agua destilada circulando.
 - Comprimir/compactar el biosorbente en el interior de la columna, para que no quede líquido en columna. La columna es de émbolo por lo que facilita la compresión del biosorbente.

- Unir tubo parte superior columna – colector.
- Intentar que no queden burbujas de aire en la columna, para eso hay que poner el biosorbente lo más presionado posible para evitar espacios de aire.
- Los filtros se pueden reutilizar limpiándolos con ultrasonidos. Es recomendable utilizar filtros cada dos experimentos realizados, ya que, pueden quedar restos de biosorbente y obstruirse la columna.
- *Colector (Ver Anexo A)*
 - El colector recoge las muestras durante el tiempo que indicamos en el programa.
 - Tiene una capacidad de 240 tubos.
 - En el caso de no querer recoger muestras, el líquido va a parar a un bidón dónde se recogen los residuos de disoluciones metálicas.

6.3.5. Diagrama de flujo para el análisis de níquel con el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AAS)

Para analizar las muestras en el equipo de absorción atómica, se seguirán los siguientes pasos:

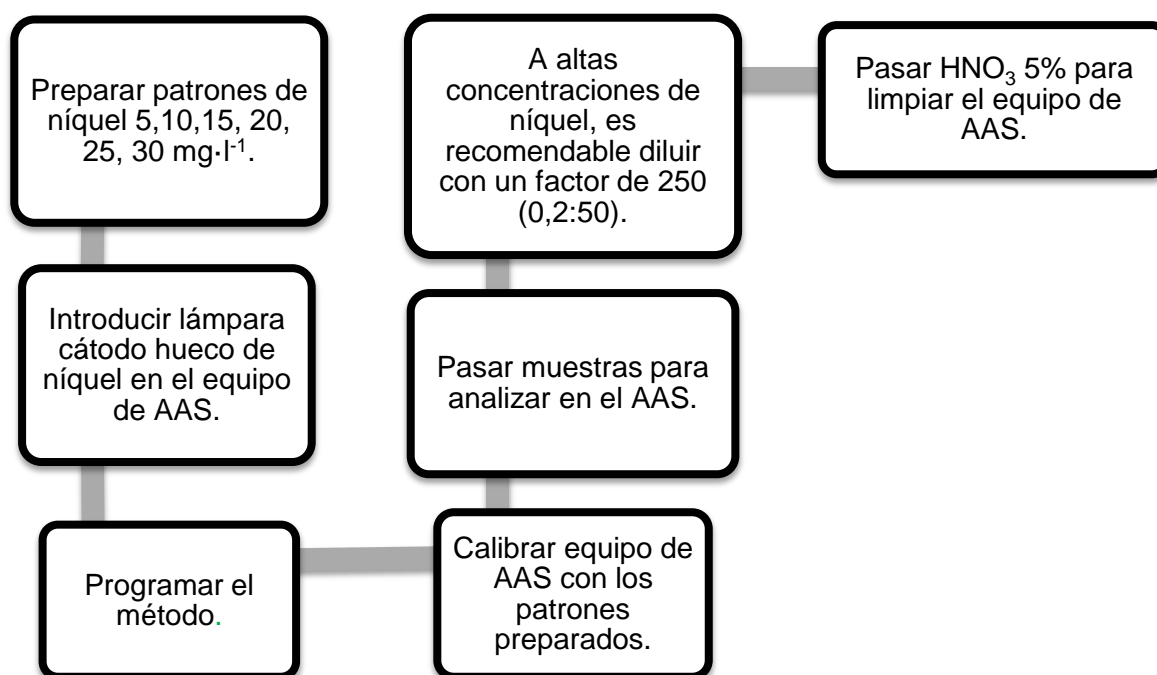


Figura 6.4 Diagrama de flujo para el análisis de níquel con el equipo AAS

El programa de AAS utilizado tiene las siguientes características:

Intensidad de la lámpara: 4mA

Longitud de onda: 341,5 nm

Rendija: 0,2 nm

Combustible: Acetileno

Oxidante: Aire

6.4. Resultados de los experimentos

En primer lugar se explicarán, los términos que aparecen en las tablas de resultados de los experimentos.

Tiempo: tiempo de circulación de la disolución hasta la recogida de muestra, obtenido directamente de la experimentación con el colector de muestras.

Volumen: resultado de multiplicar el caudal de la bomba por el tiempo.

Concentración de salida (C_s): concentración de níquel a la salida de la columna, valor obtenido del análisis mediante el espectrofotómetro de absorción atómica.

C_0 : concentración de níquel en la disolución inicial, valor obtenido del análisis mediante el espectrofotómetro de absorción atómica.

C_s/C_0 : cociente entre la concentración de salida y de entrada del metal en la columna.

C_{ads} : concentración de níquel que se encuentra en el interior de la columna, en el biosorbente. Calculada como la diferencia de concentración de entrada y la concentración de salida de la columna.

Con estos datos es posible calcular tanto la cantidad de metal adsorbido como la cantidad de metal eluido. El método utilizado para realizar estos cálculos es el método de los trapecios. Éste método de integración numérica se utiliza para determinar de forma gráfica la integral de una función, la cual no es conocida. Consiste en calcular el área por debajo de la curva. En la práctica, el área total por debajo de la curva se divide en varios trapecios, posteriormente se calcula el área de estos y finalmente se suman para obtener el área total. En el Anexo B se justifica el uso del método de los trapecios para el cálculo de áreas.

El baño de níquel electrolítico tiene una concentración de Ni (II) de $54604,04 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, para trabajar a escala laboratorio se ha diluido este baño a una concentración aproximada de $5000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

A continuación se muestran los resultados de cada experimento del proceso de adsorción y del proceso de desorción.

6.4.1. Experimento I

6.4.1.1. Condiciones del experimento

| | | | |
|--------------------------------|--------------|---|---------------|
| Tipo de biosorbente | Raspo de uva | Caudal | 14,76 ml/h |
| Tamaño de partícula | 0,8-1 mm | Tipo de baño | Electrolítico |
| Cantidad de biosorbente | 20 g | Concentración inicial (C_0) | 5346,63 mg/l |
| Altura del lecho (H) | 14,5 cm | pH disolución | 1,83 |

Tabla 6.2 Condiciones del experimento.

6.4.1.2. Proceso de adsorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | Volumen (ml) | C_s (mg/l) | C_s/C_0 |
|------|--------------|--------------|--------------|-----------|
| 1 | 20 | 4,920 | 0,380 | 7,11E-05 |
| 2 | 40 | 9,840 | 0,380 | 7,11E-05 |
| 3 | 60 | 14,760 | 0,380 | 7,11E-05 |
| 4 | 80 | 19,680 | 0,615 | 1,15E-04 |
| 5 | 100 | 24,600 | 0,689 | 1,29E-04 |
| 6 | 120 | 29,520 | 0,807 | 1,51E-04 |
| 7 | 140 | 34,440 | 0,967 | 1,81E-04 |
| 8 | 160 | 39,360 | 0,850 | 1,59E-04 |
| 9 | 180 | 44,280 | 1,025 | 1,92E-04 |
| 10 | 200 | 49,200 | 1,039 | 1,94E-04 |
| 11 | 220 | 54,120 | 3,319 | 0,001 |
| 12 | 240 | 59,040 | 52,816 | 0,010 |
| 13 | 260 | 63,960 | 357,765 | 0,067 |
| 14 | 280 | 68,880 | 1159,543 | 0,217 |
| 15 | 300 | 73,800 | 2118,382 | 0,396 |
| 17 | 340 | 83,640 | 3213,188 | 0,601 |
| 18 | 360 | 88,560 | 3916,106 | 0,732 |
| 19 | 380 | 93,480 | 4373,224 | 0,818 |
| 20 | 400 | 98,400 | 4529,065 | 0,847 |
| 21 | 420 | 103,320 | 4749,004 | 0,888 |
| 22 | 440 | 108,240 | 4825,381 | 0,903 |
| 24 | 480 | 118,080 | 5202,930 | 0,973 |
| 25 | 500 | 123,000 | 4962,735 | 0,928 |
| 28 | 560 | 137,760 | 5141,919 | 0,962 |

| | | | | |
|-----------|-----|---------|----------|-------|
| 30 | 600 | 147,600 | 4882,993 | 0,913 |
| 40 | 800 | 196,800 | 5249,617 | 0,982 |

Tabla 6.3 Resultados de la adsorción del Experimento I.

En la Figura 6.5 se muestra la curva de ruptura obtenida en este experimento.

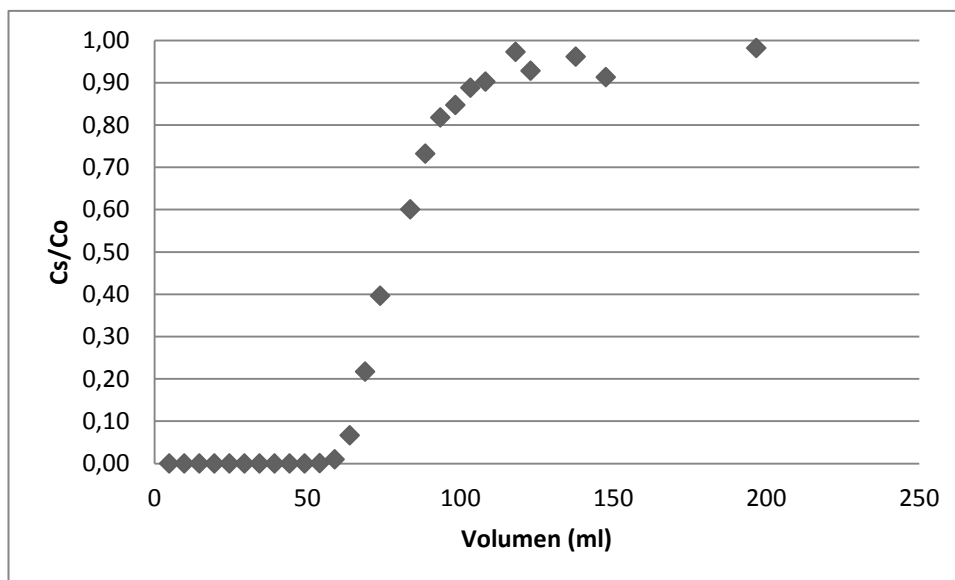


Figura 6.5 C_s/C_0 en función del volumen.

La Tabla 6.4 muestra el tratamiento de los datos del proceso de adsorción de este experimento.

| Tubo | dV (ml) | C_{ads} (mg/l) | mg Ni adsorbidos | mmol Ni adsorbidos | mmol Ni/g raspo |
|------|---------|------------------|------------------|--------------------|-----------------|
| 1 | 4,920 | 5346,251 | 26,304 | 0,448 | 0,022 |
| 2 | 4,920 | 5346,251 | 52,607 | 0,896 | 0,045 |
| 3 | 4,920 | 5346,251 | 78,911 | 1,344 | 0,067 |
| 4 | 4,920 | 5346,134 | 105,214 | 1,793 | 0,090 |
| 5 | 4,920 | 5345,979 | 131,516 | 2,241 | 0,112 |
| 6 | 4,920 | 5345,883 | 157,818 | 2,689 | 0,134 |
| 7 | 4,920 | 5345,744 | 184,119 | 3,137 | 0,157 |
| 8 | 4,920 | 5345,723 | 210,420 | 3,585 | 0,179 |
| 9 | 4,920 | 5345,694 | 236,720 | 4,033 | 0,202 |
| 10 | 4,920 | 5345,599 | 263,021 | 4,481 | 0,224 |
| 11 | 4,920 | 5344,452 | 289,315 | 4,929 | 0,246 |
| 12 | 4,920 | 5318,564 | 315,483 | 5,375 | 0,269 |
| 13 | 4,920 | 5141,341 | 340,778 | 5,806 | 0,290 |
| 14 | 4,920 | 4587,978 | 363,351 | 6,191 | 0,310 |
| 15 | 4,920 | 3707,669 | 381,593 | 6,501 | 0,325 |

| | | | | | |
|----|--------|----------|---------|-------|-------|
| 17 | 9,840 | 2680,846 | 407,972 | 6,951 | 0,348 |
| 18 | 4,920 | 1781,984 | 416,740 | 7,100 | 0,355 |
| 19 | 4,920 | 1201,966 | 422,653 | 7,201 | 0,360 |
| 20 | 4,920 | 895,487 | 427,059 | 7,276 | 0,364 |
| 21 | 4,920 | 707,597 | 430,541 | 7,335 | 0,367 |
| 22 | 4,920 | 559,439 | 433,293 | 7,382 | 0,369 |
| 24 | 9,840 | 332,476 | 436,565 | 7,438 | 0,372 |
| 25 | 4,920 | 263,799 | 437,862 | 7,460 | 0,373 |
| 28 | 14,760 | 294,305 | 442,206 | 7,534 | 0,377 |
| 30 | 9,840 | 334,175 | 445,495 | 7,590 | 0,380 |
| 40 | 49,200 | 280,326 | 459,287 | 7,825 | 0,391 |

Tabla 6.4 Tratamiento de los resultados del proceso de adsorción del Experimento I.

En la Tabla 6.5 se muestran los resultados finales obtenidos en la adsorción del níquel.

| | |
|-------------------------------|----------------|
| mg Ni | 459,287 |
| mg Ni/g raspo de uva | 22,964 |
| mmol Ni/g raspo de uva | 0,391 |

Tabla 6.5 Capacidades de adsorción calculadas del Experimento I.

En la Figura 6.6 se representa la cantidad de mmol de níquel acumulado en función del volumen:

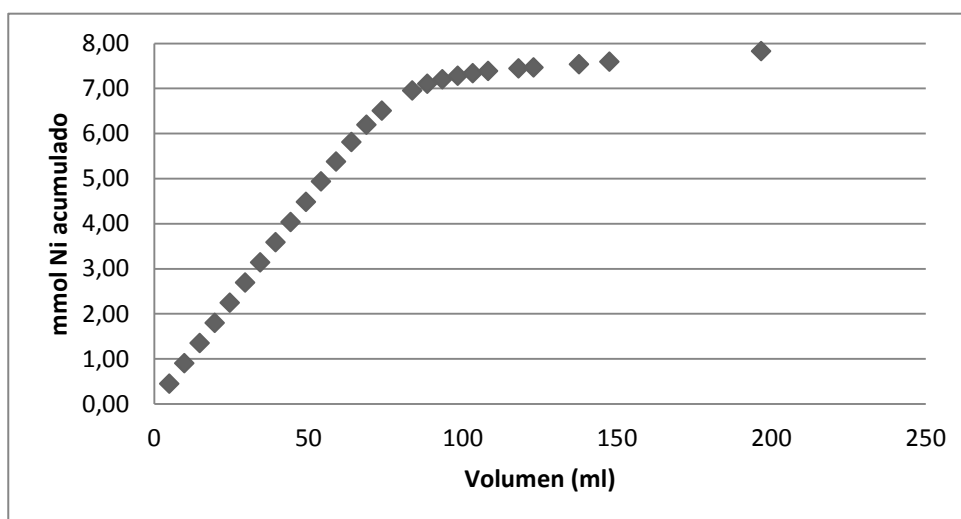


Figura 6.6 mmol de Ni (II) acumulados en función del volumen.

6.4.1.3. Proceso de desorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | dV (ml) | C _s (mg/l) | mg Ni desorbidos | mmol Ni desorbidos |
|------|--------------|---------|-----------------------|------------------|--------------------|
| 2 | 40 | 9,84 | 5,381 | 0,053 | 0,001 |
| 3 | 60 | 4,92 | 8,375 | 0,087 | 0,001 |
| 4 | 80 | 4,92 | 2,141 | 0,113 | 0,002 |
| 5 | 100 | 4,92 | 2,384 | 0,124 | 0,002 |
| 6 | 120 | 4,92 | 2,72 | 0,136 | 0,002 |
| 7 | 140 | 4,92 | 3,045 | 0,151 | 0,003 |
| 8 | 160 | 4,92 | 4,461 | 0,169 | 0,003 |
| 9 | 180 | 4,92 | 9,928 | 0,204 | 0,003 |
| 10 | 200 | 4,92 | 27,695 | 0,297 | 0,005 |
| 11 | 220 | 4,92 | 148,958 | 0,732 | 0,012 |
| 12 | 240 | 4,92 | 563,244 | 2,484 | 0,042 |
| 13 | 260 | 4,92 | 1099,75 | 6,574 | 0,112 |
| 14 | 280 | 4,92 | 1101,15 | 11,989 | 0,204 |
| 15 | 300 | 4,92 | 1026,95 | 17,224 | 0,293 |
| 16 | 320 | 4,92 | 960,55 | 22,113 | 0,377 |
| 17 | 340 | 4,92 | 890,95 | 26,668 | 0,454 |
| 18 | 360 | 4,92 | 869,05 | 30,997 | 0,528 |
| 19 | 380 | 4,92 | 790,8 | 35,081 | 0,598 |
| 20 | 400 | 4,92 | 701,1 | 38,751 | 0,660 |
| 21 | 420 | 4,92 | 592,45 | 41,933 | 0,714 |
| 22 | 440 | 4,92 | 200,11 | 43,883 | 0,748 |
| 23 | 460 | 4,92 | 142,595 | 44,726 | 0,762 |
| 24 | 480 | 4,92 | 103,915 | 45,332 | 0,772 |
| 25 | 500 | 4,92 | 78,041 | 45,780 | 0,780 |
| 26 | 520 | 4,92 | 39,569 | 46,069 | 0,785 |
| 27 | 540 | 4,92 | 32,435 | 46,246 | 0,788 |
| 28 | 560 | 4,92 | 28,455 | 46,396 | 0,790 |
| 29 | 580 | 4,92 | 23,825 | 46,524 | 0,793 |
| 30 | 600 | 4,92 | 18,867 | 46,629 | 0,794 |
| 33 | 660 | 14,76 | 17,865 | 46,901 | 0,799 |
| 35 | 700 | 9,84 | 16,521 | 47,070 | 0,802 |
| 37 | 740 | 9,84 | 15,436 | 47,227 | 0,805 |
| 41 | 820 | 19,68 | 15,445 | 47,531 | 0,810 |
| 43 | 860 | 9,84 | 13,421 | 47,673 | 0,812 |
| 44 | 880 | 4,92 | 12,326 | 47,736 | 0,813 |

Tabla 6.6 Resultados de la desorción con HCl 0,1M. Cantidad de Ni(II) adsorbido en la columna 459,287 mg.

En la Figura 6.7 se representa la concentración de Ni eluido en función del volumen de HCl:

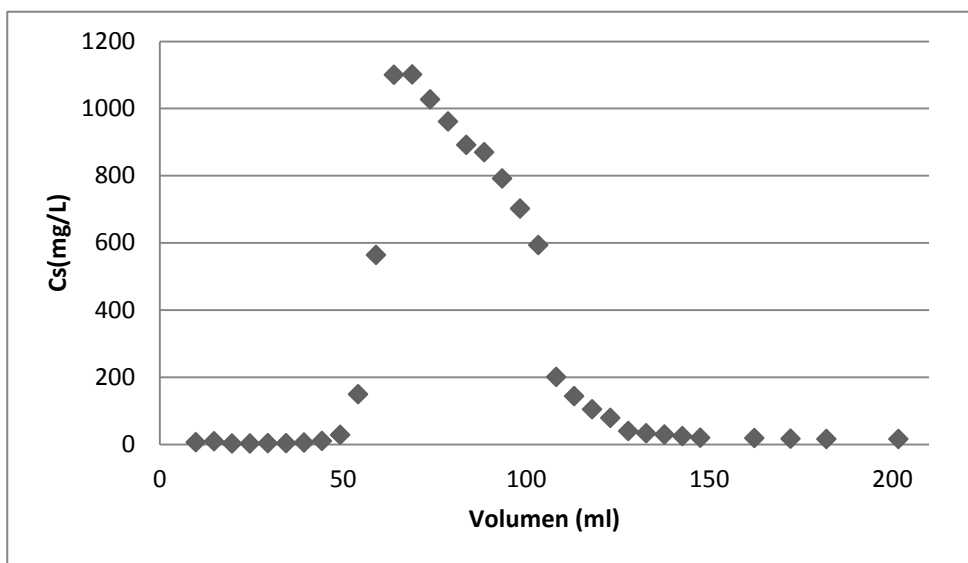


Figura 6.7 Concentración de Ni eluido en función del volumen (HCl 0,1M). Cantidad de Ni(II) adsorbido en la columna 459,287 mg.

A continuación se calcula el porcentaje de desorción del níquel a partir de la cantidad de Ni(II) eluido respecto a la cantidad adsorbida total de Ni(II).

$$\% \text{ Desorción Ni(II)} = \frac{47,736 \text{ mg}}{459,287 \text{ mg}} \cdot 100 = 10,39 \%$$

Se ha eluido el 10,39% de Ni (II) en 14,66 horas que representa haber pasado 216,48 ml de HCl 0,1M.

6.4.2. Experimento II

6.4.2.1. Condiciones del experimento

| | | | |
|--------------------------------|--------------|--|---------------|
| Tipo de biosorbente | Poso de café | Caudal | 14,76 ml/h |
| Tamaño de partícula | 0,5-1 mm | Tipo de baño | Electrolítico |
| Cantidad de biosorbente | 20 g | Concentración inicial (C₀) | 5346,63 mg/l |
| Altura del lecho (H) | 10,5 cm | pH disolución | 1,83 |

Tabla 6.7 Condiciones del experimento.

6.4.2.2. Proceso de adsorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | Volumen (ml) | C_s (mg/l) | C_s/C_0 |
|------|--------------|--------------|--------------|-----------|
| 1 | 20 | 4,920 | 0,145 | 2,72E-05 |
| 2 | 40 | 9,840 | 0,145 | 2,72E-05 |
| 3 | 60 | 14,760 | 0,181 | 3,38E-05 |
| 4 | 80 | 19,680 | 0,181 | 3,38E-05 |
| 5 | 100 | 24,600 | 0,216 | 4,05E-05 |
| 6 | 120 | 29,520 | 0,323 | 6,04E-05 |
| 7 | 140 | 34,440 | 151,596 | 0,028 |
| 8 | 160 | 39,360 | 984,929 | 0,184 |
| 9 | 180 | 44,280 | 2713,652 | 0,508 |
| 10 | 200 | 49,200 | 4885,638 | 0,914 |
| 11 | 220 | 54,120 | 5302,305 | 0,992 |
| 12 | 240 | 59,040 | 5337,766 | 0,998 |
| 23 | 460 | 113,160 | 5302,305 | 0,992 |
| 29 | 580 | 142,680 | 5328,901 | 0,997 |
| 46 | 920 | 226,320 | 5302,305 | 0,992 |
| 51 | 1020 | 250,920 | 5328,901 | 0,997 |
| 56 | 1120 | 275,520 | 5266,844 | 0,985 |
| 60 | 1200 | 295,200 | 5240,248 | 0,980 |

Tabla 6.8 Resultados de la adsorción del Experimento II.

En la Figura 6.8 se muestra la curva de ruptura obtenida en este experimento.

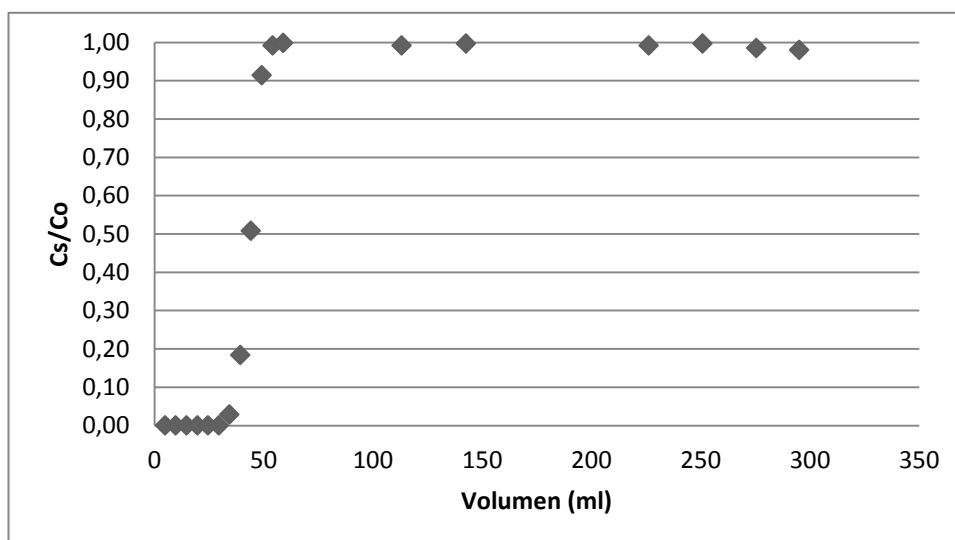


Figura 6.8 C_s/C_0 en función del volumen.

La Tabla 6.9 muestra el tratamiento de los datos del proceso de adsorción de este experimento.

| Tubo | dV (ml) | C_{ads} promedio (mg/l) | mg Ni adsorbidos | mmol Ni adsorbidos | mmol Ni/g peso |
|-------------|----------------|--|-------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 1 | 4,920 | 5346,486 | 26,305 | 0,448 | 0,022 |
| 2 | 4,920 | 5346,486 | 52,609 | 0,896 | 0,045 |
| 3 | 4,920 | 5346,468 | 78,914 | 1,345 | 0,067 |
| 4 | 4,920 | 5346,450 | 105,219 | 1,793 | 0,090 |
| 5 | 4,920 | 5346,433 | 131,523 | 2,241 | 0,112 |
| 6 | 4,920 | 5346,362 | 157,827 | 2,689 | 0,134 |
| 7 | 4,920 | 5270,672 | 183,759 | 3,131 | 0,157 |
| 8 | 4,920 | 4778,369 | 207,268 | 3,531 | 0,177 |
| 9 | 4,920 | 3497,340 | 224,475 | 3,825 | 0,191 |
| 10 | 4,920 | 1546,986 | 232,086 | 3,954 | 0,198 |
| 11 | 4,920 | 252,660 | 233,330 | 3,975 | 0,199 |
| 12 | 4,920 | 26,596 | 233,460 | 3,978 | 0,199 |
| 23 | 54,120 | 26,596 | 234,900 | 4,002 | 0,200 |
| 29 | 29,520 | 31,028 | 235,816 | 4,018 | 0,201 |
| 46 | 83,640 | 31,028 | 238,411 | 4,062 | 0,203 |
| 51 | 24,600 | 31,028 | 239,174 | 4,075 | 0,204 |
| 56 | 24,600 | 48,759 | 240,374 | 4,095 | 0,205 |
| 60 | 19,680 | 93,085 | 242,206 | 4,127 | 0,206 |

Tabla 6.9 Tratamiento de los resultados del proceso de adsorción del Experimento II.

En la Tabla 6.10 se muestran los resultados finales obtenidos en la adsorción del níquel y en la Figura 6.9 la cantidad de mmol de níquel acumulado en función del volumen.

| | |
|-------------------------------|---------|
| mg Ni | 242,206 |
| mg Ni/g peso de café | 12,110 |
| mmol Ni/g peso de café | 0,206 |

Tabla 6.10 Capacidades de adsorción calculadas del Experimento II.

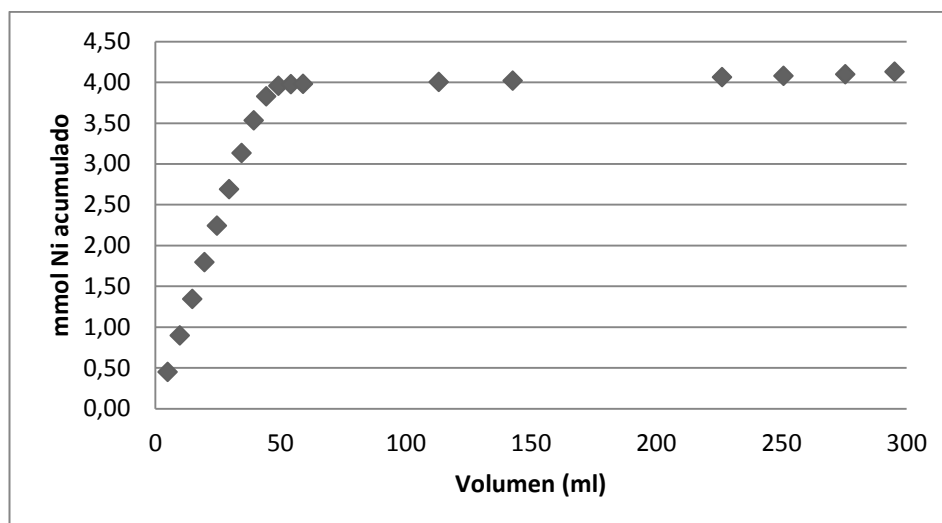


Figura 6.9 mmol de Ni (II) acumulados en función del volumen.

6.4.2.3. Proceso de desorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | dV (ml) | C _s (mg/l) | mg Ni desorbidos | mmol Ni desorbidos | pH | σ (mS/cm) |
|------|--------------|---------|-----------------------|------------------|--------------------|------|-----------|
| 1 | 20 | 4,92 | 1,812 | 0,009 | 1,52E-04 | 5,29 | 0,0623 |
| 2 | 40 | 4,92 | 1,848 | 0,018 | 3,05E-04 | 5,25 | 0,0698 |
| 3 | 60 | 4,92 | 1,848 | 0,027 | 4,60E-04 | 5,28 | 0,0671 |
| 4 | 80 | 4,92 | 1,848 | 0,036 | 0,001 | 5,15 | 0,0659 |
| 5 | 100 | 4,92 | 1,812 | 0,045 | 0,001 | 5,07 | 0,0679 |
| 6 | 120 | 4,92 | 1,848 | 0,054 | 0,001 | 4,48 | 0,0603 |
| 7 | 140 | 4,92 | 3,089 | 0,066 | 0,001 | 4,01 | 0,113 |
| 8 | 160 | 4,92 | 14,968 | 0,111 | 0,002 | 3,76 | 0,309 |
| 9 | 180 | 4,92 | 364,362 | 1,044 | 0,018 | - | 0,359 |
| 10 | 200 | 4,92 | 559,397 | 3,316 | 0,057 | 3,06 | 0,863 |
| 11 | 220 | 4,92 | 798,759 | 6,657 | 0,113 | 2,34 | 2,93 |
| 12 | 240 | 4,92 | 834,220 | 10,674 | 0,182 | 1,78 | 12,100 |
| 13 | 260 | 4,92 | 816,489 | 14,735 | 0,251 | - | 23,800 |
| 14 | 280 | 4,92 | 869,681 | 18,883 | 0,322 | 1,56 | 25,200 |
| 15 | 300 | 4,92 | 825,355 | 23,053 | 0,393 | 1,38 | 31,400 |
| 16 | 320 | 4,92 | 710,106 | 26,830 | 0,457 | - | - |
| 17 | 340 | 4,92 | 382,092 | 29,517 | 0,503 | - | - |
| 18 | 360 | 4,92 | 14,968 | 30,494 | 0,520 | 1,34 | 33,800 |
| 19 | 380 | 4,92 | 14,223 | 30,566 | 0,521 | - | - |
| 20 | 400 | 4,92 | 13,940 | 30,635 | 0,522 | - | - |
| 21 | 420 | 4,92 | 11,280 | 30,697 | 0,523 | - | - |
| 22 | 440 | 4,92 | 10,961 | 30,752 | 0,524 | - | - |
| 23 | 460 | 4,92 | 8,514 | 30,800 | 0,525 | - | - |

| | | | | | | | |
|------------|------|------|-------|--------|-------|------|--------|
| 25 | 500 | 9,84 | 7,947 | 30,881 | 0,526 | 1,32 | 32,200 |
| 30 | 600 | 24,6 | 6,280 | 31,056 | 0,529 | 1,37 | 32,800 |
| 35 | 700 | 24,6 | 5,606 | 31,202 | 0,532 | 1,36 | 32,500 |
| 40 | 800 | 24,6 | 5,571 | 31,339 | 0,534 | 1,37 | 32,700 |
| 50 | 1000 | 49,2 | 5,642 | 31,615 | 0,539 | 1,36 | 32,100 |
| 60 | 1200 | 49,2 | 5,571 | 31,891 | 0,543 | 1,35 | 32,500 |
| 70 | 1400 | 49,2 | 4,862 | 32,148 | 0,548 | - | - |
| 80 | 1600 | 49,2 | 4,720 | 32,383 | 0,552 | - | - |
| 90 | 1800 | 49,2 | 3,089 | 32,575 | 0,555 | - | - |
| 95 | 1900 | 24,6 | 2,557 | 32,645 | 0,556 | - | - |
| 100 | 2000 | 24,6 | 1,777 | 32,698 | 0,557 | - | - |

Tabla 6.11 Resultados de la desorción con HCl 0,1M. Cantidad de Ni (II) adsorbido en la columna 242,206 mg.

En la Figura 6.10 se representa la concentración de Ni eluido en función del volumen de HCl:

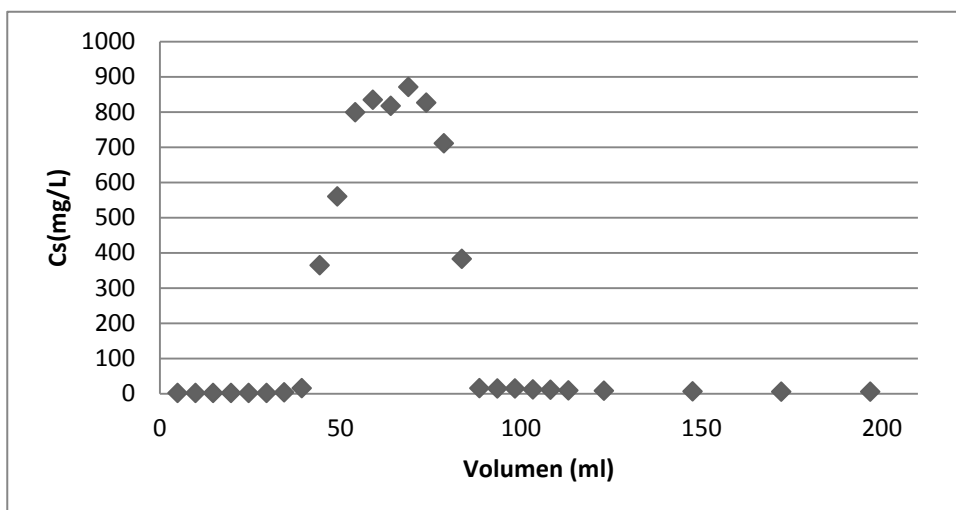


Figura 6.10 Concentración de Ni eluido en función del volumen (HCl 0,1M). Cantidad de Ni(II) adsorbido en la columna 242,206 mg.

A continuación se calcula el porcentaje de desorción del níquel a partir de la cantidad de Ni(II) eluido respecto a la cantidad adsorbida total de Ni(II).

$$\% \text{ Desorción Ni(II)} = \frac{32,698 \text{ mg}}{242,206 \text{ mg}} \cdot 100 = 13,50 \%$$

Se ha eluido el 13,50% de Ni (II) en 33,3 horas que representa haber pasado 492 ml de HCl 0,1M.

6.4.3. Experimento III

6.4.3.1. Condiciones del experimento

| | | | |
|--------------------------------|--------------|--|---------------|
| Tipo de biosorbente | Raspo de uva | Caudal | 14,95 ml/h |
| Tamaño de partícula | 0,8-1 mm | Tipo de baño | Electrolítico |
| Cantidad de biosorbente | 20 g | Concentración inicial (C₀) | 5479,08 mg/l |
| Altura del lecho (H) | 13 cm | pH disolución | 5,56 |

Tabla 6.12 Condiciones del experimento.

6.4.3.2. Proceso de adsorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | Volumen (ml) | C _s (mg/l) | C _s /C ₀ | pH | σ (mS/cm) |
|------|--------------|--------------|-----------------------|--------------------------------|-------|-----------|
| 1 | 20 | 4,982 | 0,001 | 1,83E-07 | 5,760 | 0,116 |
| 2 | 40 | 9,964 | 0,001 | 1,83E-07 | 4,890 | 0,156 |
| 3 | 60 | 14,946 | 0,001 | 1,83E-07 | 4,810 | 0,053 |
| 4 | 80 | 19,928 | 0,002 | 3,65E-07 | 4,770 | 0,054 |
| 5 | 100 | 24,910 | 0,002 | 3,65E-07 | 4,820 | 0,098 |
| 6 | 120 | 29,892 | 0,004 | 7,27E-07 | 4,800 | - |
| 7 | 140 | 34,874 | 0,641 | 1,17E-04 | 3,950 | 1,564 |
| 8 | 160 | 39,856 | 0,761 | 1,39E-04 | 3,420 | 5,620 |
| 9 | 180 | 44,838 | 19,008 | 0,003 | 3,450 | 10,780 |
| 10 | 200 | 49,820 | 369,522 | 0,067 | 3,430 | 16,140 |
| 11 | 220 | 54,802 | 757,968 | 0,138 | - | - |
| 12 | 240 | 59,784 | 1425,299 | 0,260 | - | - |
| 13 | 260 | 64,766 | 2152,390 | 0,393 | - | - |
| 14 | 280 | 69,748 | 2680,279 | 0,489 | 3,420 | 21,100 |
| 15 | 300 | 74,730 | 3487,052 | 0,636 | - | - |
| 16 | 320 | 79,712 | 3755,976 | 0,686 | - | - |
| 17 | 340 | 84,694 | 4104,582 | 0,749 | - | - |
| 18 | 360 | 89,676 | 4463,147 | 0,815 | - | - |
| 19 | 380 | 94,658 | 4512,948 | 0,824 | - | - |
| 20 | 400 | 99,640 | 4722,112 | 0,862 | 3,330 | 21,300 |
| 21 | 420 | 104,622 | 4951,195 | 0,904 | - | - |
| 22 | 440 | 109,604 | 5050,797 | 0,922 | - | - |
| 23 | 460 | 114,586 | 5090,637 | 0,929 | - | - |
| 24 | 480 | 119,568 | 5230,080 | 0,955 | 3,380 | - |

| | | | | | | |
|-----------|------|---------|----------|-------|-------|--------|
| 25 | 500 | 124,550 | 5259,960 | 0,960 | - | - |
| 40 | 800 | 199,280 | 5469,124 | 0,998 | 3,390 | 21,900 |
| 41 | 820 | 204,262 | 5459,163 | 0,996 | 3,390 | - |
| 46 | 920 | 229,172 | 5469,124 | 0,998 | 3,380 | - |
| 51 | 1020 | 254,082 | 5469,124 | 0,998 | 3,370 | 21,800 |
| 61 | 1220 | 303,902 | 5469,124 | 0,998 | 3,370 | 21,800 |
| 66 | 1320 | 328,812 | 5469,124 | 0,998 | 3,370 | 21,800 |

Tabla 6.13 Resultados de la adsorción del Experimento III.

En la Figura 6.11 se muestra la curva de ruptura obtenida en este experimento.

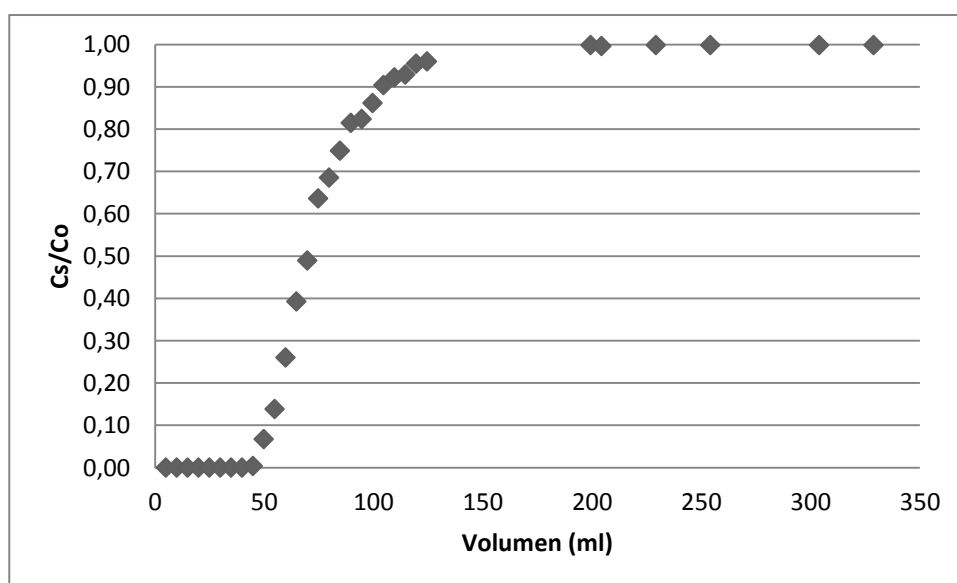


Figura 6.11 C_s/C_0 en función del volumen.

La Tabla 6.14 muestra el tratamiento de los datos del proceso de adsorción de este experimento.

| Tubo | dV (ml) | C_{ads} promedio (mg/l) | mg Ni adsorbidos | mmol Ni adsorbidos | mmol Ni/g raspo |
|-------------|----------------|--|-------------------------|---------------------------|------------------------|
| 1 | 4,982 | 5479,084 | 27,297 | 0,465 | 0,023 |
| 2 | 4,982 | 5479,084 | 54,594 | 0,930 | 0,047 |
| 3 | 4,982 | 5479,084 | 81,890 | 1,395 | 0,070 |
| 4 | 4,982 | 5479,084 | 109,187 | 1,860 | 0,093 |
| 5 | 4,982 | 5479,084 | 136,484 | 2,325 | 0,116 |
| 6 | 4,982 | 5479,082 | 163,781 | 2,790 | 0,140 |
| 7 | 4,982 | 5478,761 | 191,076 | 3,255 | 0,163 |
| 8 | 4,982 | 5478,382 | 218,369 | 3,721 | 0,186 |
| 9 | 4,982 | 5469,199 | 245,617 | 4,185 | 0,209 |

| | | | | | |
|----|--------|----------|---------|-------|-------|
| 10 | 4,982 | 5284,819 | 271,946 | 4,633 | 0,232 |
| 11 | 4,982 | 4915,339 | 296,434 | 5,051 | 0,253 |
| 12 | 4,982 | 4387,450 | 318,292 | 5,423 | 0,271 |
| 13 | 4,982 | 3690,239 | 336,677 | 5,736 | 0,287 |
| 14 | 4,982 | 3062,749 | 351,936 | 5,996 | 0,300 |
| 15 | 4,982 | 2395,418 | 363,870 | 6,199 | 0,310 |
| 16 | 4,982 | 1857,570 | 373,124 | 6,357 | 0,318 |
| 17 | 4,982 | 1548,805 | 380,840 | 6,489 | 0,324 |
| 18 | 4,982 | 1195,219 | 386,795 | 6,590 | 0,330 |
| 19 | 4,982 | 991,036 | 391,732 | 6,674 | 0,334 |
| 20 | 4,982 | 861,554 | 396,024 | 6,747 | 0,337 |
| 21 | 4,982 | 642,430 | 399,225 | 6,802 | 0,340 |
| 22 | 4,982 | 478,088 | 401,607 | 6,842 | 0,342 |
| 23 | 4,982 | 408,367 | 403,641 | 6,877 | 0,344 |
| 24 | 4,982 | 318,725 | 405,229 | 6,904 | 0,345 |
| 25 | 4,982 | 234,064 | 406,395 | 6,924 | 0,346 |
| 40 | 74,730 | 114,542 | 414,955 | 7,070 | 0,353 |
| 41 | 4,982 | 14,940 | 415,029 | 7,071 | 0,354 |
| 46 | 24,910 | 14,940 | 415,402 | 7,077 | 0,354 |
| 51 | 24,910 | 9,960 | 415,650 | 7,082 | 0,354 |
| 61 | 49,820 | 9,960 | 416,146 | 7,090 | 0,355 |
| 66 | 24,910 | 9,960 | 416,394 | 7,094 | 0,355 |

Tabla 6.14 Tratamiento de los resultados del proceso de adsorción del Experimento III.

En la Tabla 6.15 se muestran los resultados finales obtenidos en la adsorción del níquel y en la Figura 6.12 la cantidad de mmol de níquel acumulado en función del volumen.

| | |
|-------------------------------|---------|
| mg Ni | 416,394 |
| mg Ni/g raspo de uva | 20,820 |
| mmol Ni/g raspo de uva | 0,355 |

Tabla 6.15 Capacidades de adsorción calculadas del Experimento III.

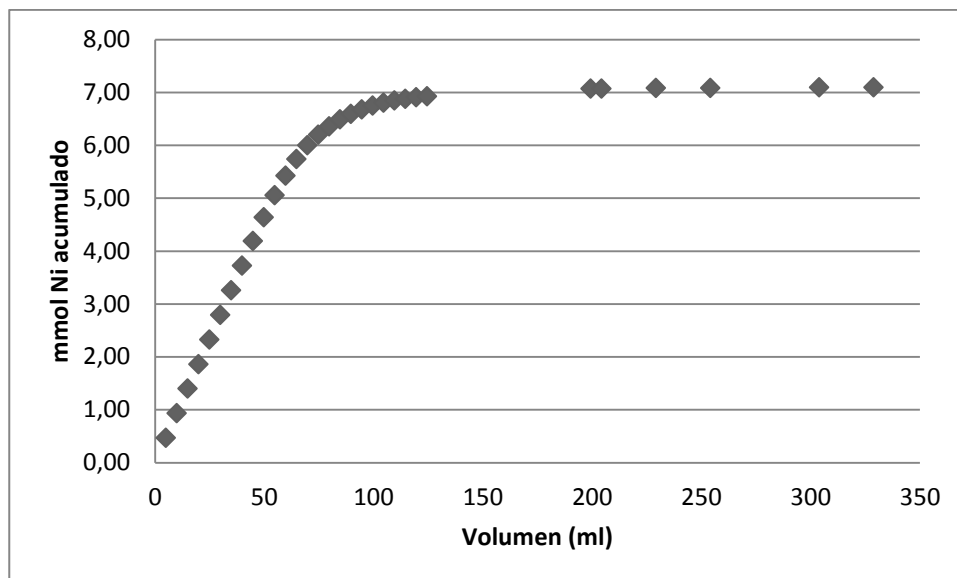


Figura 6.12 mmol de Ni (II) acumulados en función del volumen.

6.4.3.3. Proceso de desorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | dV (ml) | C _s (mg/l) | mg Ni desorbidos | mmol Ni desorbidos | pH | σ (mS/cm) |
|------|--------------|---------|-----------------------|------------------|--------------------|------|-----------|
| 1 | 25 | 6,23 | 1,954 | 0,012 | 2,07E-04 | 5,28 | 0,309 |
| 2 | 50 | 6,23 | 2,551 | 0,026 | 4,46E-04 | 5,53 | 0,0999 |
| 3 | 75 | 6,23 | 1,709 | 0,039 | 0,001 | 5,58 | 0,0491 |
| 4 | 100 | 6,23 | 2,340 | 0,052 | 0,001 | 5,65 | 0,0244 |
| 5 | 125 | 6,23 | 11,253 | 0,094 | 0,002 | 4,76 | 0,1527 |
| 6 | 150 | 6,23 | 85,088 | 0,394 | 0,007 | 4,27 | 0,670 |
| 7 | 175 | 6,23 | 558,772 | 2,399 | 0,041 | 3,83 | 2,100 |
| 8 | 200 | 6,23 | 1286,842 | 8,146 | 0,139 | 3,67 | 4,400 |
| 9 | 225 | 6,23 | 1576,316 | 17,061 | 0,291 | 2,47 | 7,200 |
| 10 | 250 | 6,23 | 2050,000 | 28,353 | 0,483 | 1,92 | 11,000 |
| 11 | 275 | 6,23 | 1935,965 | 40,764 | 0,695 | 1,72 | 14,100 |
| 12 | 300 | 6,23 | 1769,298 | 52,301 | 0,891 | 1,63 | 15,700 |
| 13 | 325 | 6,23 | 1576,316 | 62,719 | 1,069 | 1,57 | 17,000 |
| 14 | 350 | 6,23 | 1532,456 | 72,398 | 1,234 | 1,53 | 18,500 |
| 15 | 375 | 6,23 | 1479,825 | 81,778 | 1,393 | 1,5 | 19,800 |
| 16 | 400 | 6,23 | 1321,930 | 90,502 | 1,542 | 1,45 | 20,600 |
| 20 | 500 | 24,91 | 1085,088 | 120,481 | 2,053 | 1,41 | 23,100 |
| 25 | 625 | 31,14 | 742,982 | 148,942 | 2,538 | 1,35 | 24,500 |
| 30 | 750 | 31,14 | 471,053 | 167,843 | 2,860 | 1,26 | 26,400 |
| 35 | 875 | 31,14 | 383,333 | 181,145 | 3,086 | 1,22 | 29,200 |
| 40 | 1000 | 31,14 | 348,246 | 192,535 | 3,280 | 1,22 | 30,100 |

| | | | | | | | |
|-----------|------|-------|---------|---------|-------|------|--------|
| 45 | 1125 | 31,14 | 190,351 | 200,920 | 3,423 | 1,23 | 31,100 |
| 50 | 1250 | 31,14 | 18,130 | 204,166 | 3,479 | 1,22 | 32,000 |
| 55 | 1375 | 31,14 | 2,586 | 204,488 | 3,484 | 1,22 | 31,700 |
| 60 | 1500 | 31,14 | 2,586 | 204,569 | 3,485 | 1,23 | 32,500 |
| 65 | 1625 | 31,14 | 0,243 | 204,613 | 3,486 | 1,22 | 32,500 |

Tabla 6.16 Resultados de la desorción con HCl 0,1M. Cantidad de Ni(II) adsorbido en la columna 416,394 mg.

En la Figura 6.13 se representa la concentración de Ni eluido en función del volumen de HCl:

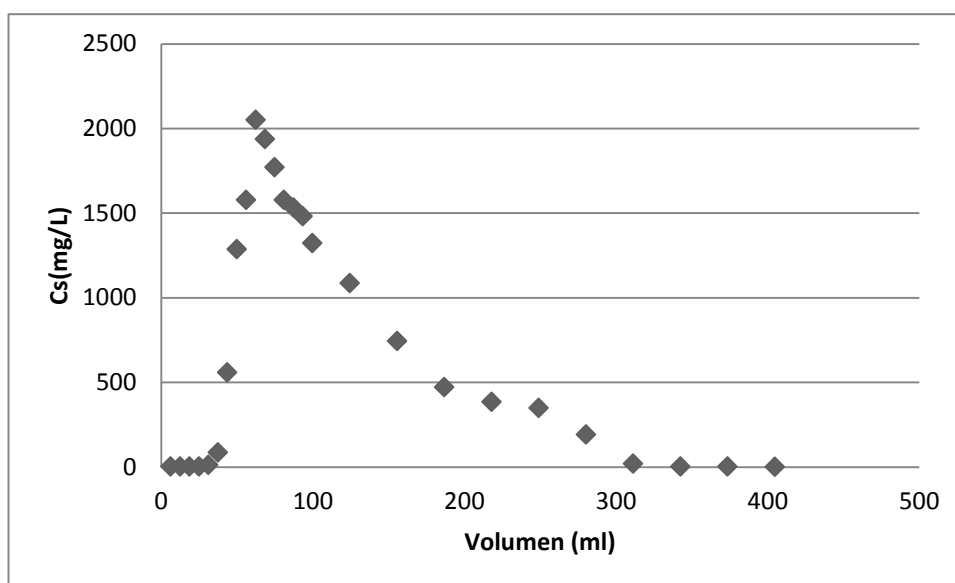


Figura 6.13 Concentración de Ni eluido en función del volumen (HCl 0,1M). Cantidad de Ni(II) adsorbido en la columna 416,394 mg.

A continuación se calcula el porcentaje de desorción del níquel a partir de la cantidad de Ni(II) eluido respecto a la cantidad adsorbida total de Ni(II).

$$\% \text{ Desorción Ni(II)} = \frac{204,613 \text{ mg}}{416,394 \text{ mg}} \cdot 100 = 49,14 \%$$

Se ha eluido el 49,14% de Ni (II) en 27,1 horas que representa haber pasado 404,8 ml de HCl 0,1M.

6.4.4. Experimento IV

6.4.4.1. Condiciones del experimento

| | | | |
|--------------------------------|--------------|---|---------------|
| Tipo de biosorbente | Poso de café | Caudal | 15,09 ml/h |
| Tamaño de partícula | 0,5-1 mm | Tipo de baño | Electrolítico |
| Cantidad de biosorbente | 20 g | Concentración inicial (C_0) | 5790,86 mg/l |
| Altura del lecho (H) | 10,5 cm | pH disolución | 5,56 |

Tabla 6.17 Condiciones del experimento.

6.4.4.2. Proceso de adsorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | Volumen (ml) | C_s (mg/l) | C_s/C_0 | pH | σ (mS/cm) |
|------|--------------|--------------|--------------|-----------|------|------------------|
| 1 | 20 | 5,030 | 0,245 | 4,23E-05 | 4,28 | 0,318 |
| 2 | 40 | 10,060 | 1,840 | 3,18E-04 | 4,57 | 0,016 |
| 3 | 60 | 15,090 | 1,568 | 2,71E-04 | 4,03 | 0,067 |
| 4 | 80 | 20,120 | 0,000 | 1,73E-07 | 4,51 | 0,047 |
| 5 | 100 | 25,150 | 0,000 | 1,73E-07 | 4,43 | 0,066 |
| 6 | 120 | 30,180 | 90,467 | 0,016 | 3,66 | 0,284 |
| 7 | 140 | 35,210 | 586,576 | 0,101 | 3,47 | 2,930 |
| 8 | 160 | 40,240 | 2736,381 | 0,473 | 3,35 | 10,080 |
| 9 | 180 | 45,270 | 4146,887 | 0,716 | 3,57 | 16,580 |
| 10 | 200 | 50,300 | 5032,101 | 0,869 | 3,49 | 19,130 |
| 11 | 220 | 55,330 | 5654,669 | 0,976 | 3,46 | 19,510 |
| 12 | 240 | 60,360 | 5722,763 | 0,988 | 3,42 | 20,900 |
| 13 | 260 | 65,390 | 5742,218 | 0,992 | 3,46 | 20,800 |
| 14 | 280 | 70,420 | 5761,673 | 0,995 | 3,46 | 20,500 |
| 15 | 300 | 75,450 | 5722,763 | 0,988 | 3,45 | 20,800 |
| 20 | 400 | 100,600 | 5781,128 | 0,998 | 3,43 | 20,500 |
| 25 | 500 | 125,750 | 5790,856 | 1,000 | 3,43 | 20,800 |
| 30 | 600 | 150,900 | 5781,128 | 0,998 | 3,42 | 20,600 |
| 35 | 700 | 176,050 | 5790,856 | 1,000 | 3,39 | 20,700 |
| 45 | 900 | 226,350 | 5781,128 | 0,998 | 3,42 | 20,500 |
| 50 | 1000 | 251,500 | 5790,856 | 1,000 | 3,43 | 20,700 |
| 55 | 1100 | 276,650 | 5790,856 | 1,000 | 3,40 | 20,700 |
| 60 | 1200 | 301,800 | 5781,128 | 0,998 | 3,39 | 20,800 |

Tabla 6.18 Resultados de la adsorción del Experimento IV.

En la Figura 6.14 se muestra la curva de ruptura obtenida en este experimento.

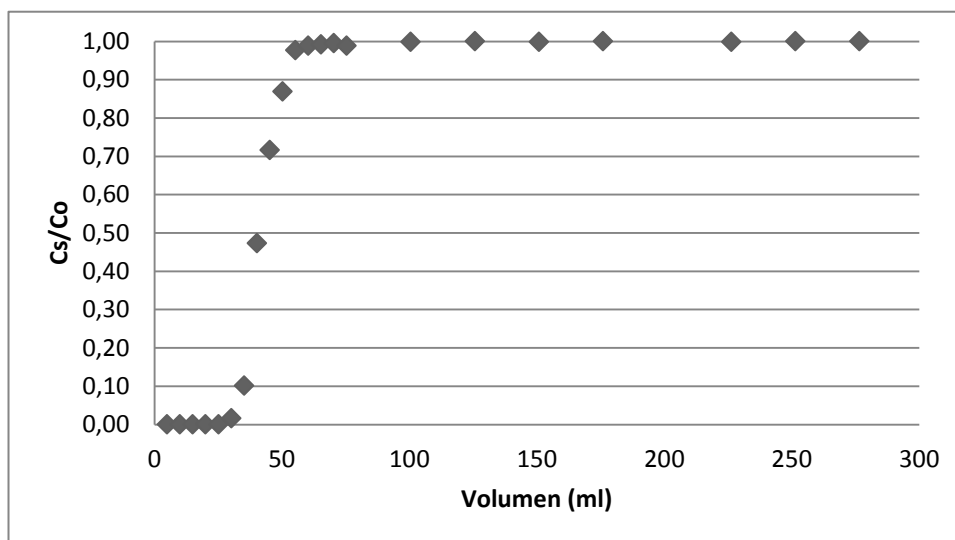


Figura 6.14 C_s/C_0 en función del volumen.

La Tabla 6.19 muestra el tratamiento de los datos del proceso de adsorción de este experimento.

| Tubo | dV (ml) | C_{ads} promedio (mg/l) | mg Ni adsorbidos | mmol Ni adsorbidos | mmol Ni/g peso |
|------|---------|---------------------------|------------------|--------------------|----------------|
| 1 | 5,030 | 5790,611 | 29,127 | 0,496 | 0,025 |
| 2 | 5,030 | 5789,813 | 58,250 | 0,992 | 0,050 |
| 3 | 5,030 | 5789,152 | 87,369 | 1,489 | 0,074 |
| 4 | 5,030 | 5790,072 | 116,493 | 1,985 | 0,099 |
| 5 | 5,030 | 5790,856 | 145,621 | 2,481 | 0,124 |
| 6 | 5,030 | 5745,623 | 174,522 | 2,973 | 0,149 |
| 7 | 5,030 | 5452,335 | 201,947 | 3,441 | 0,172 |
| 8 | 5,030 | 4129,377 | 222,718 | 3,795 | 0,190 |
| 9 | 5,030 | 2349,222 | 234,534 | 3,996 | 0,200 |
| 10 | 5,030 | 1201,362 | 240,577 | 4,099 | 0,205 |
| 11 | 5,030 | 447,471 | 242,828 | 4,137 | 0,207 |
| 12 | 5,030 | 102,140 | 243,342 | 4,146 | 0,207 |
| 13 | 5,030 | 58,366 | 243,635 | 4,151 | 0,208 |
| 14 | 5,030 | 38,910 | 243,831 | 4,154 | 0,208 |
| 15 | 5,030 | 48,638 | 244,075 | 4,158 | 0,208 |
| 20 | 25,150 | 38,910 | 245,054 | 4,175 | 0,209 |
| 25 | 25,150 | 4,864 | 245,176 | 4,177 | 0,209 |
| 30 | 25,150 | 4,864 | 245,299 | 4,179 | 0,209 |
| 35 | 25,150 | 4,864 | 245,421 | 4,181 | 0,209 |
| 45 | 50,300 | 4,864 | 245,666 | 4,186 | 0,209 |

| | | | | | |
|-----------|--------|-------|---------|-------|-------|
| 50 | 25,150 | 4,864 | 245,788 | 4,188 | 0,209 |
| 55 | 25,150 | 0,000 | 245,788 | 4,188 | 0,209 |
| 60 | 25,150 | 4,864 | 245,910 | 4,190 | 0,209 |

Tabla 6.19 Tratamiento de los resultados del proceso de adsorción del Experimento IV.

En la Tabla 6.20 se muestran los resultados finales obtenidos en la adsorción del níquel y en la Figura 6.15 la cantidad de mmol de níquel acumulado en función del volumen.

| | |
|-------------------------------|---------|
| mg Ni | 245,910 |
| mg Ni/g poso de café | 12,296 |
| mmol Ni/g poso de café | 0,209 |

Tabla 6.20 Capacidades de adsorción calculadas del Experimento IV.

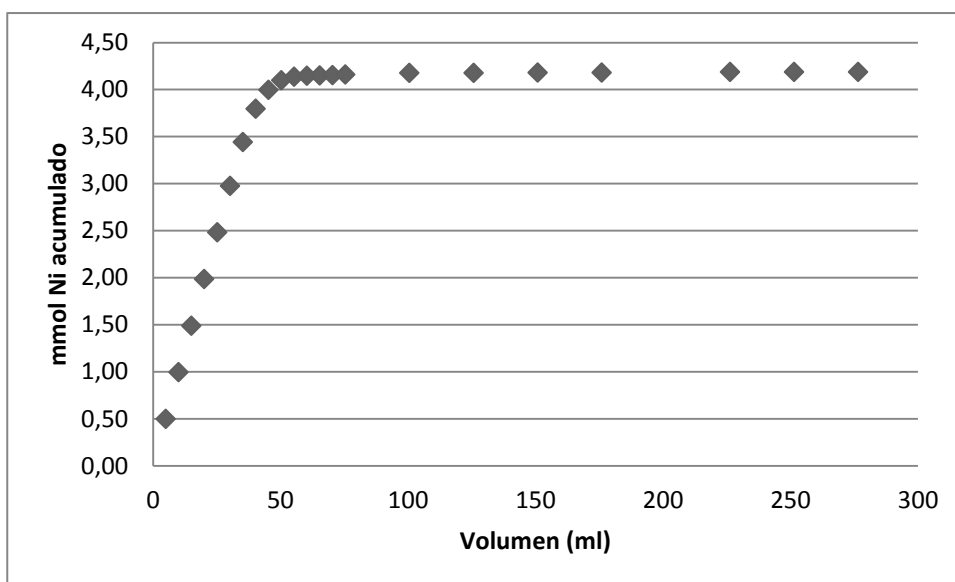


Figura 6.15 mmol de Ni(II) acumulados en función del volumen.

6.4.4.3. Proceso de desorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | dV (ml) | C_s (mg/l) | mg Ni desorbidos | mmol Ni desorbidos | pH | σ (mS/cm) |
|-------------|---------------------|----------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|------------------|
| 1 | 20 | 5,03 | 0,932 | 0,005 | 0,000 | 5,28 | 0,0495 |
| 2 | 40 | 5,03 | 1,359 | 0,010 | 0,000 | 5,23 | 0,0851 |
| 3 | 60 | 5,03 | 1,231 | 0,017 | 0,000 | 5,25 | 0,0561 |
| 4 | 80 | 5,03 | 1,017 | 0,023 | 0,000 | 5,29 | 0,0591 |
| 5 | 100 | 5,03 | 1,231 | 0,028 | 0,000 | 5,32 | 0,105 |
| 6 | 120 | 5,03 | 4,511 | 0,043 | 0,001 | 5,34 | 2,3 |
| 7 | 140 | 5,03 | 192,070 | 0,537 | 0,009 | 4,65 | 4,65 |
| 8 | 160 | 5,03 | 482,906 | 2,235 | 0,038 | 3,98 | 7,23 |

| | | | | | | | |
|----|------|-------|---------|--------|-------|------|--------|
| 12 | 240 | 20,12 | 599,240 | 13,121 | 0,224 | 3,75 | 11,700 |
| 14 | 280 | 10,06 | 523,412 | 18,768 | 0,320 | 3,21 | 17,900 |
| 15 | 300 | 5,03 | 501,899 | 21,347 | 0,364 | 2,47 | 21,300 |
| 18 | 360 | 15,09 | 357,075 | 27,828 | 0,474 | 2,31 | 24,700 |
| 21 | 420 | 15,09 | 106,600 | 31,326 | 0,534 | 1,28 | 29,700 |
| 25 | 500 | 20,12 | 17,897 | 32,579 | 0,555 | 1,25 | 31,500 |
| 30 | 600 | 25,15 | 10,034 | 32,930 | 0,561 | 1,23 | 32,000 |
| 40 | 800 | 50,3 | 5,547 | 33,322 | 0,568 | 1,26 | 32,500 |
| 50 | 1000 | 50,3 | 6,487 | 33,624 | 0,573 | 1,22 | 32,500 |
| 60 | 1200 | 50,3 | 6,402 | 33,948 | 0,578 | 1,25 | 32,500 |
| 62 | 1240 | 10,06 | 8,154 | 34,022 | 0,580 | 1,23 | 32,100 |
| 63 | 1260 | 5,03 | 6,231 | 34,058 | 0,580 | 1,25 | 31,400 |
| 64 | 1280 | 5,03 | 4,564 | 34,085 | 0,581 | 1,24 | 32,500 |
| 65 | 1300 | 5,03 | 0,974 | 34,099 | 0,581 | 1,25 | 32,200 |
| 66 | 1320 | 5,03 | 0,974 | 34,104 | 0,581 | 1,26 | 32,400 |
| 67 | 1340 | 5,03 | 1,487 | 34,110 | 0,581 | 1,26 | 32,500 |
| 68 | 1360 | 5,03 | 0,932 | 34,116 | 0,581 | 1,27 | 32,600 |

Tabla 6.21 Resultados de la desorción con HCl 0,1M. Cantidad de Ni (II) adsorbido en la columna 245,910 mg.

En la Figura 6.16 se representa la concentración de Ni eluido en función del volumen de HCl:

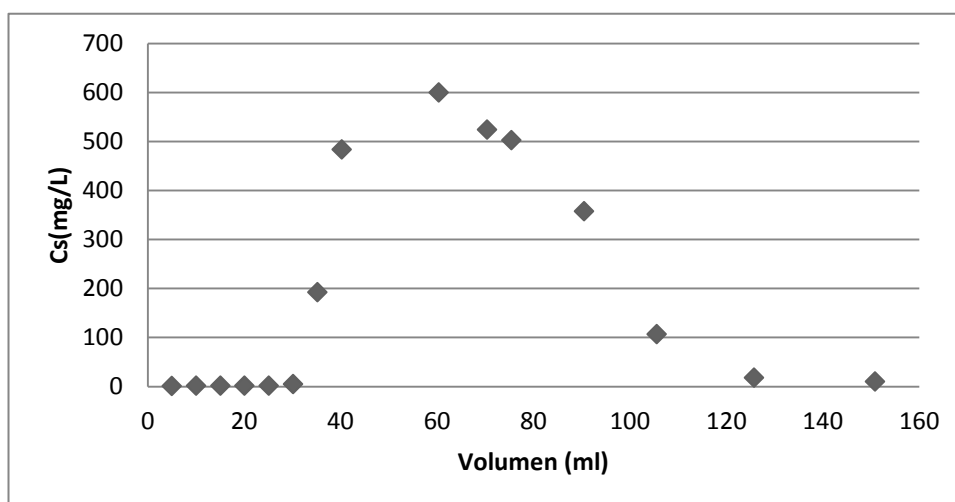


Figura 6.16 Concentración de Ni eluido en función del volumen (HCl 0,1M). Cantidad de Ni(II) adsorbido en la columna 245,910 mg.

A continuación se calcula el porcentaje de desorción del níquel a partir de la cantidad de Ni(II) eluido respecto a la cantidad adsorbida total de Ni(II).

$$\% \text{ Desorción Ni(II)} = \frac{34,116 \text{ mg}}{245,910 \text{ mg}} \cdot 100 = 13,87 \%$$

Se ha eluido el 13,87% de Ni (II) en 22,6 horas que representa haber pasado 342 ml de HCl 0,1M.

6.4.5. Experimento V

6.4.5.1. Condiciones del experimento

| | | | |
|--------------------------------|--------------|--|---------------|
| Tipo de biosorbente | Poso de café | Caudal | 10,05 ml/h |
| Tamaño de partícula | 0,5-1 mm | Tipo de baño | Electrolítico |
| Cantidad de biosorbente | 20 g | Concentración inicial (C₀) | 5455,25 mg/l |
| Altura del lecho (H) | 10,5 cm | pH disolución | 5,56 |

Tabla 6.22 Condiciones del experimento.

6.4.5.2. Proceso de adsorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | Volumen (ml) | C _s (mg/l) | C _s /C ₀ | pH | σ (mS/cm) |
|------|--------------|--------------|-----------------------|--------------------------------|------|-----------|
| 1 | 30 | 5,025 | 0,001 | 1,83E-07 | 4,77 | 0,017 |
| 2 | 60 | 10,050 | 0,001 | 1,83E-07 | 4,57 | 0,016 |
| 3 | 90 | 15,075 | 0,002 | 3,67E-07 | 4,57 | 0,058 |
| 4 | 120 | 20,100 | 0,001 | 1,83E-07 | 4,58 | 0,098 |
| 5 | 150 | 25,125 | 0,002 | 3,67E-07 | 4,45 | 0,053 |
| 6 | 180 | 30,150 | 0,381 | 6,99E-05 | 4,53 | 0,058 |
| 7 | 210 | 35,175 | 56,420 | 0,010 | 4,53 | 0,240 |
| 8 | 240 | 40,200 | 1291,829 | 0,237 | 4,21 | 1,400 |
| 9 | 270 | 45,225 | 3422,179 | 0,627 | 4,03 | 14,700 |
| 10 | 300 | 50,250 | 4492,218 | 0,823 | 3,78 | 17,200 |
| 11 | 330 | 55,275 | 5328,794 | 0,977 | 3,49 | 19,200 |
| 12 | 360 | 60,300 | 5435,798 | 0,996 | 3,35 | 20,800 |
| 13 | 390 | 65,325 | 5367,704 | 0,984 | 3,43 | 20,700 |
| 14 | 420 | 70,350 | 5445,525 | 0,998 | 3,41 | 20,500 |
| 15 | 450 | 75,375 | 5387,160 | 0,988 | 3,42 | 20,800 |

Tabla 6.23 Resultados de la adsorción del Experimento V.

En la Figura 6.17 se muestra la curva de ruptura obtenida en este experimento.

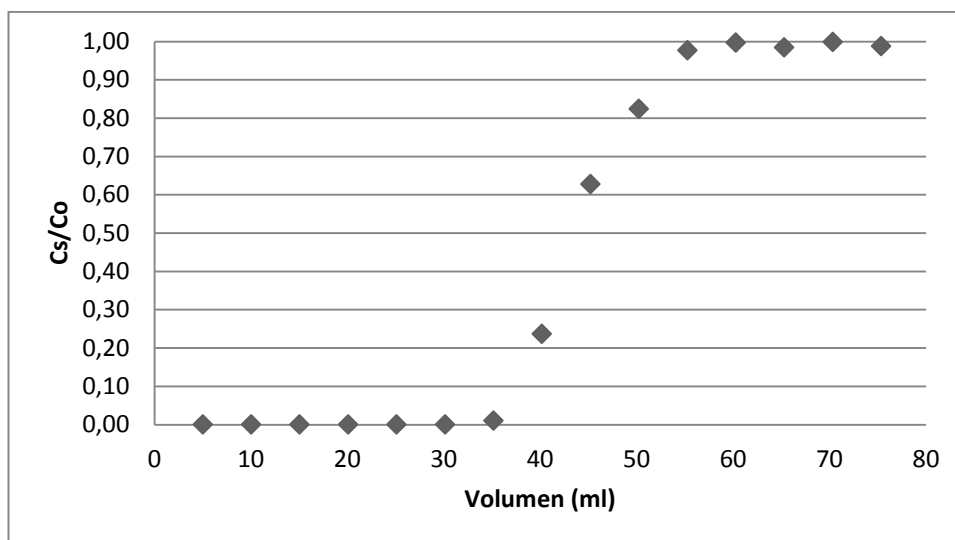


Figura 6.17 C_s/C_0 en función del volumen.

La Tabla 6.24 muestra el tratamiento de los datos del proceso de adsorción de este experimento.

| Tubo | dV (ml) | C _{ads} promedio (mg/l) | mg Ni adsorbidos | mmol Ni adsorbidos | mmol Ni/g peso |
|------|---------|----------------------------------|------------------|--------------------|----------------|
| 1 | 5,025 | 5455,253 | 27,413 | 0,467 | 0,023 |
| 2 | 5,025 | 5455,253 | 54,825 | 0,934 | 0,047 |
| 3 | 5,025 | 5455,253 | 82,238 | 1,401 | 0,070 |
| 4 | 5,025 | 5455,253 | 109,651 | 1,868 | 0,093 |
| 5 | 5,025 | 5455,253 | 137,063 | 2,335 | 0,117 |
| 6 | 5,025 | 5454,872 | 164,475 | 2,802 | 0,140 |
| 7 | 5,025 | 5398,833 | 191,745 | 3,267 | 0,163 |
| 8 | 5,025 | 4163,424 | 215,770 | 3,676 | 0,184 |
| 9 | 5,025 | 2033,074 | 231,339 | 3,941 | 0,197 |
| 10 | 5,025 | 963,035 | 238,866 | 4,070 | 0,203 |
| 11 | 5,025 | 126,459 | 241,604 | 4,116 | 0,206 |
| 12 | 5,025 | 19,455 | 241,970 | 4,123 | 0,206 |
| 13 | 5,025 | 87,549 | 242,239 | 4,127 | 0,206 |
| 14 | 5,025 | 9,728 | 242,484 | 4,131 | 0,207 |
| 15 | 5,025 | 68,093 | 242,679 | 4,135 | 0,207 |

Tabla 6.24 Tratamiento de los resultados del proceso de adsorción del Experimento V.

En la Tabla 6.25 se muestran los resultados finales obtenidos en la adsorción del níquel y en la Figura 6.18 la cantidad de mmol de níquel acumulado en función del volumen.

| | |
|-------------------------------|----------------|
| mg Ni | 242,679 |
| mg Ni/g poso de café | 12,134 |
| mmol Ni/g poso de café | 0,207 |

Tabla 6.25 Capacidades de adsorción calculadas del Experimento V.

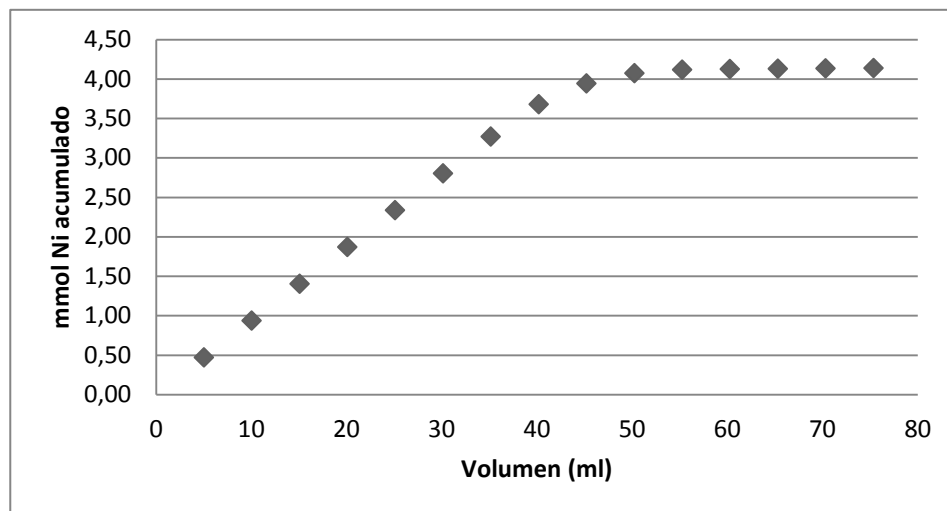


Figura 6.18 mmol de Ni (II) acumulados en función del volumen.

6.4.5.3. Proceso de desorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | dV (ml) | C _s (mg/l) | mg Ni desorbidos | mmol Ni desorbidos | pH | σ (mS/cm) |
|------|--------------|---------|-----------------------|------------------|--------------------|------|-----------|
| 1 | 30 | 5,025 | 9,953 | 0,050 | 0,001 | 5,43 | 0,102 |
| 2 | 60 | 5,025 | 8,942 | 0,097 | 0,002 | 5,42 | 0,0181 |
| 3 | 90 | 5,025 | 7,307 | 0,138 | 0,002 | 5,53 | 0,0736 |
| 4 | 120 | 5,025 | 6,646 | 0,173 | 0,003 | 5,55 | 0,0833 |
| 5 | 150 | 5,025 | 6,023 | 0,205 | 0,003 | 4,52 | 0,1543 |
| 6 | 180 | 5,025 | 7,424 | 0,239 | 0,004 | 4,34 | 0,620 |
| 7 | 210 | 5,025 | 328,794 | 1,084 | 0,018 | 3,95 | 0,530 |
| 8 | 240 | 5,025 | 513,619 | 3,200 | 0,055 | 3,84 | 2,100 |
| 9 | 270 | 5,025 | 776,265 | 6,441 | 0,110 | 2,72 | 5,500 |
| 10 | 300 | 5,025 | 902,724 | 10,660 | 0,182 | 2,56 | 8,300 |
| 11 | 330 | 5,025 | 863,813 | 15,098 | 0,257 | 1,83 | 10,100 |
| 12 | 360 | 5,025 | 737,354 | 19,121 | 0,326 | 1,93 | 16,300 |
| 16 | 480 | 20,1 | 620,623 | 32,769 | 0,558 | 1,54 | 16,800 |
| 19 | 570 | 15,075 | 34,078 | 37,703 | 0,642 | 1,55 | 19,500 |
| 20 | 600 | 5,025 | 26,724 | 37,856 | 0,645 | 1,61 | 19,700 |

| | | | | | | | |
|-----------|------|--------|--------|--------|-------|------|--------|
| 25 | 750 | 25,125 | 15,518 | 38,387 | 0,654 | 1,55 | 20,500 |
| 30 | 900 | 25,125 | 9,681 | 38,703 | 0,659 | 1,53 | 24,800 |
| 35 | 1050 | 25,125 | 8,125 | 38,927 | 0,663 | 1,45 | 26,500 |
| 40 | 1200 | 25,125 | 5,012 | 39,092 | 0,666 | 1,36 | 29,300 |
| 45 | 1350 | 25,125 | 6,179 | 39,233 | 0,668 | 1,34 | 31,200 |
| 50 | 1500 | 25,125 | 4,350 | 39,365 | 0,671 | 1,23 | 30,800 |
| 55 | 1650 | 25,125 | 3,300 | 39,461 | 0,672 | 1,26 | 31,200 |
| 60 | 1800 | 25,125 | 4,233 | 39,556 | 0,674 | 1,28 | 31,600 |

Tabla 6.26 Resultados de la desorción con HCl 0,1M. Cantidad de Ni (II) adsorbido en la columna 242,679 mg.

En la Figura 6.19 se representa la concentración de Ni eluido en función del volumen de HCl:

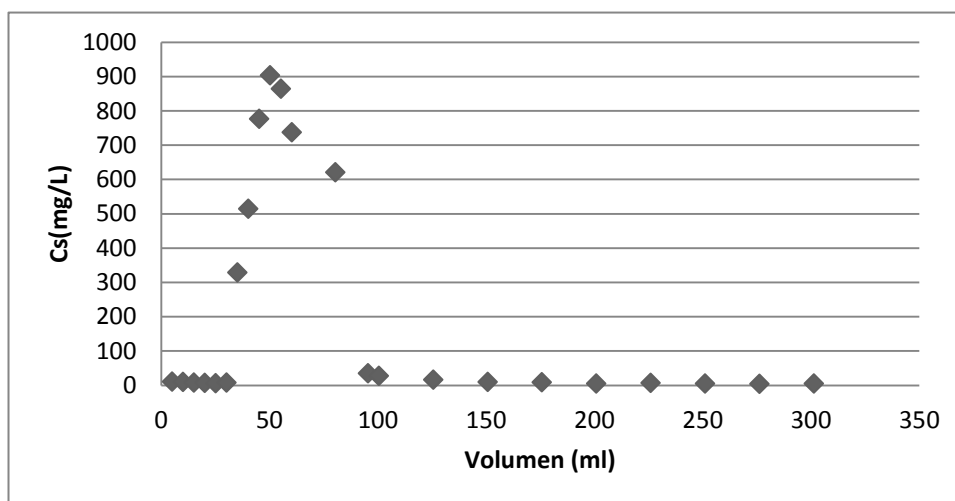


Figura 6.19 Concentración de Ni eluido en función del volumen (HCl 0,1M). Cantidad de Ni(II) adsorbido en la columna 242,679 mg.

$$\% \text{ Desorción Ni(II)} = \frac{39,556 \text{ mg}}{242,679 \text{ mg}} \cdot 100 = 16,30 \%$$

Se ha eluido el 16,30% de Ni(II) en 30 horas que representa haber pasado 301,5 ml de HCl 0,1M.

6.4.6. Experimento VI

6.4.6.1. Condiciones del experimento

| | | | |
|--------------------------------|--------------|---|---------------|
| Tipo de biosorbente | Poso de café | Caudal | 15,09 ml/h |
| Tamaño de partícula | 0,5-1 mm | Tipo de baño | Electrolítico |
| Cantidad de biosorbente | 24,8 g | Concentración inicial (C_0) | 5767 mg/l |
| Altura del lecho (H) | 13 cm | pH disolución | 5,56 |

Tabla 6.27 Condiciones del experimento.

6.4.6.2. Proceso de adsorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | Volumen (ml) | C_s (mg/l) | C_s/C_0 | pH | σ (mS/cm) |
|------|--------------|--------------|--------------|-----------|------|------------------|
| 1 | 20 | 5,030 | 0,001 | 1,73E-07 | 4,76 | 0,021 |
| 2 | 40 | 10,060 | 0,001 | 1,73E-07 | 4,78 | 0,019 |
| 3 | 60 | 15,090 | 0,001 | 1,73E-07 | 4,75 | 0,028 |
| 4 | 80 | 20,120 | 0,002 | 3,47E-07 | 4,65 | 0,057 |
| 5 | 100 | 25,150 | 0,001 | 1,73E-07 | 4,67 | 0,083 |
| 6 | 120 | 30,180 | 0,001 | 1,73E-07 | 4,69 | 0,078 |
| 7 | 140 | 35,210 | 0,001 | 1,73E-07 | 4,78 | 0,095 |
| 8 | 160 | 40,240 | 313,000 | 0,054 | 4,57 | 1,400 |
| 9 | 180 | 45,270 | 747,000 | 0,130 | 4,32 | 7,700 |
| 10 | 200 | 50,300 | 3427,000 | 0,594 | 3,87 | 11,200 |
| 11 | 220 | 55,330 | 4007,000 | 0,695 | 3,91 | 15,200 |
| 12 | 240 | 60,360 | 4697,000 | 0,814 | 3,89 | 18,800 |
| 13 | 260 | 65,390 | 5527,000 | 0,958 | 3,75 | 18,900 |
| 15 | 300 | 75,450 | 5727,000 | 0,993 | 3,41 | 20,400 |
| 25 | 500 | 125,750 | 5767,000 | 1,000 | 3,56 | 20,500 |
| 30 | 600 | 150,900 | 5767,000 | 1,000 | 3,57 | 20,400 |
| 40 | 800 | 201,200 | 5727,000 | 0,993 | 3,47 | 20,300 |
| 50 | 1000 | 251,500 | 5747,000 | 0,997 | 3,45 | 20,400 |
| 60 | 1200 | 301,800 | 5767,000 | 1,000 | 3,48 | 20,500 |

Tabla 6.28 Resultados de la adsorción del Experimento VI.

En la Figura 6.20 se muestra la curva de ruptura obtenida en este experimento.

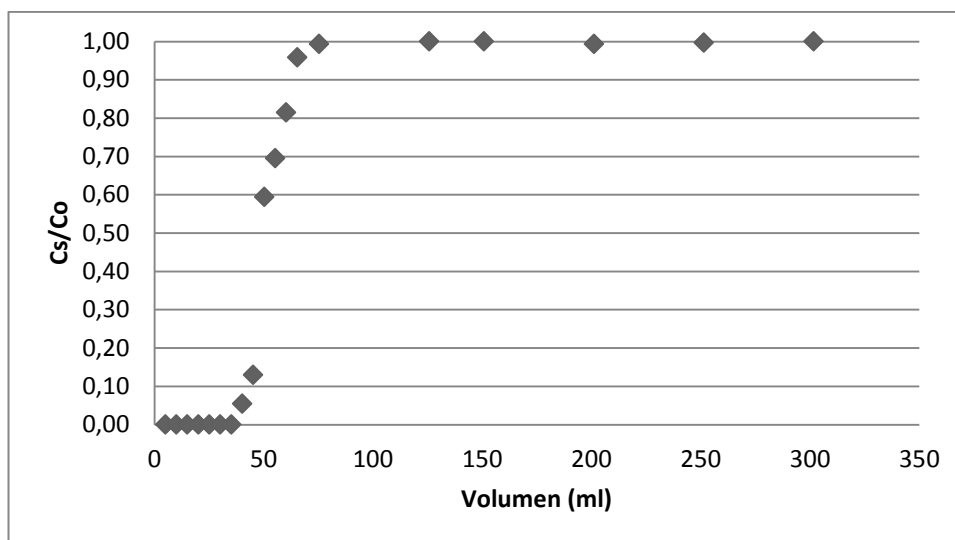


Figura 6.20 C_s/C₀ en función del volumen.

La Tabla 6.29 muestra el tratamiento de los datos del proceso de adsorción de este experimento.

| Tubo | dV (ml) | C _{ads} promedio (mg/l) | mg Ni adsorbidos | mmol Ni adsorbidos | mmol Ni/g peso |
|------|---------|----------------------------------|------------------|--------------------|----------------|
| 1 | 5,030 | 5767,000 | 29,008 | 0,494 | 0,020 |
| 2 | 5,030 | 5767,000 | 58,016 | 0,988 | 0,040 |
| 3 | 5,030 | 5767,000 | 87,024 | 1,483 | 0,060 |
| 4 | 5,030 | 5767,000 | 116,032 | 1,977 | 0,080 |
| 5 | 5,030 | 5767,000 | 145,040 | 2,471 | 0,100 |
| 6 | 5,030 | 5767,000 | 174,048 | 2,965 | 0,120 |
| 7 | 5,030 | 5767,000 | 203,056 | 3,460 | 0,140 |
| 8 | 5,030 | 5610,500 | 231,277 | 3,940 | 0,159 |
| 9 | 5,030 | 5237,000 | 257,619 | 4,389 | 0,177 |
| 10 | 5,030 | 3680,000 | 276,129 | 4,705 | 0,190 |
| 11 | 5,030 | 2050,000 | 286,441 | 4,880 | 0,197 |
| 12 | 5,030 | 1415,000 | 293,558 | 5,002 | 0,202 |
| 13 | 5,030 | 655,000 | 296,853 | 5,058 | 0,204 |
| 15 | 10,060 | 140,000 | 298,261 | 5,082 | 0,205 |
| 25 | 50,300 | 20,000 | 299,267 | 5,099 | 0,206 |
| 30 | 25,150 | 0,000 | 299,267 | 5,099 | 0,206 |
| 40 | 50,300 | 20,000 | 300,273 | 5,116 | 0,206 |
| 50 | 50,300 | 30,000 | 301,782 | 5,142 | 0,207 |
| 60 | 50,300 | 10,000 | 302,285 | 5,150 | 0,208 |

Tabla 6.29 Tratamiento de los resultados del proceso de adsorción del Experimento VI.

En la Tabla 6.30 se muestran los resultados finales obtenidos en la adsorción del níquel y en la Figura 6.21 la cantidad de mmol de níquel acumulado en función del volumen.

| | |
|-------------------------------|---------|
| mg Ni | 302,285 |
| mg Ni/g poso de café | 12,189 |
| mmol Ni/g poso de café | 0,208 |

Tabla 6.30 Capacidades de adsorción calculadas del Experimento VI.

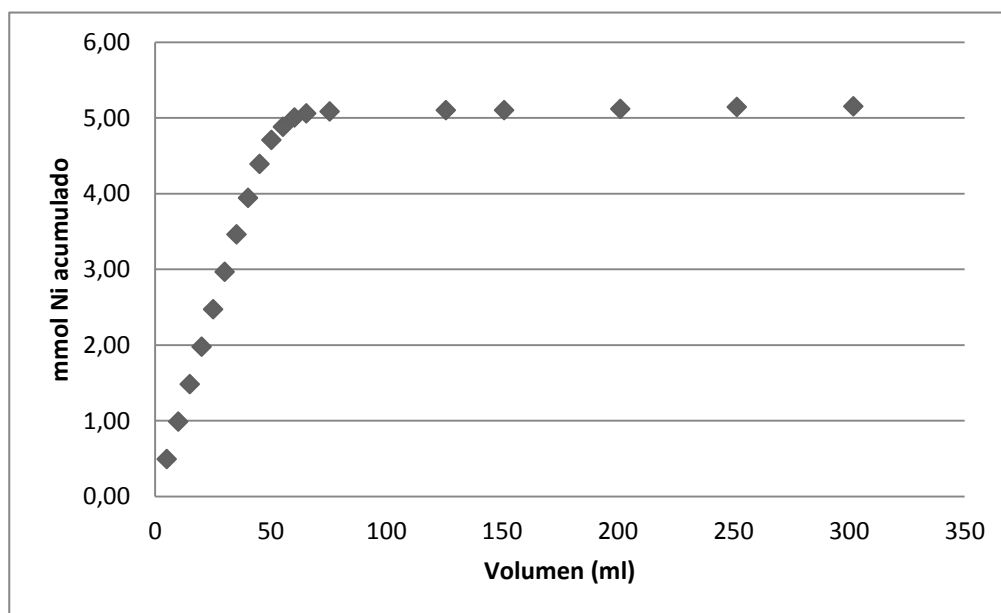


Figura 6.21 mmol de Ni (II) acumulados en función del volumen.

6.4.6.3. Proceso de desorción en columna

En el proceso de desorción del Experimento VI, surgió un problema con el colector de fracciones. El colector teóricamente tenía que tomar la muestra durante 20 minutos que equivale a 5 ml en cada tubo, pero al terminar el proceso de desorción y ver los tubos se detectó que el colector falló, pues los tubos tenían distintos volúmenes de muestra, por lo que se sumaron todos los volúmenes de los tubos y se midió la concentración total, mostrándose los siguientes resultados en la Tabla 6.31:

| | |
|-----------------------------|---------|
| Volumen total (ml) | 285,232 |
| C_s (mg/l) | 127,000 |
| mg Ni desorbidos | 36,224 |
| mmol Ni desorbidos | 0,617 |

Tabla 6.31 Resultados de la desorción con HCl 0,1M. Cantidad de Ni(II) adsorbido en la columna 302,285 mg.

A continuación se calcula el porcentaje de desorción del níquel a partir de la cantidad total de Ni(II) eluido respecto a la cantidad adsorbida total de Ni(II).

$$\% \text{ Desorción Ni(II)} = \frac{36,224 \text{ mg}}{302,285 \text{ mg}} \cdot 100 = 11,98 \%$$

6.4.7. Experimento VII

6.4.7.1. Condiciones del experimento

| | | | |
|--------------------------------|--------------|--|---------------|
| Tipo de biosorbente | Raspo de uva | Caudal | 9,98 ml/h |
| Tamaño de partícula | 0,8-1 mm | Tipo de baño | Electrolítico |
| Cantidad de biosorbente | 20,0 g | Concentración inicial (C₀) | 5233,27 mg/l |
| Altura del lecho (H) | 13 cm | pH disolución | 5,56 |

Tabla 6.32 Condiciones del experimento.

6.4.7.2. Proceso de adsorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | Volumen (ml) | C _s (mg/l) | C _s /C ₀ |
|------|--------------|--------------|-----------------------|--------------------------------|
| 1 | 30 | 4,990 | 0,001 | 1,91E-07 |
| 2 | 60 | 9,980 | 0,001 | 1,91E-07 |
| 3 | 90 | 14,970 | 0,001 | 1,91E-07 |
| 4 | 120 | 19,960 | 0,002 | 3,82E-07 |
| 5 | 150 | 24,950 | 0,001 | 1,91E-07 |
| 6 | 180 | 29,940 | 0,002 | 3,82E-07 |
| 7 | 210 | 34,930 | 0,001 | 1,91E-07 |
| 8 | 240 | 39,920 | 0,002 | 3,82E-07 |
| 9 | 270 | 44,910 | 0,001 | 1,91E-07 |
| 10 | 300 | 49,900 | 0,697 | 1,33E-04 |
| 11 | 330 | 54,890 | 19,280 | 0,004 |
| 12 | 360 | 59,880 | 81,693 | 0,016 |
| 13 | 390 | 64,870 | 410,433 | 0,078 |
| 14 | 420 | 69,860 | 1473,425 | 0,282 |
| 15 | 450 | 74,850 | 2388,780 | 0,456 |
| 16 | 480 | 79,840 | 3274,606 | 0,626 |
| 17 | 510 | 84,830 | 3727,362 | 0,712 |
| 18 | 540 | 89,820 | 4121,063 | 0,787 |
| 19 | 570 | 94,810 | 4288,386 | 0,819 |

| | | | | |
|----|------|---------|----------|-------|
| 20 | 600 | 99,800 | 4947,835 | 0,945 |
| 21 | 630 | 104,790 | 4967,520 | 0,949 |
| 25 | 750 | 124,750 | 4997,047 | 0,955 |
| 27 | 810 | 134,730 | 5213,583 | 0,996 |
| 30 | 900 | 149,700 | 5046,260 | 0,964 |
| 33 | 990 | 164,670 | 5223,425 | 0,998 |
| 37 | 1110 | 184,630 | 5164,370 | 0,987 |
| 40 | 1200 | 199,600 | 5193,898 | 0,992 |
| 44 | 1320 | 219,560 | 5233,268 | 1,000 |
| 46 | 1380 | 229,540 | 5233,268 | 1,000 |

Tabla 6.33 Resultados de la adsorción del Experimento VII.

En la Figura 6.20 se muestra la curva de ruptura obtenida en este experimento.

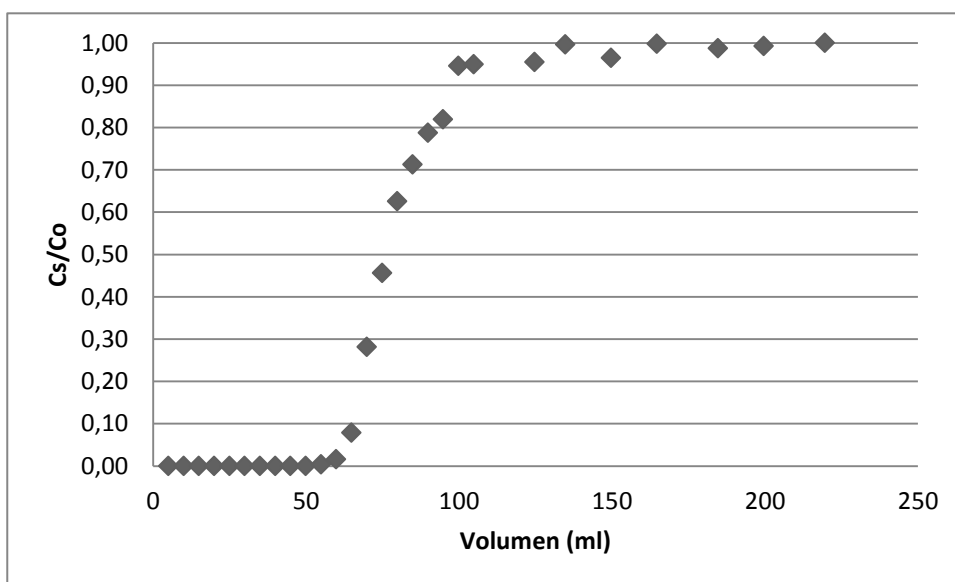


Figura 6.22 C_s/C_0 en función del volumen.

La Tabla 6.34 muestra el tratamiento de los datos del proceso de adsorción de este experimento.

| Tubo | dV (ml) | C_{ads} promedio (mg/l) | mg Ni adsorbidos | mmol Ni adsorbidos | mmol Ni/g raspo |
|------|---------|---------------------------|------------------|--------------------|-----------------|
| 1 | 4,990 | 5233,270 | 26,114 | 0,445 | 0,022 |
| 2 | 4,990 | 5233,270 | 52,228 | 0,890 | 0,044 |
| 3 | 4,990 | 5233,270 | 78,342 | 1,335 | 0,067 |
| 4 | 4,990 | 5233,270 | 104,456 | 1,780 | 0,089 |
| 5 | 4,990 | 5233,270 | 130,570 | 2,225 | 0,111 |
| 6 | 4,990 | 5233,270 | 156,684 | 2,670 | 0,133 |
| 7 | 4,990 | 5233,270 | 182,798 | 3,114 | 0,156 |

| | | | | | |
|-----------|--------|----------|---------|-------|-------|
| 8 | 4,990 | 5233,270 | 208,912 | 3,559 | 0,178 |
| 9 | 4,990 | 5233,270 | 235,026 | 4,004 | 0,200 |
| 10 | 4,990 | 5232,922 | 261,138 | 4,449 | 0,222 |
| 11 | 4,990 | 5223,282 | 287,203 | 4,893 | 0,245 |
| 12 | 4,990 | 5182,784 | 313,065 | 5,334 | 0,267 |
| 13 | 4,990 | 4987,207 | 337,951 | 5,758 | 0,288 |
| 14 | 4,990 | 4291,341 | 359,365 | 6,123 | 0,306 |
| 15 | 4,990 | 3302,168 | 375,842 | 6,403 | 0,320 |
| 16 | 4,990 | 2401,577 | 387,826 | 6,608 | 0,330 |
| 17 | 4,990 | 1732,286 | 396,470 | 6,755 | 0,338 |
| 18 | 4,990 | 1309,057 | 403,003 | 6,866 | 0,343 |
| 19 | 4,990 | 1028,546 | 408,135 | 6,954 | 0,348 |
| 20 | 4,990 | 615,160 | 411,205 | 7,006 | 0,350 |
| 21 | 4,990 | 275,593 | 412,580 | 7,029 | 0,351 |
| 25 | 19,960 | 250,987 | 417,590 | 7,115 | 0,356 |
| 27 | 9,980 | 127,955 | 418,867 | 7,137 | 0,357 |
| 30 | 14,970 | 103,349 | 420,414 | 7,163 | 0,358 |
| 33 | 14,970 | 98,427 | 421,887 | 7,188 | 0,359 |
| 37 | 19,960 | 39,372 | 422,673 | 7,201 | 0,360 |
| 40 | 14,970 | 54,136 | 423,484 | 7,215 | 0,361 |
| 44 | 19,960 | 19,687 | 423,876 | 7,222 | 0,361 |
| 46 | 9,980 | 0,002 | 423,876 | 7,222 | 0,361 |

Tabla 6.34 Tratamiento de los resultados del proceso de adsorción del Experimento VII.

En la Tabla 6.35 se muestran los resultados finales obtenidos en la adsorción del níquel y en la Figura 6.23 la cantidad de mmol de níquel acumulado en función del volumen.

| | |
|-------------------------------|---------|
| mg Ni | 423,876 |
| mg Ni/g raspo de uva | 21,194 |
| mmol Ni/g raspo de uva | 0,361 |

Tabla 6.35 Capacidades de adsorción calculadas del Experimento VII.

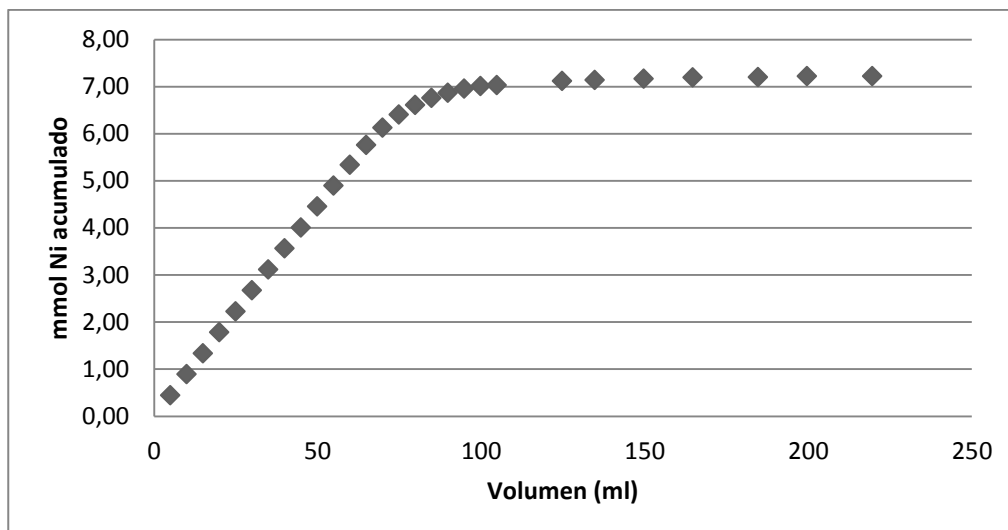


Figura 6.23 mmol de Ni (II) acumulados en función del volumen.

6.4.7.3. Proceso de desorción en columna

| Tubo | Tiempo (min) | dV (ml) | C _s (mg/l) | mg Ni desorbidos | mmol Ni desorbidos |
|------|--------------|---------|-----------------------|------------------|--------------------|
| 1 | 30 | 4,99 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 2 | 60 | 4,99 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 3 | 90 | 4,99 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 4 | 120 | 4,99 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 5 | 150 | 4,99 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 6 | 180 | 4,99 | 280,083 | 0,699 | 0,012 |
| 7 | 210 | 4,99 | 321,577 | 2,200 | 0,037 |
| 8 | 240 | 4,99 | 425,311 | 4,063 | 0,069 |
| 9 | 270 | 4,99 | 580,913 | 6,574 | 0,112 |
| 10 | 300 | 4,99 | 798,755 | 10,016 | 0,171 |
| 11 | 330 | 4,99 | 1493,776 | 15,736 | 0,268 |
| 12 | 360 | 4,99 | 1400,415 | 22,957 | 0,391 |
| 13 | 390 | 4,99 | 1348,548 | 29,816 | 0,508 |
| 14 | 420 | 4,99 | 1307,054 | 36,441 | 0,621 |
| 20 | 600 | 29,94 | 1109,959 | 72,624 | 1,237 |
| 30 | 900 | 49,90 | 477,178 | 112,223 | 1,912 |
| 35 | 1050 | 24,95 | 352,697 | 122,576 | 2,088 |
| 38 | 1140 | 14,97 | 300,830 | 127,468 | 2,172 |
| 40 | 1200 | 9,98 | 269,710 | 130,315 | 2,220 |

Tabla 6.36 Resultados de la desorción con HCl 0,1M. Cantidad de Ni(II) adsorbido en la columna 423,876 mg.

En la Figura 6.24 se representa la concentración de Ni eluido en función del volumen de HCl:

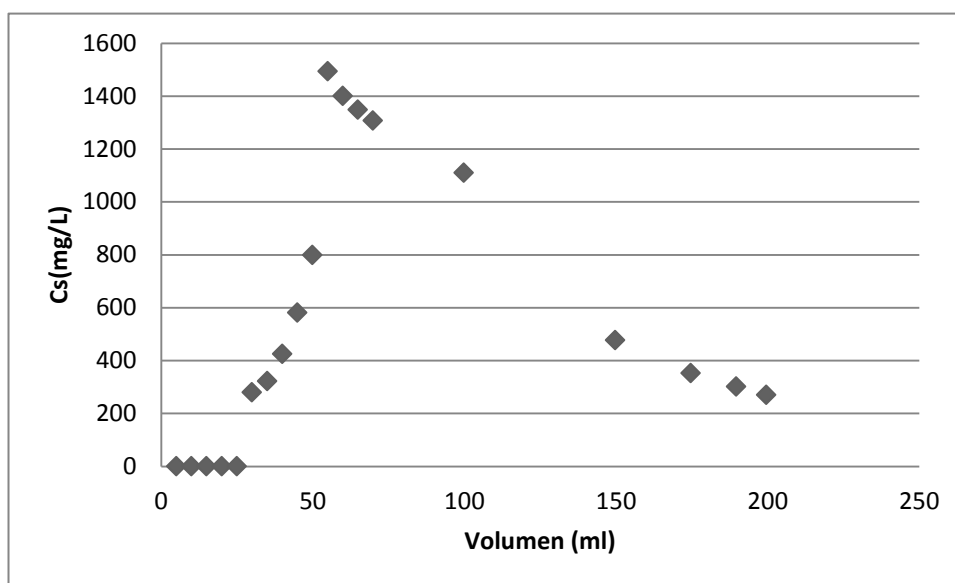


Figura 6.24 Concentración de Ni eluido en función del volumen (HCl 0,1M). Cantidad de Ni(II) adsorbido en la columna 423,876 mg.

A continuación se calcula el porcentaje de desorción del níquel a partir de la cantidad de Ni(II) eluido respecto a la cantidad adsorbida total de Ni(II).

$$\% \text{ Desorción Ni(II)} = \frac{130,315 \text{ mg}}{423,876 \text{ mg}} \cdot 100 = 30,74 \%$$

Se ha eluido el 30,74 % de Ni (II) en 20 horas que representa haber pasado 199,6 ml de HCl 0,1M.

7. Tratamiento y discusión de los resultados

Antes de tratar y discutir los resultados obtenidos de los experimentos realizados, en la Tabla 7.1 se muestran las características de cada experimento.

| Exp. | Biosorbente | pH | H(cm) | m(g) | Q(ml/h) |
|------|--------------|------|-------|------|---------|
| I | Raspo uva | 1,83 | 14,5 | 20,0 | 14,76 |
| II | Poso café | 1,83 | 10,5 | 20,0 | 14,76 |
| III | Raspo uva | 5,56 | 13,0 | 20,0 | 14,95 |
| IV | Poso café | 5,56 | 10,5 | 20,0 | 15,09 |
| V | Poso café | 5,56 | 10,5 | 20,0 | 10,05 |
| VI | Poso de café | 5,56 | 13 | 24,8 | 15,09 |
| VII | Raspo uva | 5,56 | 13,0 | 20,0 | 9,98 |

Tabla 7.1 Características de los experimentos.

7.1. Influencia del pH de la disolución

Para determinar la influencia del pH, se han realizado cuatro experimentos, se diferencian entre ellos según el tipo de biosorbente que se encuentra en la columna (raspo de uva o poso de café) y el pH en el que se encuentra la disolución (pH 1,83 o pH 5,56).

En la Figura 7.1 se muestra el diagrama de solubilidad realizado con el software Hydra/Medusa a la concentración de 5000 mg/l, que es la concentración a la cual se han realizado todos los experimentos, demostrando que el rango de pH en el cuál no se formarían precipitados es entre 0-6 en ausencia de otros iones:

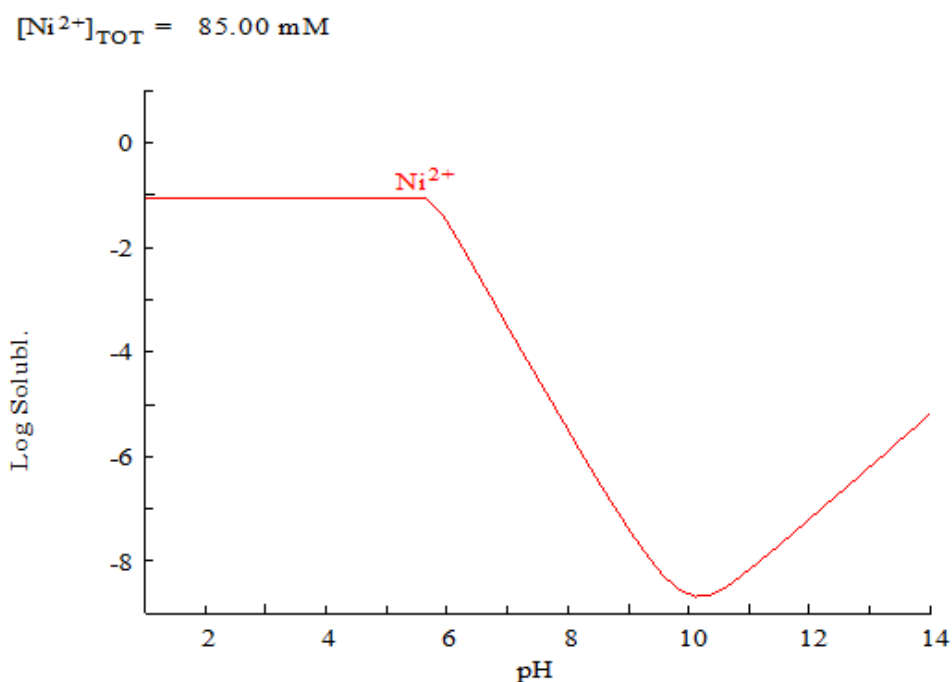


Figura 7.1 Diagrama de solubilidad a una concentración de Ni (II) de 5000 mg/l.

Se puede observar que a partir de un pH de 6 la solubilidad del Ni (II) va disminuyendo ya que se forma el hidróxido de Ni (II). Es por esto que se realizan los experimentos a un pH inferior de 6 para así no obtener resultados erróneos.

Los experimentos se han realizado a un pH inferior al pH_{PZC} , pH de 1,83, el cual corresponde al pH de la disolución del baño electrolítico sin ajustar, y a un pH superior al pH_{PZC} , pH de 5,56, porque en estudios anteriores se demostró que era el óptimo (Fiol, et al., 2008) (Fiol & Villaescusa, 2009).

Según fuentes bibliográficas a un pH inferior al pH_{PZC} dificulta la interacción con especies de la disolución cargadas positivamente y a un pH superior al pH_{PZC} favorece la interacción con especies de la disolución cargadas positivamente por lo que aumentaría la capacidad de adsorción. Tal y como se ha comentado en el Apartado 5.7.1 el pH_{PZC} del poso de café es 3,9 y el pH_{PZC} del raspo de uva es 5, por lo tanto se prevé que la adsorción esté favorecida a pH 5,5.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se muestran en la Tabla 7.2 (Experimentos I, II, III, IV):

| Exp. | Biosorbente | pH | H(cm) | m(g) | Q(ml/h) | mg Ni | mg Ni/g | %Des. |
|------|-------------|------|-------|------|---------|---------|---------|-------|
| I | Raspo uva | 1,83 | 14,5 | 20,0 | 14,76 | 459,287 | 22,964 | 10,39 |
| III | Raspo uva | 5,56 | 13,0 | 20,0 | 14,95 | 416,394 | 20,820 | 49,14 |
| II | Poso café | 1,83 | 10,5 | 20,0 | 14,76 | 242,206 | 12,110 | 13,50 |
| IV | Poso café | 5,56 | 10,5 | 20,0 | 15,09 | 245,910 | 12,296 | 13,87 |

Tabla 7.2 Resultados obtenidos variando el pH de la disolución.

En la Figura 7.2 se puede observar la comparativa entre los cuatro experimentos:

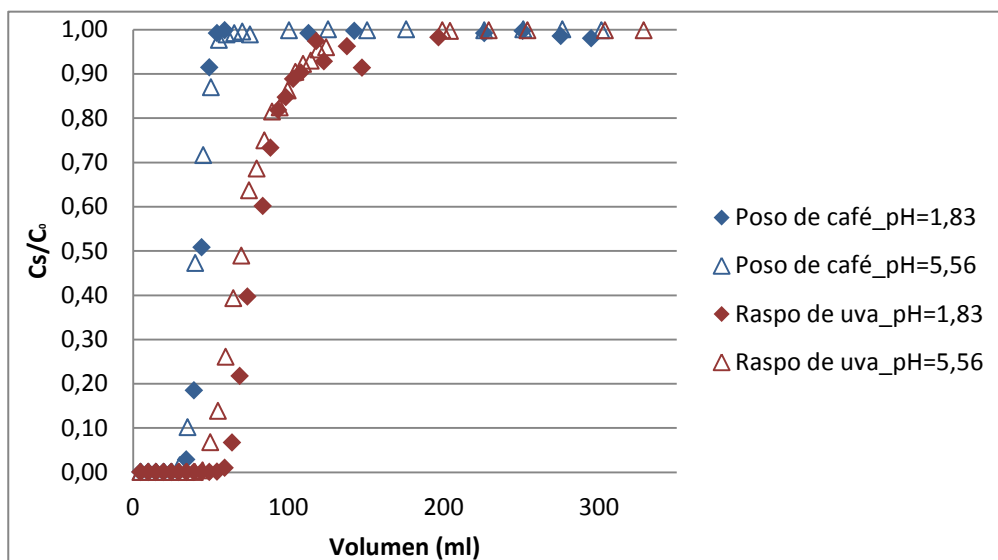


Figura 7.2 Representación del cociente salida/entrada en función del volumen para determinar la influencia del pH en la disolución.

Se puede observar que la variación del valor del pH no parece afectar a la curva de adsorción para ninguno de los dos residuos en las condiciones experimentales del estudio. Este resultado no es el esperado, tal y como se ha comentado anteriormente ya que para experimentos en discontinuo realizados anteriormente con estos residuos, se demostró que un aumento de pH en el rango entre 2 y 6 implicaba una mayor adsorción del metal. (Villaescusa, et al., 2004)

Esta diferencia puede ser debida a que, aunque el pH inicial de la disolución sea superior al pH_{PZC} , cuando esta interacciona con el biosorbente en el interior de la columna, el pH de la disolución disminuya considerablemente, por lo que esta diferencia entre los pH iniciales no sería significativa, ya que durante la mayoría del tiempo en el interior de la columna el valor de pH sería inferior al del punto de carga cero. Esta disminución de pH se podría explicar a partir de las características ácidas de ambos residuos agrícolas tal y como se ha explicado en el Apartado 5.7.1.

Para comprobar que existe esta disminución de pH en el interior de la columna, se ha medido el pH al final de cada tubo después de pasar por el interior de la columna la disolución, en varios experimentos realizados cuando el pH de la disolución es de 5,56. En la Figura 7.3 se grafica la evolución del pH en los Experimentos III y IV:

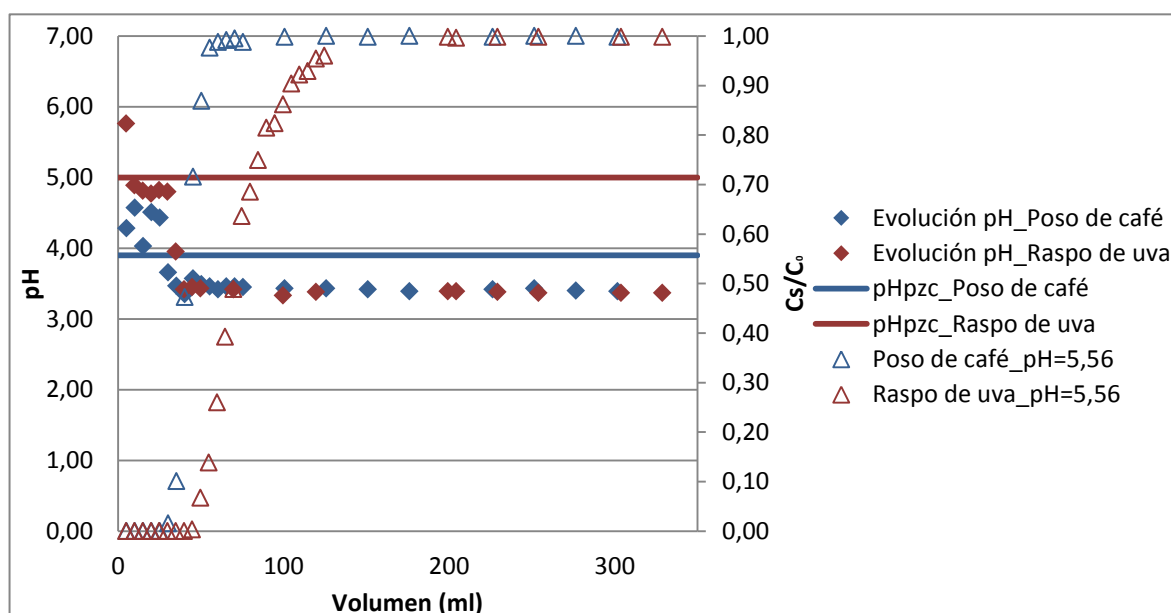


Figura 7.3 Evolución del pH en el proceso de adsorción de los experimentos III y IV.

Queda comprobado al observar la Figura 7.3, que aún y ajustando el pH de la disolución a un pH superior al pH_{PZC} el pH final al cabo de aproximadamente 40 ml es aproximadamente de 3,4, es decir un valor inferior al pH_{PZC} de ambos biosorbentes, por lo que la influencia del pH inicial no se puede observar. El hecho de que disminuya el pH puede provocar una disminución de la adsorción del metal sobre el residuo debido a diversos factores (Fiol & Villaescusa, 2009):

- Repulsión entre la carga positiva del sorbente y de los cationes de níquel.
- Competencia entre los protones y los cationes metálicos por los espacios activos del sorbente.

- Disminución de la formación de complejos con iones metálicos debido a la protonación de los grupos funcionales de la superficie.
- Una combinación de estos factores.

En cambio, si el pH se mantuviese por encima del pH_{PZC} , entonces la superficie estaría cargada negativamente y el níquel podría ser adsorbido para formar complejos superficiales con las especies ya presentes en la superficie del sorbente, además, la competencia de los protones sería prácticamente nula.

En anteriores estudios realizados en discontinuo y con poso de café como biosorbente (Luque, 2014), para solventar este problema con el pH y así incrementar la capacidad de adsorción de níquel, se mantuvo el pH constante y por encima del pH_{PZC} , y a un pH en el que no exista riesgo de que el níquel precipite, es decir un pH entre 5 y 6 durante todo el proceso. Esta solución se puede realizar en experimentos en discontinuo añadiendo ácido o base para controlar el pH, pero en los experimentos en continuo no se puede controlar.

En cuanto al proceso de desorción es más favorable cuando se utiliza raspo de uva como biosorbente a un pH de disolución de 5,56, puesto que es capaz de eluir una mayor cantidad de Ni (II). Este hecho puede ser debido a que con raspo de uva el mecanismo mayoritario de adsorción y desorción sea adsorción física y en cambio para el poso de café existan otros tipos de mecanismos donde el metal se quede adsorbido de forma química, lo que dificultaría su desorción, sin embargo para poder sacar conclusiones se deberían realizar más experimentos y analizar el residuo después de la biosorción.

7.2. Influencia del caudal de alimentación en la columna

Para determinar el efecto del caudal de alimentación, se han realizado cuatro experimentos, se diferencian entre ellos según el tipo de biosorbente que se encuentra en la columna (raspo de uva o poso de café) y el caudal de alimentación que pasa por la columna (aproximadamente 15 ml/h o 10 ml/h).

Los resultados obtenidos en estos experimentos se muestran en la Tabla 7.3:

| Exp. | Biosorbente | pH | H(cm) | m(g) | Q(ml/h) | mg Ni | mg Ni/g | %Des. |
|------|-------------|------|-------|------|--------------|---------|---------|-------|
| III | Raspo uva | 5,56 | 13,0 | 20,0 | 14,95 | 416,394 | 20,820 | 49,14 |
| VII | Raspo uva | 5,56 | 13,0 | 20,0 | 9,98 | 423,876 | 21,194 | 30,74 |
| IV | Poso café | 5,56 | 10,5 | 20,0 | 15,09 | 245,910 | 12,296 | 13,87 |
| V | Poso café | 5,56 | 10,5 | 20,0 | 10,05 | 242,679 | 12,134 | 16,30 |

Tabla 7.3 Resultados obtenidos variando el caudal de alimentación en la columna.

Se observa que los resultados tanto de adsorción como de desorción, con el mismo biosorbente son muy similares, es decir que el caudal solamente influye en el tiempo de ruptura (ver Figura 7.4) y no en la capacidad de adsorción ni desorción.

En la Figura 7.4 se pueden ver las curvas de ruptura de los cuatro experimentos (Experimentos III, IV, V, VII):

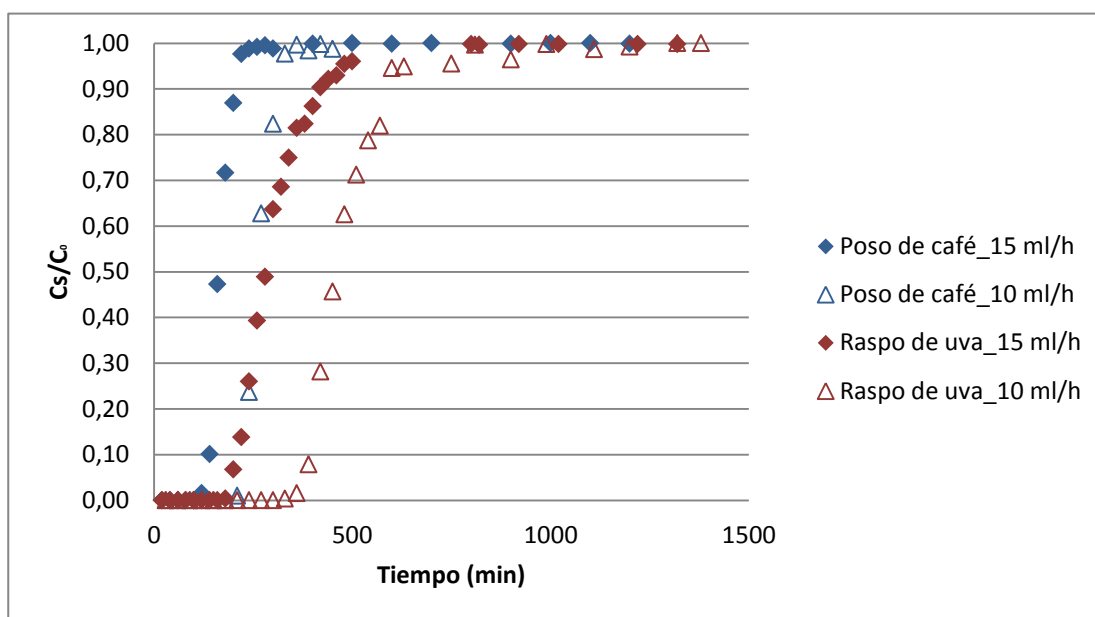


Figura 7.4 Representación del cociente salida/entrada en función del tiempo para determinar la influencia del caudal de alimentación en la columna.

Se puede observar que el caudal ejerce una influencia importante en el proceso de biosorción en columna, ya que, al aumentar el caudal provoca una disminución del tiempo de ruptura y un aumento de la pendiente de la curva de ruptura llegando así a la saturación más rápido que a un caudal menor, como consecuencia del incremento de la velocidad de la disolución de metal por el interior de la columna.

A nivel industrial, el hecho de tener un caudal elevado, puede hacer que la columna llegue al punto de ruptura demasiado rápido, lo que implicaría una cantidad de biosorbente a utilizar mayor. Una alternativa para caudales altos, es poner varias columnas en serie, de modo que, cuando empiece a salir metal a la salida de la última columna, sacar la primera columna y conectar el efluente a la siguiente columna para que continúe el proceso de adsorción.

7.3. Influencia de la altura del lecho de la columna

Para determinar la influencia de la altura del lecho de la columna, se han realizado dos experimentos utilizando el mismo biosorbente (poso de café).

Destacar que una variación de la altura del lecho de la columna implica un incremento de la cantidad de biosorbente contenido en la columna, puesto que todos los experimentos se han

realizado con el biosorbente comprimido en la columna, sin que haya espacio en la parte superior de la columna. Como se ha explicado anteriormente, la columna es de émbolo y facilita la compresión.

En la Tabla 7.4 se muestran los resultados obtenidos:

| Exp. | Biosorbente | pH | H(cm) | m(g) | Q(ml/h) | mg Ni | mg Ni/g | %Des. |
|------|--------------|------|-------|------|---------|---------|---------|-------|
| IV | Poso café | 5,56 | 10,5 | 20,0 | 15,09 | 245,910 | 12,296 | 13,87 |
| VI | Poso de café | 5,56 | 13,0 | 24,8 | 15,09 | 302,285 | 12,189 | 11,98 |

Tabla 7.4 Resultados obtenidos variando la altura del lecho de la columna.

Se puede ver que la cantidad de Ni (II) retenida en el biosorbente es mayor al aumentar la altura del lecho, esto es lógico puesto que se incrementa la cantidad de biosorbente. Sin embargo, la capacidad de adsorción (mg Ni/g) es prácticamente idéntica, así como el porcentaje de desorción.

En la Figura 7.5 se puede observar que la altura del lecho de la columna sólo ejerce una ligera influencia en el proceso de biosorción, ya que provoca un ligero aumento del tiempo de ruptura y una disminución de la pendiente de la curva llegando así a la saturación más lentamente que a una altura de lecho inferior.

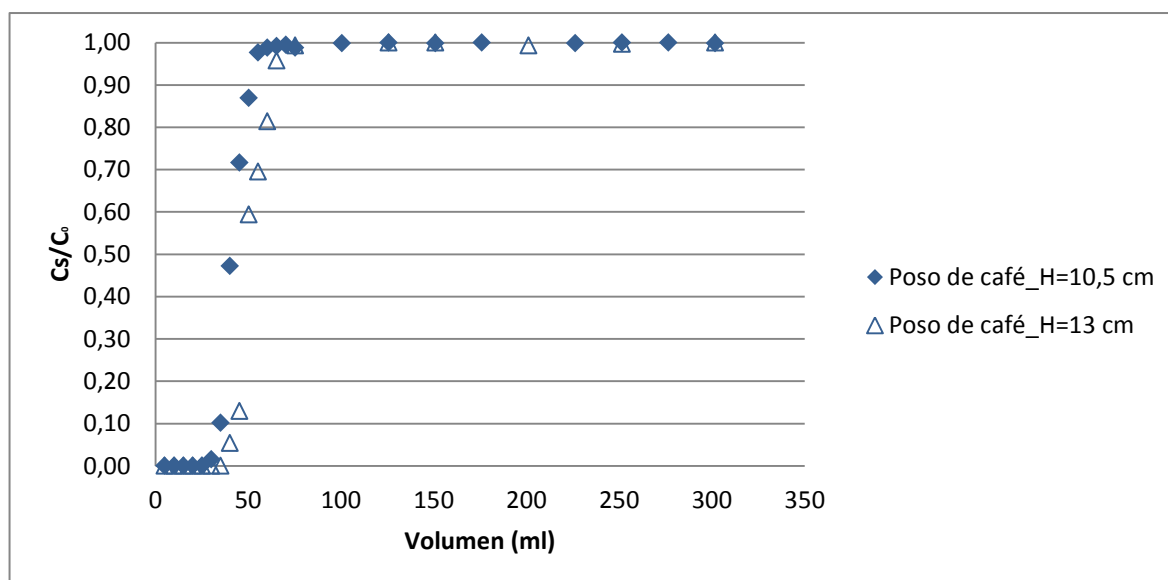


Figura 7.5 Representación del cociente salida/entrada en función del volumen para determinar la influencia de la altura del lecho de la columna.

7.4. Influencia del tipo de biosorbente en la columna

En la Tabla 7.5 se muestran algunos resultados de los experimentos para realizar la comparativa entre biosorbentes:

| Exp. | Biosorbente | pH | H(cm) | m(g) | Q(ml/h) | mg Ni | mg Ni/g | %Des. |
|------|------------------|------|-------|------|---------|---------|---------|-------|
| I | Raspo uva | 1,83 | 14,5 | 20,0 | 14,76 | 459,287 | 22,964 | 10,39 |
| II | Poso café | 1,83 | 10,5 | 20,0 | 14,76 | 242,206 | 12,110 | 13,50 |
| III | Raspo uva | 5,56 | 13,0 | 20,0 | 14,95 | 416,394 | 20,820 | 49,14 |
| IV | Poso café | 5,56 | 10,5 | 20,0 | 15,09 | 245,910 | 12,296 | 13,87 |

Tabla 7.5 Comparativa de algunos experimentos según el tipo de biosorbente

Se puede observar que el tipo de biosorbente utilizado en la biosorción es una variable muy importante desde el punto de vista de la capacidad de adsorción. El raspo de uva presenta una mayor capacidad de adsorción que el poso de café, siendo prácticamente el doble.

Una de las explicaciones puede ser que aunque ambos biosorbentes tienen características ácidas, el poso de café contiene una mayor cantidad de ácidos que el raspo de uva por lo que tiende a disminuir más el pH de la disolución inicial del metal, lo que puede implicar que su capacidad de adsorción sea inferior a la del raspo de uva.

Si se comparan los resultados obtenidos con los antecedentes, mostrados en el Apartado 6.1, se puede observar que cuanto mayor es la concentración inicial de la disolución, mayor es la capacidad de adsorción, totalmente concordante con los resultados de este estudio, pues los valores de capacidad de adsorción para ambos residuos han sido mucho mayores. También se puede corroborar que el raspo de uva tiene una mayor capacidad de adsorción que el poso de café tal y como se comentaba en los antecedentes.

7.5. Modelizaciones matemáticas de los datos experimentales

Tal y como se comenta en el Apartado 5.6, las ecuaciones más utilizadas para modelizar datos experimentales de biosorción en columna son las ecuaciones de Thomas, BDST y Yoon-Nelson.

En primer lugar se optó por un ajuste lineal, ya que es el método que habitualmente se ha estado realizando dentro del grupo de investigación SETRI. Sin embargo en este proyecto se ha planteado como mejora realizar un ajuste no lineal de dichas modelizaciones para el cálculo de los parámetros cinéticos de los modelos que definan el proceso en la columna.

7.5.1. Modelizaciones matemáticas a partir de regresiones lineales

En el *Anexo C* se encuentran todos los datos experimentales ajustados linealmente a los modelos, con las tablas y las figuras correspondientes de cada uno, así como los valores obtenidos para todos los parámetros cinéticos de estos tres modelos.

En la Tabla 7.6 se muestra una comparativa de los valores obtenidos de los parámetros a partir de los modelos de Thomas y BDST con la capacidad de adsorción de Ni (II) calculada experimentalmente para cada experimento:

| Nº Exp. | Exp. mg/g | Thomas | | | BDST | | |
|------------|--------------|---|-----------------|--------|---|-----------------|--------|
| | | k_{th} (ml·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) | q_0 (mg/g) | r^2 | k_{BDST} (ml·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) | N_0 (mg/g) | r^2 |
| I | 22,964 | 0,0059 | 21,53 | 0,9559 | 0,0059 | 21,56 | 0,9559 |
| II | 12,110 | 0,0192 | 11,56 | 0,9935 | 0,0192 | 11,56 | 0,9935 |
| III | 20,820 | 0,0037 | 19,34 | 0,9815 | 0,0037 | 19,30 | 0,9815 |
| IV | 12,296 | 0,0112 | 12,22 | 0,9822 | 0,0112 | 12,21 | 0,9822 |
| V | 12,134 | 0,0103 | 12,04 | 0,9877 | 0,0103 | 12,03 | 0,9877 |
| VI | 12,189 | 0,0100 | 12,11 | 0,9612 | 0,0101 | 12,09 | 0,9612 |
| VII | 21,194 | 0,0027 | 19,64 | 0,9610 | 0,0027 | 19,65 | 0,961 |

Tabla 7.6 Modelizaciones de Thomas y BDST de los resultados experimentales.

En la Tabla 7.7 se muestra la modelización matemática de Yoon-Nelson de los resultados experimentales obtenidos comparando el tiempo necesario para llegar al 50% de saturación en la columna ($t_{1/2}$):

| Nº Experimento | Exp. | Yoon-Nelson | | |
|-------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|--------|
| | $t_{1/2}$ (min) | k_{yn} (min ⁻¹) | $t_{1/2}$ (min) | r^2 |
| I | 320,29 | 0,0318 | 327,76 | 0,9559 |
| II | 179,51 | 0,1024 | 175,85 | 0,9935 |
| III | 281,50 | 0,0205 | 282,76 | 0,9815 |
| IV | 162,22 | 0,0651 | 167,68 | 0,9822 |
| V | 260,23 | 0,0561 | 263,33 | 0,9877 |
| VI | 195,95 | 0,0580 | 206,79 | 0,9612 |
| VII | 457,76 | 0,0139 | 451,50 | 0,9610 |

Tabla 7.7 Modelización de Yoon-Nelson de los resultados experimentales.

Con estos resultados se puede confirmar que las ecuaciones de Thomas, de BDST y de Yoon-Nelson son válidas para la modelización de los datos experimentales de biosorción en columna puesto que los resultados experimentales y los que se obtienen mediante modelos matemáticos son muy similares.

En la Figuras 7.6 y 7.7 se muestran las curvas teóricas del modelo de Thomas junto con las experimentales cuando se ha utilizado el raspo de uva y el poso de café respectivamente. Además en la Tabla 7.1 se muestra un resumen de todos los experimentos realizados.

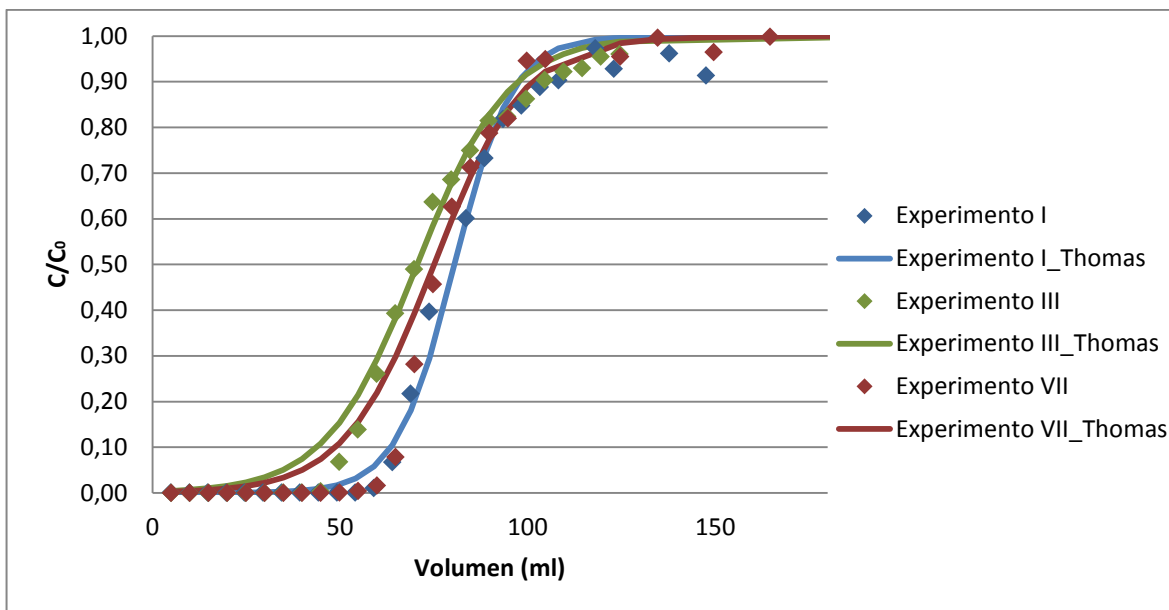


Figura 7.6 Curvas de ajuste del modelo de Thomas de los experimentos utilizando como biosorbente el raspo de uva.

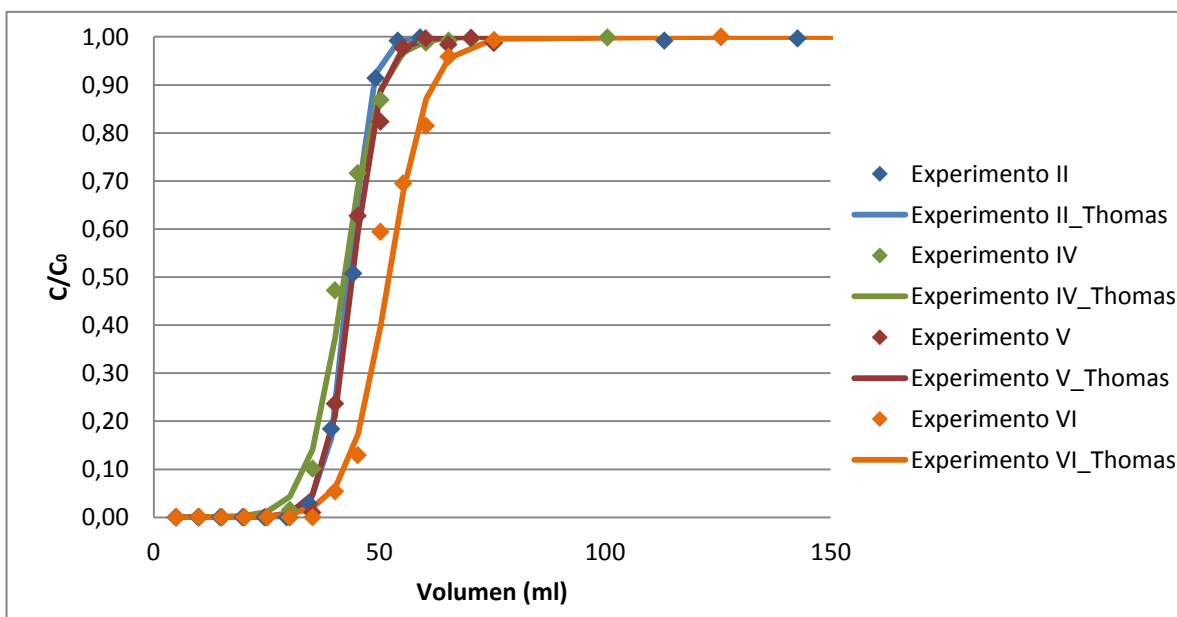


Figura 7.7 Curvas de ajuste del modelo de Thomas de los experimentos utilizando como biosorbente el poso de café.

Se puede observar que los datos experimentales se ajustan bastante bien al modelo de Thomas, aunque algo mejor cuando se utiliza el poso de café como biosorbente.

7.5.2. Modelizaciones matemáticas a partir de regresiones no lineales

El inconveniente de utilizar regresiones lineales con datos experimentales es que debido a errores sistemáticos o aleatorios, no todos los datos experimentales permiten ajustarse adecuadamente a una línea recta (lo que llamamos regresión lineal) y hay que ir eliminando algunos puntos para así obtener una recta con el mejor ajuste posible. Se trata de encontrar la recta que mejor represente el conjunto total de datos. Además, como estos cálculos se han realizado con Excel, primero se debe buscar la recta con el mejor ajuste, y a partir de la ecuación de esta recta se hallan los parámetros del modelo y finalmente se realiza el gráfico comparativo de la curva teórica y los datos experimentales, lo que implica bastante tiempo de dedicación.

Una alternativa a la regresión lineal es la llamada regresión no lineal, que es posible realizarla con el programa Minitab. Se introducen todos los datos sin necesidad de eliminar ningún punto, a continuación, se introduce la ecuación del modelo obtenida de forma no lineal y automáticamente se determinan los parámetros del modelo y se visualiza la gráfica ajustada. Resaltar que a Minitab se le deben suministrar valores iniciales del algoritmo para cada parámetro. Por cada parámetro se obtiene su intervalo de confianza (IC 95%), que nos indica que se puede estar 95% seguro de que este rango contiene la respuesta media para todas las mediciones, es decir, que todos los datos experimentales son capaces de ajustarse con regresión no lineal cuando el valor del parámetro está entre los límites del IC 95%.

En *Anexos D y E* se muestran todos los pasos para el cálculo de regresión no lineal de Minitab y de los resultados obtenidos de cada experimento.

En general todos los valores obtenidos con regresión no lineal son muy similares a los calculados con ajuste lineal.

En la Tabla 7.8 se muestran los parámetros obtenidos a partir de regresión lineal y de regresión no lineal a modo de ejemplo para el Experimento II:

| Thomas | | | | | |
|---|------------------------|---|---|------------------------|----------------------|
| Regresión lineal | | Regresión no lineal | | | |
| k_{th} ($ml \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) | q_o (mg/g) | k_{th} ($ml \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) | IC 95% ($ml \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) | q_o (mg/g) | IC 95% (mg/g) |
| 0,0192 | 11,56 | 0,019 | 0,0158; 0,0192 | 11 | 11,6501;11,8058 |
| BDST | | | | | |
| Regresión lineal | | Regresión no lineal | | | |
| k_{BDST} ($ml \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) | N_o (mg/l) | k_{BDST} ($ml \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) | IC 95% ($ml \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) | N_o (mg/l) | IC 95% (mg/l) |
| 0,0192 | 1121,85 | 0,02 | 0,02;0,02 | 1137,74 | 1130,15;1145,26 |
| Yoon-Nelson | | | | | |
| Regresión lineal | | Regresión no lineal | | | |
| k_{yn} (min^{-1}) | $t_{1/2}$ (min) | k_{yn} (min^{-1}) | IC 95% (min^{-1}) | $t_{1/2}$ (min) | IC 95% (min) |
| 0,1024 | 175,85 | 0,093 | 0,084;0,102 | 178,36 | 177,172;179,539 |

Tabla 7.8 Comparación parámetros a partir de regresión lineal y regresión no lineal del Experimento II.

Como se puede observar en la Tabla 7.8 los resultados obtenidos por regresión lineal y por regresión no lineal son muy similares. La ventaja de utilizar el programa Minitab respecto al ajuste lineal es que es mucho más rápido y además, se obtiene una mayor información estadística y de forma más rápida se pueden obtener gráficas que son útiles para comprobar si se ha hecho un correcto ajuste o si los datos experimentales se desvían de los datos ajustados a partir del modelo.

En la Tabla 7.9 se muestra una comparativa de los valores de las capacidades de adsorción para cada experimento determinados mediante el modelo de Thomas.

| Experimento | Capacidad de adsorción (mg Ni/ g biosorbente) | | |
|-------------|---|------------------|---------------------|
| | Experimental | Regresión lineal | Regresión no lineal |
| I | 22,96 | 21,53 | 21,52 |
| II | 12,11 | 11,56 | 11,73 |
| III | 20,82 | 19,34 | 19,69 |
| IV | 12,30 | 12,22 | 12,03 |
| V | 12,13 | 12,04 | 12,00 |
| VI | 12,19 | 12,11 | 11,85 |
| VII | 21,19 | 19,64 | 20,37 |

Tabla 7.9 Comparación de la capacidad de adsorción de los experimentos, determinado de forma experimental, de forma lineal y de forma no lineal (Modelo Thomas)

Tal y como se observa, se obtienen resultados muy similares para todos los experimentos utilizando ambos tipos de ajuste. Utilizando ajuste lineal, el Experimento VII según la Figura 7.6 es el que peor se ajusta, en cambio, cuando se realiza el ajuste no lineal se ajusta mucho mejor (Ver Figura E.37) en comparación al ajuste lineal.

8. Impacto ambiental del proyecto

En este proyecto se ha investigado a nivel laboratorio con la finalidad de estudiar el uso de residuos de poso de café así como de raspo de uva como post-tratamiento de baños gastados de níquel con una elevada concentración de Ni (II).

Este proyecto provocaría un impacto ambiental positivo a la sociedad, puesto que da utilidad a residuos agrícolas que representan un desecho, ya que pueden ser capaces de eliminar o disminuir la concentración del níquel en efluentes industriales. Esta eliminación de níquel evitaría la problemática que produce a los seres vivos si este metal se encontrase en el medio acuático, ya que es capaz de permanecer en el entorno durante mucho tiempo, circulando o acumulándose en los sedimentos y organismos vivos, así como llegar a incorporarse en las cadenas alimentarias.

La utilización de residuos agroalimentarios para eliminar iones metálicos en aguas contaminadas es un proyecto muy interesante de cara al futuro por su coste reducido y por el trato del medio ambiente tanto para la eliminación del metal como por el uso de residuos agroalimentarios.

9. Tratamiento de residuos

Todo tipo de proyecto genera unos residuos y estos tienen un impacto directo en el medio natural y urbano, por lo que debe intentarse disminuir al máximo los residuos generados.

La gestión de los residuos generados en el laboratorio se basa en los principios de minimización, reutilización y reciclaje. Estos conceptos aplicados a los residuos producidos en el laboratorio suponen unas normas de caracterización y clasificación con el fin de tratar estos residuos correctamente.

Durante la realización de este proyecto se han producido una serie de residuos que suponen un impacto para el medio ambiente. Estos residuos pueden ser residuos asimilables a *residuos urbanos*, que son los que no tienen ninguna característica especial y no están contaminados por ningún producto química, y *residuos especiales*, que son los productos químicos sobrante y resultantes de los experimentos, que pueden ser líquidos sólidos, estos deben ser tratados por un gestor autorizado.

Residuos asimilables a residuos urbanos

El plástico, el papel, el cartón y el vidrio utilizado durante la experimentación que no está contaminado se depositan en contenedores de recogida selectiva de ETSEIB que son recogidos periódicamente por la empresa autorizada ECOCAT.

Residuos asimilables a residuos especiales

Los residuos especiales líquidos generados, son disoluciones con níquel, estos se depositan en bidones de 30 litros correctamente etiquetados que están gestionados por el responsable del departamento, y disoluciones ácido/base, las cuales se depositan en un bidón etiquetado como ácido-base y gestionado por el responsable del departamento.

Los residuos especiales sólidos generados, biosorbentes contaminados utilizados en este proyecto, en concreto el raspo de uva y el poso de café así como los filtros utilizados en la columna, se depositan en bidones y están gestionados por el responsable del departamento. Estos residuos los recogerá la empresa gestora autorizada ECOCAT.

10. Presupuesto

Con el fin de realizar el presupuesto del proyecto se ha efectuado la contabilización del presupuesto a partir de diversos puntos (coste material fungible, coste material básico de laboratorio, coste reactivos, coste equipos y coste RRHH y servicios).

En todo el análisis del presupuesto se ha detallado la unidad de venta (cajas (c.), unidades (u.), litros (l.) y gramos (g.), la cantidad utilizada de cada material, el precio unitario y el coste final de cada uno de ellos.

10.1. Material fungible

En la Tabla 10.1 se especifican estos materiales y sus costes ($Coste_{MF}$):

| Material | Unidades | | Precio unitario (€) | $Coste_{MF}$ (€) |
|--------------------------------------|----------|----------|---------------------|------------------|
| | de venta | Cantidad | | |
| Filtros PTFE 30 μ m, 20 uds | c. | 1 | 74,80 | 74,80 |
| Guantes de un solo uso, nitrilo. | c. | 2 | 6,20 | 12,40 |
| Puntas 100-1000 μ l, 1000 uds | c. | 1 | 21,40 | 21,40 |
| Pipetas Pasteur. 500 uds | c. | 1 | 8,00 | 8,20 |
| Tubos para bomba peristáltica | c. | 1 | 30,00 | 30,00 |
| Coste Total Material Fungible | | | | 146,80€ |

Tabla 10.1 Costes material fungible.

10.2. Material básico de laboratorio

El coste de material básico del laboratorio (Coste_{MB}) se calcula a partir de la cantidad de cada material y el precio de cada una de las unidades:

| Material | Unidades de venta | Cantidad | Precio unitario (€) | Coste_{MB} (€) |
|---|-------------------|----------|---------------------|--------------------------------|
| Vaso de precipitados 100 ml | u. | 1 | 0,60 | 0,60 |
| Vaso de precipitados 500 ml | u. | 1 | 1,30 | 1,30 |
| Vaso de precipitados 1000 ml | u. | 1 | 2,50 | 2,50 |
| Frasco LDPE tapón estrella (1000 ml) | u. | 4 | 1,80 | 7,20 |
| Frasco LDPE tapón estrella (50 ml) | u. | 6 | 0,60 | 3,60 |
| Matraz volumétrico clase A con tapón de plástico 50 ml | u. | 1 | 4,50 | 4,50 |
| Matraz volumétrico de clase A con tapón de plástico 1000 ml | u. | 1 | 7,60 | 7,60 |
| Matraz volumétrico clase A con tapón de plástico 2000 ml | u. | 1 | 11,00 | 11,00 |
| Micropipeta 100-1000 μ l | u. | 1 | 250,00 | 250,00 |
| Columna OMNIFIT Ø25mm | u. | 1 | 560,40 | 560,40 |
| Probeta 100 ml clase A | u. | 1 | 35,80 | 35,80 |
| Tubos de muestra de 10x1cm | u. | 150 | 0,30 | 45,00 |
| Coste Total Material Básico | | | | 929,50 € |

Tabla 10.2 Costes material básico.

10.3. Reactivos

En los experimentos realizados se han utilizado varios reactivos que se especifican en la Tabla 10.3 con sus respectivos costes.

| Reactivos | Cantidad | Precio unitario (€) | Coste _R (€) |
|------------------------------|----------|---------------------|------------------------|
| HCl 37% | 1l | 19,00 | 19,00 |
| HNO ₃ 65% | 250 ml | 17,00 | 17,00 |
| Patrón pH 4,00 | 1 ud. | 1000 | 10,00 |
| Patrón pH 7,00 | 1 ud. | 10,00 | 10,00 |
| Patrón σ 12,88 mS/cm | 1 ud, | 10,00 | 10,00 |
| NaOH (s) | 500 g | 12,00 | 12,00 |
| Patrón AAS níquel | 1 ud. | 52,00 | 52,00 |
| Coste Total Reactivos | | | 130,00 € |

Tabla 10.3 Costes Reactivos.

10.4. Equipos

Todos los instrumentos específicos utilizados se consideran activos inmovilizados ya que permanecen en el laboratorio más de 12 meses por lo que se calculará la amortización (Coste_A). En la Tabla 10.4 se describen las amortizaciones de todos los equipos utilizados a lo largo del proyecto:

| Equipos | Unidades venta | Valor amortizable (€) | Vida útil (años) | Periodo de utilización (días) | Coste _A (€) |
|-------------------|----------------|-----------------------|------------------|-------------------------------|------------------------|
| Agitador | u. | 460,00 | 5 | 7 | 1,76 |
| Balanza analítica | u. | 560,00 | 5 | 7 | 2,15 |
| pH-metro | u. | 350,00 | 2 | 14 | 6,71 |

| | | | | | |
|-----------------------------|----|----------|----|----|-----------------|
| Conductímetro | u. | 350,00 | 2 | 14 | 6,71 |
| Baño de ultrasonidos | u. | 1500,00 | 5 | 7 | 5,75 |
| Equipo de absorción atómica | u. | 35000,00 | 10 | 7 | 67,12 |
| Bomba peristáltica | u. | 2800,00 | 5 | 28 | 42,96 |
| Colector de fracciones | u. | 3500,00 | 5 | 7 | 13,42 |
| Coste Total Equipos | | | | | 146,58 € |

Tabla 10.4 Coste Equipos.

10.5.RRHH y servicios

En la Tabla 10.5 se muestra de forma más detalla el coste del personal y servicios ($\text{Coste}_{\text{RHYS}}$):

| Descripción | Cantidad | Precio unidad | $\text{Coste}_{\text{RHYS}}$ (€) |
|-------------------------------------|-------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Búsqueda y estudio bibliográfico | 100 horas | 15 €/h | 1500,00 |
| Realización experimental | 250 horas | 15 €/h | 3750,00 |
| Análisis de las muestras | 25 horas | 30 €/h | 750,00 |
| Tratamiento de datos | 75 horas | 15€/h | 1125,00 |
| Confección de la memoria | 150 horas | 15€/h | 2250,00 |
| Suministro agua | 15 m ³ | 1,09 €/m ³ | 16,35 |
| Suministro eléctrico | 150 kWh | 0,127 €/kWh | 19,05 |
| Coste Total RRHH y Servicios | | | 9410,40 € |

Tabla 10.5 Coste RRHH y Servicios.

10.6. Coste total del proyecto

Finalmente, el coste total del proyecto es la suma de todos los costes analizados en los apartados anteriores.

| Tipología | Coste(€) |
|--------------------------------|-------------------|
| Material fungible | 146,80 |
| Material básico de laboratorio | 929,50 |
| Reactivos | 130,00 |
| Equipos | 146,58 |
| RRHH y servicios | 9410,40 |
| Coste Total Proyecto | 10763,28 € |

Tabla 10.6 Coste Total Proyecto.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Ambos biosorbentes son biomateriales viables para la adsorción de Ni (II), aunque el raspo de uva presenta una mayor capacidad de adsorción, ya que las capacidades de adsorción obtenidas para raspo de uva y poso de café han sido aproximadamente de 20 mg Ni/g y 12 mg Ni/g respectivamente. Valores muy superiores a los obtenidos en estudios previos.
- Los resultados de la desorción del níquel con HCl 0,1 M son más favorables utilizando como biosorbente el raspo de uva y cuando la adsorción se hizo a pH 5,5, puesto que la cantidad desorbida es mayor.
- El pH de la disolución inicial en experimentos en continuo, no es una variable significativa, a excepción del caso de la desorción cuando se utiliza como biosorbente el raspo de uva. Esta diferencia puede ser debida a que el mecanismo mayoritario que ocurre en los procesos de adsorción y desorción utilizando como biosorbente el raspo de uva, puede ser la adsorción física; en cambio para el poso de café pueden existir otros tipos de mecanismos que hagan que los resultados no se vean afectados por la variación de pH. Sin embargo deberían hacerse más experimentos para comprobar esta conclusión.
- Se ha comprobado que una variación de caudal solamente influye en el tiempo de ruptura y no en la capacidad de adsorción ni desorción.
- Los resultados obtenidos variando altura del lecho de la columna, indican que esta variable ejerce una influencia en el proceso de biosorción, ya que, al aumentar la altura del lecho y por lo tanto la cantidad de biosorbente, provoca un aumento del tiempo de ruptura y una disminución de la pendiente de la curva llegando así a la saturación más lentamente, aunque la capacidad de adsorción no varía.
- Los resultados experimentales de adsorción de Ni (II) se han ajustado adecuadamente a tres modelos matemáticos (Thomas, BDST y Yoon-Nelson) para calcular los parámetros cinéticos del proceso.
- Los parámetros cinéticos que modelizan el proceso de biosorción en la columna se pueden calcular mediante regresión lineal, sin embargo, si se realiza el cálculo mediante regresión no lineal utilizando el programa Minitab, estos parámetros se pueden calcular con un intervalo de confianza del 95% y con una disminución considerable del tiempo de trabajo requerido. Resaltar que los valores obtenidos mediante los ajustes lineales con Excel sirven para obtener unos valores iniciales del algoritmo para cada parámetro y suministrar estos valores al programa de Minitab, debido a que es necesario introducirle valores estimados para que halle los valores exactos.

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a mi directora del proyecto Dra. María Martínez, por esa dedicación y esa gran demostración de pasión por su trabajo durante todo el proyecto, así como los ánimos y los consejos aportados.

Agradecer también a Lluís Marco Almagro por su gran ayuda en la parte de mejoras matemáticas y estadísticas.

A los que forman parte del Departamento de Ingeniería Química de la cuarta planta por su ayuda durante los experimentos: Antonio Florido, Marc, Maharez.

Por último agradecer a mis familiares y amigos por apoyarme durante toda la carrera.

Bibliografía

- AECOSAN, 2013. AECOSAN. [Disponible en http://aesan.msssi.gob.es/AESAN/web/legislacion/subdetalle/metales_pesados.shtml; 13/10/14].
- Arnaiz, M., 2006. Valorización de rapa como bioadsorbente para la eliminación de plomo de efluentes acuosos, Barcelona. PFC, UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. [Disponible en <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/3694>]
- ATSDR, 2005. RESUMEN DE SALUD PÚBLICA-Níquel. [Disponible en http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.html, 13/10/14]
- Babel, S. & Kurniawan, T., 2003. *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. Elsevier-Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3), p. 219-243.
- Bailey, S., Olin, T., Bricka, R. & Adrian, D., 1999. *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Elsevier-Water Research*, 33(11), p. 2469-2479.
- Chater, S., 2014. Biosorption of nickel from aqueous solutions using grape stalks. Barcelona. UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA.
- DOGC, 2003. Consorci de serveis agroambientals de les comarques del Baix Ebre i Montsià. [Disponible en <http://www.code.cat/resources/backoffice/ca/pdf/sanejament/documents/normativa/Reglament%20guia.pdf>; 23/09/14].
- Dong, S., 2003. *The removal by crab shell of mixed heavy metal ions in aqueous solution. Elsevier-Bioresource Technology*, 87(3), p. 355-357.
- Fernandez, P., 2007. UCLM. [<http://www.uclm.es/profesorado/pablofernandez/QG-07-complejos/complejos%20teoria.pdf>; 26/10/14].
- Fiol, N. [et al.], 2005. *Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. Elsevier-Separation and Purification Technology*, 50(1), p. 132-140.
- Fiol, N., Escudero, C. P. J. & Villaescusa, I., 2006. *Preliminary studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column. Elsevier-Reactive and Functional Polymers*, 66(8), p. 795-807.
- Fiol, N., Villaescusa, I. & Escudero, C., 2008. *Re-use Exhausted Ground Coffee Waste for Cr(VI) Sorption. Elsevier-Separation Science and Technology*, Volumen 43, p. 582-596.

Fiol, N. & Villaescusa, I., 2009. *Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. Elsevier-Environmental Chemistry Letters*, Volumen 7, p. 79-84.

Hidalgo, S., 2004. Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos, Barcelona. PFC, UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. [Disponible en <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/3673>]

Huamán, G., Souza, L., Torem, M. & Saavedra, G., 2006. *Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. Elsevier-Minerals Engineering*, 19(5), p. 380-387.

Hydra/Medusa, S., 2013. KTH Download. [<http://www.kth.se/en/che/medusa/downloads-1.386254; 23/09/14>]

Izquierdo, M., 2010. Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso., Valencia. p.22-37. [Disponible en <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/52130/izquierdo.pdf;jsessionid=15BC6D7A4DBC CBD796C5737560369A9D.tdx1?sequence=1>]

Kratochvil, D. & Volesky, B., 1998. *Advances in the biosorption of heavy metals. TIBRECH*, Volumen 16, p. 291-300.

Lenntech, 2014. Lenntech. [Disponible en <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ni.htm#ixzz3G8WbLkCL; 10/10/14>].

Low, K. & Lee, C. L. S., 2000. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent graing. *Elsevier-Process Biochemistry*, 36(1-2), p. 59-64.

Luque, A., 2014. Descontaminació de banys de recobriments de metalls mitjançant residus de marro de cafè, Barcelona. PFC, UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA [Disponible en <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/24839/1/Mem%C3%B2ria.pdf>]

Machado, R., Correia, M. & Carvalho, J., 2003. *Integrated process for biosorption of copper from liquid effluents using grape stalks. Separation Science and Technology*, Issue 38, p. 2237-2254.

Malkoc, E., Nuhoglu & Yasar, 2006. *Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. Elsevier-Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), p. 328-226.

Martinez, M. [et al.], 2006. *Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. Elsevier-Journal of Hazardous Materials*, 133(1-6), p. 203-211.

Moreno, M., 2005. Valoración del residuo de rapa de uva como bioadsorbente para la eliminación de cadmio de efluentes acuosos, Barcelona. PFC, UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. [Disponible en <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/3126>]

Pujol, D. [et al.], 2013. *Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste*. *Elsevier-Industrial crops and products*, Volumen 50, p. 494-500.

Pujol, D. [et al.], 2013. *The chemical composition of exhausted coffee waste*. *Elsevier-Industrial Crops and Products*, Volumen 50, p. 423-429.

Saeed, A. & Iqbal, M., 2003. *Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (Cicer arietinum)*. *Elsevier-Water Research*, 37(14), p. 3472-3480.

Saeed, A., Iqbal, M. & Waheed, M., 2005. *Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent*. *Elsevier-Separation and Purification Technology*, 45(1), p. 25-31.

Saeed, A., Iqbal, M. & Waheed, M., 2005. *Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk)*. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen B117, p. 65-73.

Sagrera, M., 2014. Estudi d'adsorció d'aigües contaminades amb metalls mitjançant experiments en continu utilitzant residus de marro de cafè, Barcelona. PFC, UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. [Disponible en <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/24842/1/Memoria.pdf>]

Soler, L., 2014. Estudio del proceso de biosorción del níquel de aguas residuales mediante residuos de raspado de uva., Barcelona. PFC, UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. [Disponible en <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/24470>]

Statutory instruments, 2014. European Union (Drinking Water) Regulations 2014. [Disponible en <http://www.irishstatutebook.ie/pdf/2014/en.si.2014.0122.pdf>, 13/10/14]

Tecnologías, L., 2014. Tecnologías limpias. [Disponible en <http://www.tecnologiaslimpias.org/html/central/381910/images/ee2.jpg>; 29/10/14].

Veglio, F. & Beolchini, F., 1997. *Removal of metals by biosorption: a review*. *Elsevier-Hydrometallurgy*, 44(3), p. 301-316.

Villaescusa, I. [et al.], 1997. *Evaluation of lead(II) and nickel(II) toxicity in NaCl and NaClO₄ solutions by using Microtox bioassay*. *Fresenius J Analytical Chemistry*, p. 55-358.

Villaescusa, I. [et al.], 2004. *Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes*. *Elsevier-Water Research*, 38(4), p. 992-1002.

Volesky, B., 2001. *Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century*. *Elsevier-Hydrometallurgy*, Issue 59, p. 203-216.

Zhe, X., Jian-Guo, C. & Bing-caig, P., 2013. *Mathematically modelling fixed-bed adsorption in aqueous systems*. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, p. 155-176.