



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA E ENXEÑERÍA QUÍMICA I

ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DEL PROCESO DE
REDUCCIÓN-ADSORCIÓN DE Cr(VI) EN MEDIO ACUOSO
SOBRE BIOMATERIALES DE BAJO COSTE

Marta López García

Tesis Doctoral 2013

Directores: Dr. Manuel E. Sastre de Vicente

Dr. Roberto Herrero Rodríguez

MANUEL E. SASTRE DE VICENTE Catedrático de Química Física y
ROBERTO HERRERO RODRÍGUEZ Profesor Titular del Departamento de
Química Física e Enxeñería Química I de la Universidade da Coruña.

CERTIFICAN

que el presente trabajo de investigación titulado *Estudio fisicoquímico del proceso de reducción-adsorción de Cr(VI) en medio acuoso sobre biomateriales de bajo coste* ha sido realizado por la Licenciada en Química **Marta López García** en el Departamento de Química Física e Enxeñería Química I, grupo de Fisicoquímica de Augas Naturais, y que, como Directores del mismo, autorizan su presentación como Tesis Doctoral a fin de que pueda ser juzgada por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, expiden y firman la presente en A Coruña, a 13 de Diciembre de 2012.

Fdo. Manuel E. Sastre de Vicente

Fdo. Roberto Herrero Rodríguez

*“De vez en cuando alcanzo a vislumbrar una Verdad más verdadera,
escondida entre simulacros imperfectos de sí misma, pero cuando me acerco,
se agita y se hunde más si cabe en la espesa ciénaga del disenso.”*

El Atlas de las Nubes. David Mitchell

Agradecementos

Este traballo foi crecendo cos aportes personales e profesionales de moita xente, de todos me levo algo, por eso quero agradecer a parte que debo a cada un.

En primeiro lugar ós meus directores de Tesis, Manuel Sastre e Roberto Herrero, gracias por acollerme no grupo, por buscar a financiación que me fixo posible volver, pola confianza depositada en min, por todo o aportado a este traballo e polo apoio personal e laboral.

A nivel institucional, gracias á Universidade da Coruña por financiar dous anos o meu traballo a través dun Contrato Predoutoral.

Ó resto da xente do Grupo Físicoquímica de Augas Naturais, por facer tan agradable a convivencia e o ambiente de traballo. A Pilar, porque A Coruña é moi bonita, pero en Lugo hay moitas cousas que ver... A Tere por escoitarme sempre, pola complicidade e polos ánimos (sobre todo estes últimos meses). E a Barri... por toda a axuda teórica, experimental, informática, docente e sobre todo personal; si son un pouco menos “nécora” é gracias a ti.

A Pablo, coautor no sentido máis extenso da palabra, gracias por regalarme o teu traballo e dar valor ó meu, polas correccións e as críticas sempre constructivas.

A los mejores asesores en modelización: Muchas gracias Calin por el trabajo con Matlab, por buscar errores y sobre todo por encontrar la solución. E a Carlos, gracias polo tempo e a axuda, por leerme, pola cercanía e os recordos dos que formas parte, que guardo con tanto cariño.

A toda a xente que pasou polo laboratorio estes anos, cos que compartín traballo e moito máis. En especial a Cris, por seguir llamando. A Giovanna, per il lavoro (grazie per il SEM e la titolazione di buccia di banana), ma soprattutto per l'amicizia che abbiamo fatto durante il tuo tempo in laboratorio, anche tu sei speciale. Y a Mayu por tu sonrisa y tus abrazos, siempre en el mejor momento.

Á Dra. Deby por rescatarme da Tesis e de min coa excusa dunhas cañas, e polos 60 chinos! Ó Dr. Gus, polos tratos cerrados, por acompañarme, polos chascarrillos, polos cafés da tarde; é imposible non quererte, gracias!

Ás nenas de Barcelona, Natalia e Eva, porque da igual o tempo que pase, sei que sempre estades ahí, a Eva moi especialmente polos ánimos nos últimos tempos e pola portada!! A Antía... toda a vida e aínda seguimos xuntas, gracias por estar conmigo en tantas cousas, tantas veces... E a Lore, gracias polo apoio e pola forza e sensatez que contaxias.

Si algo positivo me levo desta experiencia é o vínculo, máis lejos da amizade, creado coa persona que máis de cerca viviu este proceso. Alguén nos dixo un día que tiñamos moita sorte de contar a unha coa outra, non podo estar máis dacordo: por quererme a pesar de conocermes tanto, por ser a que mellor xunta os pedazos cuando me rompen, por todo o compartido, gracias Leti.

Á miña familia. En especial a meus tíos Pepe e Amelia por acollerme sempre na súa casa en réximen de pensión completa. A Jordi, o máis grande dos primos en todos os aspectos. E a Mónica, gracias por todos os detalles, por tanto cariño na distancia e por compartir as alegrías de Enya, e agora tamén de Joel.

A Milín, o mellor técnico informático, compañeiro de piso e irmau, aínda que seas o único..., gracias por vir facerme os fines de semana máis cortos.

A meu pai, porque a túa vida de traballo e sacrificio me permitiu disfrutar o privilexio de poder elixir. Gracias por intentar entenderme.

A miña mai... por todo, si algo teño bon seguro que o aprendín de ti, gracias por ser o mellor dos apoios e a que máis e mellor sabe quererme.

E xa está, podedes deixar de leer...

A meus pais

RESUMEN

La creciente concienciación social en lo que se refiere a cuestiones medioambientales, sumado al carácter tóxico de muchas especies vertidas al medio acuático, ha tenido como consecuencia un aumento en el desarrollo de tecnologías cuya finalidad es reducir o evitar la contaminación del medio ambiente. En este contexto se encuadra el desarrollo de tecnologías limpias y eficaces como es la utilización de materiales de origen natural para la eliminación de sustancias contaminantes presentes en disolución.

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de la aplicación de este tipo de tecnologías a la depuración de efluentes que contienen las dos especies de cromo con relevancia ambiental, el Cr(VI) y el Cr(III). Para ello se ha analizado la composición estructural de los biomateriales estudiados, así como la química del cromo en disolución. Se ha estudiado también el proceso de interacción metal-biomasa, teniendo en cuenta los parámetros cinéticos y de equilibrio que caracterizan la eliminación del metal analizado.

Por último, se han llevado a cabo experimentos en columna con el fin de optimizar el proceso de eliminación para un uso posterior de esta tecnología a escala industrial.

RESUMO

A crecente concienciación social no que se refire a cuestións medioambientais, sumado ao carácter tóxico de moitas especies vertidas ao medio acuático, ten como consecuencia un aumento no desenrolo de tecnoloxías que teñen como finalidade evitar ou reducir a contaminación do medio ambiente. Neste contexto plantéxase o desenrolo de tecnoloxías limpas e eficaces como é a utilización de materiais de orixe natural para a eliminación de substancias contaminantes en disolución.

Neste traballo levouse a cabo o estudio da aplicación deste tipo de tecnoloxías á depuración de efluentes que conteñen das dúas especies de cromo con relevancia ambiental, o Cr(VI) e o Cr(III). Con esta finalidade, analizouse a composición estrutural dos biomateriais estudados, así como a química do cromo en disolución. Tamén se estudiou o proceso de interacción metal-biomasa, tendo en conta os parámetros cinéticos e de equilibrio que caracterizan a eliminación do metal analizado.

Por último, leváronse a cabo experimentos en columna co fin de optimizar o proceso de eliminación para unha posterior utilización desta tecnoloxía a escala industrial.

SUMMARY

The social awareness regarding environmental questions, added to the toxic character of many species discharged to the aquatic ecosystem, has promoted an increase in the development of new technologies to reduce or to avoid environmental pollution. For these reasons, a great number of clean and effective technologies have appeared; an example is the utilization of natural origin materials for the elimination of pollutants which are present in solution.

In this work, the study of the application of this type of technologies to the purification of effluents that contain both chromium species with environmental relevancy, Cr(VI) and Cr (III), has been carried out. To achieve this target, the structural composition of the studied biomaterials has been analyzed, as well as chromium chemistry in solution. The interaction metal-biomass has also been studied, taking into account kinetic and equilibrium parameters which characterize the elimination of the analyzed metal.

Finally, continuous flow experiments have been carried out in order to optimize the elimination process for a later use of this technology at industrial scale.

ÍNDICE

NOMENCLATURA.....	1
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	3
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
1.1 INTRODUCCIÓN	7
1.2 CONTAMINACIÓN POR METALES TÓXICOS	9
1.3 CROMO: CARACTERÍSTICAS Y MÉTODOS DE ELIMINACIÓN .	15
1.3.1 <i>Propiedades fisicoquímicas</i>	15
1.3.2 <i>Distribución en el medio</i>	19
1.3.3 <i>Toxicidad</i>	20
1.3.4 <i>Aplicaciones</i>	22
1.3.5 <i>Métodos de eliminación</i>	24
1.4 BIOMATERIALES.....	45
1.4.1 <i>Materiales lignocelulósicos</i>	46
1.4.2 <i>Algas</i>	51
1.5 BIOMATERIALES TRATADOS	57
1.6 PROCESOS DE INTERACCIÓN METAL-BIOMASA.....	61
1.6.1 <i>Estudios en discontinuo</i>	65
1.6.2 <i>Estudios en continuo. Columnas de lecho fijo</i>	94
1.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	121
2.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS	123
2.1.1 <i>Medidas con electrodo de vidrio</i>	123
2.1.2 <i>Determinaciones espectrofotométricas</i>	126
2.1.3 <i>Determinaciones por absorción atómica</i>	129
2.1.4 <i>Medidas por infrarrojo</i>	131
2.1.5 <i>Medidas SEM y EDS</i>	132
2.1.6 <i>Medidas con sensor de CO₂</i>	133

2.2 MATERIALES.....	135
2.2.1 <i>Recogida y conservación</i>	135
2.2.2 <i>Tratamiento</i>	137
2.3 SELECCIÓN DE BIOMATERIALES	141
2.3.1 <i>Estudios con disoluciones sintéticas</i>	141
2.3.2 <i>Estudios con disoluciones reales</i>	141
2.4 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	142
2.4.1 <i>Valoraciones potenciométricas</i>	142
2.4.2 <i>Determinación de grupos oxidables</i>	144
2.5 ESTUDIOS SOBRE LA DOSIS DE BIOMASA	145
2.6 ESTUDIOS CON VARIACIÓN DE pH.....	146
2.7 ESTUDIOS CINÉTICOS	148
2.8 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	151
2.9 EXPERIMENTOS EN COLUMNA	153
2.10 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
3. SELECCIÓN DE BIOMATERIALES	157
3.1 RESUMEN	159
3.2 INTRODUCCIÓN.....	160
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	162
3.3.1 <i>Barrido de materiales para la reducción de Cr (VI)</i>	162
3.3.2 <i>Eliminación de Cr(VI) y Cr(III)</i>	165
3.3.3 <i>Estudios sobre aguas reales</i>	167
3.4 CONCLUSIONES	174
3.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	175
4. ESTUDIOS CON BIOMASA DE HELECHO	179
4.1 RESUMEN	181
4.2 INTRODUCCIÓN.....	183
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	185

4.3.1 Caracterización estructural	185
4.3.2 Influencia del pH en la eliminación de Cr(VI)	188
4.3.3 Estudios cinéticos	193
4.3.4 Isotermas de adsorción.....	202
4.3.5 Experimentos en columna.....	207
4.4 CONCLUSIONES.....	213
4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	215
5. ESTUDIOS CON BIOMASA DE <i>Sargassum muticum</i>	221
5.1 RESUMEN	223
5.2 INTRODUCCIÓN	225
5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	228
5.3.1 Caracterización superficial.....	228
5.3.2 Dosis de biomasa.....	242
5.3.3 Influencia del pH en la eliminación de Cr(VI)	243
5.3.4 Estudios cinéticos	247
5.3.5 Isotermas de adsorción.....	258
5.3.6 Experimentos en columna.....	260
5.4 CONCLUSIONES.....	265
5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	267
6. ESTUDIOS CON BIOMASA DE PIEL DE PLÁTANO.....	271
6.1 RESUMEN	273
6.2 INTRODUCCIÓN	274
6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	277
6.3.1 Caracterización superficial.....	277
6.3.2 Influencia del pH en la eliminación de cromo.....	290
6.3.3 Estudios cinéticos	293
6.3.4 Isotermas de adsorción.....	312
6.3.5 Experimento en columna.....	317
6.4 CONCLUSIONES.....	318

6.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	321
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	327
7.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	329
7.2 INFLUENCIA DEL pH	331
7.3 INFLUENCIA DE LA DOSIS.....	332
7.4 CINÉTICAS DE REDUCCIÓN	333
7.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	335
7.6 ESTUDIOS EN COLUMNA.....	336
7.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	339
8. CONCLUSIONES.....	343

NOMENCLATURA

b	Constante de afinidad o de Langmuir
C_e	Concentración en el equilibrio
C_i	Concentración inicial
C_{OC}^*	Contenido de compuestos orgánicos por gramo de material
D	Coeficiente de difusión
I	Fuerza iónica
k	Constante de velocidad
K_a	Constante de acidez
K_{ads}	Constante de adsorción
K_f	Constante de Freundlich
$K_{AH} K_{BH}$	Constantes de acidez para ácidos monopróticos
K_w	Producto iónico del agua
m_s	Masa de adsorbente
n	Constante de Freundlich. Grado de heterogeneidad. Constante de Katchalsky (en equilibrios ácido-base)
p	Pendiente de Nernst
Q	Capacidad de adsorción
Q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
Q_{max}	Capacidad máxima de adsorción

Q_t	Capacidad de adsorción a tiempo t
T	Temperatura
t	Tiempo
t_{rh}	Tiempo de residencia hidráulico
V	Volumen
V_0	Volumen inicial
V_{ads}	Volumen del adsorbente en la columna
V_{eq}	Volumen de equivalencia

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

CMA	Concentración Máxima Admisible
EDS	Espectroscopía de Rayos-X de Energía Dispersada Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
EPA	Agencia para la Protección del Medioambiente de los Estados Unidos
USEPA	U.S. Environmental Protection Agency
EXAFS	Espectroscopía de Absorción de rayos-X de Estructura Fina Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación Food and Agriculture Organization of the United Nations
NDIR	Detector de Infrarrojo no Dispersado Nondispersive Infrared Detector
POR	Potencial de oxidación-reducción
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido Scanning Electron Microscopy
TOC	Carbono Orgánico Total
XPS	Espectroscopía de rayos-X de Fotoelectrón X-ray Photoelectron Spectroscopy

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 INTRODUCCIÓN

La creciente concienciación social en lo que se refiere a cuestiones medioambientales ha tenido como consecuencia un aumento en el desarrollo de tecnologías cuya finalidad es reducir o evitar la contaminación del medio natural. En este contexto se encuadra el desarrollo de tecnologías limpias y eficaces como es la utilización de materiales de origen natural (biomasa) para la eliminación de sustancias contaminantes. La aplicación de este tipo de tecnología a la reducción del nivel de contaminación debida a metales tóxicos es el tema principal de este trabajo de Tesis.

En primer lugar se llevará a cabo una revisión general de la problemática ambiental relacionada con la contaminación por metales tóxicos, así como el análisis de la normativa legal vigente.

De forma más específica, y como paso previo a la aplicación práctica de estos métodos de tratamiento, es necesario realizar un estudio detallado de los procesos fisicoquímicos que tienen lugar durante la interacción entre el metal y la biomasa.

En este apartado se llevará a cabo una revisión de los aspectos teóricos más relevantes relacionados con la química del metal objeto de estudio, el cromo, centrada en aspectos como las características y propiedades fisicoquímicas, la distribución en el medioambiente, la toxicidad de las distintas especies de interés, las aplicaciones industriales o los métodos más habituales utilizados para el tratamiento de efluentes industriales contaminados con este metal.

Por otra parte se considerarán las características estructurales de los distintos materiales de origen natural utilizados en este estudio, haciendo especial hincapié en los principales grupos funcionales involucrados en la eliminación de metales.

A continuación se analizarán los procesos que tienen lugar durante la interacción metal-biomasa tanto en sistemas en discontinuo como en columnas de lecho fijo. En el caso de los estudios en discontinuo se propondrán distintos modelos teóricos que permitirán describir de forma adecuada los comportamientos experimentales observados. Así, se analizarán modelos cinéticos teniendo en cuenta los mecanismos de reducción-adsorción para la eliminación de Cr(VI) y de adsorción para Cr(III).

También se estudiarán los procesos redox, considerando las reacciones de reducción de Cr(VI) y de oxidación de los grupos funcionales más representativos presentes en la materia orgánica.

Teniendo en cuenta que el pH influye de forma determinante en los procesos de eliminación de cromo, se han examinado las interacciones ácido-base estudiando los equilibrios de desprotonación de los grupos funcionales más abundantes en la superficie de la biomasa.

Por último, se evaluarán los procesos de adsorción mediante el análisis de modelos sencillos de adsorción como son las isothermas de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

De esta forma se dará una visión teórica general de los procesos que tienen lugar durante la eliminación de una especie contaminante como es el cromo. Sobre esta base teórica se sustentará el análisis de los hechos experimentales observados.

1.2 CONTAMINACIÓN POR METALES TÓXICOS

La exposición humana a elevadas concentraciones de determinados metales tóxicos, o sus derivados, ha ido aumentando a lo largo del siglo XX hasta la actualidad como consecuencia del aumento en la explotación, transformación y consumo de numerosos compuestos, necesarios para el desarrollo de diversas actividades industriales. Un caso particular es el consumo y tratamiento de minerales metálicos, el cual se lleva a cabo generalmente en áreas localizadas de países industrializados, provocando problemas medioambientales debido a la contaminación del medio terrestre, acuoso o atmosférico.

La contaminación por metales sobre el medio acuoso es debida fundamentalmente a las descargas de aguas residuales procedentes de industrias dedicadas al procesamiento de materiales que contienen metales en su composición. El vertido de aguas contaminadas procedentes de estos procesos afecta a la cantidad de sólidos disueltos, a la toxicidad y la acidez de las aguas.

Niveles elevados de sólidos disueltos constituyen un riesgo para la vida acuática, además de hacer necesario el uso de tecnología de depuración muy costosa para que el agua pueda ser reutilizada a nivel industrial o como agua de consumo.

El aumento en la acidez del medio altera fuertemente los ecosistemas acuáticos dañando la flora y fauna. Además, la mayoría de los metales se encuentran disueltos a pH ácido, por lo que su movilidad se ve incrementada, haciendo posible su captación por animales o plantas.

Por último, aunque muchos metales son considerados elementos esenciales, por encima de una determinada concentración, todos son tóxicos para los seres humanos. Además de la concentración, otro factor relacionado con la toxicidad es la biodisponibilidad, definida como la accesibilidad del

elemento en cuestión a procesos metabólicos y fisiológicos. Esta accesibilidad será función de la forma química, por tanto la toxicidad de un metal será distinta dependiendo de su estado de oxidación o de si se encuentra en forma libre o formando parte de compuestos.

Otro factor que agrava los efectos perjudiciales de la contaminación por metales es la bioacumulación tanto en animales como en plantas. La principal razón de que un metal se acumule en un tejido animal o vegetal es la elevada estabilidad que presentan los complejos formados con los grupos orgánicos presentes en los mismos. Esta característica es especialmente importante en el caso de los metales pesados tóxicos (Hg, Cd y Pb).

Los efectos perjudiciales sobre el ser humano y el medioambiente a consecuencia de la contaminación por metales ha hecho de este un problema ambiental grave. De ahí que, tanto las autoridades sanitarias como las medioambientales de todo el mundo hayan puesto especial atención al control y minimización de las emisiones de este tipo de contaminantes.

Así, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA), organismo encargado de velar por la protección de la salud humana y del medioambiente, elaboró en 1972 un documento conocido como "Clean Water Act" (U.S.Government, 1972) donde se define la estructura básica para la regulación de vertidos de contaminantes, a la vez que establece los estándares de calidad para aguas superficiales. En este documento se define por primera vez el término contaminante prioritario y propone una lista de 127 sustancias químicas, elegidas de acuerdo con criterios como: conocimiento de su presencia en efluentes contaminados en el medioambiente acuático, en peces y en agua de abastecimiento, y que además presenten características carcinogénicas, mutagénicas, teratogénicas, bioacumulación o persistencia. Los metales incluidos en esta lista son: antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, selenio, plata, talio y cinc.

La Comisión Europea, a través de la Directiva Marco del Agua (Comisión Europea, 2000), también ha definido el término sustancia prioritaria como aquella sustancia que presenta un riesgo significativo para el medio acuático comunitario, o a través de él, incluidos los riesgos de esta índole para las aguas utilizadas para la captación de agua potable. El Anexo X de esta Directiva (Comisión Europea, 2008) incluye una lista donde se recogen estas sustancias contaminantes, asignando a cada una de ellas una concentración máxima admisible en aguas superficiales continentales. La lista a nivel europeo contiene menos entradas que la americana en lo que a metales se refiere y también hace una clasificación en cuanto a la peligrosidad, incluyendo, en el apartado de peligrosos, únicamente dos metales, el cadmio y el mercurio.

La legislación española se ha adaptado a la normativa europea a través del Real Decreto 60/2011 de 21 de Enero sobre Normas de Calidad Ambiental en el Ámbito de la Política del Agua (Ministerio de Medio Ambiente, 2011). En la **Tabla 1.1** se muestran los valores de concentración máxima admisible (CMA), calculada como la media aritmética de las concentraciones medidas varias veces durante el año, en cada punto de control representativo de la masa de agua, para los metales incluidos en la lista de contaminantes prioritarios.

La legislación española incluye otros elementos cuya concentración en aguas superficiales debe ser controlada, los denominados contaminantes preferentes, aquellos que presentan un riesgo significativo para las aguas superficiales españolas debido a su especial toxicidad, persistencia y bioacumulación o por la importancia de su presencia en el medio acuático. Los valores de concentración máxima admisible permitidos se recogen en la **Tabla 1.2**.

La necesidad de cumplir con las exigencias legales, así como el aumento en la concienciación sobre la protección del medioambiente hace que sea necesario controlar y reducir al máximo la emisión de metales contaminantes. Por esta razón es tan importante la investigación y desarrollo de metodologías

dedicadas al tratamiento de efluentes contaminados, haciendo especial énfasis en el aumento de la eficacia en la eliminación y en la reducción de coste de los tratamientos.

Tabla 1.1 Concentraciones máximas admisibles para los metales considerados como contaminantes prioritarios.

Nombre de la sustancia	CMA (μgL^{-1}) Aguas superficiales continentales ^a		CMA (μgL^{-1}) Otras aguas superficiales
	Dureza del agua (mgL^{-1} CaCO_3)	CMA	
*Cadmio y sus compuestos	$\text{CaCO}_3 \leq 10$	≤ 0.08	0.2
	$10 < \text{CaCO}_3 \leq 50$	0.08	
	$50 < \text{CaCO}_3 \leq 100$	0.09	
	$100 < \text{CaCO}_3 \leq 200$	0.15	
	$\text{CaCO}_3 \geq 200$	0.25	
Plomo y sus compuestos	7.2		7.2
*Mercurio y sus compuestos	7.2		7.2
Níquel y sus compuestos	20		20

*Identificada como sustancia peligrosa prioritaria

^a Las aguas superficiales continentales incluyen los ríos y lagos y las masas de agua artificiales o muy modificadas conexas.

Tabla 1.2 Concentraciones máximas admisibles para los metales considerados como contaminantes preferentes.

Nombre de la sustancia	CMA (μgL^{-1}) Aguas superficiales continentales ^a		CMA (μgL^{-1}) Otras aguas superficiales
Arsénico	50		25
Cobre	Dureza del agua ($\text{mgL}^{-1} \text{CaCO}_3$)	CMA	25
	$\text{CaCO}_3 \leq 10$	5	
	$10 < \text{CaCO}_3 \leq 50$	22	
	$50 < \text{CaCO}_3 \leq 100$	40	
	$\text{CaCO}_3 > 100$	120	
Cromo (VI)	5		5
Cromo total	50		no aplicable
Selenio	1		10
Zinc	Dureza del agua ($\text{mgL}^{-1} \text{CaCO}_3$)	CMA	60
	$\text{CaCO}_3 \leq 10$	30	
	$10 < \text{CaCO}_3 \leq 50$	200	
	$50 < \text{CaCO}_3 \leq 100$	300	
	$\text{CaCO}_3 > 100$	500	

^a Las aguas superficiales continentales incluyen los ríos y lagos y las masas de agua artificiales o muy modificadas conexas.

1.3 CROMO: CARACTERÍSTICAS Y MÉTODOS DE ELIMINACIÓN

1.3.1 Propiedades Físicoquímicas

El cromo, elemento de número atómico 24 y masa atómica 51.996 g mol⁻¹, existe en todos los estados de oxidación comprendidos entre -II y VI, aunque solo las especies hexavalente y trivalente poseen importancia medioambiental. Estos dos estados de oxidación presentan características químicas, fisicoquímicas y bioquímicas radicalmente distintas. El estado de oxidación +III es el más estable y es necesaria mucha energía para convertirlo a estados de oxidación superiores o inferiores. Por otra parte, el cromo en estado de oxidación +VI en disolución ácida posee un potencial redox muy positivo (entre 1.27 y 1.33 V) lo cual hace que se comporte como un fuerte oxidante y sea inestable en presencia de compuestos dadores de electrones.

Considerando el equilibrio redox entre el Cr(III) y el Cr(VI), tanto el pH como el potencial juegan un papel decisivo a la hora de saber cuál es la especie termodinámicamente más estable. La mayoría de los compuestos de Cr(III) son solubles en agua solo a valores de pH bajos, por encima de pH 5-6 se forma el hidróxido de cromo (III), como puede observarse en la **Figura 1.1**.

Los diagramas de Pourbaix como el mostrado en la **Figura 1.1** sirven como aproximación para conocer las especies presentes en disolución, teniendo en cuenta disoluciones acuosas diluidas en ausencia de cualquier complejante y sin hacer consideraciones cinéticas.

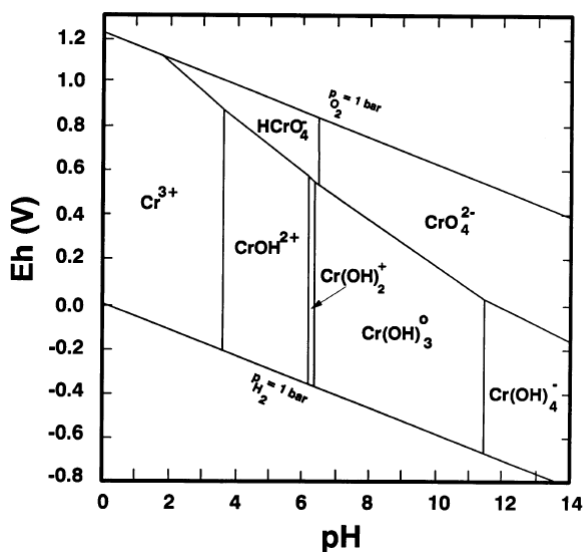
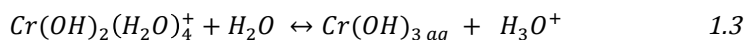
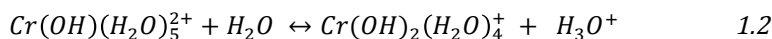
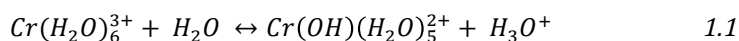


Figura 1.1 Diagrama Eh-pH para el cromo (Palmer et al., 1991)

1.3.1.1 Cr(III)

La presencia de compuestos de Cr(III) en el medioambiente depende de varios procesos físicos y químicos, como la hidrólisis, la complejación, las reacciones redox o la adsorción. En ausencia de agentes complejantes, que no sean OH^- o H_2O , el Cr(III) existe en forma de hexa-acuocomplejo (3+), los productos de su hidrólisis se muestran en las siguientes reacciones:



En aguas naturales, las condiciones de pH harán que las especies dominantes de Cr(III) sean: $Cr(OH)_2(H_2O)_4^+$, $(Cr(OH)_2^+)$ y $Cr(OH)_3_{aq}$. A partir de pH 5.5, el Cr(III) precipitará como $Cr(OH)_3$. La **Figura 1.2** muestra un diagrama de especiación de Cr (III).

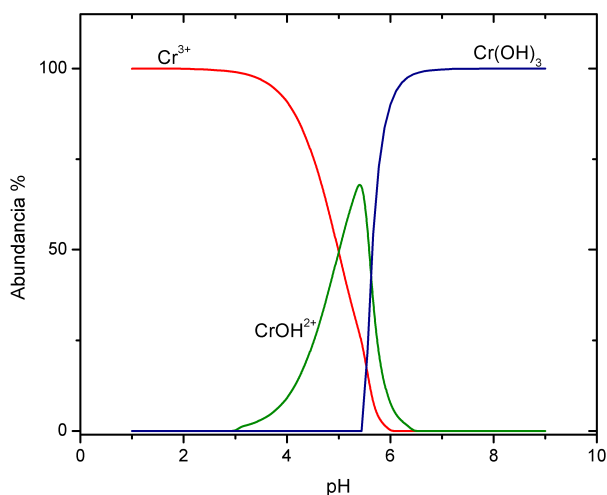


Figura 1.2 Diagrama de especiación de Cr(III) para una concentración 0.001 M de $Cr(NO_3)_3$.

El Cr(III) es un ácido fuerte que posee una gran tendencia a formar complejos octaédricos hexacoordinados con una gran variedad de ligandos como agua, amonio, urea, etilendiamina y otros ligandos orgánicos que contengan oxígeno, nitrógeno o azufre. La complejación que se da entre el Cr(III) con ligandos distintos al OH^- aumenta su solubilidad, cuando estos ligandos están en forma de moléculas discretas o iones. Sin embargo, cuando estos ligandos forman parte de sistemas macromoleculares, como por ejemplo

ácidos húmicos, los complejos de Cr(III) se encuentran inmovilizados. En ausencia de estos ligandos y en condiciones redox y de pH de sistemas naturales, el cromo se elimina de disolución mediante la formación del precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o en presencia de Fe(III) en forma de $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$.

El potencial redox del par Cr(VI)/Cr(III) es suficientemente alto para que pocos agentes oxidantes naturales sean capaces de oxidar el Cr(III) a Cr(VI). En sistemas medioambientales la oxidación de Cr(III) por oxígeno disuelto es despreciable, observándose solo en presencia de óxidos de manganeso (Kotas *et al.*, 2000).

1.3.1.2 Cr(VI)

La proporción relativa en la que se encuentran las distintas especies de Cr(VI) va a depender tanto del pH como de la concentración. En la **Figura 1.3** se representa la abundancia relativa de cada una de las formas de Cr(VI) en función del pH. El H_2CrO_4 es un ácido fuerte, que a $\text{pH} > 1$ se encuentra en sus distintas formas desprotonadas, por encima de pH 6 aparece en disolución como CrO_4^{2-} , y a pH comprendidos entre 1 y 6 las especies predominantes son el HCrO_4^- y el dímero de color naranja-rojo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

De este modo, las especies CrO_4^{2-} , HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ son las predominantes en aguas naturales, formando parte de muchos compuestos solubles con gran movilidad en el medioambiente. Sin embargo, los oxoaniones de Cr(VI) se reducen con gran facilidad a su forma trivalente en presencia de materia orgánica o especies inorgánicas reductoras que se encuentren en suelos, aguas o en la atmósfera (Mohan *et al.*, 2006).

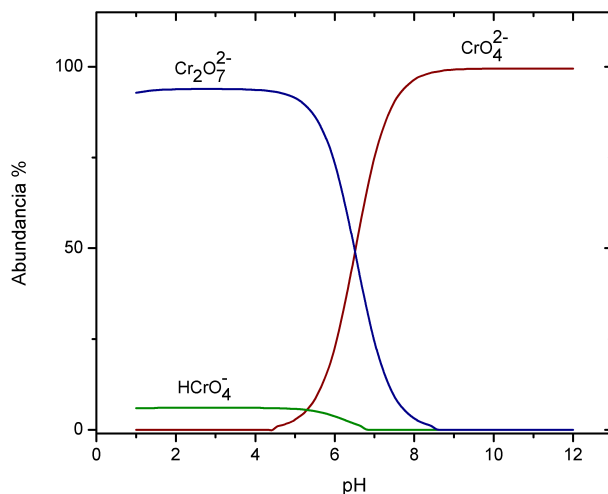


Figura 1.3 Diagrama de especiación de Cr(VI) para una concentración 0.001 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

1.3.2 Distribución en el medio

El cromo es un elemento ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Ocupa la 21ª posición en la lista de los elementos más comunes en la corteza terrestre, siendo más abundante que el cobre o el cinc. Su principal mena natural es la cromita y con menor frecuencia la crocoíta. Los depósitos de estos dos minerales están distribuidos geográficamente de forma poco uniforme aunque se localizan fundamentalmente en el sur de África (Merian *et al.*, 1991).

En medio acuoso, el cromo procede de fuentes naturales como la erosión, la deposición atmosférica o las precipitaciones. La concentración en ríos y lagos se encuentra entre 0.5-100 nM, mientras que en el mar varía entre

0.1 y 16 nM. Sin embargo, en zonas contaminadas la concentración puede llegar a ser muy superior a estos valores. El aumento local de la concentración de Cr en ríos se debe a las emisiones producidas por las industrias químicas, metalúrgicas, de galvanizado, curtido o tinte. La concentración y especiación en este tipo de efluentes depende del proceso industrial al que se deba el vertido.

En aguas naturales, el cromo se encuentra en sus dos estados de oxidación más estables, Cr(III) y Cr(VI). Tanto la presencia como la relación entre las dos formas depende de procesos como la reducción/oxidación química o fotoquímica, la precipitación/disolución y la adsorción/desorción.

En aguas residuales, la naturaleza y el comportamiento de los dos estados de oxidación del cromo son ligeramente distintas a las observadas en aguas naturales. Los efluentes industriales contienen cromo en una concentración y forma que depende del tipo de proceso industrial del que procedan. Así, el Cr(VI) es la especie mayoritaria en aguas residuales procedentes de la industria metalúrgica, en la de acabado metálico, en la refractaria, en la de producción y aplicación de pigmentos. La especie trivalente aparece fundamentalmente en efluentes de la industria del curtido, la de laminado decorativo o la textil. En todos los casos, la presencia de ligandos orgánicos e inorgánicos, así como el pH de los distintos efluentes determinará la especie de cromo mayoritaria influyendo en la solubilidad, la adsorción y los procesos redox.

1.3.3 Toxicidad

Para determinar los efectos tóxicos del cromo es necesario tener en cuenta su estado de oxidación. Se sabe que la especie hexavalente es 100 veces más tóxica que la trivalente, debido a su carácter altamente oxidante y a su mayor solubilidad y movilidad en el medioambiente (Saha *et al.*, 2010).

El Cr(III) es considerado un elemento esencial relacionado con el metabolismo de la glucosa y los lípidos en mamíferos. Sin embargo, en concentraciones elevadas puede producir reacciones alérgicas en la piel e incluso cáncer (Miretzky *et al.*, 2010).

El efecto tóxico del Cr(VI) se debe a su elevado poder oxidante y a la formación de radicales libres durante la reducción a Cr(III) que tiene lugar en el interior de las células. La investigación de la relación del Cr(VI) con procesos cancerígenos se ha centrado en el hecho de que el Cr(VI), en forma de cromato, pasa rápidamente a través de las membranas celular y nuclear, a menudo a través de rutas de transporte aniónico como la del sulfato. En cambio, el Cr(III), en las condiciones fisiológicas de pH, se encuentra mayoritariamente en forma de hidróxido insoluble y los procesos de intercambio iónico en los que participa son muy lentos.

Una vez dentro del citoplasma, los cromatos pueden reducirse a Cr(III) o bien atravesar la pared nuclear y ahí reducirse a Cr(III). Es la especie hexavalente la que reacciona con el ADN; la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en el citoplasma, el núcleo o la sangre, produce radicales libres que a su vez pueden unirse al ADN. Además de los efectos perjudiciales a nivel celular, la inhalación o el contacto con materiales que contienen Cr(VI) pueden causar perforación nasal, asma, bronquitis, inflamaciones de laringe o de hígado. El contacto con la piel puede producir alergias cutáneas, dermatitis o úlceras.

Además de los efectos nocivos del cromo hexavalente documentados en animales, también se han registrado efectos adversos en el crecimiento de las plantas, donde se acumula y así entra en la cadena alimenticia (Saha *et al.*, 2010).

1.3.4 Aplicaciones

La utilización de cromo puede atribuirse fundamentalmente a tres grupos de industrias: la metalúrgica, la química y la refractaria. El uso del cromo en la industria metalúrgica incluye la producción de acero inoxidable, acero de baja aleación, acero al carbono y otros productos metalúrgicos como hierro fundido y aleaciones no ferrosas. Estos derivados del cromo se usan principalmente en la fabricación de equipamiento para transporte, eléctrico o en construcción, en la fabricación de maquinaria pesada o de productos metálicos. En la **Tabla 1.3** se resumen las principales aplicaciones de los compuestos de cromo (Merian *et al.*, 1991).

Tabla 1.3 Principales aplicaciones de los compuestos de cromo (Merian *et al.*, 1991)

Compuesto	Aplicación
Cromato Potásico (K_2CrO_4) Dicromato Potásico ($K_2Cr_2O_7$)	Acabado metálico Oxidación de compuestos orgánicos Producción de colorantes y pigmentos
Óxido de Cr(III) (Cr_2O_3)	Pigmento Catalizador Producción de Cr metálico
Óxido de Cr (VI) (CrO_3)	Cromado Revestimiento por conversión química Audio y Video Almacenamiento de datos
Sulfato de Cr (III) ($Cr_2(SO_4)_3$)	Curtido de pieles Sector textil

El cromato y dicromato potásico forman parte de los procesos de acabado metálico, oxidación de compuestos orgánicos, curtido y como materia prima para la producción de colorantes complejos de cromo y algunos

pigmentos como el cromato de cinc, cromato de cobre, que, combinados con molibdatos dan lugar al amarillo cromo o verde cromo. No obstante y debido a su toxicidad estos compuestos están dejando de utilizarse dando paso a otros compuestos menos tóxicos como son los pigmentos de cromo(III) y titanio.

El óxido de cromo (VI) se emplea en procesos de cromado y de revestimiento por conversión química. El cromado consiste en el depósito de cromo en forma de CrO_3 sobre la superficie de materiales como acero, latón, aluminio, plásticos o piezas de fundición de cinc. El cromo depositado proporciona características decorativas y resistencia a la corrosión de las superficies tratadas. En el caso del revestimiento por conversión química el tratamiento se hace sobre superficies metálicas por tratamiento químico o electroquímico de las mismas con cromo hexavalente y otros compuestos. Estos tratamientos aportan a las superficies metálicas una capa que contiene una mezcla compleja de compuestos de cromo que, además de prevenir, proporcionan protección frente a la corrosión. Todas estas operaciones llevan consigo un elevado consumo de óxido de cromo (VI) y tienen como consecuencia la generación de elevadas cantidades de disoluciones contaminadas, además de lodos obtenidos después del tratamiento de las mismas.

Otras aplicaciones para los compuestos de cromo incluyen la fabricación de inhibidores de la corrosión metálica en sistemas con circulación de agua y en la conservación de la madera, donde ha sido ampliamente utilizado el arseniato de cobre y cromo; también se emplean como pigmentos en la construcción, en procesos de reproducción fotoquímica en imprenta, anticorrosivos en la industria del aceite, como colorantes en la industria textil y también como aditivo de las mezclas inflamables en la fabricación de cerillas y fuegos artificiales.

El cromo también se emplea en la industria refractaria, concretamente en la fabricación de ladrillos y también en la fabricación de hornos,

incineradores y otros equipamientos industriales diseñados para soportar elevadas temperaturas. Otros sectores industriales en los que se utiliza cromo refractario son los de la elaboración de vidrio, producción de metales no ferrosos, fundición de metales y producción de cerámicas.

Las aplicaciones industriales que generan residuos en los que está presente el cromo o alguno de sus compuestos son principalmente las plantas de producción industrial de productos químicos de cromo y pigmentos, plantas de cromado y pulido, plantas de recubrimiento de aluminio, instalaciones dedicadas a la conservación de la madera y refinerías de petróleo. Los residuos generados incluyen disoluciones de chapado, disoluciones procedentes de los baños y enjuague de acero inoxidable, enjuagues de recubrimientos con cromo y lodos procedentes del tratamiento de aguas contaminadas.

El contenido medio en cromo de las aguas contaminadas procedentes de estos usos industriales se estima entre 5 y 10000 partes por millón. La caracterización de estas aguas residuales refleja que el cromo aparece acompañado de otros metales y que el contenido en compuestos orgánicos no supera el 1% (EPA, 1990).

1.3.5 Métodos de eliminación

De forma general los efluentes contaminados con cromo son disoluciones acuosas ácidas que contienen elevadas concentraciones de cromo hexavalente y otros metales disueltos. Los distintos métodos aplicados para llevar a cabo el tratamiento de este tipo de efluentes se relacionan a continuación:

- Reducción-precipitación
- Intercambio iónico
- Adsorción

- Métodos electroquímicos
- Reducción fotocatalítica

La reducción-precipitación, el intercambio iónico y la adsorción sobre carbones activos constituyen los métodos clásicos de eliminación de Cr(VI) en efluentes industriales y todavía son los más utilizados a escala industrial. Los estudios de adsorción sobre nuevos materiales, así como los métodos electroquímicos y la reducción fotocatalítica constituyen un campo de estudio cuya aplicación todavía no está extendida.

1.3.5.1 Reducción-precipitación

Este método, consistente en dos pasos consecutivos, es uno de los más utilizados a escala industrial, la principal ventaja asociada a su utilización es la simplicidad del equipamiento necesario. Sin embargo este proceso supone un elevado gasto de reactivos necesarios para producir la reducción y la posterior precipitación, además es necesario monitorizar los parámetros que afectan al proceso como pH y potencial de oxidación-reducción (POR). Otra de las desventajas asociadas a esta metodología es la elevada producción de lodos una vez llevado a cabo el proceso y la baja efectividad del mismo a bajas concentraciones de metal.

I. Reducción

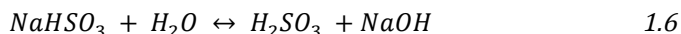
El principio básico de los tratamientos de reducción química consiste en disminuir la valencia del compuesto oxidante en disolución mediante la adición de un agente reductor. De esta forma se obtiene un producto de reducción menos tóxico o más fácilmente eliminable mediante la utilización de otros tratamientos, como puede ser la precipitación.

De este modo, el tratamiento químico convencional para la eliminación de cromo hexavalente en disolución requiere un primer paso donde este se reduce a cromo trivalente mediante el uso de un agente reductor.

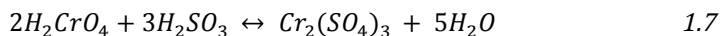
A continuación se describen los métodos de reducción más comúnmente utilizados en función del agente reductor.

- **Compuestos de azufre**

El dióxido de azufre (SO_2), el metabisulfito sódico ($Na_2S_2O_5$) y el bisulfito sódico ($NaHSO_3$) son los agentes reductores más comúnmente utilizados. Todos estos compuestos reaccionan para dar ácido sulfuroso cuando se añaden al agua, de acuerdo con las siguientes reacciones:



El ácido sulfuroso producido en esta reacción es el responsable de la reducción del cromo hexavalente, de acuerdo con la siguiente reacción



Cuando tiene lugar esta reacción, el color ámbar típico de las disoluciones que contienen cromo hexavalente cambia a un color verde pálido característico de las especies de Cr(III).

La cantidad teórica de ácido sulfuroso que se requiere para reducir una cantidad determinada de cromo viene dada por la Ecuación 1.7. No obstante, la cantidad de ácido sulfuroso que se necesita para tratar el agua contaminada será mayor que ésta debido a que otros compuestos e iones pueden consumir parte

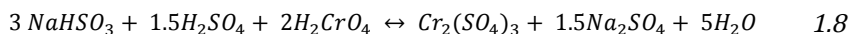
del ácido. El principal compuesto que puede reaccionar con el ácido sulfuroso es el oxígeno disuelto, el cual actúa como oxidante dando lugar a ácido sulfúrico.

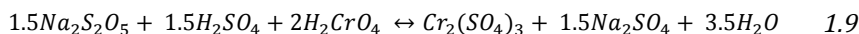
Además del oxígeno disuelto, otro factor que influye en la reacción de reducción es el pH. A valores de pH bajos la concentración de ácido sulfuroso es mayor, por esta razón, los procesos de reducción de cromo se llevan a cabo a pH 2-3 para maximizar la velocidad de la reacción y reducir el volumen de los recipientes en los que se realiza la mezcla. Generalmente, se añade ácido sulfúrico para reducir y mantener el pH del agua residual en el valor deseado durante todo el proceso. Si el pH no se controla y aumenta durante el tratamiento, la reacción de reducción no se completa en el tiempo de residencia seleccionado, de tal forma que parte del cromo hexavalente no se reduce y permanece en la disolución de salida. La cantidad de ácido requerido para disminuir el pH dependerá de la alcalinidad del agua residual a tratar.

Además del ácido necesario para ajustar el pH, una cierta cantidad del mismo se consume en la reacción de reducción descrita en la Ecuación 1.7. Si el agente reductor seleccionado es el dióxido de azufre, este proporciona la cantidad de ácido necesaria y no se precisa la adición de ácido sulfúrico. Sin embargo, si se utiliza bisulfito o metabisulfito sódico es necesario añadir ácido. Los cálculos para determinar las cantidades de ácido a añadir son complicados ya que la demanda de ácido depende no solo del agente reductor sino también del pH al que se lleve a cabo la reacción.

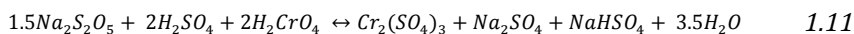
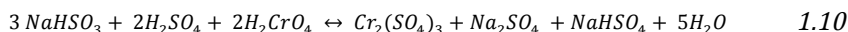
En función del pH y del agente reductor seleccionado se han desarrollado ecuaciones químicas para determinar la cantidad de ácido requerido.

A pH comprendido entre 3 y 4:





A pH 2:



Los compuestos de azufre son los más utilizados en procesos de reducción a escala industrial. Existen algunos estudios donde se analizan los distintos factores que afectan al proceso, como el pH o el potencial de oxidación reducción, con el fin de optimizar al máximo el proceso reduciendo los gastos energéticos y la producción de lodos (Trunfio *et al.*, 2010). Sin embargo, hay muy pocas referencias en las que se estudien las cinéticas y el mecanismo de estas reacciones homogéneas.

Cuando el agente reductor es un compuesto de S(IV), Pettine y otros (Pettine *et al.*, 2006) han estudiado esta reacción bajo distintas condiciones de pH, temperatura y fuerza iónica. Los estudios cinéticos han demostrado que la reacción es de primer orden respecto al Cr(VI) y de segundo orden respecto al S(IV). Además, también se ha observado una dependencia de primer orden respecto a la concentración de protones y que la temperatura tiene poca influencia en el proceso. Asimismo, las constantes de reacción son independientes de la fuerza iónica en un amplio rango de concentraciones. La velocidad de la reacción puede describirse a través de la siguiente expresión general:

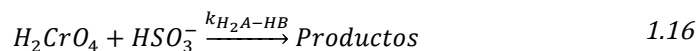
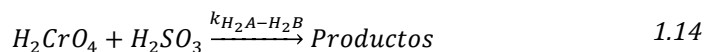
$$-\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k[Cr(VI)][S(IV)]^2 \quad 1.12$$

donde k ($M^{-2}s^{-1}$) puede determinarse a través de la ecuación:

$$\log k = 12.2 \pm 0.7 - (0.95 \pm 0.04)pH - (1311.5 \pm 210)/T \quad 1.13$$

en el rango de pH entre 2 y 5 y la temperatura entre 5 y 40°C. Donde T es la temperatura en grados Kelvin.

En función de los datos obtenidos en este trabajo, los autores sugieren un mecanismo a través del cual tiene lugar la reducción. Este mecanismo incluye los siguientes pasos:



donde $H_2A = H_2CrO_4$, $HA = HCrO_4^-$, $H_2B = H_2SO_3$ y $HB = HSO_3^-$. La expresión general para la constante de reacción en el intervalo de pH estudiado viene dada por:

$$k = k_{H_2A-H_2B}(\alpha_{H_2A})^2 + k_{HA-H_2B}(\alpha_{HA})(\alpha_{H_2B})^2 + k_{H_2A-HB}(\alpha_{H_2A})(\alpha_{HB})^2 \quad 1.17$$

siendo α_i la fracción molar de cada especie y $k_{H_2A-H_2B} = 5.0 \times 10^7$, $k_{HA-H_2B} = 1.5 \times 10^6$ y $k_{H_2A-HB} = 6.7 \times 10^7$.

- **Sales de hierro**

La utilización de este tipo de sales no es tan frecuente como la de los compuestos de azufre. Cuando se utilizan sales de hierro como agente reductor, la reacción se lleva a cabo en condiciones ácidas y es necesario mantener el pH por debajo de 3 para que la reacción sea más rápida. El cloruro de hierro (II) y el sulfato de hierro (II) son los compuestos más utilizados.

Para el caso de la utilización de sales de hierro (II) también se ha realizado un estudio de la cinética de reducción, variando condiciones experimentales de pH, fuerza iónica y temperatura (Pettine *et al.*, 1998). Como en el caso anterior se ha propuesto una expresión para la velocidad de la reacción de acuerdo con la siguiente expresión:

$$-\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k[Cr(VI)][Fe] \quad 1.18$$

donde k se calcula en función del pH y la temperatura a través de la siguiente ecuación, para un rango de pH entre 1.5 y 4.5:

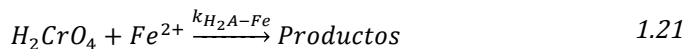
$$\log k = 6.74 - 1.01pH - 188.5/T \quad 1.19$$

para el rango de pH 5-8.5, fuerza iónica entre 0.01 y 2 M y temperaturas comprendidas entre 5 y 40°C:

$$\log k = 11.93 - 0.95pH - \frac{4260.1}{T} - 1.06I^{0.5} \quad 1.20$$

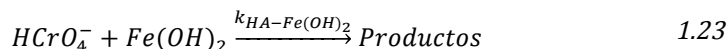
donde T es la temperatura en grados Kelvin e I la fuerza iónica.

Estos autores han estudiado el efecto observado en las cinéticas de reducción de las variaciones de pH, temperatura y fuerza iónica, y sugieren que la reacción a pH bajo transcurre a través de la reacción que sigue:



Mientras que a pH más altos:





La expresión para la constante de la reacción a cualquier pH puede determinarse a través de la expresión teniendo en cuenta que $H_2A = H_2CrO_4$:

$$k = k_{H_2A-Fe}(\alpha_{H_2A})(\alpha_{Fe^{2+}}) + k_{HA-FeOH}(\alpha_{HA^-})(\alpha_{FeOH^+}) + k_{HA-Fe(OH)_2}(\alpha_{HA^-})(\alpha_{Fe(OH)_2}) \quad 1.24$$

siendo α_i la fracción molar de cada especie y $k_{H_2A-Fe} = 5 \times 10^6$, $k_{HA-FeOH} = 1 \times 10^6$ y $k_{HA-Fe(OH)_2} = 6.7 \times 10^7$.

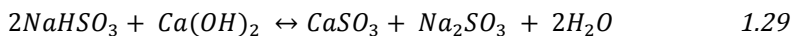
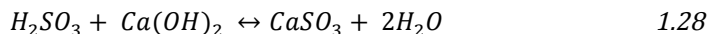
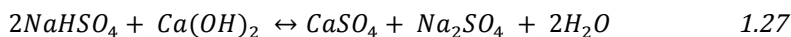
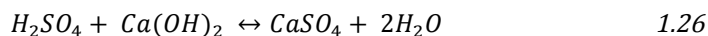
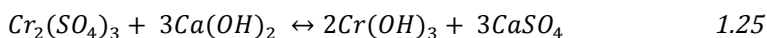
- **Materiales de origen biológico**

En los últimos años se han estudiado alternativas al uso de reactivos químicos para la reducción de Cr(VI). La utilización de material de origen biológico es un ejemplo de este tipo de tratamientos donde se sustituyen los agentes reductores químicos por sustancias de origen natural que cuentan en sus estructuras con grupos dadores de electrones capaces de reducir Cr(VI). Algún ejemplo de estos materiales utilizados como agente reductor han sido la caña de azúcar (Sharma *et al.*, 1994), el salvado de trigo (Dupont *et al.*, 2003), el helecho (López-García *et al.*, 2010) o las algas *Ecklonia* (Park *et al.*, 2007b) y *Sargassum muticum* (López-García *et al.*, 2012). La caracterización de la interacción del Cr(VI) con materiales de origen vegetal, durante el proceso de eliminación, es el tema central de este trabajo, por esta razón será desarrollado en profundidad más adelante.

II. Precipitación

La precipitación consiste en la adición de un compuesto químico que forma con el contaminante un precipitado insoluble. El sólido formado se separa de la disolución por sedimentación o filtración.

Una vez llevada a cabo la reducción del cromo hexavalente, se utiliza hidróxido sódico o bien hidróxido cálcico para neutralizar el pH y precipitar el cromo trivalente. El hidróxido cálcico reacciona con el cromo y también con otros metales en disolución como el hierro, cobre, cinc o con cualquier resto de sulfato, ácido sulfuroso, o bisulfito sódico. Las reacciones que pueden tener lugar son:



El hidróxido de cromo (III) es insoluble en el rango de pH comprendido entre 5.5 y 10.0, por lo tanto los efluentes procedentes del proceso de reducción deben ser neutralizados hasta pH 8.5-9.0 para asegurar que quede en disolución la mínima cantidad de cromo posible (Benefield *et al.*, 1982). La cantidad de base necesaria no puede calcularse de forma precisa ya que generalmente no se conoce la composición exacta de las aguas contaminadas.

El tratamiento mediante reducción-precipitación puede ser desarrollado en discontinuo o en continuo. El sistema en discontinuo está formado por un tanque de reacción que dispone de un sistema de mezcla, capaz de homogeneizar el contenido del mismo, además de un sistema que aporte la cantidad necesaria de agente reductor y de ácido y base para el control del pH. Si el sistema es en continuo sigue un esquema como el mostrado en la **Figura 1.4**. Normalmente este esquema se completa con un tanque dispuesto antes del tanque de reacción donde se lleva a cabo un control del flujo y de la concentración. El control de pH y de la cantidad de agente reductor añadido se

lleva a cabo automáticamente. Para controlar la cantidad de agente reductor se usa un sensor que mide el potencial de oxidación-reducción (POR) al que se está llevando a cabo la reacción (EPA, 1991).

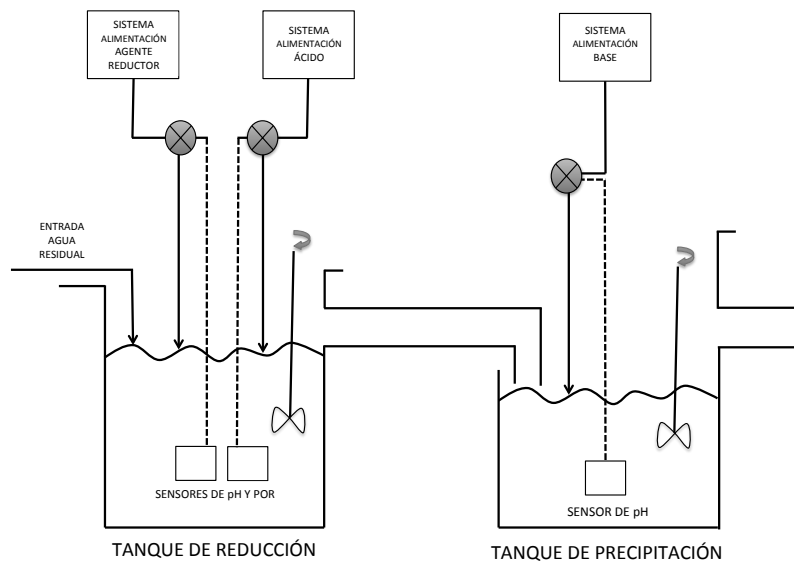


Figura 1.4 Esquema de un sistema de reducción de Cr(VI) a escala industrial.

A escala industrial, las reacciones deben realizarse automáticamente y el rendimiento debe ser máximo. La reducción debe ser completa para asegurar la eliminación de Cr(VI), además, también debe ser rápida y continua para evitar el almacenamiento de los efluentes contaminados. La adición de un exceso de agente reductor al medio se monitoriza a través de la medida del POR, manteniendo el valor medido entre 180 y 240 mV. Asimismo, el valor de pH máximo aceptado en procesos industriales es 2.5 (Pettine *et al.*, 2006; Mouedhen *et al.*, 2009).

Durante los últimos años también ha aumentado el número de estudios donde se evalúan distintos métodos de reducción así como diversos agentes reductores, entre ellos: el hierro en forma de hierro elemental y Fe(II), Cu(I), compuestos de azufre como sulfuros y sulfitos; peróxido de hidrógeno, pirita, algunos óxidos utilizados como fotocatalizadores y también algunos compuestos orgánicos (Trunfio *et al.*, 2010).

1.3.5.2 Intercambio iónico

El intercambio iónico es una técnica de separación basada en la transferencia de masa entre un sólido y un fluido. En este proceso uno o varios iones se transfieren de la fase fluida a la sólida por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo las resinas sintéticas los más habituales.

Una resina de intercambio iónico puede considerarse como una estructura de cadenas hidrocarbonadas a la que se encuentran unidas, de forma rígida, grupos iónicos intercambiables. Las cargas de los grupos iónicos inmóviles se compensan con iones de signo opuesto, denominados contraiones. Estos se encuentran libres y se intercambian con el electrolito disuelto. Cuando los iones que se intercambian son cationes, las resinas se denominan de intercambio catiónico; si lo que se intercambian son aniones las resinas serán de intercambio aniónico.

Durante el funcionamiento de los sistemas de intercambio iónico, la disolución cargada con el ion contaminante se pone en contacto con la resina hasta que los sitios activos de la misma están totalmente ocupados, momento en el cual se dice que la resina está saturada. A continuación, se hace pasar a través de la resina un pequeño volumen de disolución que contenga una elevada concentración del ion que inicialmente estaba unido a los sitios activos. Con este proceso se genera una disolución muy concentrada del ion contaminante

en un volumen mucho menor, lo cual facilita su tratamiento posterior. Por otra parte, se obtiene una resina regenerada que podrá volver a utilizarse nuevamente. Los ciclos de utilización-regeneración dependerán de la resina utilizada y de las características del agua contaminada a tratar (EPA, 1991).

Un proceso típico de intercambio iónico en dos pasos se esquematiza en la **Figura 1.5**.

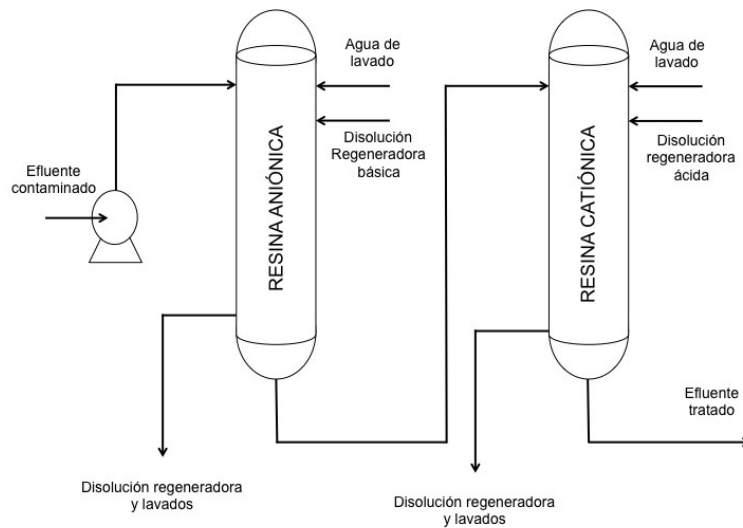


Figura 1.5 Sistema de intercambio iónico en dos pasos, aniónico-catiónico.

Este tipo de tecnología es aplicable a efluentes donde el cromo deberá encontrarse en forma iónica (Cr^{3+} o CrO_4^{2-}) y en concentraciones relativamente bajas. El agua contaminada se hace pasar a través de columnas que contienen resinas de intercambio iónico. Como consecuencia de este tratamiento se generan dos tipos de residuos, uno de tipo acuoso, consecuencia de la regeneración de las resinas de intercambio, y otro sólido, constituido por las

propias resinas una vez agotada la capacidad de las mismas. La disolución acuosa obtenida después del tratamiento, en caso de no poder reutilizarse, deberá ser tratada mediante precipitación química seguida de filtración.

El estudio de las características de las resinas de intercambio utilizadas en la eliminación de cromo dependerá de la especie a tratar. Así, en el caso del cromo hexavalente, que se encuentra en forma aniónica (CrO_4^{2-} o $Cr_2O_7^{2-}$), será necesaria la utilización de resinas de intercambio aniónico. Por su parte el cromo trivalente se encontrará como especie catiónica Cr^{3+} o en forma de hidroxocomplejos cargados positivamente ($CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr_2(OH)_2^{4+}$), y por lo tanto las resinas utilizadas deberán ser de intercambio catiónico.

En el caso de resinas de intercambio aniónico pueden distinguirse dos grupos: intercambiadores aniónicos débiles, donde los grupos iónicos inmóviles suelen ser aminas primarias, secundarias o terciarias; e intercambiadores aniónicos fuertes, en el caso de tratarse de aminas cuaternarias. Los contraiones más comunes para este tipo de resinas son los aniones Cl^- y SO_4^{2-} .

Cuando se trata de una resina de intercambio catiónico se puede hacer la misma distinción entre intercambiadores catiónicos débiles, con grupos fijos SO_3^- e intercambiadores catiónicos fuertes si se trata de grupos inmóviles COO^- . De la misma forma el contraión más común en este caso es el H^+ .

Las referencias bibliográficas sobre el estudio de la eliminación de Cr(VI) mediante la utilización de resinas de intercambio aniónico son muy variadas (Sengupta *et al.*, 1986; Gode *et al.*, 2003; Galan *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2009). En un principio la utilización de este tipo de tecnología estaba limitada por la capacidad de las resinas comerciales para soportar las condiciones altamente oxidantes y de pH ácido que poseen los efluentes contaminados con cromo hexavalente (Sengupta *et al.*, 1986). Sin embargo la mejora en la resistencia a estos dos factores en las resinas que se sintetizan hoy

en día hacen que este método sea muy eficaz para la eliminación de cromatos en disolución.

Las resinas utilizadas suelen estar formadas por una matriz compuesta por polímeros de base acrílica, de divinilbenceno o bien de estireno-divinilbenceno. Estas estructuras rígidas están funcionalizadas generalmente con aminas terciarias, cuaternarias o piridinas, donde actúan como contraión los aniones cloruro o sulfato. Las resinas débilmente básicas son las más adecuadas si se trata de efluentes ácidos, mientras que las fuertemente básicas son capaces de eliminar Cr(VI) de la disolución a cualquier pH, lo cual las hace más versátiles (Zhu *et al.*, 2009). En cuanto al proceso de regeneración, lo más habitual es eluir el contaminante haciendo pasar a través de la columna una disolución de NaOH para, a continuación regenerar la resina con una disolución de HCl. Los estudios a escala de laboratorio llevados a cabo con resinas de estas características han constatado que esta técnica es capaz de eliminar de la disolución en torno a un 100% del Cr(VI) presente en la misma (Shi *et al.*, 2009). Liu Zhu *et al.* (Zhu *et al.*, 2009) han obtenido también valores de eliminación elevados para distintas modificaciones de la resina de Merrifield, otros autores han publicado valores similares con la utilización de otras resinas (Gode *et al.*, 2005).

En el caso del tratamiento de disoluciones contaminadas con Cr(III) la utilización de resinas también aporta resultados muy favorables. La matriz polimérica que se utiliza es la misma que para las resinas intercambiadoras de Cr(VI), polímeros acrílicos, de divinilbenceno o de estireno-divinilbenceno (Petruzzelli *et al.*, 1995). La diferencia en este caso son las funcionalidades de los grupos intercambiadores. Ahora, al tratarse de intercambiadores catiónicos, los grupos funcionales más comunes son los carboxilato y los sulfonato, donde el H^+ actúa como contraión. El porcentaje de eliminación de Cr(III), al igual que en el caso del Cr(VI), superan el 90% (Rengaraj *et al.*, 2001). Algunos ejemplos

de resinas utilizadas en la bibliografía son la Lewatit S100 o la Chelex 100 para las que se obtienen valores de eliminación elevados (Gode *et al.*, 2006).

Algunas de las ventajas que aporta la utilización de este tipo de tratamiento es la elevada selectividad por aniones cromato (Sengupta *et al.*, 1986), el menor volumen de lodos producidos y por otro lado el permitir la recuperación del metal para su reutilización (Rengaraj *et al.*, 2001). Como desventaja, cabe mencionar que se trata de un tratamiento que supone un elevado coste operacional.

1.3.5.3 Adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente un sólido), por ello se considera un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra sobre la superficie o se adsorbe se llama “adsorbato” y la fase sobre la que se concentra “adsorbente”.

La adsorción sobre sólidos, particularmente sobre carbón activo, es una operación ampliamente utilizada en la purificación de aguas, tanto naturales como contaminadas. Sin embargo, además de los carbones activos, en las últimas décadas, se han ido desarrollando estudios sobre otro tipo de materiales capaces de actuar como adsorbentes. Es el caso de los llamados adsorbentes de bajo coste, materiales que por su abundancia en la naturaleza o por la facilidad de su obtención han sido probados para evaluar su capacidad a la hora de retener contaminantes presentes en disolución.

Los carbones activos son los adsorbentes más ampliamente estudiados. El carbón activo es una forma cruda de grafito con una estructura amorfa, la cual posee una gran variedad de tamaños de poro, desde grietas visibles hasta hendiduras y aberturas de tamaño molecular. Los carbones activos se preparan a partir de gran diversidad de materias primas como pueden ser huesos

carbonizados, serrín, cáscara de arroz, hueso de melocotón, entre otros, aunque los más habitualmente utilizados son la madera, carbón. Las propiedades adsorptivas de los carbones activados se deben a su elevada área superficial, su estructura microporosa y su elevado grado de reactividad superficial.

La capacidad de adsorción del carbón activo viene determinada por la materia prima de la que se parte, así como del método utilizado para su activación. En la bibliografía existe un elevado número de referencias dedicadas al estudio de las capacidades de adsorción de Cr(VI) y Cr(III) de distintos tipos de carbones activados, tanto comerciales como sintéticos (Mohan *et al.*, 2006). Los valores de adsorción obtenidos son muy variables dependiendo tanto del material de partida como del tratamiento de activación utilizado o de las condiciones experimentales, en todo caso las capacidades de adsorción de cromo son relativamente bajas. Esto sumado a la dificultad para la regeneración de los carbones activados y al elevado coste necesario para su activación son las principales desventajas asociadas a la utilización de este tipo de material. En la **Tabla 1.4** se muestran los valores de capacidad máxima de adsorción (Q_{\max}) para varios tipos de carbones activos.

Además de la utilización de carbones activos, también se han utilizado otro tipo de biomateriales en los procesos de adsorción de cromo. Dentro de los materiales de bajo coste se han estudiado, por ejemplo, los residuos y subproductos de distinto tipo de procesos industriales. La utilización de estos adsorbentes supone la revalorización de materiales que se consideran desecho de las actividades de las que proceden, por lo que su reutilización supone un gran beneficio ambiental y económico. Se han utilizado como adsorbentes cenizas procedentes de la industria del azúcar para la adsorción en batch de Cr(VI) (Gupta *et al.*, 2004). Los lodos procedentes de industrias como la del vino son otro ejemplo, en este caso Li y otros (Li *et al.*, 2004) han estudiado la adsorción de Cr(III), además de caracterizar el adsorbente, encontrando grupos funcionales como carboxilo, hidroxilo o amino.

Tabla 1.4 Capacidades máximas de eliminación para distintos tipos de carbón activo.

Material	(Q_{\max}) mg g^{-1}	Metal	Referencia
Carbon activo obtenido a partir de nueces de <i>Terminalia arjuna</i>	28.4	Cr(VI)	
Carbón activo obtenido de lodo de fertilizantes	371	Cr(VI)	
Carbón activo obtenido a partir de residuos orgánicos	56.2	Cr(III)	(Mohan <i>et al.</i> , 2006)
Carbón activo GA-3	101.4	Cr(VI)	
Carbón activo GAC-E	10.5	Cr(III)	
Carbón activo ACF-307	7.1	Cr(III)	

Otro ejemplo son los lodos procedentes de destilerías (Selvaraj *et al.*, 2003). Otro material sobre el que existen referencias es la lignina, un subproducto de la industria del papel que se ha estudiado tanto para la eliminación de Cr(VI) (Albadarin *et al.*, 2011) como de Cr(III) (Wu *et al.*, 2008). De la misma forma, la quitina, componente mayoritario de los caparazones de crustáceos, o el quitosano (derivado desacetilado de la quitina) también se han utilizado en este tipo de estudios. Los valores de capacidad máxima de adsorción para materiales de bajo coste se recogen en la **Tabla 1.5**.

En los ejemplos citados hasta el momento se trata de biomasa muerta, por lo que no es necesario el aporte de nutrientes para que el proceso de eliminación tenga lugar. Este no es el caso del material de origen microbiano (los hongos y las bacterias), materiales que también han sido probados como agentes descontaminantes.

También se han utilizado materiales de origen mineral. Este es el caso de las zeolitas, un conjunto de minerales que comprenden silicatos aluminicos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos y que forman infinidad de estructuras tridimensionales. Existen más de treinta zeolitas naturales aunque de ellas solo siete existen en suficiente cantidad y pureza como para ser explotadas. Este tipo de material ha sido probado como intercambiador de Cr(III) en sistemas en columna por Covarrubias et al. (Covarrubias et al., 2005).

Tabla 1.5 Capacidades máximas de adsorción para distintos materiales de bajo coste.

Material	(Q_{\max}) mg g^{-1}	Metal	Referencia
Cáscara de arroz	52.1	Cr(VI)	(Krishnani et al., 2008)
Fibra de coco	6.30	Cr(VI)	(Gonzalez et al., 2008)
Lodo industria vino	10.46	Cr(III)	(Li et al., 2004)
Lodo destilería	5.7	Cr(VI)	(Selvaraj et al., 2003)
Bagazo de agave	11.44	Cr(III)	(Bernardo et al., 2009)
Caña de azúcar	0.28	Cr(VI)	(Garg et al., 2007)
Salvado de trigo	35.00	Cr(VI)	(Dupont et al., 2003)
Mazorca de maíz	13.80	Cr(VI)	(Sharma et al., 1994)
<i>Agave lechuguilla</i>	11.31	Cr(III)	(Romero-González et al., 2006)
Lignina	31.6	Cr(VI)	(Albadarin et al., 2011)
Quitosan	154	Cr(VI)	(Mohan et al., 2006)
<i>R. arrhizus</i> (hongo)	58.1	Cr(VI)	(Mohan et al., 2006)

Las hidrotalcitas son otro ejemplo de mineral estudiado para la eliminación de cromo. En este caso, se trata de materiales de estructura compleja que cuentan con una gran cantidad de espacios intercapas y con un elevado número de aniones intercambiables, característica que las hace ser buenos materiales adsorbentes e intercambiadores iónicos para aniones de Cr(VI) (Lazaridis *et al.*, 2003).

La arcilla y los óxidos minerales también poseen una elevada área superficial y son capaces de adsorber especies neutras, catiónicas o aniónicas, además de participar en procesos de intercambio iónico. Benhammou y otros (Benhammou *et al.*, 2005) han investigado la adsorción de Cr(VI) sobre estevensita y sobre una modificación de la misma. El mecanismo propuesto incluye una etapa de reducción y, a continuación, la adsorción de Cr(III) sobre la estevensita cargada negativamente.

Otros minerales utilizados en bibliografía son la bauxita para la eliminación de Cr(VI), el óxido de aluminio para Cr(III) y el óxido de titanio para ambas especies (Mohan *et al.*, 2006).

Además de los adsorbentes citados, en la práctica se han probado algunos geles, polímeros, fibras, resinas orgánicas o materiales nanoporosos, que se han propuesto como alternativa para la eliminación de especies de cromo. Como ya se ha mencionado anteriormente la diversidad en la composición de los materiales así como la existencia de una gran variedad de condiciones experimentales hace que las capacidades de adsorción obtenidas con estos materiales sean muy variables.

1.3.5.4 Métodos electroquímicos

Los métodos electroquímicos consisten en la aplicación de un potencial adecuado sobre una disolución contenida en un reactor electroquímico. El

potencial aplicado permite transformar o extraer un determinado contaminante por reacciones de oxidación-reducción directas o indirectas.

La reducción electroquímica de Cr(VI) puede llevarse a cabo de diversas formas dependiendo del pH, de la intensidad de la corriente y del electrodo empleado. Entre los métodos electroquímicos más estudiados cabe mencionar la electrocoagulación y la electrodisolución.

La electrocoagulación consiste en la producción de agentes desestabilizantes que reaccionan con los iones metálicos favoreciendo su coagulación y sedimentación. Un reactor de electrocoagulación consiste en un tanque de reacción en el que se encuentran dos electrodos; cuando se aplica una diferencia de potencial, el ánodo se disuelve y los iones procedentes de la disolución son los encargados de reaccionar con el Cr(VI) y reducirlo a Cr(III), los cationes generados en el proceso precipitan como hidróxidos debido a que durante el proceso se genera un pH suficientemente básico. Los electrodos utilizados suelen ser de hierro o de aluminio.

La electrodisolución también se lleva a cabo utilizando electrodos de hierro. A diferencia de los procesos de electrocoagulación, en la electrodisolución, se ioniza el hierro que reacciona directamente con el Cr(VI) en disolución reduciéndolo a Cr(III). En este caso no se dan procesos de coagulación y las condiciones de pH de trabajo deben ser fuertemente ácidas.

Además de electrodos de hierro y aluminio, también se han llevado a cabo estudios utilizando electrodos de cobre, de grafito y de polímeros conductores como la polianilina (Barrera-Díaz *et al.*, 2012).

La eliminación obtenida con este método es prácticamente del 100%, sin embargo la utilización de este tratamiento presenta problemas operativos como la disminución de la eficacia del proceso por generación de capas de óxido sobre los electrodos. Además, se genera una gran cantidad de lodos que

contienen altas concentraciones de hierro y aluminio y también supone un elevado coste energético.

1.3.5.5 Reducción fotocatalítica

La fotocatalisis es una reacción fotoquímica que convierte la energía luminosa en energía química en la superficie de un catalizador o sustrato, que suele ser un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción. Un ejemplo de la utilización de un sustrato orgánico es el trabajo de Sun y otros (Sun *et al.*, 2009) donde se observan velocidades de reacción elevadas al llevar al cabo la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con ácidos orgánicos con grupos OH en posición α en presencia de Fe(III) disuelto. El semiconductor más comúnmente utilizado es el óxido de titanio (TiO₂), solo o en presencia de compuestos orgánicos (Mu *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010). Otros semiconductores sobre los que existen referencias bibliográficas son algunos colorantes orgánicos o complejos metálicos (Ng *et al.*, 2010; Gherbi *et al.*, 2011; Nasrallah *et al.*, 2011).

1.4 BIOMATERIALES

En el contexto de este trabajo de doctorado, los términos biomasa o biomaterial hacen referencia a los materiales de origen biológico muertos, utilizados en la eliminación de metales presentes en disolución. Un caso particular de biomateriales son los denominados de bajo coste, entendiendo como tales aquellos que requieren poco procesado, son abundantes en la naturaleza o constituyen un subproducto o residuo industrial. En este apartado se abordarán la clasificación y composición estructural de los distintos tipos de materiales utilizados en la depuración de efluentes contaminados con metales.

La capacidad de los biomateriales a la hora de retener contaminantes vendrá determinada por los grupos funcionales activos presentes en la superficie de la pared celular. Por esta razón es importante estudiar la estructura y composición de la superficie de los mismos. En este trabajo se han estudiado las características que poseen tres tipos de biomasa muerta, el helecho, la piel de plátano y el alga parda *Sargassum muticum* a la hora de eliminar las distintas especies de cromo disueltas.

Existen multitud de referencias dedicadas al estudio y clasificación de distintos tipos de materiales de origen muy diverso (Bailey *et al.*, 1999; Volesky, 2003; Sud *et al.*, 2008). Teniendo en cuenta las características de los biomateriales utilizados en este trabajo, a continuación se presenta una clasificación de los mismos en función de sus componentes mayoritarios. En esta clasificación se diferenciarán:

- Materiales lignocelulósicos: Aquellos en cuya estructura predominan la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. En esta clasificación se incluyen el helecho y la piel de plátano.
- Algas: Cuyo componente mayoritario es el alginato (algas pardas como *Sargassum muticum*) y el agar o el carragenano (algas rojas).

1.4.1 Materiales lignocelulósicos

Los materiales de origen vegetal están compuestos por un número reducido de polímeros, de composición química muy similar, que se agrupan formando una malla compacta con estructura tridimensional, lo cual permite que desarrollen funciones mecánicas y biomecánicas. Análisis bioquímicos comparativos han demostrado que la pared celular de todas las plantas comparten determinadas estructuras. Todas están formadas por microfibras de celulosa que proporciona resistencia mecánica, y una matriz formada por enlaces transversales entre las microfibras que rellena el espacio interfibrilar.

A pesar de poseer componentes estructurales similares, no todas las paredes celulares son iguales y la disposición de las distintas capas varía dependiendo de las especies. En la **Figura 1.6** se muestra un resumen de los monómeros y subunidades poliméricas de los componentes más abundantes en la pared celular vegetal.

El principal componente de la pared celular vegetal es la celulosa, un polisacárido fibrilar que se organiza en microfibrillas y representa entre el 15% y el 30% del peso seco de las paredes celulares vegetales. Las microfibrillas de celulosa se encuentran unidas por carbohidratos no fibrilares a los que se denomina genéricamente hemicelulosa. La hemicelulosa esta formada por residuos de glucosa, xilosa, galactosa y fucosa cuyas estructuras también se recogen en la **Figura 1.6**.

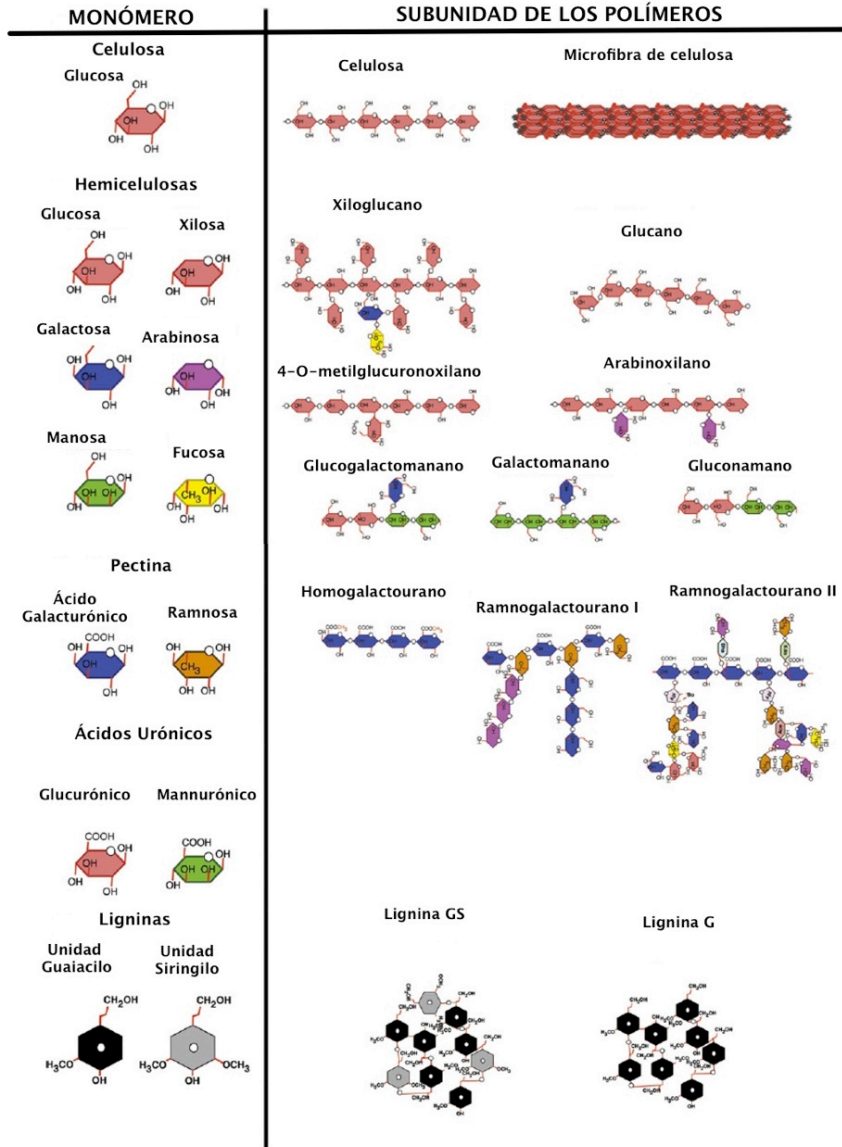


Figura 1.6 Monómeros y subunidades poliméricas más representativos de la pared celular vegetal (Sarkar et al., 2009)

Otro polímero característico de los materiales vegetales es la lignina, compuesto formado por fenilpropanoides y alcoholes aromáticos. Este tipo de biopolímero se acumula en algunas paredes secundarias y, en casos excepcionales, en paredes primarias. La lignina confiere impermeabilidad al agua a los tejidos en los que se deposita.

La pectina es otro componente importante de las paredes celulares. Es un polisacárido no fibrilar, rico en ácido D-galacturónico, heterogéneamente ramificado y muy hidratado. Los componentes mayoritarios de la pectina son: los homogalacturonanos y ramnogalacturonanos. La matriz de pectina determina la porosidad de la pared y proporciona cargas que modulan el pH de la misma (Sarkar *et al.*, 2009).

La pared celular vegetal también está compuesta por proteínas estructurales. Estas proteínas, ricas en uno o dos aminoácidos, tienen dominios con secuencias repetidas y están glicosiladas en mayor o menor grado. Para la mayoría de las proteínas estructurales de la pared vegetal, se ha propuesto que tienen estructura fibrilar y que se inmovilizan mediante enlace covalente entre ellas o con carbohidratos. Se sabe que estas proteínas se acumulan en la pared en diferentes etapas del desarrollo.

La aplicación de materiales de este tipo en la eliminación de metales tóxicos presentes en disolución ha sido ampliamente estudiada durante las últimas décadas. En la **Tabla 1.6** se recogen varios ejemplos de materiales lignocelulósicos utilizados en la eliminación de Cr(VI) y Cr(III).

Tabla 1.6 Ejemplos de materiales lignocelulósicos empleados en la eliminación de Cr(VI) y Cr(III).

Material	Metal	Referencia
Caña de azúcar	Cr(VI)	(Sharma <i>et al.</i> , 1994)
Avena monida	Cr(VI)	(Gardea-Torresdey <i>et al.</i> , 2000)
Salvado de trigo	Cr(VI)	(Dupont <i>et al.</i> , 2004)
Aguja de pino	Cr(VI)	(Park <i>et al.</i> , 2008c)
Alfalfa	Cr(III)	(Gardea-Torresdey <i>et al.</i> , 2002)
<i>Agave lechugilla</i>	Cr(III)	(Romero-González <i>et al.</i> , 2006)
Helecho	Cr(III)	(Lodeiro <i>et al.</i> , 2008)
Avena	Cr(III)	(Bernardo <i>et al.</i> , 2009)
<i>Leersia hexandra</i>	Cr(VI) y Cr(III)	(Li <i>et al.</i> , 2009)
Cáscara de avellana	Cr(VI) y Cr(III)	(Cimino <i>et al.</i> , 2000)
Hueso de aceituna	Cr(VI) y Cr(III)	(Blazquez <i>et al.</i> , 2009)

En relación a los biomateriales utilizados en el presente trabajo, el helecho (*Pteridium aquilinum*) es un material muy abundante en Galicia, forma parte de grandes extensiones de bosque y es considerado un residuo agrícola, de ahí la importancia de su revalorización. La **Figura 1.7** muestra imágenes de helecho en estado natural y después de ser secado y triturado.

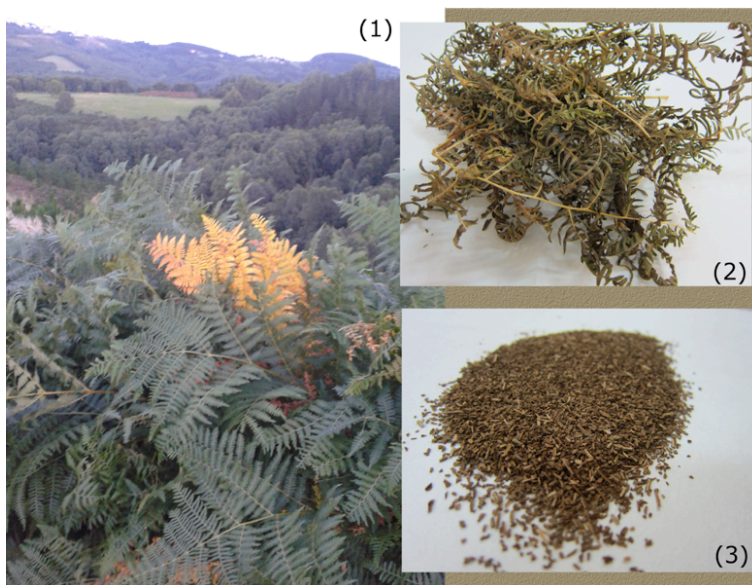


Figura 1.7 Imágenes de helecho (1), helecho secado al sol (2) y una vez triturado y tamizado para ser utilizado como bioadsorbente (3)

Existen pocas referencias bibliográficas dedicadas al estudio de su composición; los análisis realizados muestran que dentro de su estructura abundan grupos funcionales aromáticos, hidroxilo, metoxilo y carbonilo (Barriada *et al.*, 2009). El espectro infrarrojo de este material muestra similitudes con el obtenido con materiales lignocelulósicos (Bouanda *et al.*, 2002). Su aplicación en estudios de eliminación de metales también es reducido, existen sobre todo referencias sobre el estudio de su utilización como bioadsorbente (Lodeiro *et al.*, 2008; Barriada *et al.*, 2009; Carro *et al.*, 2009; Carro *et al.*, 2010).

Por otra parte, la piel de plátano es un residuo agroalimentario cuya estructura está formada fundamentalmente por fibras de hemicelulosa, pectina,

almidón y ácidos grasos linoleico y α -linolénico (Happi Emaga *et al.*, 2007). Este material ha sido estudiado en la eliminación de compuestos orgánicos como fenoles (Achak *et al.*, 2009) o atrazina (Chaparadza *et al.*, 2012) y también en estudios con Cr(VI) (Park *et al.*, 2008a). En la **Figura 1.8** se muestran imágenes de este material donde puede observarse desde su forma natural hasta su aspecto después del acondicionamiento para su utilización en los estudios realizados.



Figura 1.8 Imágenes de plátano(1), piel de plátano seca (2) y triturada (3)

1.4.2 Algas

El término alga engloba a un grupo muy diverso de organismos acuáticos que van desde seres unicelulares microscópicos hasta organismos multicelulares que forman grandes colonias. Las algas realizan una de las

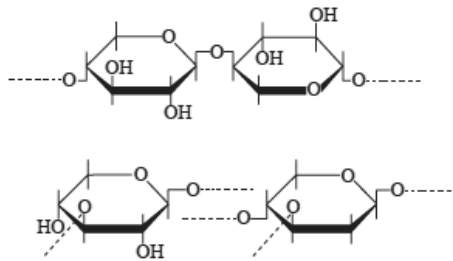
mayores aportaciones de oxígeno del planeta ya que se estima que participan en el 5% de la fotosíntesis global. Son materiales muy abundantes en la naturaleza, se calcula que existen alrededor de 27000 especies descritas de algas en el mundo. La FAO en su informe “Estado mundial de la pesca y la acuicultura 2010” cifra la producción mundial de algas en torno a los 15.8 millones de toneladas en 2008 de los cuales el 93.8% proceden de la acuicultura. Esta elevada producción se debe a su uso extendido en la alimentación, y también como materia prima para la obtención de agar, carragenano o alginato que se utilizan en distintos procesos industriales. Dentro de las algas se pueden distinguir tres grupos, las algas rojas (Rhodophyta), las algas pardas (Phaeophyta) presentes mayoritariamente en aguas saladas, las algas verdes (Chlorophyta) (Davis *et al.*, 2003).

De forma general, la pared celular de las algas está formada por un esqueleto fibroso sobre el que se dispone una matriz amorfa. El esqueleto fibroso está formado por celulosa en el caso de las algas pardas y por manano o xilano cuando se trata de algas verdes o rojas. Mientras que en las algas pardas la matriz amorfa es básicamente ácido alginico y en menor medida polisacáridos como el fucoidano, en las algas rojas la matriz está formada por galactanos sulfatados como los carragenanos o el agar; en las algas verdes se encuentran heteropolisacáridos complejos que incluyen galactosa, arabinosa, o xilosa entre otros (Percival *et al.*, 1967). Las algas verdes y pardas son las que presentan una mayor proporción de estructura amorfa que es la responsable de la unión con los metales (Davis *et al.*, 2003).

Las algas pardas, como la utilizada en el presente trabajo (*Sargassum muticum*), poseen en su estructura algunos de los componentes ya mencionados en el apartado de los materiales lignocelulósicos. El esqueleto fibroso está compuesto por celulosa (**Figura 1.6**), la cual constituye entre un 4 y un 6% del peso seco del alga, y xilano (**Figura 1.9**) compuesto por unidades de xilosa unidas mediante enlaces $\beta(1 \rightarrow 3)$ y $\beta(1 \rightarrow 4)$.

Tabla 1.7 Componentes estructurales de la pared celular de las algas

Tipo de alga	Ejemplo	Parte de pared celular	
		Matriz	Esqueleto fibroso
Pardas	<i>Sargassum muticum</i> <i>Fucus vesiculosus</i>	Ácido algínico Fucoidano	Celulosa
Verdes	<i>Ulva rigida</i> <i>Ulva lactuca</i>	Galactosa Arabinosa Xilosa	Manano Xilano
Rojas	<i>Gelidium sesquipedale</i> <i>Mastocarpus</i> <i>estellatus</i>	Agar Carragenano	

**Figura 1.9** Estructura del xilano (Davis et al., 2003).

En cuanto a los componentes de la matriz celular, cabe destacar el ácido algínico. Este ácido se encuentra en todas las algas pardas y constituye entre un 10 y un 40% de su peso seco. Es un polímero constituido por unidades de ácido β -1,4-D manurónico (M) y α -1,4- L gularónico (G). La secuencia de

monómeros puede variar de forma que algunas partes del polímero están compuestas exclusivamente por residuos (M), otras únicamente por residuos (G) y una tercera parte alternando bloques (MG). La longitud de cada segmento es de 20-30 monómeros y la de la cadena puede llegar a ser de 80 unidades (Figura 1.10).

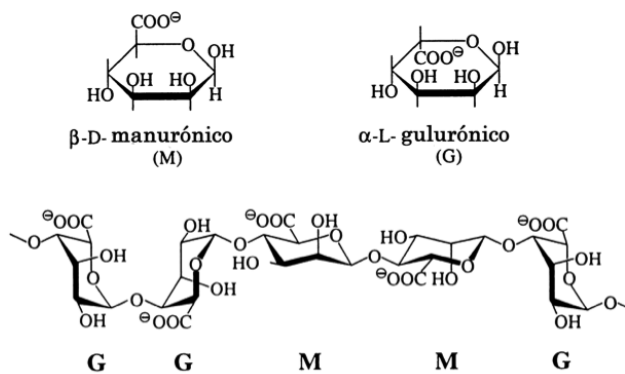


Figura 1.10 Estructura alginato (Davis et al., 2003).

Las algas pardas pueden contener entre un 5 y un 20% de fucoidano, un polisacárido sulfatado que puede estar presente como constituyente de la pared celular o en el interior de la misma. Está formado por cadenas de ester-sulfato constituyendo bloques unidos por L-fucosa, normalmente en posición $\alpha(1 \rightarrow 2)$ (Figura 1.11). En ocasiones se han detectado otros monómeros que pueden formar parte de este polímero, a parte de la L-fucosa, por lo que el término fucoidano engloba una familia variable de compuestos.

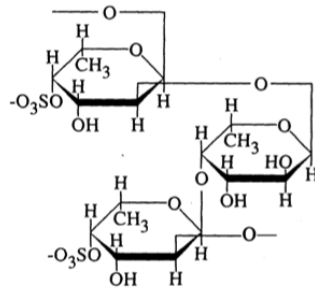


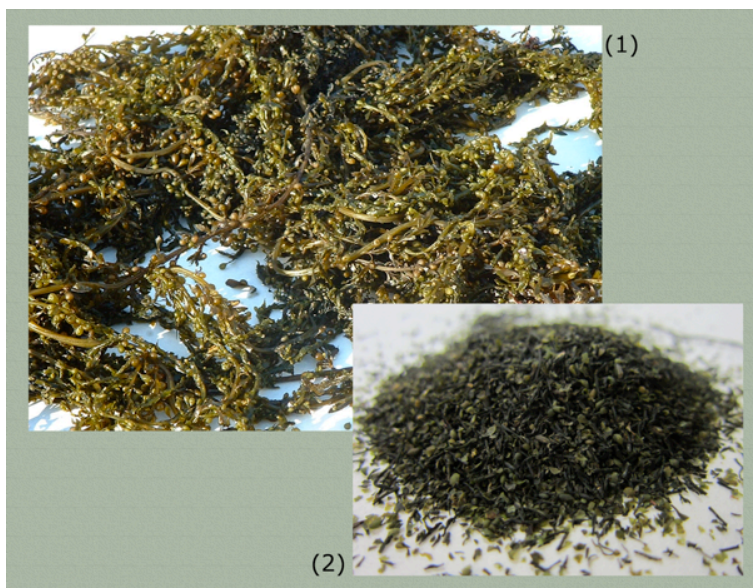
Figura 1.11 Estructura del fucoidano.

Además de su abundancia por razones productivas, en algunos lugares determinadas especies de alga se convierten en especies invasoras, lo cual ocasiona daños a consecuencia de su proliferación incontrolada, con el consiguiente deterioro medioambiental y sobre las actividades de distintas empresas. Debido a los problemas que pueden causar, la reutilización de este tipo de biomaterial tiene importantes beneficios medioambientales y económicos. Además de tratarse de un material de gran abundancia y coste generalmente reducido, presenta otra serie de características que proporcionan un gran atractivo para su uso en procesos de depuración y descontaminación de aguas. Ha sido ampliamente estudiada su elevada capacidad como bioadsorbente de metales obteniéndose resultados comparables a los hallados para materiales comerciales como los carbones activos o las resinas de intercambio iónico. Por esta razón se han convertido en una alternativa a los métodos de tratamiento habituales. Algunos ejemplos de la utilización de algas para la eliminación de Cr(VI) y Cr(III) se resumen en la **Tabla 1.8**.

En la **Figura 1.12** puede verse el aspecto del *Sargassum muticum* empleado en el presente trabajo antes y después de ser acondicionado para su utilización.

Tabla 1.8 Ejemplos algas empleadas en la eliminación de Cr(VI) y Cr(III).

Alga	Tipo de alga	Metal	Referencia
<i>Ecklonia</i>	Parda	Cr(VI)	(Park <i>et al.</i> , 2004)
<i>Sargassum muticum</i>	Parda	Cr(III)	(Lodeiro <i>et al.</i> , 2008)
<i>Fucus vesiculosus</i>	Parda	Cr(VI) y Cr(III)	(Murphy <i>et al.</i> , 2008)
<i>Fucus spiralis</i>	Parda	Cr(VI) y Cr(III)	
<i>Ulva spp</i>	Verde	Cr(VI) y Cr(III)	
<i>Ulva lactuca</i>	Verde	Cr(VI) y Cr(III)	
<i>Palmaria palmata</i>	Roja	Cr(VI) y Cr(III)	
<i>Polysiphonia lanosa</i>	Roja	Cr(VI) y Cr(III)	

**Figura 1.12** Imágenes del alga *Sargassum muticum* antes de ser tratada (1) y después de ser secada, triturada y tamizada (2).

1.5 BIOMATERIALES TRATADOS

Los materiales de origen vegetal poseen en su estructura una elevada cantidad de polisacáridos, responsables de la interacción con metales durante los procesos de eliminación. En contacto con disoluciones contaminadas, parte de estos componentes de la pared celular pueden ser liberados a la disolución. Después del tratamiento mediante el uso de algas, se ha observado un aumento en la dureza y en la cantidad de sólidos disueltos en los efluentes obtenidos. Este hecho no tiene impacto ambiental importante debido a que el poder contaminante de las disoluciones generadas es muy poco significativo (Chen *et al.*, 2005).

Sustancias orgánicas como carbohidratos, proteínas, lípidos y pigmentos pueden solubilizarse como consecuencia de la interacción entre disoluciones cargadas de metales y biomateriales, por esta razón es común observar un color pardo o verde en los efluentes después del proceso de depuración. Kratochvil y Volesky han determinado que el valor correspondiente al carbono orgánico total (TOC) de un efluente después del tratamiento en columna con *Sargassum* está en torno a 24 mg L⁻¹ en las primeras fases de operación, durante la desorción este valor aumenta a 55 mg L⁻¹. El lixiviado orgánico genera contaminación secundaria, hace más lentos los tratamientos y conlleva un deterioro de las propiedades mecánicas del material.

Con el fin de evitar los problemas de lixiviado, se han estudiado fundamentalmente dos tipos de tratamientos previos a la utilización de biomateriales, por un lado la encapsulación o atrapamiento y por otro la modificación superficial.

La encapsulación consiste en utilizar materiales de soporte dentro de los cuales se dispersa el biomaterial. Como soporte suelen utilizarse polímeros como el alcohol polivinílico, las fibras de colágeno, o el alginato. Con este tipo

de tratamiento se consigue eliminar el lixiviado pero normalmente también se reduce la transferencia de masa.

En los procesos de modificación superficial lo que se hace es un tratamiento con reactivos como pueden ser ácidos, bases, cationes metálicos o reactivos orgánicos como aldehídos o alcoholes. Con este tipo de procedimientos es posible aumentar la capacidad de eliminación del material tratado a la vez que se mantienen los procesos de transferencia de masa. Además, los agentes utilizados para la modificación suelen ser más baratos que los utilizados en los procesos de encapsulado (Chen *et al.*, 2005).

Dentro de las modificaciones superficiales una de las más comunes y sencillas es el tratamiento con ácido. Esta modificación superficial consiste en un lavado con ácidos fuertes (HCl o HNO₃) mediante el cual se obtiene una superficie libre de la mayoría de los compuestos orgánicos solubles presentes en la biomasa. Además con este tratamiento, los grupos funcionales superficiales se encuentran totalmente protonados, lo cual facilita la interacción con las especies metálicas contaminantes.

Otro tipo de modificaciones químicas realizadas sobre biomateriales consisten, por ejemplo, en la eliminación de la fase lipídica por interacción con disolventes orgánicos como etanol, metanol o acetona. También se han probado tratamientos como las reacciones de entrecruzamiento, que consisten en la incorporación a la estructura del biomaterial de un grupo funcional específico que permite eliminar selectivamente un determinado metal (Zhou *et al.*, 2009).

Generalmente, los resultados obtenidos después del tratamiento con biomateriales modificados son mejores en lo que a eliminación de contaminantes se refiere. Sin embargo, a la hora de seleccionar un tratamiento, ya sea de encapsulación o de modificación superficial, es necesario valorar si los

resultados de eliminación mejorados compensan el coste adicional que supone el tratamiento previo de la biomasa.

1.6 PROCESOS DE INTERACCIÓN METAL-BIOMASA

El desarrollo de una tecnología de eliminación de contaminantes en disolución requiere el uso de la modelización de los procesos que tienen lugar, con el fin de describirlos de forma cuantitativa y de optimizar las condiciones para obtener los mejores resultados posibles. De la misma forma, el estudio de la interacción metal-biomasa permitirá determinar los factores que influyen en el equilibrio y establecer la base para una utilización posterior a mayor escala.

En las últimas décadas se ha llevado a cabo una intensa labor de investigación en el campo de la descontaminación de aguas utilizando distintos tipos de biomasa, como ya se ha comentado en los apartados anteriores. En la mayoría de los estudios realizados, se considera que el mecanismo implicado en la retención del contaminante es fundamentalmente la bioadsorción. El mecanismo de bioadsorción se considera una combinación de procesos entre los que se incluyen la adsorción, la complejación y el intercambio iónico. Es, por tanto, un proceso complejo en el que influyen factores como la composición estructural del bioadsorbente utilizado, la forma química del contaminante a eliminar y las condiciones del medio como el pH o la fuerza iónica.

Los procesos de bioadsorción de distintos metales, como el cadmio o el Cr(III), han sido ampliamente estudiados determinándose que la eliminación es consecuencia fundamentalmente de procesos de intercambio iónico (Herrero *et al.*, 2006; Herrero *et al.*, 2008; Bernardo *et al.*, 2009; Calero *et al.*, 2009).

Sin embargo, para algunos metales, caracterizados por poseer un elevado carácter oxidante, los procesos de interacción con la biomasa resultan más complejos. A los procesos de bioadsorción se añaden procesos de bioreducción. Este es el caso de metales como el Hg(II) (Carro *et al.*, 2010) o el Cr(VI) (Park *et al.*, 2007a), que en contacto con la biomasa actúan como agentes oxidantes, reduciéndose a mercurio metálico y a Cr(III) repectivamente. La

reducción de estos metales va acompañada de la oxidación de los grupos funcionales de la biomasa, obteniéndose un material sobre el que las especies reducidas pueden ser adsorbidas.

En el caso de la interacción cromo-biomasa se han propuesto dos tipos de mecanismos a través de los cuales se lleva a cabo la eliminación cuando se parte de una disolución en la que está presente la especie hexavalente (Miretzky *et al.*, 2010):

1. Adsorción aniónica: En este mecanismo se propone que las especies de Cr(VI) cargadas negativamente se unen a los grupos funcionales de la superficie de los bioadsorbentes a través de interacciones electrostáticas. Este mecanismo se basa en que experimentalmente se observa que a pH ácido la eliminación de Cr(VI) aumenta mientras que cuando el pH se va incrementando, la eliminación disminuye. A pH bajo, los grupos funcionales superficiales de la biomasa se encuentran protonados, por lo tanto el exceso de carga positiva hará que sean capaces de atraer a las especies de Cr(VI) cargadas negativamente. Cuando se eleva el pH se produce la desprotonación y con ello el aumento de carga negativa sobre la superficie, disminuyendo la atracción electrostática. Muchos estudios han descrito el mecanismo de eliminación de Cr(VI) a través de este proceso (Bai *et al.*, 2002; Dakiky *et al.*, 2002; Uzun *et al.*, 2002; Singh *et al.*, 2005; Sarin *et al.*, 2006; Sawalha *et al.*, 2006; Arslan *et al.*, 2007; Gode *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2008; Zubair *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2009). Sin embargo, en estos trabajos no se realiza la determinación del cromo total presente en disolución (únicamente llevan a cabo determinaciones de Cr(VI)), los tiempos de equilibrio no son suficientes o no aportan datos sobre el estado de oxidación del metal sobre la superficie del material.

2. Adsorción acompañada de reducción: Este mecanismo fue inicialmente propuesto por Kratochvil y otros en 1998 (Kratochvil *et al.*, 1998) aunque el esquema de reacción como tal fue desarrollado más recientemente por Park y

otros (Park *et al.*, 2007a). El esquema propuesto para este modelo se muestra en la **Figura 1.13**.

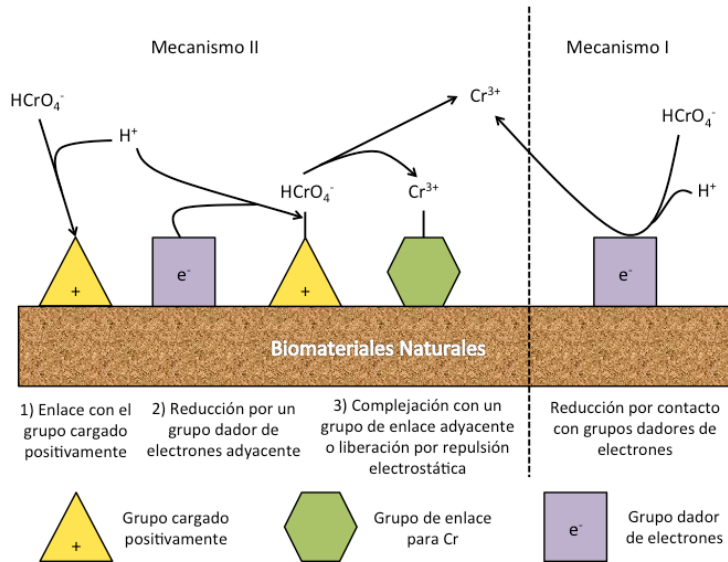


Figura 1.13 Mecanismo de adsorción acompañada de reducción (Park *et al.*, 2005).

De acuerdo con esto, el proceso de bioadsorción sobre la biomasa puede transcurrir a través de dos mecanismos:

- a. Mecanismo de reducción directa: La reducción de Cr(VI) a Cr(III) transcurre en la fase acuosa por contacto con los grupos dadores de electrones, cuyo potencial de oxidación es menor que el del Cr(VI). Los iones de Cr(III) resultantes permanecen en la disolución o forman complejos con los grupos de enlace próximos.

- b. Mecanismo de reducción indirecta: Consta de tres pasos: (i) Enlace de las especies aniónicas de Cr(VI) con los grupos de la biomasa cargados positivamente, (ii) reducción de Cr(VI) a Cr(III) por los grupos dadores de electrones adyacentes, (iii) liberación del Cr(III) a la fase acuosa debido a repulsiones electrostáticas o complejación del Cr(III) con los grupos de enlace próximos.

Que tenga lugar el mecanismo directo o el indirecto depende de las condiciones experimentales: temperatura, pH, tipo de biomaterial o concentración del metal.

De los mecanismos propuestos, actualmente el más comúnmente aceptado es el que considera la adsorción acompañada de reducción (Sharma *et al.*, 1994; Gardea-Torresdey *et al.*, 2000; Daneshvar *et al.*, 2002; Dupont *et al.*, 2003; Barrera *et al.*, 2006; Malkoc *et al.*, 2006; Garg *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2007a; Suksabye *et al.*, 2007; Elangovan *et al.*, 2008a; Gonzalez *et al.*, 2008; Park *et al.*, 2008a; Chen *et al.*, 2011), apoyado por evidencias experimentales basadas en el estudio del estado de oxidación del metal sobre la biomasa, que indican que la especie adsorbida es mayoritariamente el Cr(III) (Park *et al.*, 2008b; Yang *et al.*, 2008; Módenes *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2011; Lin *et al.*, 2012; Shen *et al.*, 2012). Por tanto, cuando se habla de procesos de bioadsorción de Cr(VI) se tiene en cuenta que este término engloba procesos de bio reducción además de la bioadsorción propiamente dicha.

Teniendo en cuenta los mecanismos anteriores para estudiar los procesos de interacción cromo-biomasa es necesario considerar las propiedades ácido-base, redox y de adsorción que poseen los distintos tipos de biomateriales. Para ello se han utilizado distintos modelos que describen los equilibrios y las cinéticas de los procesos que tienen lugar, llevando a cabo dos tipos de experimentos:

- Estudios en discontinuo o batch. Los reactivos se mezclan y la reacción transcurre en un reactor cerrado, donde tanto la composición como la temperatura son uniformes y el volumen constante.
- Estudios en continuo. Columnas de lecho fijo. En estos sistemas se trabaja con una entrada de reactivos y salida de productos. La composición no es uniforme a lo largo de la columna, como se explicará más adelante, en cambio, la temperatura y el volumen del reactor son constantes.

1.6.1 Estudios en discontinuo

1.6.1.1 Cinéticas

Los estudios cinéticos se llevan a cabo con el fin de analizar los cambios en las propiedades químicas con el tiempo y la velocidad a la que estos se producen. Es importante conocer cuánto tiempo necesitan los sistemas para alcanzar el equilibrio con el fin de determinar qué cantidad de contaminante es capaz de eliminar cada tipo de biomasa.

Las reacciones sólido-líquido que tienen lugar en sistemas heterogéneos ocurren a través de varias etapas que implican fenómenos de transporte y reacciones químicas. Estas etapas son (**Figura 1.14**):

1. Transporte del soluto a través de la disolución.
2. Transporte del soluto a través de la capa hidrodinámica de enlace adyacente a la superficie del sólido.
3. Difusión del soluto desde la superficie al interior del sólido.
4. Reacción del soluto sobre los sitios de enlace.

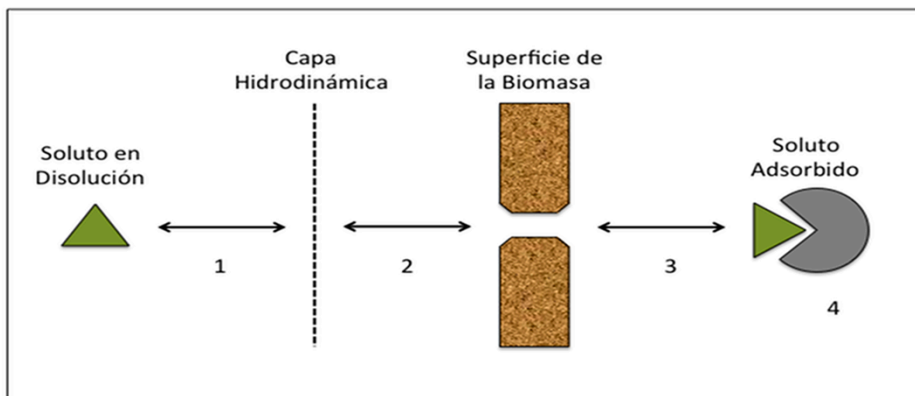


Figura 1.14 Etapas de transporte de soluto en procesos de adsorción

Las dos primeras etapas se suelen considerar como una sola y hacen alusión a la transferencia del soluto controlada por el movimiento macroscópico de la disolución debido a fenómenos de convección, hidrodinámicos, etc.; mientras que la siguiente, de transferencia microscópica de masa, se refiere al movimiento del soluto bajo la influencia de su propia distribución molecular o de masa. Normalmente, la resistencia a la transferencia de masa a la que hacen alusión las etapas 1 y 2 se puede eliminar creando una turbulencia, agitando la disolución de forma conveniente (Volesky, 2003).

Para describir la cinética de una reacción se proponen ecuaciones de velocidad para cada una de las etapas que constituyen el proceso global. En caso de que una de estas etapas sea considerablemente más lenta que las demás se considera como la “etapa limitante” y es la que determina la velocidad global del proceso. Por tanto la modelización de esta “etapa limitante” permite analizar en profundidad el proceso cinético.

Es posible clasificar los procesos cinéticos en función de la velocidad de la reacción que tiene lugar sobre el biomaterial (Aharoni *et al.*, 1991). Se

consideran reacciones lentas aquellas en las que los procesos que tienen lugar en la fase sólida determinan la velocidad global del proceso; dentro de estas se encuentran los fenómenos de transporte que tienen lugar en el adsorbente o bien la reacción química entre soluto y adsorbente. Por otra parte, se consideran reacciones rápidas aquellas en las que la etapa determinante sea el transporte en la disolución como la difusión del soluto en la disolución o a través de la capa adyacente a la biomasa.

I. Modelos utilizados en bioadsorción

En este apartado se plantean los distintos modelos utilizados en estudios de bioadsorción de Cr(III) y de Cr(VI), teniendo en cuenta que en estos últimos no se considera el proceso de reducción, analizándose la adsorción en términos de cromo total.

Dentro de estos modelos pueden diferenciarse dos casos, aquellos en los que la velocidad del proceso está controlada por la transferencia de masa y los que están limitados por la velocidad del proceso químico que tiene lugar.

- **Cinéticas controladas por la transferencia de masa**

En procesos de adsorción, la transferencia de masa ocurre a través del propio bioadsorbente (transferencia intrapartícula) o a través de la capa que lo rodea (transferencia externa de masa). Cuando se habla de transferencia externa de masa, esta depende del espesor de la capa adyacente al adsorbente y es función de la agitación a la que esté sometida la disolución.

Modelo de difusión intrapartícula

Debido a que los procesos de adsorción se consideran un fenómeno superficial, la difusión intrapartícula juega un papel muy importante. Algunos autores sugieren que la distribución del tamaño de poro juega un papel más importante en los procesos de adsorción que el área superficial. Para un

adsorbente en un sistema agitado, la mayor resistencia a la transferencia de masa ocurre durante el movimiento o difusión del soluto dentro de los poros de las partículas. Con el fin de evaluar la difusión intrapartícula en los procesos de bioadsorción, se utiliza la siguiente expresión (Elangovan *et al.*, 2008b):

$$Q = D \cdot \sqrt{t} \quad 1.30$$

donde D es el coeficiente de difusión en el interior del adsorbente, esta difusión es más compleja en materiales porosos que en materiales homogéneos debido a efectos como interacción con las paredes o la densidad de carga de los polielectrolitos que forman parte de los adsorbentes. Por esta razón D es un coeficiente de difusión efectivo, cuyo valor es menor que la difusión molecular. La influencia del transporte de masa en el seno de la disolución puede minimizarse si experimentalmente se mantienen unas condiciones de agitación adecuadas.

La cinética de adsorción de Cr(VI) y Cr(III) sobre plantas acuáticas ha sido estudiada a través de este modelo (Elangovan *et al.*, 2008b), así como la adsorción de Cr(III) sobre serrín de abeto (Ahmad, 2005).

- **Modelos que consideran la reacción adsorbato-adsorbente**

Los modelos que consideran la reacción adsorbato-adsorbente suponen que la etapa lenta es aquella en la que se produce la reacción entre el adsorbato y el adsorbente, mientras que la difusión del adsorbato a través de la disolución y a través del adsorbente son procesos rápidos.

Estos modelos suponen que la velocidad del proceso global es proporcional a los sitios disponibles que forman la superficie activa del sólido, asumiendo que todos los sitios son equivalentes (Weber Jr. *et al.*, 1991).

La velocidad de la reacción química dependerá de la naturaleza de las interacciones que tengan lugar entre el metal y la biomasa. Así, un proceso que involucre adsorción de tipo físico será habitualmente más rápido que aquél donde ocurra una reacción química que implique rotura y formación de enlaces, donde las energías de activación serán mayores y las velocidades de reacción menores.

En numerosas ocasiones el escaso conocimiento de la estructura y comportamiento del material bioadsorbente hace que resulte imposible discernir entre diversos modelos cinéticos que describen con idéntica precisión los datos experimentales, aun siendo desarrollados bajo hipótesis completamente distintas. De todos modos, el hecho de que los datos experimentales de un sistema en particular se ajusten a una expresión de velocidad determinada no es suficiente para asignar al sistema la molecularidad supuesta en la ecuación cinética. Además, no se puede olvidar que los fenómenos de transporte y las reacciones química son a menudo empíricamente inseparables.

No obstante, la suposición de un determinado mecanismo de reacción y el desarrollo de ecuaciones experimentales sencillas basadas en él, consigue describir de forma óptima el comportamiento del sistema en procesos de bioadsorción.

A continuación se describen los modelos más utilizados en la descripción de los procesos de adsorción de las distintas especies de cromo.

Ecuación de Lagergren

Esta ecuación fue desarrollada en 1879 por Lagergren para describir la adsorción de ácido oxálico y ácido malónico sobre carbón vegetal (Aharoni *et al.*, 1991). La ecuación de Lagergren de primer orden es la primera que se

conoce que describe procesos de adsorción en función de la capacidad de adsorción y viene dada por la expresión:

$$\frac{dQ}{dt} = k(Q_e - Q_t) \quad 1.31$$

donde Q_e y Q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y a un tiempo t dado, respectivamente.

Si la ecuación anterior se integra entre los límites de $t = 0$ a $t = t$ y de $Q = 0$ a $Q = Q_t$ se llega a:

$$\ln\left(\frac{Q_e}{Q_e - Q_t}\right) = kt \quad 1.32$$

Expresión que permite obtener la constante del proceso de adsorción a partir de la pendiente de la recta.

Un ejemplo de la aplicación de este modelo es el trabajo de Elangovan y otros (Elangovan *et al.*, 2008a) donde se estudia la capacidad de eliminación Cr(VI), Cr(III) y cromo total de varias plantas acuáticas como los nenúfares o los jacintos de agua. Del ajuste a este modelo se han obtenido datos de constantes cinéticas del proceso así como capacidades de adsorción en equilibrio. La cinética de adsorción de Cr(III) sobre lodos procedentes de la industria del vino también ha sido estudiada utilizando la ecuación de Lagergren (Li *et al.*, 2004).

Ecuación de pseudo-segundo orden

Con el fin de describir la adsorción de metales divalentes sobre adsorbentes naturales, Ho y otros (Ho *et al.*, 1999) suponen que el proceso de adsorción sigue una cinética de pseudo-segundo orden y que los procesos de quimisorción que tienen lugar se llevan a cabo a través del intercambio o cesión

de electrones entre los iones metálicos y el material adsorbente. La constante de pseudo-segundo orden dependerá de la cantidad de iones de metal sobre la superficie del adsorbente y de la cantidad de iones metálicos adsorbidos en el equilibrio. La ecuación de velocidad puede expresarse como:

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 \cdot (Q_e - Q_t)^2 \quad 1.33$$

Si se integra la expresión anterior con los límites $Q_t = 0$ para tiempo 0 y Q_t a tiempo t , se obtiene:

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + k_2 \cdot t \quad 1.34$$

Reorganizando:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 kt}{1 + Q_e kt} \quad 1.35$$

O bien su forma linealizada:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad 1.36$$

El modelo de pseudo-segundo orden ha sido aplicado ampliamente a la hora de describir un gran número de procesos de bioadsorción de metales (Herrero *et al.*, 2006; Martínez *et al.*, 2006; Carro *et al.*, 2009) la gran ventaja que aporta respecto al resto de los modelos es que es capaz de describir con sencillez y precisión la totalidad de los datos experimentales.

La aplicación de este modelo se centra sobre todo en la adsorción de Cr(III). Así, se ha estudiado la cinética de adsorción sobre materiales como cáscara de cacahuete (Li *et al.*, 2007) o derivados de lignina (Wu *et al.*, 2008).

También existen referencia de su aplicación a la adsorción de Cr(VI) sobre *Agave lechuguilla* (Romero-Gonzalez *et al.*, 2005), plantas acuáticas (Elangovan *et al.*, 2008a) o flor de palma (Elangovan *et al.*, 2008b).

II. Modelos utilizados en estudios realizados con cromo hexavalente

- **Modelo de pseudo-primer orden**

Como ya se ha explicado, los procesos de bioadsorción de Cr(VI) incluyen una etapa en la que el cromo se reduce pasando a estado de oxidación (III). Si se tiene en cuenta solo el proceso de reducción a pH ácido, y que la reacción de reducción es irreversible, puede analizarse el comportamiento experimental a través de un modelo sencillo de pseudo-primer orden del tipo:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[Cr(VI)] \rightarrow [Cr(VI)] = [Cr(VI)]_0 e^{-kt} \quad 1.37$$

donde k es la constante de pseudo-primer orden para la reducción de Cr(VI), que incluye el efecto del pH y de la concentración de materia orgánica oxidada.

Esta ecuación ha servido para modelizar las cinéticas de reducción de Cr(VI) con *Sargassum muticum* nativa y protonada, como se explicará más adelante.

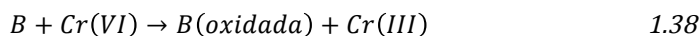
- **Modelo de Park**

Teniendo en cuenta los procesos de reducción que tienen lugar durante la interacción de Cr(VI) con la biomasa, Park y otros (Park *et al.*, 2007b) han desarrollado un modelo cinético para la bioadsorción de Cr(VI). Los modelos anteriores consideran solo los procesos de bioadsorción por lo que no son capaces de evaluar el proceso global que tiene lugar en este caso. De esta forma

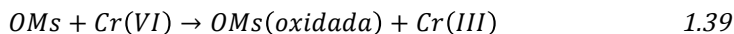
el modelo propuesto por Park permite analizar el comportamiento de la especie hexavalente de cromo en contacto con la biomasa.

Park y sus colaboradores desarrollan este modelo en unas condiciones donde la reducción está favorecida (pH ácido), teniendo en cuenta las siguientes consideraciones: (i) en contacto con la biomasa todo el Cr(VI) se reduce a Cr(III), (ii) la reducción de Cr(VI) es una reacción irreversible ya que es independiente de la concentración inicial de Cr(III).

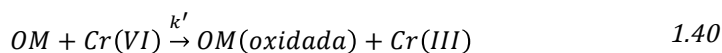
El mecanismo propuesto para la eliminación de Cr(VI) por la biomasa puede describirse a través de la siguiente reacción:



Sin embargo, no todos los grupos presentes en la biomasa participarán en la reacción de reducción, por lo tanto la ecuación anterior debe modificarse teniendo en cuenta los compuestos orgánicos capaces de oxidar al Cr(VI) (OMs):



La ecuación anterior es de carácter empírico debido a que se dispone de poca información acerca de la composición estructural de la materia orgánica. No obstante, y teniendo en cuenta estudios cinéticos realizados sobre compuestos orgánicos sencillos, puede considerarse que la reducción es de primer orden respecto al Cr(VI) y al compuesto orgánico en cuestión (Wittbrodt *et al.*, 1995). Por tanto, para un compuesto orgánico sencillo:



OM representa cualquier compuesto orgánico potencialmente oxidable y k' es la constante de la reacción, por lo que la velocidad de reducción de Cr(VI) por un compuesto orgánico sencillo sigue la siguiente expresión:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k'[OM][Cr(VI)] \quad 1.41$$

Es de esperar que la reducción de Cr(VI) por cualquier compuesto orgánico de la biomasa tenga una ecuación cinética similar a la 1.41. Si además se considera que estas reacciones transcurren en paralelo, puede definirse R como la ecuación cinética general para la reducción de Cr(VI) en contacto con la biomasa. R será la suma de las reacciones de reducción individuales:

$$R = \frac{d[Cr(VI)]}{dt} = \left(- \sum_{i=1}^n k_i [OM_i] \right) [Cr(VI)] \quad 1.42$$

donde k_i es la constante cinética y $[OM_i]$ es la concentración de cada compuesto orgánico i en la biomasa. Esta ecuación puede reescribirse en función de la relación entre compuestos orgánicos i y la concentración de compuestos orgánicos totales, de tal forma que se obtiene:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = \left(- \sum_{i=1}^n k_i f_i \right) [OMs][Cr(VI)] \quad 1.43$$

donde

$$f_i = \frac{[OM_i]}{[OMs]} \quad 1.44$$

Teniendo en cuenta la relación anterior, se define una nueva constante cinética k , como:

$$k = \sum_{i=1}^n k_i f_i \quad 1.45$$

Esta constante permite proponer una nueva ecuación, similar a la 1.41, que depende de la fracción de compuestos orgánicos capaces de reducir Cr(VI). Por tanto, la ecuación cinética general toma la siguiente forma:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[OMs][Cr(VI)] \quad 1.46$$

La diferencia que se observa entre las ecuaciones 1.41 y 1.46 es que la constante cinética (k) depende de la fracción de compuestos orgánicos capaces de reducir al Cr(VI) y por lo tanto dependerá de la composición de la biomasa.

Como ya se ha mencionado, inicialmente se considera que la ecuación cinética de reducción de Cr(VI) es de primer orden respecto a la [Cr(VI)] y a la concentración de compuestos orgánicos. Sin embargo, la velocidad de reacción descenderá a medida que transcurra el tiempo, debido a la disminución de la [Cr(VI)] y de la reactividad de los compuestos orgánicos a medida que se van oxidando. Por lo tanto, es necesario incluir un nuevo parámetro que considere la oxidación de parte de los compuestos orgánicos.

Para un tiempo dado, la concentración de compuestos orgánicos que reducen al Cr(VI) será:

$$[OMs] = [OMs]_0(1 - X_{oxi}) \quad 1.47$$

donde X_{oxi} representa la fracción de compuestos orgánicos oxidados y puede calcularse considerando una reacción 1:1 entre OMs y Cr(VI) según la siguiente ecuación:

$$X_{oxi} = \frac{\Delta[Cr(VI)]}{[OMs]_0} = \frac{[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]}{[OMs]_0} \quad 1.48$$

Combinando las ecuaciones 1.46, 1.47 y 1.48 se obtiene:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[Cr(VI)]([OMs]_0 - [Cr(VI)]_0 + [Cr(VI)]) \quad 1.49$$

Reordenando:

$$\left(\frac{1}{[Cr(VI)]} - \frac{1}{[OMs]_0 - [Cr(VI)]_0 + [Cr(VI)]} \right) d[Cr(VI)] = -k([OMs]_0 - [Cr(VI)]_0) dt \quad 1.50$$

Esta ecuación diferencial tiene una solución analítica sencilla, de forma $y = mt$ donde:

$$m = k([OMs]_0 - [Cr(VI)]_0) \quad 1.51$$

$$y = \ln \left(\frac{[Cr(VI)]_0([OMs]_0 - [Cr(VI)]_0 + [Cr(VI)])}{[OMs]_0[Cr(VI)]} \right) \quad 1.52$$

Por lo tanto si el pH se mantiene constante, la representación de y frente a t debería dar una línea recta con pendiente m , valor que permitirá calcular la constante de la reacción global de reducción.

En la Ecuación 1.52 la concentración inicial de compuestos orgánicos ($[OMs]_0$), se calcula utilizando la siguiente relación:

$$[OMs]_0 = C_{OC}^*[B] \quad 1.53$$

donde C_{OC}^* representa el contenido de compuestos orgánicos por gramo de biomaterial y $[B]$ es la concentración de biomasa.

Combinando las Ecuaciones 1.51, 1.52 y 1.53 se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{[Cr(VI)]_0(C_{oc}^*[B] - [Cr(VI)]_0 + [Cr(VI)])}{C_{oc}^*[B][Cr(VI)]}\right) = k(C_{oc}^*[B] - [Cr(VI)]_0)t \quad 1.54$$

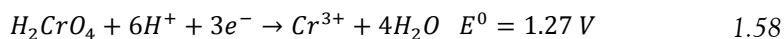
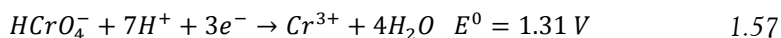
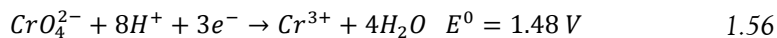
A partir de la Ecuación 1.54 puede obtenerse la variación de la concentración de Cr(VI) con el tiempo, a través de la Ecuación 1.55.

$$[Cr(VI)] = \frac{[Cr(VI)]_0[B]C_{oc}^* - [Cr(VI)]_0^2}{[B]C_{oc}^*e^{kt([B]C_{oc}^* - [Cr(VI)]_0)} - [Cr(VI)]_0} \quad 1.55$$

Este modelo ha sido utilizado en el análisis de las cinéticas de reducción de Cr(VI) con distintos biomateriales como el alga *Ecklonia* (Park *et al.*, 2007b), aguja de pino, serrín o cáscara de nuez (Park *et al.*, 2007a) y helecho (López-García *et al.*, 2010).

1.6.1.2 Interacciones redox

El cromo hexavalente posee una elevada capacidad oxidante que se manifiesta en un elevado potencial de reducción como demuestran los potenciales de oxidación-reducción del dicromato, hidrógenocromato y cromato:



En presencia de grupos dadores de electrones el Cr(VI) se reduce a Cr(III). En la reacción de reducción están también implicados los protones, por lo tanto el pH del medio también afecta a la reducción. En la interacción

Cr(VI)-biomasa los electrones serán aportados por los grupos funcionales presentes en la superficie del material.

Los grupos funcionales más abundantes en la materia orgánica natural son los carboxílicos, los carbonílicos, alcohólicos y fenólicos (Deng *et al.*, 1996). En la **Figura 1.15** se presentan las reacciones de oxidación de los principales grupos funcionales presentes en la materia orgánica.

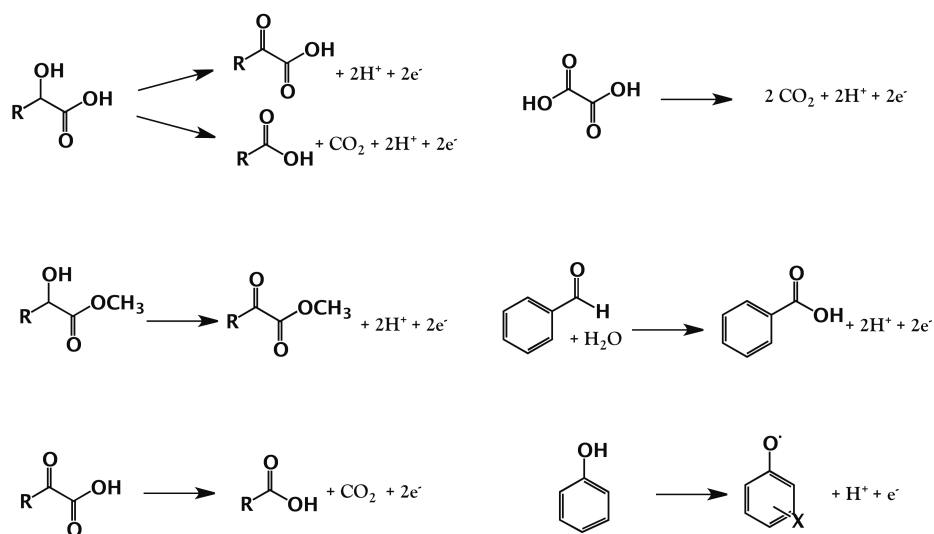


Figura 1.15 Reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos más representativos presentes en biomasa natural (Deng *et al.*, 1996).

Para dar una idea del potencial redox que puede tener un material complejo como son los materiales utilizados, se ha estimado el potencial redox de sustancias orgánicas complejas como pueden ser los ácidos húmicos y fúlvicos; como puede observarse en la **Figura 1.16** el potencial de reducción del Cr(VI) es más elevado que el de ácidos húmicos y fúlvicos, por lo tanto la reacción es espontánea a temperatura ambiente. Estos datos pueden resultar

orientativos a la hora de estimar un valor de potencial redox de las sustancias presentes en los biomateriales utilizados y justificar la existencia de reacciones redox entre la materia orgánica y las especies de Cr(VI).

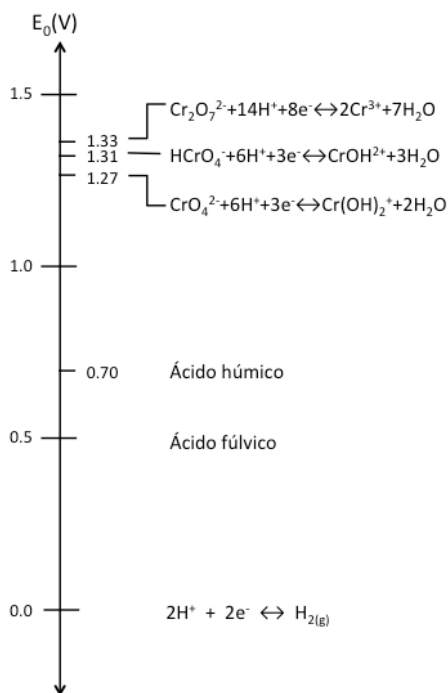


Figura 1.16 Potenciales estándar de electrodo para la reducción de Cr(VI).

La reducción de Cr(VI) por materia orgánica es una reacción común para la que se han descrito diversos mecanismos (Palmer *et al.*, 1991). No ocurre lo mismo para la oxidación de Cr(III), en presencia de materia orgánica la reacción tendrá lugar en presencia de óxidos de manganeso (Eary *et al.*, 1987) o bien de oxígeno a elevadas temperaturas (Apte *et al.*, 2006).

Las semirreacciones que tienen lugar durante la eliminación de Cr(VI) en contacto con la biomasa son una combinación de las semirreacciones de reducción descritas para el Cr(VI) en las Ecuaciones 1.56, 1.57 y 1.58 por una parte, y por otra las reacciones de oxidación representadas en la **Figura 1.15**. Desde un punto de vista termodinámico esta reacción redox tiene lugar solo si el potencial de reducción de las especies de Cr(VI) es mayor que el potencial de reducción para la biomasa, es decir cuando $E(\text{Cr(VI)/Cr(III)}) > E(\text{B-red, B-ox})$. De estos dos valores, el potencial de reducción de la biomasa es desconocido, mientras que el potencial $E(\text{Cr(VI)/Cr(III)})$ a 25°C puede calcularse mediante la ecuación de Nernst de la siguiente forma:

$$E(\text{Cr(VI)/Cr(III)}) = E^0 + \Delta E_{\text{Cr(VI)/Cr(III)}} + \Delta E_{\text{pH}} \quad 1.59$$

Si se toma como ejemplo de reducción la Ecuación 1.57 la expresión desarrollada de la ecuación anterior sería:

$$E(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0.059}{3} \log \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{Cr}^{3+}]} - 7 \cdot \frac{0.059}{3} \text{pH} \quad 1.60$$

A temperatura constante, la Ecuación 1.60 refleja la contribución al potencial de reducción de Cr(VI) a Cr(III) de tres sumandos, el potencial estándar de la reducción Cr(VI)/Cr(III), la relación de concentraciones de las especies oxidada y reducida, y el pH del medio. Cuanto mayor sea la relación de concentraciones (Cr(VI)/Cr(III)) y menor sea el pH, mayor será el valor del potencial $E(\text{Cr(VI)/Cr(III)})$ y por lo tanto mayor será la capacidad de las especies de Cr(VI) de oxidar la biomasa.

Para determinar el impacto de la especiación de cromo y del pH en el comportamiento redox del sistema, Kratochvil y otros. (Kratochvil *et al.*, 1998) evalúan, de forma gráfica, el efecto que tiene sobre el potencial $E(\text{Cr(VI)/Cr(III)})$ los cambios en la relación de concentraciones de Cr(VI) y

Cr(III) y el pH utilizando la Ecuación 1.60. Como puede observarse en la **Figura 1.17** un aumento equivalente en la relación de concentraciones y en el pH provoca cambios muy distintos en el potencial redox, siendo mucho más pronunciadas las variaciones a consecuencia de la variación de pH. Eso significa que el pH tiene un efecto mucho más pronunciado sobre el potencial redox que la relación de concentraciones Cr(VI)/Cr(III). De hecho, un aumento del pH provoca una disminución considerable del valor $E(\text{Cr(VI)/Cr(III)})$, debilitando fuertemente el poder oxidante de especies como el HCrO_4^- .

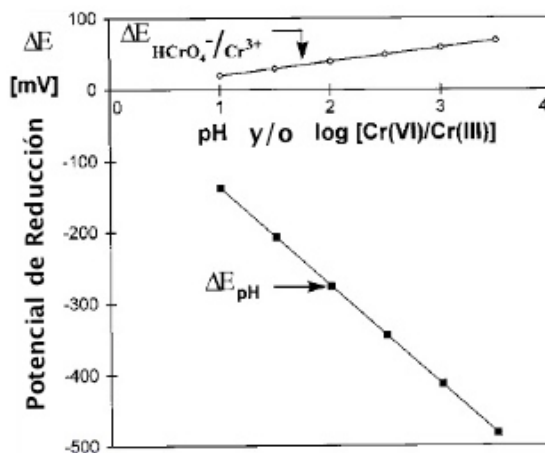


Figura 1.17 Efecto del pH y de la relación $[\text{Cr(VI)}]/[\text{Cr(III)}]$ en el potencial de reducción de los iones cromato calculado a partir de la Ecuación 1.60 (Kratochvil et al., 1998).

Por tanto podría considerarse la existencia de un valor de pH crítico por debajo del cual $E(\text{Cr(VI)/Cr(III)}) > E(\text{B-red, B-ox})$ donde los iones HCrO_4^- oxidan a la biomasa, mientras que a pH por encima del valor crítico todo el cromo permanece en estado hexavalente.



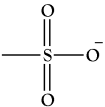


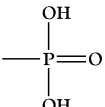
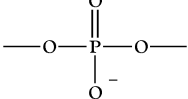
1.6.1.3 Interacciones ácido-base

Como ya se ha visto, la superficie de los biomateriales está compuesta por una gran variedad de grupos funcionales. El estudio de la interacción de estos con una especie como el protón puede resultar de gran ayuda a la hora de interpretar los procesos de bioadsorción-biorreducción, pero no solo eso, también puede dar una idea acerca de la naturaleza de los grupos funcionales involucrados en la interacción con los metales. El análisis de los datos experimentales permite obtener el valor de pK_a de las principales funcionalidades que componen la biomasa. Por encima de este valor, los grupos funcionales estarán desprotonados, lo cual da una idea de la carga superficial del material. Para cada valor de pK_a puede hacerse una estimación de la cantidad de grupos, lo cual sirve para relacionar con los sitios de enlace disponibles para la interacción con el metal.

Los grupos funcionales asociados a procesos de bioadsorción junto con sus valores de pK_a se resumen en la **Tabla 1.9**.

La interacción del Cr(III) con la biomasa se debe fundamentalmente a procesos de atracción electrostática entre los cationes de cromo trivalente y los grupos cargados negativamente de la superficie de los biomateriales. Estos grupos son mayoritariamente grupos carboxilo e hidroxilo, como ya se ha visto cuando se ha analizado la composición estructural de los distintos biomateriales. Para que la interacción sea efectiva los grupos funcionales deben estar desprotonados, de ahí que sea importante conocer el pK_a y la cantidad de grupos por gramo de biomasa disponibles para su interacción con el Cr(III). Lo mismo ocurre en el caso del Cr(VI); la atracción electrostática es más favorable sobre superficies protonadas, donde la interacción con los aniones de cromo hexavalente está favorecida.

Tabla 1.9 Principales grupos presentes en la biomasa responsables de la unión con metales (Volesky, 2003).

Grupo	Estructura	pK_a	Compuestos y biomoléculas
Hidroxilo	—OH	9.5-13	Polisacáridos, ácidos urónicos, aminoácidos, carbohidratos, alcoholes
Carbonilo		-	Enlace peptídico, polisacáridos, aldehídos, cetonas
Carboxilo		1.7-4.7	Aminoácidos, ácidos urónicos, ácidos grasos
Tiol	—SH	8.3-10.8	Aminoácidos, proteínas
Sulfonato		1.3	Polisacáridos
Tioéster		-	Aminoácidos
Amina	—NH ₂	8-11	Aminoácidos, ácidos nucleicos
Amida		-	Aminoácidos
Imina	=NH	11.6-12.6	Aminoácidos
Fosfonato		0.9-2.1 6.1-6.8	Fosfolípidos
Fosfodiéster		1.5	Polisacáridos y ácidos teicoicos

Además, debido a que el contacto del Cr(VI) con la biomasa implica también procesos redox, el análisis de las propiedades ácido-base de la biomasa

antes y después del tratamiento puede dar una idea de los grupos involucrados en la reducción de Cr(VI). Los principales grupos oxidables son los hidroxilo y los carboxilo. En contacto con el Cr(VI), los hidroxilos se oxidan a carboxilos y, si las condiciones son favorables, la oxidación puede ser completa, oxidándose los grupos carboxilo a CO₂. De esta forma, el análisis de los valores de pK_a y la cantidad de grupos presentes en la biomasa después del proceso de reducción sirve para determinar cuáles son las principales funcionalidades con propiedades ácido-base perdidas o ganadas.

La estimación de los valores de pK_a atribuidos a los grupos funcionales presentes en la biomasa suele hacerse a través del análisis de los datos experimentales obtenidos mediante valoraciones potenciométricas. A continuación se describen dos modelos utilizados para la determinación del pK_a de los grupos funcionales de los distintos materiales utilizados así como la cuantificación de cada uno de ellos.

Si se considera una macromolécula donde los grupos ácidos se representan como -AH puede plantearse el siguiente equilibrio:



Para esta reacción la constante de ionización vendrá dada por la siguiente expresión:

$$K_a = \frac{[-A^-][H^+]}{[-AH]} \quad 1.62$$

En la ecuación anterior se emplean concentraciones en lugar de actividades, por lo que K_a es en realidad una constante de disociación aparente o condicional. La forma logarítmica de la expresión anterior es:

$$pK_a = pH + \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad 1.63$$

donde α representa el grado de disociación de la macromolécula (fracción de sitios ácidos que se encuentran ionizados), que se define como:

$$\alpha = \frac{[-A^-]}{[-AH]} \quad 1.64$$

Los valores de pK_a de la materia orgánica natural son función del pH, estas variaciones suelen estar relacionadas con tres tipos de fenómenos:

1. Heterogeneidad química (polifuncionalidad). Los grupos funcionales ácidos pueden ser de distintos tipos (carboxilato, hidroxilo, amino...) o poseer diferentes entornos químicos.
2. Cambios conformacionales. La disposición espacial de las macromoléculas puede variar con las condiciones químicas del medio. Por ejemplo, un polielectrolito lineal puede experimentar cambios conformacionales en función del grado de disociación, como consecuencia de las repulsiones electrostáticas entre los grupos cargados a lo largo de la cadena.
3. Efecto polielectrolítico. Bajo unas condiciones concretas de pH, fuerza iónica, etc., los grupos funcionales de la macromolécula pueden encontrarse ionizados originando una elevada densidad de carga local que influye en las reacciones de complejación de protones o cationes metálicos. De este modo, si se considera la disociación del protón de un ácido poliprótico inicialmente descargado, se observa como la carga neta de la molécula se va haciendo cada vez más negativa a medida que se va produciendo la disociación, por lo que cada protón experimenta una atracción coulombiana mayor que la de su predecesor, lo cual implica que la constante de disociación aparente va a disminuir.

La dependencia de las constantes de protonación de un polielectrolito con su grado de disociación pueden describirse empleando la ecuación modificada de Henderson-Hasselbach (Katchalsky *et al.*, 1947). Se trata de un modelo empírico que describe el comportamiento de disoluciones diluidas de polímeros ácidos. Esta descripción se basa en constantes empíricas como pK_a y n utilizando la siguiente ecuación:

$$pH = pK_a + n \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad 1.65$$

Estas constantes son función del tipo de poliácido, aunque son independientes de su peso molecular. También varían con la fuerza iónica, de tal forma que para valores elevados, n tiende a 1 (el valor para ligandos monoméricos) y pK_a disminuye hasta un valor límite.

A partir de la Ecuación 1.65 si se representan los valores de pH frente a $\log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ se obtiene una recta cuya ordenada en el origen es el pK_a de los grupos mayoritarios. A partir de los datos obtenidos en una valoración potenciométrica puede calcularse el valor de pH en cada punto, relacionando el potencial medido con la concentración de protones a través de las rectas de calibrado del electrodo de vidrio. Además, también es necesario conocer el valor de α . Para ello se debe determinar la concentración total de grupos ácidos $-AH$ y de la forma disociada de los mismos. Para el cálculo de la concentración de la especie $-A^-$ es necesario hacer el siguiente balance de carga (considerando como valorante una base como el KOH):

$$[A^-] + [OH^-] = [H^+] + [K^+] \quad 1.66$$

La concentración de $-A^-$ en cada punto será:

$$[A^-] = 10^{-pH} + C_{OH^-} - 10^{-(pK_w - pH)} \quad 1.67$$

donde C_{OH^-} es la concentración de la base añadida en cada punto de la valoración y K_W es el producto iónico del agua.

El cálculo de la cantidad de grupos ácidos $[-AH]$ se lleva a cabo a partir de los datos obtenidos en la valoración potenciométrica, concretamente a partir del volumen de equivalencia. Este dato se determina a su vez mediante el cálculo de la primera derivada de la curva de valoración. En el punto de equivalencia, el número de moles de ácido que ha reaccionado es igual al número de moles de base consumido, como la concentración de base es exactamente conocida, la concentración total de grupos ácidos podrá calcularse como:

$$[-AH] = \frac{C_{OH^-} V_{eq}}{V_0} \quad 1.68$$

donde V_{eq} es el volumen de equivalencia y V_0 es el volumen inicial.

De esta forma se conocen todos los datos necesarios para la representación gráfica a partir de la cual se determina el valor de pK_a .

Las desviaciones que se encuentran al aplicar este modelo a un poliacido respecto a su aplicación a un ligando simple pueden interpretarse teóricamente con la Ecuación 1.65. Estarán asociadas al trabajo empleado en romper el enlace del ion hidrógeno en el campo creado por la ionización de los grupos presentes en la molécula, así como al trabajo desarrollado por la molécula de polímero al extenderse debido a las repulsiones electrostáticas.

Sin embargo, si se tiene en cuenta la heterogeneidad de los biomateriales, es necesario considerar la existencia de más de un tipo de grupos ácidos. De esta forma la ecuación de Katchalsky no puede ser aplicada y debe emplearse otro modelo que permita determinar de forma cuantitativa los grupos funcionales mayoritarios en la biomasa.

Considerando los biopolímeros presentes en el material se ha propuesto un modelo que tiene en cuenta dos tipos de sitios para describir las curvas de valoración de los biomateriales estudiados. La disociación de un protón para estos grupos ácidos puede representarse de forma general mediante las siguiente reacciones:



Las constantes de disociación condicionadas para las Ecuaciones 1.69 y 1.70 pueden definirse como:

$$K_{AH} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad 1.71$$

$$K_{BH} = \frac{[B^-][H^+]}{[BH]} \quad 1.72$$

Si se considera que $[A_0]$ y $[B_0]$ es la concentración de cada tipo de grupo ácido en cualquier momento de la valoración, entonces:

$$[A_0] = [A^-] + [A^-] \frac{[H^+]}{K_{AH}} \quad 1.73$$

$$[B_0] = [B^-] + [B^-] \frac{[H^+]}{K_{BH}} \quad 1.74$$

Por tanto:

$$[A^-] = \frac{[A_0]K_{AH}}{K_{AH} + [H]} \quad 1.75$$

$$[B^-] = \frac{[B_0]K_{BH}}{K_{BH} + [H]} \quad 1.76$$

donde:

$$[A_0] = \frac{[A_i]V_0}{V_0 + V} \quad 1.77$$

$$[B_0] = \frac{[B_i]V_0}{V_0 + V} \quad 1.78$$

donde $[A_i]$ y $[B_i]$ son las concentraciones iniciales de cada tipo de ácido, V_0 es el volumen inicial y V es el volumen añadido. Teniendo en cuenta la condición de neutralidad eléctrica:

$$[A^-] + [B^-] + [OH^-] = [H^+] + [K^+] \quad 1.79$$

sustituyendo:

$$\frac{[A_i]V_0}{V_0 + V} \cdot \frac{K_{AH}}{K_{AH} + [H^+]} + \frac{[B_i]V_0}{V_0 + V} \cdot \frac{K_{BH}}{K_{BH} + [H^+]} = [H^+] + \frac{VC_{OH^-}}{V_0 + V} - \frac{K_W}{[H^+]} \quad 1.80$$

Reorganizando la expresión anterior se obtiene la función de ajuste que permite obtener el valor de las constantes de disociación de los ácidos considerados:

$$\frac{V_0 + V}{V_0} \left([H^+] + \frac{VC_{OH^-}}{V_0 + V} - \frac{K_W}{[H^+]} \right) = \frac{[A_i]K_{AH}}{K_{AH} + [H^+]} + \frac{[B_i]K_{BH}}{K_{BH} + [H^+]} \quad 1.81$$

La cantidad específica de grupos ácidos ($[A_i]$ y $[B_i]$) y las constantes de equilibrio condicionales (K_{AH} y K_{BH}) se obtienen ajustando los datos de las valoraciones a la Ecuación 1.81.

1.6.1.4 Isotermas

A la hora de caracterizar las interacciones de adsorción entre el metal y la biomasa será necesario cuantificar la capacidad de adsorción de la misma. Esta capacidad se determina después de que la biomasa (adsorbente) y el metal (adsorbato) hayan estado en contacto el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio. En este punto, la mayor afinidad del adsorbato por el adsorbente hace que el metal sea atraído y enlazado por distintos mecanismos hasta que se alcanza el equilibrio. La relación que existe entre la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de masa de adsorbente, Q , y la concentración de dicho contaminante en la fase líquida, C_e , a una temperatura determinada, constituye lo que se denomina isoterma de adsorción (Kinniburgh, 1986).

Para el cálculo de la capacidad de adsorción, Q , se realiza un balance de materia del sistema, teniendo en cuenta la cantidad de sorbato presente inicialmente en disolución ($V C_i$) y la cantidad que permanece una vez alcanzado el equilibrio ($V C_e$):

$$Q = \frac{V(C_i - C_e)}{m_s} \quad 1.82$$

donde V es el volumen de la disolución, C_i y C_e son las concentraciones iniciales y de equilibrio del adsorbato en disolución, respectivamente, y m_s es la masa de bioadsorbente seco.

Si el contaminante eliminado es Cr(VI) el parámetro C_e se refiere a la concentración en el equilibrio de cromo total. La desaparición de Cr(VI) de la disolución se debe a la combinación de los procesos adsorción y reducción, por tanto parte del Cr(VI) se elimina por adsorción y otra parte por reducción a Cr(III). Con el fin de considerar la eliminación de ambas especies, es necesario considerar que C_e es la concentración de cromo total en disolución.

Los modelos de isothermas de adsorción que generalmente se utilizan para describir los procesos de interacción de metales con biomasa suelen ser modelos sencillos que no tienen en cuenta factores como pueden ser el pH, la fuerza iónica o la presencia de otros iones en disolución. Estos modelos, sin embargo, son capaces de reproducir con bastante precisión los datos experimentales, de ahí su uso tan extendido.

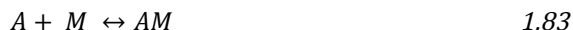
I. Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo sencillo que considera la adsorción como un fenómeno químico (quimisorción). En un principio fue desarrollada para describir, desde el punto de vista cinético, la adsorción de gases sobre superficies sólidas. Por ello su deducción formal conlleva la aplicación de la teoría cinética de los gases, igualando las velocidades de adsorción y desorción de un gas a una superficie, o bien el desarrollo de principios de mecánica estadística.

El modelo de Langmuir no permite sugerir mecanismos de adsorción, pero sí es capaz de reflejar el comportamiento habitual de este tipo de equilibrios al tiempo que proporciona información acerca de las capacidades de adsorción. Este modelo está basado en las siguientes aproximaciones:

1. La existencia de un número finito de sitios de enlace que están distribuidos homogéneamente sobre la superficie del adsorbente.
2. Todos los sitios de enlace presentan la misma afinidad para la adsorción, dando lugar a la formación de monocapas.
3. No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
4. La adsorción es reversible.

De forma general, la adsorción de una especie (M) en fase líquida, sobre un sitio libre (A) en la fase sólida, puede representarse por el siguiente equilibrio:



donde AM representa la especie M adsorbida sobre el sitio A, suponiendo una estequiometría 1:1. Al aplicar la ley de acción de masas a un equilibrio como el de la Ecuación 1.83 y considerando los coeficientes de actividad iguales a la unidad para todas las especies que intervienen en el equilibrio, se obtiene:

$$\frac{[AM]}{[A][M]} = K_{ads} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad 1.84$$

La cantidad de sitios de adsorción, A_t , viene dada por:

$$[A_t] = [A] + [AM] \quad 1.85$$

De la combinación de las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$[AM] = [A_t] \frac{K_{ads}[M]}{1 + K_{ads}[M]} \quad 1.86$$

Si ahora se tiene en cuenta la definición de Q en la Ecuación 1.82 se llega a:

$$Q = Q_{max} \frac{K_{ads}[M]}{1 + K_{ads}[M]} \quad 1.87$$

donde Q_{max} es la capacidad máxima de adsorción expresada en mg g^{-1} o mmol g^{-1} .

La Ecuación 1.87 es una expresión equivalente a la isoterma de Langmuir para la adsorción de una especie en fase líquida sobre otra en fase sólida. En este caso la constante de equilibrio, K_{ads} , se asimila al parámetro (b), denominado constante de afinidad o constante de Langmuir, que está relacionado con la energía del proceso de adsorción. De esta forma, la expresión de la isoterma de Langmuir empleada en procesos de bioadsorción es:

$$Q = Q_{max} \frac{b[M]}{1 + b[M]} \quad 1.88$$

donde b se usa como parámetro de ajuste. Por esta razón no puede relacionarse con la energía libre de Gibbs de la reacción de adsorción. Sin embargo, este parámetro se usa frecuentemente como medida de la afinidad o eficiencia de adsorción de diferentes bioadsorbentes. Cuando la pendiente inicial de la isoterma es elevada existe una gran afinidad entre adsorbente y adsorbato.

II. Isoterma de Freundlich

De carácter empírico, la isoterma de Freundlich se aplica habitualmente a sólidos que presenten una superficie heterogénea o que posean sitios de adsorción con diferentes afinidades. La ecuación que la representa es:

$$Q = K_f[M]^{1/n} \quad 1.89$$

donde K_f y n son parámetros empíricos, el primero relacionado con la afinidad o fuerza de enlace y el segundo con la heterogeneidad de la superficie.

La principal desventaja que presenta su aplicación es que no es capaz de describir el comportamiento experimental habitual, ya que no llega a alcanzar el límite de saturación típico de los procesos de adsorción.

III. Isoterma de Langmuir-Freundlich

Con el fin de evitar las limitaciones de la isoterma de Freundlich, también se propone una ecuación formalmente similar a la de Freundlich pero que permite describir el valor finito para la capacidad máxima de adsorción a elevadas concentraciones de sorbato, su expresión es:

$$Q = Q_{max} \frac{(b[M])^{1/n}}{1 + (b[M])^{1/n}} \quad 1.90$$

La diferencia de la ecuación anterior y la isoterma de Langmuir radica en el parámetro n que en este caso se asocia con el grado de heterogeneidad del sistema. El valor de este parámetro es generalmente superior a la unidad, cuanto mayor sea esta diferencia mayor será el grado de heterogeneidad del sistema.

1.6.2 Estudios en continuo. Columnas de lecho fijo

A escala de laboratorio, los estudios en discontinuo son el método más comúnmente utilizado para evaluar la facilidad con la que un biomaterial es capaz de eliminar metales presentes en disolución. Los objetivos principales de estos estudios son la determinación de las isotermas de equilibrio y las cinéticas de los procesos. Sin embargo, no son suficientes a la hora de diseñar sistemas de tratamiento a gran escala. La forma más habitual de llevar a cabo estudios de aplicabilidad de este tipo de tecnología a escala de laboratorio, es el desarrollo de experimentos utilizando columnas de lecho fijo. La falta de consistencia que suele aparecer entre los datos obtenidos en discontinuo y los obtenidos en columna se deben a tres causas: (i) los procesos en columna no tienen lugar en condiciones de equilibrio, ya que el tiempo de contacto no es suficiente (ii) en las columnas comerciales, los adsorbentes rara vez se saturan (iii) durante el tiempo de funcionamiento de la columna se producen cambios químicos en el adsorbente que no pueden preverse con las isotermas. A estos tres factores se unen problemas operacionales relacionados con el flujo discontinuo, el

reciclado y la regeneración de los adsorbentes, que no pueden evaluarse en estudios en discontinuo (Crini, 2010).

A nivel industrial, las columnas de lecho fijo constituyen uno de los principales métodos de contacto entre la biomasa y el efluente contaminado. Estos sistemas son reactores en cuyo interior se empaquetan las partículas de adsorbente. La entrada de la disolución puede producirse por la parte inferior o superior de la columna. Para evitar procesos de bloqueo de la columna debidos a un aumento excesivo de la presión, las partículas de adsorbente deben ser suficientemente grandes (0.5-3 mm), precisamente estos procesos constituyen una de las principales desventajas en la utilización de estos reactores, ya que la presencia de sólidos en suspensión o la formación de canales preferentes al pasar la disolución entre la biomasa compactada, provocan una disminución en el rendimiento de la misma. Los procesos de compactación pueden evitarse utilizando algún método de inmovilización de la biomasa que permita mantener su integridad estructural.

En las columnas de lecho fijo se pueden diferenciar tres zonas (ver **Figura 1.18**): la primera es donde se encuentra la biomasa saturada. A continuación aparece otra zona intermedia donde tiene lugar la transferencia de masa, esta zona se va desplazando a lo largo de la columna a medida que el adsorbente se va saturando, hasta alcanzar el final de la misma. Por último, existe un tramo de la columna donde la biomasa todavía está libre de contaminante.

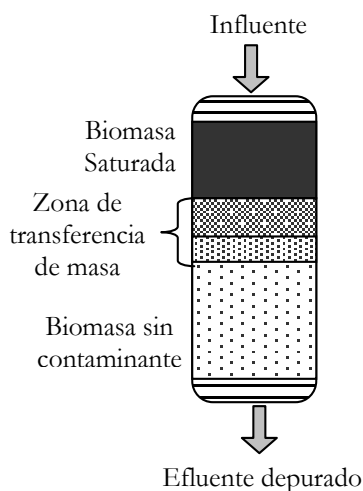


Figura 1.18 Zonas que pueden diferenciarse durante el tratamiento de efluentes en un reactor de lecho fijo.

El funcionamiento de las columnas de lecho fijo dependerá de la altura de la misma, de la densidad del adsorbente, los espacios intrapartícula y de la forma que presente la zona de transferencia de masa. Para representar gráficamente el comportamiento de este tipo de sistemas se usan las curvas de ruptura, que simbolizan la adsorción producida en un lecho fijo de adsorbente.

La curva de ruptura se suele representar como la relación de concentración en el efluente en función del tiempo. En la **Figura 1.19** se presenta un ejemplo de este tipo de representaciones en la que se distinguen varias zonas: inicialmente la concentración de contaminante en el efluente es mínima y prácticamente constante, hasta que alcanza el punto C_b , denominado punto de ruptura, donde se excede un valor predeterminado de concentración; el tiempo inmediatamente inferior a este punto es el denominado tiempo de

servicio, t_b , que marca la vida útil de la columna. A partir de aquí, se produce un incremento brusco de la concentración de contaminante en el efluente, hasta que la columna se satura por completo y la concentración de contaminante C_e es entre un 90-95% de la concentración inicial. El área rayada (abca) sobre la curva de ruptura representa la concentración del contaminante eliminado de la disolución hasta que se satura el adsorbente, mientras que la cantidad de metal no retenido viene representada por el área bajo la curva (ecde) (Cooney, 1999).

A la hora de optimizar los sistemas en columna también es necesario tener en cuenta el tiempo de residencia hidráulico, que se define como el tiempo teórico que las partículas de líquido permanecen en contacto con el adsorbente. Este parámetro puede calcularse con la Ecuación 1.91:

$$t_{rh} = V_{ads}/C \quad 1.91$$

donde V_{ads} es el volumen ocupado por el adsorbente en la columna y puede estimarse calculando el volumen del cilindro ocupado por el adsorbente:

$$V_{ads} = \pi r^2 h \quad 1.92$$

r es el radio de la columna y h es la altura de adsorbente.

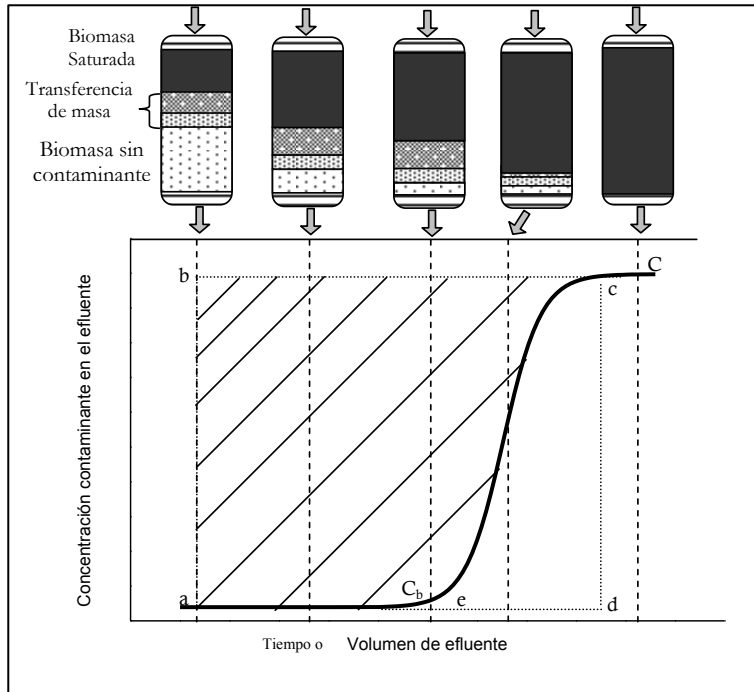


Figura 1.19 Ejemplo de curva de ruptura para un reactor de lecho fijo

Los tiempos de residencia utilizados en el diseño y operación de columnas deben mantenerse entre 15 y 35 minutos (Cooney, 1999). Aunque tiempos de residencia mayores producen un mayor grado de eliminación de contaminante, debe minimizarse el tiempo de operación para optimizar el proceso.

El punto de ruptura se alcanza más rápido cuanto mayor sea la concentración de contaminante en el influente, más débilmente interaccione con la biomasa, mayores sean los flujos y de menor longitud sea la columna.

Para un funcionamiento óptimo de las columnas de adsorción de lecho fijo, son necesarios tiempos de operación largos y una zona de transferencia de masa lo más corta posible; esto último se consigue disminuyendo la resistencia que se produce a la transferencia de masa, como ocurre, por ejemplo, en procesos que presentan cinéticas rápidas.

Los sistemas en columna pueden estar formados por una única columna, varias columnas operando en serie, en paralelo o una combinación de ambos. El uso de una sola columna está justificado cuando en la forma de la curva de ruptura se observe un salto brusco al alcanzar t_b , el adsorbente tenga un tiempo de vida lo suficientemente largo como para que su sustitución, o la regeneración represente un coste mínimo en el total del proceso, y cuando el uso de una columna adicional no compense económicamente. Si el proceso no se puede interrumpir para la regeneración o sustitución de la biomasa, o bien si el uso de una única columna implica un tamaño excesivo en su diseño, es necesario el uso de un sistema formado por varias columnas.

El diseño de columnas en paralelo se emplea cuando puede haber problemas con la presión provocada por el flujo en las partículas de la biomasa; todas las columnas reciben el mismo flujo de alimentación, por lo que la capacidad de adsorción del sistema aumenta considerablemente.

Cuando las columnas trabajan en serie el efluente de una de ellas pasa a ser el influente de la siguiente; este sistema se suele usar cuando se necesita una concentración de salida de contaminante muy baja o cuando el incremento en la curva de ruptura es gradual. Al contrario de lo que ocurre con el diseño en paralelo, las columnas se retiran del sistema para su regeneración cuando están totalmente saturadas, colocando una nueva al final de la serie. Por ello, los costes de operación con este tipo de diseños suelen ser menores que con el uso de una sola columna o varias en paralelo.

1.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Achak, M., A. Hafidi, N. Ouazzani, S. Sayadi y L. Mandi (2009). "Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies." *Journal of Hazardous Materials* **166**: 117-125.
- Aharoni, C. y D. L. Sparks (1991). *Kinetics of Soil Chemical Reactions-A theoretical treatment. Rates of soil chemical processes.* D. L. Sparks and D. L. Suárez. Madison (WI), Soil Science Society of America: 1-18.
- Ahmad, R. (2005). "Sawdust: Cost Effective Scavenger for the Removal of Chromium(III) Ions from Aqueous Solutions." *Water, Air, & Soil Pollution* **163**: 169-183.
- Albadarin, A. B., A. a. H. Al-Muhtaseb, N. A. Al-laqtah, G. M. Walker, S. J. Allen y M. N. M. Ahmad (2011). "Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts." *Chemical Engineering Journal* **169**: 20-30.
- Apte, A. D., V. Tare y P. Bose (2006). "Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment." *Journal of Hazardous Materials* **128**: 164-174.
- Arslan, G. y E. Pehlivan (2007). "Batch removal of chromium(VI) from aqueous solution by Turkish brown coals." *Bioresource Technology* **98**: 2836-2845.

- Bai, R. S. y T. E. Abraham (2002). "Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*." *Water Research* **36**: 1224-1236.
- Bailey, S. E., T. J. Olin, R. M. Bricka y D. D. Adrian (1999). "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals." *Water Research* **33**: 2469-2479.
- Barrera, H., F. Ureña-Núñez, B. Bilyeu y C. Barrera-Díaz (2006). "Removal of chromium and toxic ions present in mine drainage by *Ectodermis* of *Opuntia*." *Journal of Hazardous Materials* **B136**: 846-853.
- Barrera-Díaz, C. E., V. Lugo-Lugo y B. Bilyeu (2012). "A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction." *Journal of Hazardous Materials* **223-224**: 1-12.
- Barriada, J. L., S. Caridad, P. Lodeiro, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2009). "Physicochemical characterisation of the ubiquitous bracken fern as useful biomaterial for preconcentration of heavy metals." *Bioresource Technology* **100**: 1561-1567.
- Benfield, L. D., J. F. Judkins y B. L. Weand (1982). *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall.
- Benhammou, A., A. Yaacoubi, L. Nibou y B. Tanouti (2005). "Study of the removal of mercury(II) and chromium(VI) from aqueous solutions by Moroccan stevensite." *Journal of Hazardous Materials* **117**: 243-249.

- Bernardo, G.-R. R., R.-M. J. Rene y A.-D. I. T. Ma. Catalina (2009). "Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism." *Journal of Hazardous Materials* **170**: 845-854.
- Blazquez, G., F. Hernainz, M. Calero, M. A. Martin-Lara y G. Tenorio (2009). "The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone." *Chemical Engineering Journal* **148**: 473-479.
- Bouanda, J., L. Dupont, J. Dumonceau y M. Aplincourt (2002). "Use of a NICA-Donnan approach for analysis of proton binding to a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **373**: 174-182.
- Calero, M., F. Hernainz, G. Blazquez, G. Tenorio y M. A. Martin-Lara (2009). "Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column." *Journal of Hazardous Materials* **171**: 886-893.
- Carro, L., V. Anagnostopoulos, P. Lodeiro, J. L. Barriada, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2010). "A dynamic proof of mercury elimination from solution through a combined sorption-reduction process." *Bioresource Technology* **101**: 8969-8974.
- Carro, L., R. Herrero, J. L. Barriada y M. E. Sastre de Vicente (2009). "Mercury removal: a physicochemical study of metal interaction with natural materials." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **84**: 1688-1696.

- Chaparadza, A. y J. M. Hossenlopp (2012). "Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine removal using a banana peel based sorbent." *Water Science and Technology* **65**: 940-947.
- Chen, J. P. y L. Yang (2005). "Chemical Modification of *Sargassum* sp. for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**: 9931-9942.
- Chen, S., Q. Yue, B. Gao, Q. Li y X. Xu (2011). "Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study." *Chemical Engineering Journal* **168**: 909-917.
- Cimino, G., A. Passerini y G. Toscano (2000). "Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell." *Water Research* **34**: 2955-2962.
- Comisión Europea (2000). Directiva 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*: 1-72.
- Comisión Europea (2008). Directiva 2008/105/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las directivas 82/176/CEE, 83/153/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y

86/280/CEE del Consejo y por la que se modifica la Directiva 200/60/CE. Diario Oficial de las Comunidades Europeas: 84-97.

Cooney, D. O. (1999). Adsorption design for wastewater treatment. Boca Raton, Fl., Lewis Publishers.

Covarrubias, C., R. Arriagada, J. Yáñez, R. García, M. Angélica, S. D. Barros, P. Arroyo y E. F. Sousa-Aguiar (2005). "Removal of chromium(III) from tannery effluents, using a system of packed columns of zeolite and activated carbon." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 80: 899-908.

Crini, G. B. P. M. (2010). Sorption processes and pollution. Conventional and non conventional sorbents for pollutant removal from wastewater, Presses universitaires de Franche-Comté.

Dakiky, M., M. Khamis, A. Manassra y M. Mereb (2002). "Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents." *Advances in Environmental Research* 6: 533-540.

Daneshvar, N., D. Salari y S. Aber (2002). "Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake." *Journal of Hazardous Materials* 94: 49-61.

Davis, T. A., B. Volesky y A. Mucci (2003). "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae." *Water Research* 37: 4311-4330.

- Deng, B. L. y A. T. Stone (1996). "Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: Reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces." *Environmental Science & Technology* **30**: 2484-2494.
- Dupont, L., J. Bouanda, J. Ghanbaja, J. Dumonceau y M. Aplincourt (2004). "Use of analytical microscopy to analyze the speciation of copper and chromium ions onto a low-cost biomaterial." *Journal of Colloid and Interface Science* **279**: 418-424.
- Dupont, L. y E. Guillon (2003). "Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran." *Environmental Science & Technology* **37**: 4235-4241.
- Eary, L. E. y D. Rai (1987). "Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide." *Environmental Science & Technology* **21**: 1187-1193.
- Elangovan, R., L. Philip y K. Chandraraj (2008a). "Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies." *Journal of Hazardous Materials* **152**: 100-112.
- Elangovan, R., L. Philip y K. Chandraraj (2008b). "Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassus aethiopicum*)." *Chemical Engineering Journal* **141**: 99-111.
- EPA, U. S. (1990). "Final best demonstrated available technology (BDAT) background document for chromium wastes D007 and U032." United States Environmental Protection Agency.

- EPA, U. S. (1991). "Treatment technology background document." United States Environmental Protection Agency.
- Galan, B., D. Castaneda y I. Ortiz (2005). "Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters: A comparative study of ion-exchange technologies." *Water Research* **39**: 4317-4324.
- Gardea-Torresdey, J. L., K. Dokken, K. J. Tiemann, J. G. Parsons, J. Ramos, N. E. Pingitore y G. Gamez (2002). "Infrared and X-ray absorption spectroscopic studies on the mechanism of chromium(III) binding to alfalfa biomass." *Microchemical Journal* **71**: 157-166.
- Gardea-Torresdey, J. L., K. J. Tiemann, V. Armendariz, L. Bess-Oberto, R. R. Chianelli, J. Rios, J. G. Parsons y G. Gamez (2000). "Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass." *Journal of Hazardous Materials* **80**: 175-188.
- Garg, U. K., M. P. Kaur, V. K. Garg y D. Sud (2007). "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass." *Journal of Hazardous Materials* **140**: 60-68.
- Gherbi, R., N. Nasrallah, A. Amrane, R. Maachi y M. Trari (2011). "Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the new hetero-system $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$." *Journal of Hazardous Materials* **186**: 1124-1130.

- Gode, F., E. D. Atalay y E. Pehlivan (2008). "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified red pine sawdust." *Journal of Hazardous Materials* **152**: 1201-1207.
- Gode, F. y E. Pehlivan (2003). "A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution." *Journal of Hazardous Materials* **100**: 231-243.
- Gode, F. y E. Pehlivan (2005). "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins." *Journal of Hazardous Materials* **119**: 175-182.
- Gode, F. y E. Pehlivan (2006). "Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature." *Journal of Hazardous Materials* **136**: 330-337.
- Gonzalez, M. H., G. C. L. Araújo, C. B. Pelizaro, E. A. Menezes, S. G. Lemos, G. B. de Sousa y A. R. A. Nogueira (2008). "Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater." *Journal of Hazardous Materials* **159**: 252-256.
- Gupta, V. K. y I. Ali (2004). "Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste." *Journal of Colloid and Interface Science* **271**: 321-328.
- Happi Emaga, T., R. H. Andrianaivo, B. Wathelet, J. T. Tchango y M. Paquot (2007). "Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical

- composition of banana and plantain peels." *Food Chemistry* **103**: 590-600.
- Herrero, R., B. Cordero, P. Lodeiro, C. Rey-Castro y M. E. Sastre de Vicente (2006). "Interactions of cadmium(II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus sp.*" *Marine Chemistry* **99**: 106-116.
- Herrero, R., P. Lodeiro, R. Rojo, A. Ciorba, P. Rodríguez y M. E. Sastre de Vicente (2008). "The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution." *Bioresource Technology* **99**: 4138-4146.
- Ho, Y. S. y G. McKay (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry* **34**: 451-465.
- Katchalsky, A. y P. Spitnik (1947). "Potentiometric titrations of polymethacrylic acid." *Journal of Polymer Science* **2**: 432-446.
- Kinniburgh, D. G. (1986). "General purpose adsorption isotherms." *Environmental Science & Technology* **20**: 895-904.
- Kotas, J. y Z. Stasicka (2000). "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation." *Environmental Pollution* **107**: 263-283.
- Kratochvil, D., P. Pimentel y B. Volesky (1998). "Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent." *Environmental Science & Technology* **32**: 2693-2698.

- Krishnani, K. K., X. Meng, C. Christodoulatos y V. M. Boddu (2008). "Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk." *Journal of Hazardous Materials* **153**: 1222-1234.
- Lazaridis, N. K. y D. D. Asouhidou (2003). "Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite." *Water Research* **37**: 2875-2882.
- Li, J., Q. Lin, X. Zhang y Y. Yan (2009). "Kinetic parameters and mechanisms of the batch biosorption of Cr(VI) and Cr(III) onto *Leersia hexandra Swartz* biomass." *Journal of Colloid and Interface Science* **333**: 71-77.
- Li, Q., J. Zhai, W. Zhang, M. Wang y J. Zhou (2007). "Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III), and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk." *Journal of Hazardous Materials* **141**: 163-167.
- Li, Y.-S., C.-S. Liu y C.-S. Chiou (2004). "Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge." *Journal of Colloid and Interface Science* **273**: 95-101.
- Lin, Y.-C. y S.-L. Wang (2012). "Chromium(VI) reactions of polysaccharide biopolymers." *Chemical Engineering Journal* **181-182**: 479-485.
- Lodeiro, P., A. Fuentes, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2008). "Cr^{III} binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups." *Environmental Chemistry* **5**: 355-365.

- López-García, M., P. Lodeiro, J. L. Barriada, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2010). "Reduction of Cr (VI) levels in solution using bracken fern biomass: Batch and column studies." *Chemical Engineering Journal* **165**: 517-523.
- López-García, M., P. Lodeiro, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2012). "Cr(VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **18**: 1370-1376.
- Malkoc, E., Y. Nuhoglu y M. Dundar (2006). "Adsorption of chromium(VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies." *Journal of Hazardous Materials* **B138**: 142-151.
- Martínez, M., N. Miralles, S. Hidalgo, N. Fiol, I. Villaescusa y J. Poch (2006). "Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste." *Journal of Hazardous Materials* **133**: 203-211.
- Merian, E. y T. W. Clarkson (1991). *Metals and their compounds in the environment : occurrence, analysis, and biological relevance*. Weinheim ; New York, VCH.
- Ministerio de Medio Ambiente, y. M. R. y. M. (2011). Real Decreto 60/2011, de 21 de Enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. *Diario Oficial del Estado*: 6854-6870.

- Miretzky, P. y A. F. Cirelli (2010). "Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review." *Journal of Hazardous Materials* **180**: 1-19.
- Módenes, A. N., F. R. Espinoza-Quiñones, S. M. Palácio, A. D. Kroumov, G. Stutz, G. Tiraó y A. S. Camera (2010). "Cr(VI) reduction by activated carbon and non-living macrophytes roots as assessed by K β spectroscopy." *Chemical Engineering Journal* **162**: 266-272.
- Mohan, D. y C. U. Pittman Jr. (2006). "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water." *Journal of Hazardous Materials* **B137**: 762-811.
- Mouedhen, G., M. Feki, M. De Petris-Wery y H. F. Ayedi (2009). "Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena." *Journal of Hazardous Materials* **168**: 983-991.
- Mu, R., Z. Xu, L. Li, Y. Shao, H. Wan y S. Zheng (2010). "On the photocatalytic properties of elongated TiO₂ nanoparticles for phenol degradation and Cr(VI) reduction." *Journal of Hazardous Materials* **176**: 495-502.
- Murphy, V., H. Hughes y P. McLoughlin (2008). "Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass." *Chemosphere* **70**: 1128-1134.

- Nasrallah, N., M. Kebir, Z. Koudri y M. Trari (2011). "Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the novel hetero-system $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$." *Journal of Hazardous Materials* **185**: 1398-1404.
- Ng, T. W., Q. Cai, C.-K. Wong, A. T. Chow y P.-K. Wong (2010). "Simultaneous chromate reduction and azo dye decolourization by *Brevibacterium casei*: Azo dye as electron donor for chromate reduction." *Journal of Hazardous Materials* **182**: 792-800.
- Palmer, C. D. y P. R. Wittbrodt (1991). "Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites." *Environmental Health Perspectives* **92**: 25-40.
- Park, D., S. R. Lim, Y. S. Yun y J. M. Park (2007a). "Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction." *Chemosphere* **70**: 298-305.
- Park, D., S. R. Lim, Y. S. Yun y J. M. Park (2008a). "Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste." *Bioresource Technology* **99**: 8810-8818.
- Park, D., Y.-S. Yun y J. M. Park (2008b). "XAS and XPS studies on chromium-binding groups of biomaterial during Cr(VI) biosorption." *Journal of Colloid and Interface Science* **317**: 54-61.
- Park, D., Y. S. Yun, C. K. Ahn y J. M. Park (2007b). "Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass." *Chemosphere* **66**: 939-946.

- Park, D., Y. S. Yun, H. W. Lee y J. M. Park (2008c). "Advanced kinetic model of the Cr(VI) removal by biomaterials at various pHs and temperatures." *Bioresource Technology* **99**: 1141-1147.
- Park, D., Y. S. Yun y J. M. Park (2004). "Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass." *Environmental Science & Technology* **38**: 4860-4864.
- Park, D., Y. S. Yun y J. M. Park (2005). "Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp." *Chemosphere* **60**: 1356-1364.
- Percival, E. y R. H. McDowell (1967). *Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides*. London New York, Academic Press.
- Petruzzelli, D., R. Passino y G. Tiravanti (1995). "Ion-exchange process for chromium removal and recovery from tannery wastes." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **34**: 2612-2617.
- Pettine, M., L. D'Ottone, L. Campanella, F. J. Millero y R. Passino (1998). "The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **62**: 1509-1519.
- Pettine, M., D. Tonnina y F. J. Millero (2006). "Chromium(VI) reduction by sulphur(IV) in aqueous solutions." *Marine Chemistry* **99**: 31-41.
- Rengaraj, S., K. H. Yeon y S. H. Moon (2001). "Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins." *Journal of Hazardous Materials* **87**: 273-287.

- Romero-Gonzalez, J., J. L. Gardea-Torresdey, J. R. Peralta-Videa y E. Rodriguez (2005). "Determination of equilibrium and kinetic parameters of the adsorption of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions to *Agave Lechuguilla* biomass." *Bioinorg Chem Appl*: 55-68.
- Romero-González, J., J. R. Peralta-Videa, E. Rodriguez, M. Delgado y J. L. Gardea-Torresdey (2006). "Potential of *Agave lechuguilla* biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies." *Bioresource Technology* **97**: 178-182.
- Saha, B. y C. Orvig (2010). "Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents." *Coordination Chemistry Reviews* **254**: 2959-2972.
- Sarin, V. y K. K. Pant (2006). "Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark." *Bioresource Technology* **97**: 15-20.
- Sarkar, P., E. Bosneaga y M. Auer (2009). "Plant cell walls throughout evolution: towards a molecular understanding of their design principles." *Journal of Experimental Botany* **60**: 3615-3635.
- Sawalha, M. F., J. R. Peralta-Videa, J. Romero-González y J. L. Gardea-Torresdey (2006). "Biosorption of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass: Thermodynamic and isotherm studies." *Journal of Colloid and Interface Science* **300**: 100-104.

- Selvaraj, K., S. Manonmani y S. Pattabhi (2003). "Removal of hexavalent chromium using distillery sludge." *Bioresource Technology* **89**: 207-211.
- Sengupta, A. K. y D. Clifford (1986). "Chromate ion-exchange mechanism for cooling water." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **25**: 249-258.
- Sharma, D. C. y C. F. Forster (1994). "A preliminary examination into the adsorption of hexavalent Chromium using low-cost adsorbents." *Bioresource Technology* **47**: 257-264.
- Shen, Y.-S., S.-L. Wang, Y.-M. Tzou, Y.-Y. Yan y W.-H. Kuan (2012). "Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars - The effect of surface functionality." *Bioresource Technology* **104**: 165-172.
- Shi, T., Z. Wang, Y. Liu, S. Jia y D. Changming (2009). "Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins." *Journal of Hazardous Materials* **161**: 900-906.
- Singh, K. K., R. Rastogi y S. H. Hasan (2005). "Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran." *Journal of Colloid and Interface Science* **290**: 61-68.
- Sud, D., G. Mahajan y M. P. Kaur (2008). "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review." *Bioresource Technology* **99**: 6017-6027.

- Suksabye, P., P. Thiravetyan, W. Nakbanpote y S. Chayabutra (2007). "Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith." *Journal of Hazardous Materials* **141**: 637-644.
- Sun, J., J. D. Mao, H. Gong y Y. Lan (2009). "Fe(III) photocatalytic reduction of Cr(VI) by low-molecular-weight organic acids with α -OH." *Journal of Hazardous Materials* **168**: 1569-1574.
- Trunfio, G. y G. Crini (2010). "The Dechromatation Step in Wastewater Treatment Plants: Fundamental Role and Optimization." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**: 12217-12223.
- U.S.Government (1972). Federal Water Pollution Control Act. **33 U.S.C. 1251**.
- Ucun, H., Y. K. Bayhan, Y. Kaya, A. Cakici y O. F. Algur (2002). "Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*." *Bioresource Technology* **85**: 155-158.
- Volesky, B. (2003). Sorption and biosorption. St. Lambert, Quebec, BV Sorbex.
- Wang, N., L. Zhu, K. Deng, Y. She, Y. Yu y H. Tang (2010). "Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO₂ in situ modified with small molecular weight organic acids." *Applied Catalysis B: Environmental* **95**: 400-407.
- Wang, S.-L. y J.-F. Lee (2011). "Reaction mechanism of hexavalent chromium with cellulose." *Chemical Engineering Journal* **174**: 289-295.

- Wang, X. S., Z. Z. Li y C. Sun (2008). "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: Marine macroalgae and agricultural by-products." *Journal of Hazardous Materials* **153**: 1176-1184.
- Weber Jr., W. J., P. M. McGinley y L. E. Katz (1991). "Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport." *Water Research* **25**: 499-528.
- Wittbrodt, P. R. y C. D. Palmer (1995). "Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid." *Environmental Science & Technology* **29**: 255-263.
- Wu, Y., S. Zhang, X. Guo y H. Huang (2008). "Adsorption of chromium(III) on lignin." *Bioresource Technology* **99**: 7709-7715.
- Yang, L. y J. P. Chen (2008). "Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum sp.*" *Bioresource Technology* **99**: 297-307.
- Zheng, Y.-M., T. Liu, J. Jiang, L. Yang, Y. Fan, A. T. S. Wee y J. P. Chen (2011). "Characterization of hexavalent chromium interaction with *Sargassum* by X-ray absorption fine structure spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and quantum chemistry calculation." *Journal of Colloid and Interface Science* **356**: 741-748.
- Zhou, L., Y. Wang, Z. Liu y Q. Huang (2009). "Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by

thiourea-modified magnetic chitosan microspheres." *Journal of Hazardous Materials* **161**: 995-1002.

Zhu, L., Y. Liu y J. Chen (2009). "Synthesis of N-Methylimidazolium Functionalized Strongly Basic Anion Exchange Resins for Adsorption of Cr(VI)." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48**: 3261-3267.

Zubair, A., H. N. Bhatti, M. A. Hanif y F. Shafqat (2008). "Kinetic and equilibrium modeling for Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by *Citrus reticulata* waste biomass." *Water Air Soil Pollution* **191**: 305-318.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.1.1 Medidas con electrodo de vidrio

La determinación de las propiedades ácido-base de los distintos biomateriales utilizados en este estudio se ha llevado a cabo mediante valoraciones potenciométricas utilizando un electrodo de vidrio combinado. Este electrodo permite conocer la concentración exacta de protones en cada punto de la valoración. Para ello es necesario realizar previamente un calibrado del electrodo en concentración de protones. La relación entre el potencial medido y la concentración de protones vendrá dada por la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + p \log[H^+] \quad 2.1$$

donde E es el potencial medido por el electrodo, E^0 es el potencial formal, p es igual a 59.16 mV y $[H^+]$ la concentración de protones. El potencial formal engloba el potencial estándar, el potencial de unión líquida, el potencial de asimetría y el producto $p \log(\gamma_{H^+})$, donde γ_{H^+} es el coeficiente de actividad del protón.

Teniendo en cuenta la aproximación del medio iónico constante, esto es, realizando el calibrado en un medio con exceso de electrolito inerte, manteniendo fija la fuerza iónica, puede suponerse que el coeficiente de actividad del protón no varía. En estas condiciones y para un intervalo de acidez pequeño, puede considerarse que la variación del potencial de unión líquida es despreciable. Por lo tanto, el intervalo donde se recomienda efectuar los calibrados del electrodo de vidrio es de $2.3 < -\log[H^+] < 2.9$.

A temperatura ambiente, todos los términos constantes pueden englobarse en el término E^0 , por lo que es posible comprobar la respuesta del electrodo a través del valor de la pendiente mediante un ajuste lineal E frente a $\log[H^+]$. Para cada volumen añadido V , la concentración de protones se calculará como:

$$[H^+] = \frac{c_a \cdot V}{V_0 + V} \quad 2.2$$

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

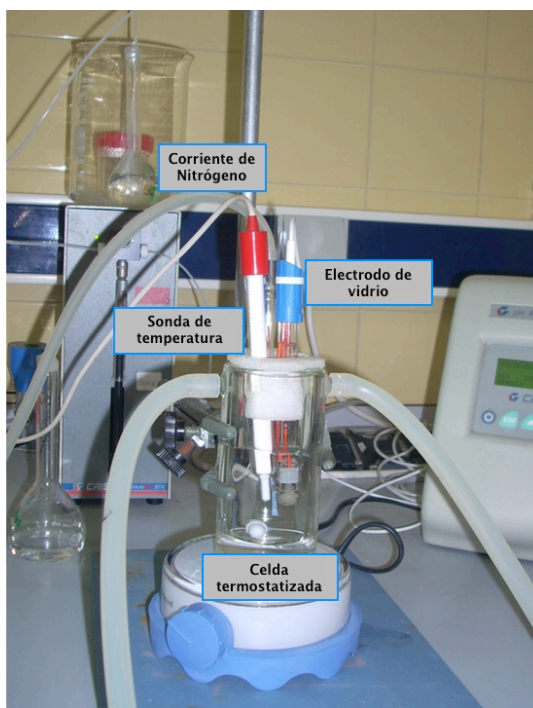


Figura 2.1 Celda termostatzada para la realización de calibrados de electrodo.

Los calibrados se han realizado añadiendo HCl 0.05 M (con fuerza iónica ajustada a 0.1 M) sobre 50 mL de una disolución 0.1 M de KNO_3 en una celda termostatzada a temperatura constante de 25°C. La concentración exacta de HCl se determinó mediante valoración con KOH 0.05 M, previamente valorado con biftalato potásico. Todas las disoluciones fueron preparadas con agua Milli-Q hervida, sobre la que se hace pasar una corriente de N_2 (99.9995%

de pureza) para eliminar el CO_2 ; disuelto, esta corriente se mantiene también durante el calibrado. En la **Figura 2.1** se muestra el montaje experimental para el calibrado del electrodo de vidrio combinado.

La representación de los valores de potencial frente a la $[\text{H}^+]$ es una recta cuyo ajuste por mínimos cuadrados permite obtener los valores de E^0 y p . En la **Figura 2.2** se presenta una recta de calibrado tipo para un electrodo de vidrio.

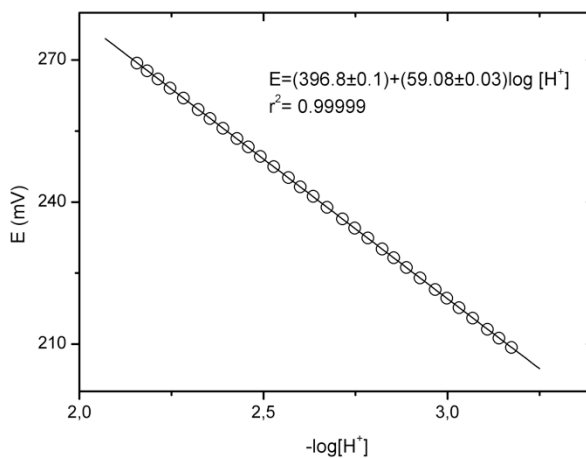


Figura 2.2 Recta de calibrado para el electrodo de vidrio a 25°C

2.1.2 Determinaciones espectrofotométricas

Para la determinación de cromo hexavalente en disolución se utilizó un método colorimétrico basado en la formación de un complejo coloreado entre el Cr(VI) y la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido (Clesceri *et al.*, 1998). Este complejo de color rojo-violeta presenta un máximo de absorción a 540 nm, longitud de onda a la que se han llevado a cabo las medidas utilizando un espectrofotómetro Zuzi 4210/20 (Auxilab S.L., Navarra) (ver **Figura 2.3**).

En la **Figura 2.4** se muestra un calibrado típico utilizado para la determinación de las concentraciones de Cr(VI) en las muestras analizadas.



Figura 2.3 Espectrofotómetro Zuzi 4210/20 y disoluciones de calibrado para la determinación de Cr(VI).

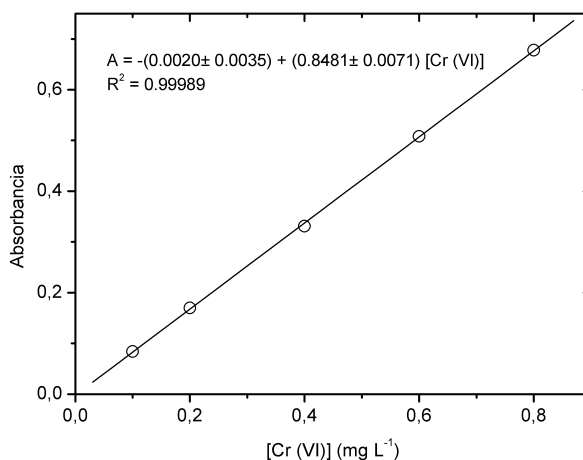


Figura 2.4 Recta de calibrado para la determinación de Cr(VI) por espectrofotometría.

Este método colorimétrico también fue utilizado para la determinación de Cr total, realizando una etapa de oxidación de todo el Cr(III) presente en disolución previa a la medida. Para ello, a cada muestra se le añadió una cantidad fija de peróxido de hidrógeno y la cantidad de NaOH necesaria para llevar el pH a 9. A continuación, las muestras se sometieron a digestión ultravioleta utilizando un digestor 705 UV (Metrohm, Herisau, Switzerland) durante 120 minutos (ver **Figura 2.5**). El tiempo necesario para la oxidación completa fue determinado previamente con disoluciones patrón de Cr(III) de concentración conocida. Transcurrido este tiempo se analizó el contenido de Cr(VI) mediante el método colorimétrico explicado anteriormente.

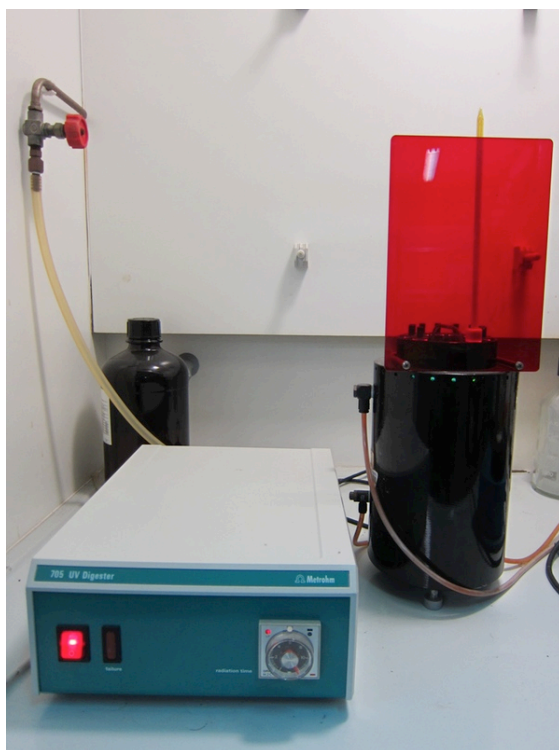


Figura 2.5 Digestor UV utilizado en la oxidación de Cr(III) a Cr(VI).

Para el proceso de digestión se han realizado los calibrados correspondientes, partiendo de disoluciones de Cr(III) a las que se sometió al proceso de digestión en las mismas condiciones que las muestras a analizar, el calibrado se muestra en la **Figura 2.6**.

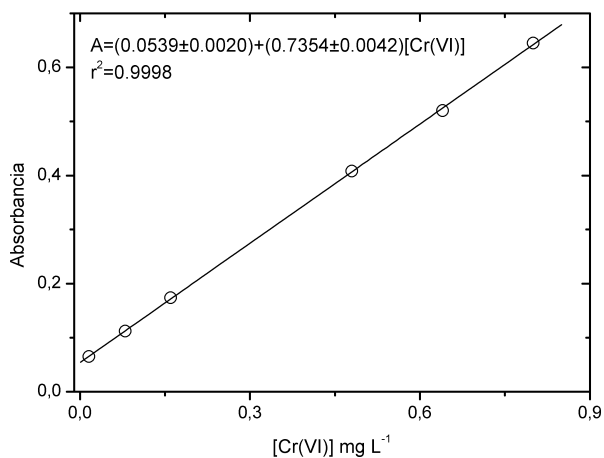


Figura 2.6 Recta de calibrado para la determinación de cromo total después de la digestión ultravioleta.

2.1.3 Determinaciones por absorción atómica

La determinación de Cr total también se llevó a cabo mediante absorción atómica. Las medidas fueron realizadas utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (SpectAA 55B, Varian, Palo Alto, CA, USA) equipado con una lámpara de cátodo hueco que emite a la longitud de onda donde se encuentra el máximo de absorción para el cromo (425 nm), la corriente de gases utilizada está compuesta por acetileno como combustible y aire como soporte (ver **Figura 2.7**). En las condiciones de trabajo la llama tiene características reductoras.



Figura 2.7 Equipo de Absorción Atómica de Llama SpectAA 55B.

En la **Figura 2.8** se presenta un calibrado realizado con patrones de Cr(VI) de concentración comprendida entre 0 y 10 mg L⁻¹.

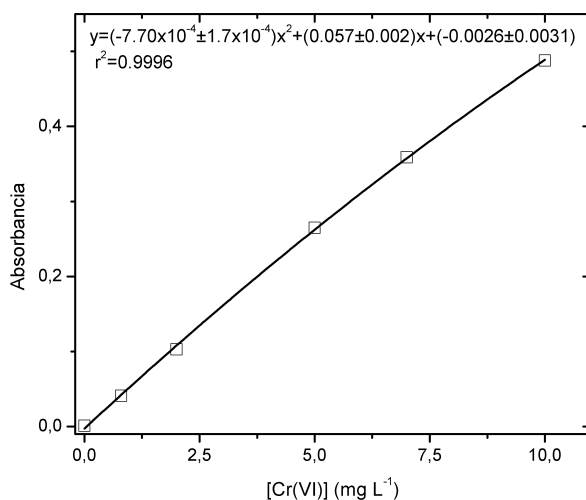


Figura 2.8 Curva de calibrado para las medidas por absorción atómica

2.1.4 Medidas por infrarrojo con FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Con el fin de estimar la composición estructural de los distintos materiales utilizados, se han realizado análisis de infrarrojo con transformada de Fourier. Se utilizó un espectrofotómetro Bruker (modelo vector 22) (Biospin Corporation, Billerica, USA) equipado con un dispositivo Speac Golden Gate (Speac Ltd., Kent, UK) barriendo un rango de 400 a 4000 cm^{-1} (ver **Figura 2.9**). Este equipamiento permite la obtención directa de los espectros infrarrojo de materiales sólidos sin tratamiento previo o soporte físico.



Figura 2.9 Espectrómetro de infrarrojos Bruker VECTOR 22

2.1.5 Medidas con Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y análisis por Espectroscopía de Energía de rayos-X Dispersada (EDS)

Los análisis con Microscopio Electrónico de Barrido permiten obtener imágenes microscópicas de la superficie de un material. Además, este sistema lleva acoplado un detector de energía dispersada con el que se pueden realizar microanálisis de elementos mayoritarios. La utilización de ambas técnicas, permitió evaluar el efecto, tanto sobre la estructura como sobre la composición, que supone la interacción entre la biomasa y el metal.

La utilización de SEM requiere que la superficie de la muestra sea conductora, ya que la imagen se genera con los electrones que rebotan sobre la misma. Como todas las muestras analizadas son de naturaleza orgánica, y por tanto no conductora, es necesario un tratamiento previo mediante recubrimiento con un elemento conductor. De esta forma una fracción muy pequeña de muestra (en torno a 0.1 g), totalmente seca, se somete a un

tratamiento en el que se realiza un recubrimiento. Este recubrimiento es con oro, si lo que se necesita es obtener una imagen nítida, o con carbono si la señal del oro interfiere con la señal del elemento a analizar. Los análisis por EDS se realizan de forma simultánea sobre la superficie seleccionada para tomar la imagen por SEM y aportan información sobre la composición elemental de la muestra en ese punto.



Figura 2.10 Microscopio Electrónico de Barrido Modelo JEOL JSM 6400.

2.1.6 Medidas con sensor de CO₂

Los sensores de CO₂ permiten medir la concentración de este gas en distintas mezclas de gases en un rango de concentraciones que dependen del equipo utilizado. El sistema de medida utilizado por este tipo de sensores es la espectroscopía de infrarrojo no dispersado (NDIR). En este caso se utilizó un Sensor de CO₂ (Xplorer GLX Pasco, Roseville, California, USA), que se

muestra en la **Figura 2.11**, y que posee un rango de medida que va desde 0 hasta 300000 mg L⁻¹.



Figura 2.11 Sensor de CO₂ Xplorer GLX, adaptado a un recipiente cerrado para las medidas de CO₂ desprendido durante la reducción de Cr(VI).

El analizador incorpora una fuente de radiación IR y un detector de IR que permite la medición de la concentración de CO₂. Las moléculas de este gas absorben radiaciones en la región IR del espectro electromagnético a una longitud de onda (λ) de 4,26 μm . A presión constante, la radiación absorbida es directamente proporcional a la concentración, de esta forma se determina el CO₂ generado.

2.2 MATERIALES

Para la realización de este trabajo se han utilizado materiales de distinta procedencia caracterizados por su bajo coste de obtención y tratamiento. Además, la mayoría son considerados como residuos, razón por la cual su revalorización presenta mayor relevancia.

2.2.1 Recogida y conservación

Los distintos tipos de biomateriales utilizados poseen procedencia muy diversa, pueden distinguirse fundamentalmente tres clases: residuos agroforestales, residuos domésticos y algas. En la **Tabla 2.1** se hace una clasificación de los biomateriales utilizados en función de su origen:

Tabla 2.1 Clasificación de los biomateriales utilizados en estudios de eliminación de Cr(VI) y Cr(III).

Agroforestales	Domésticos	Algas
Aguja de pino	Café	Arribazón 1
Bellota	Pipas	Arribazón 2
Uña de gato	Kiwi	<i>Chondrus crispus</i>
Hoja de zarza	Piel de limon	<i>Gelidium sesquipedale</i>
Mazorca de maíz	Piel de naranja	<i>Sargassum muticum</i>
Castañas	Caparazón de langostino	
Piña de pino	Percebes	
Rama de eucalipto	Piel de plátano	
Corteza de eucalipto		
Tojo		
Vaina de tojo		
Helecho		

En cuanto al lugar de recogida, en el caso de los materiales agroforestales la mayoría han sido recogidos en las inmediaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña, en el Campus da Zapateira (ver **Figura 2.12**). Las algas utilizadas proceden de la costa de A Coruña situados en el mapa que se muestra en la **Figura 2.12**. Para alga *Sargassum muticum*, se han recogido muestras en 2003 (lote 03) y en 2010 (lote 10).

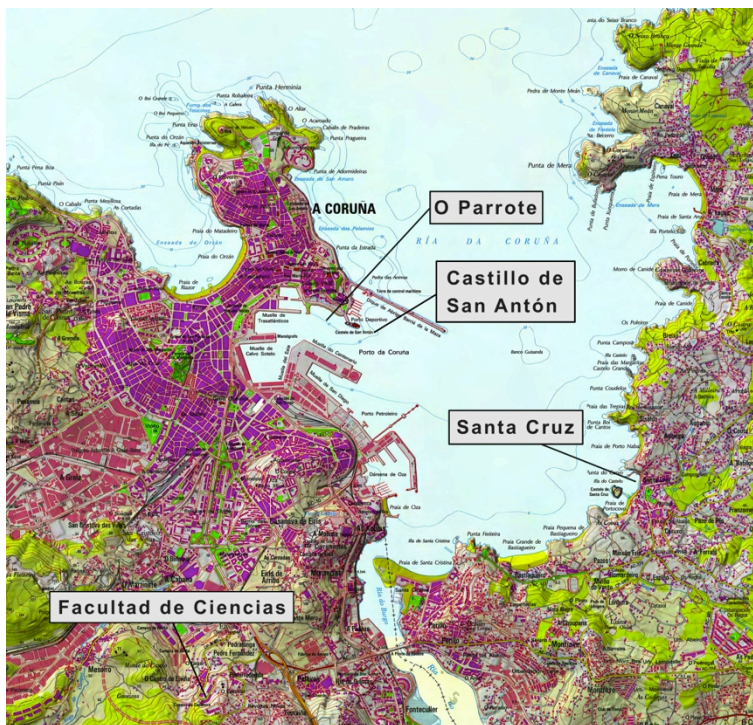


Figura 2.12 Mapa de A Coruña donde aparecen señalados los puntos de recogida de algunos de los materiales estudiados.

Las algas, una vez recogidas, han sido sometidas a un proceso de lavado con agua desionizada con el fin de eliminar impurezas. A continuación, se secaron en estufa con corriente de aire a 60°C durante unas 24 horas. De esta

forma se han secado también los materiales recogidos como residuos domésticos. Los materiales agroforestales han sido recogidos en su mayoría secados al sol en origen, por lo que han sido procesados directamente.

Una vez secos, todos los biomateriales se han triturado con ayuda de un molinillo analítico (IKA A 10, Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Alemania), tamizado, seleccionado la fracción entre 0.5-1 mm y almacenado en frascos de polietileno hasta su uso.

2.2.2 Tratamiento

La capacidad de eliminación de metales de los distintos tipos de biomasa puede mejorarse a través de la realización de tratamientos químicos sencillos. La finalidad de estos tratamientos es doble, por un lado se pretende mejorar la capacidad tanto de reducción como de adsorción del material inicial y, por otra parte, reducir la cantidad de materia orgánica soluble en agua que puede desprender la propia biomasa.

Algunos de los materiales seleccionados han sido sometidos a un tratamiento previo a su utilización con el fin de determinar cómo afectan las distintas modificaciones al proceso de eliminación de las especies metálicas de interés.

2.2.2.1 Obtención de materiales protonados

En este trabajo se ha utilizado un tratamiento ácido sencillo, a través del cual se consigue eliminar los cationes intercambiables presentes en la superficie del material y saturar la superficie del mismo con iones hidrógeno, de forma que se obtiene el material protonado.

Los materiales tratados de esta forma han sido utilizados para la evaluación de sus propiedades en cuanto a la reducción y adsorción de las distintas especies de cromo en disolución y también para la realización de

estudios de caracterización a través de valoraciones potenciométricas, estudios SEM-EDS, FTIR o determinación de grupos oxidables.

El procedimiento seguido es una variación del propuesto por Davis *et al.* y adaptado por Lodeiro *et al.* (Davis *et al.*, 2003; Lodeiro *et al.*, 2005). Para obtener el material modificado se utiliza HCl 0.1 mol L⁻¹ en una relación 1:50 (masa/volumen). La mezcla se pone en contacto usando un agitador orbital durante tres horas a 175 rpm, transcurrido este tiempo se decanta el ácido y se repite la operación dos veces. A continuación el material se lava repetidas veces con agua desionizada, hasta alcanzar una conductividad constante (por debajo de 10 µS cm⁻¹). Finalmente el material se seca en estufa con circulación de aire durante unas 12 horas.

En la **Figura 2.13** se muestran las imágenes de los biomateriales antes y después del tratamiento ácido.

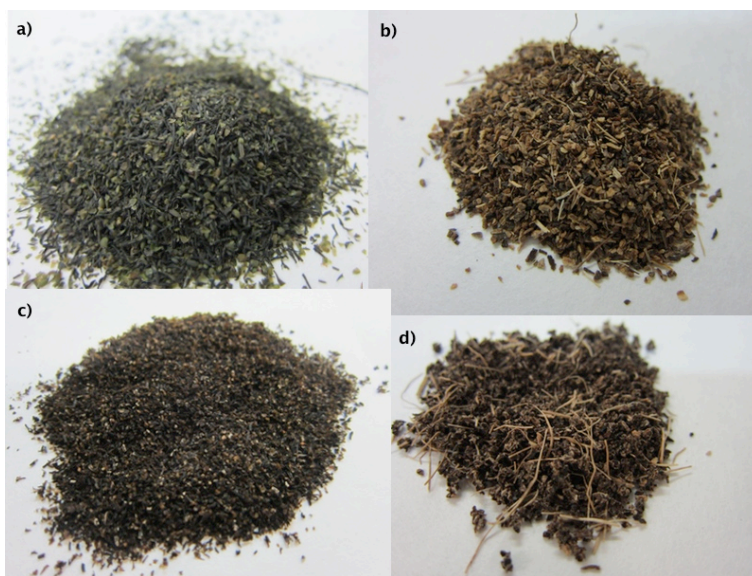


Figura 2.13 Biomateriales antes y después del tratamiento ácido. a) *S. muticum* b) piel de plátano c) *S. muticum* protonada y d) piel de plátano protonada.

2.2.2.2 Obtención de materiales oxidados

En contacto con disoluciones ácidas de Cr(VI) la biomasa sufre procesos de oxidación que provocan la modificación de los grupos funcionales presentes inicialmente en la superficie de la biomasa. En este trabajo se han llevado a cabo estudios sobre biomasa oxidada con el fin de evaluar cómo se modifican las características superficiales respecto a la biomasa antes del tratamiento con Cr(VI).

Para la obtención de una cantidad suficiente de biomasa oxidada se han llevado a cabo estudios en continuo donde se han puesto en contacto 30 g de biomasa con una disolución de Cr(VI) de 50 mg L⁻¹ en los estudios con *S. muticum* protonada y 100 mg L⁻¹ en los estudios con piel de plátano protonada a pH 2.

Se utilizó una columna de vidrio de 40 cm de longitud y 3 cm de diámetro interno dentro de la que se empaquetaron 30 g de material. En la parte inferior de la columna se colocó una lámina de material poroso, con el fin de asegurar un flujo de entrada uniforme y una buena distribución de la disolución en la columna. El material utilizado en cada caso fue humedecido previamente e introducido en pequeñas porciones en el interior de la columna para asegurar un empaquetamiento homogéneo. En la parte superior de la columna se colocó una capa de 10 cm de perlas de vidrio (2 mm de diámetro) para evitar la pérdida de biomasa y favorecer el empaquetamiento del material. El flujo ascendente constante (10 mL min⁻¹) se mantuvo utilizando una bomba peristáltica (Watson Marlow) colocada en la parte inferior del sistema. En la **Figura 2.14** puede verse el montaje realizado para el desarrollo de los experimentos en columna.



Figura 2.14 Experimento en columna con disolución de Cr(VI).

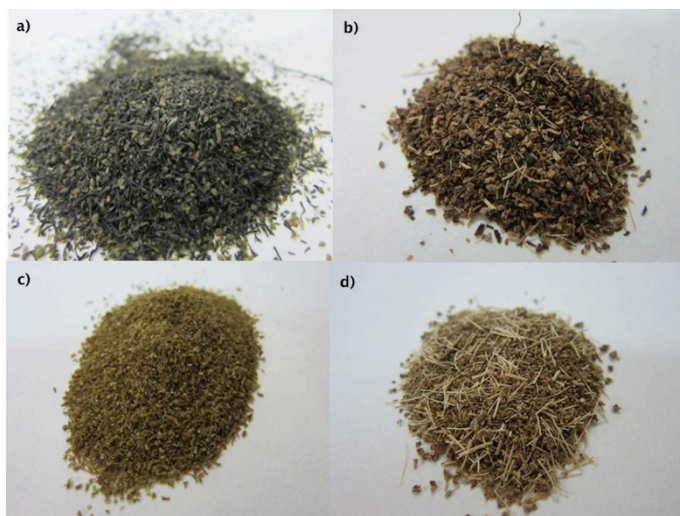


Figura 2.15 Biomateriales antes y después de la oxidación con Cr(VI). a) *S. muticum* b) piel de plátano c) *S. muticum* oxidada y d) piel de plátano oxidada.

El flujo de disolución de Cr(VI) se mantiene hasta que se agota la capacidad de reducción de la biomasa, esto es, cuando la concentración de cromo hexavalente a la salida de la columna es igual a la concentración en la entrada. El material oxidado se retira del interior de la columna, se lava con agua desionizada hasta alcanzar un pH por encima de 4 y se seca en estufa con circulación de aire durante 12 horas.

2.3 SELECCIÓN DE BIOMATERIALES

2.3.1 Estudios con disoluciones sintéticas

Los experimentos con disoluciones sintéticas se han llevado a cabo poniendo en contacto 0.1 g de cada material con 40 mL de disolución de cromo. Todas las disoluciones sintéticas utilizadas en este trabajo han sido preparadas por dilución de una disolución madre de 1000 mg L⁻¹. En el caso de la disolución de Cr(VI), esta ha sido preparada por disolución de K₂Cr₂O₇·2H₂O (Panreac Química S.A., Barcelona). En las disoluciones de Cr(III) la sal de partida fue CrCl₃·6H₂O (Panreac). El pH de las disoluciones se mantuvo mediante la adición de pequeños volúmenes de H₂SO₄ o NaOH. Transcurrido un tiempo de contacto de 24 h se llevaron a cabo los análisis de Cr(VI) y Cr(III) presentes en disolución.

2.3.2 Estudios con disoluciones reales

Para la realización de este tipo de pruebas se han utilizado 0.1 g de cada material, los cuales se han mezclado con 40 mL de la disolución real. En los experimentos donde el pH ha sido fijado, este se ha ajustado mediante la adición de pequeños volúmenes de H₂SO₄. El tiempo de contacto en este caso ha sido de 48 h, después de las cuales se determinó la concentración de cada especie de cromo en disolución.

2.4 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

2.4.1 Valoraciones potenciométricas

Las valoraciones potenciométricas se han realizado para identificar y cuantificar los grupos implicados en los procesos de adsorción y reducción que tienen lugar durante la interacción del cromo con la biomasa. Asimismo estas experiencias también han permitido determinar las constantes de equilibrio correspondientes. Para llevar a cabo este tipo de experimentos se han utilizado celdas termostatazadas a 25.0 ± 0.1 °C en las que se han mezclado con agitación magnética 0.5 g de material protonado con 100 mL de KNO_3 0.1 mol L^{-1} . Antes de iniciar la valoración se deja pasar un tiempo hasta que el material se encuentra totalmente mojado y la medida de potencial se estabiliza. El valorante utilizado fue una disolución de KOH 0.05 mol L^{-1} (previamente valorada con hidrógeno-ftalato potásico) con fuerza iónica ajustada a 0.1 mol L^{-1} con una disolución de KNO_3 , ambas disoluciones preparadas con agua desionizada hervida y sobre la que se hace pasar una corriente de N_2 (99.9995% de pureza) para eliminar el CO_2 disuelto. Esta disolución básica se añade sobre la mezcla que contiene el material desde una bureta automática Crison microBu 2031 a la que está conectada una jeringa Hamilton de 2.5 mL. A medida que se añade la disolución de KOH se realizan medidas de potencial, utilizando un electrodo combinado Radiometer GK2401 con referencia interna ($\text{Ag}|\text{AgCl}$). Estas medidas se llevaron a cabo de forma automática, conectando tanto la bureta como el pHmetro a un ordenador donde un software, preparado a tal efecto, realiza el control de la medida. Una vez se alcanza el equilibrio, el programa da orden a la bureta para realizar otra adición. Las condiciones para que el sistema se considere en equilibrio son fijadas al inicio de la valoración y las utilizadas en este caso se recogen en la **Tabla 2.2**.

En la **Figura 2.16** se muestra una imagen del montaje experimental utilizado para la valoración de los distintos materiales.

Tabla 2.2 Condiciones seleccionadas para la realización de las valoraciones con electrodo de vidrio

Parámetro	Valor
Tiempo máximo de espera	10 min
Número de lecturas consecutivas (cada 5 s)	6
Desviación estándar máxima de las medidas consecutivas	0.30
Espera entre medidas	10 seg

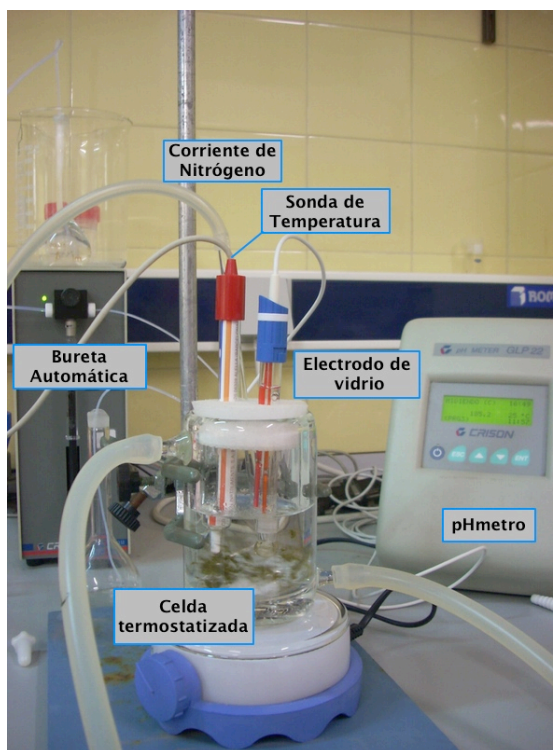


Figura 2.16 Celda termostaticada para la realización de las valoraciones potenciométricas de los biomateriales

Antes de llevar a cabo las valoraciones de cada material el electrodo de vidrio fue calibrado siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.1. Además durante el desarrollo de las mismas se mantuvo una corriente de nitrógeno (99.9995% de pureza) dentro de la disolución para eliminar el O₂ y el CO₂ disueltos.

2.4.2 Determinación de grupos oxidables

1. Estudios con helecho: El contenido de compuestos orgánicos equivalentes capaces de reducir Cr(VI) por gramo de helecho se calculó siguiendo el procedimiento utilizado por Park y otros (Park *et al.*, 2004). La finalidad de estos experimentos es asegurar que se produce la oxidación de la totalidad de grupos disponibles para reducir Cr(VI), por esta razón los experimentos deben llevarse a cabo asegurando un exceso de concentración de cromo respecto a la cantidad de grupos oxidables. Para ello se han puesto en contacto 200 mL de disolución de Cr(VI) de concentración 100 mg L⁻¹ con 0.01 mg de biomasa en matraces Erlenmeyer con agitación orbital a 175 rpm hasta que no se observó variación en la concentración de Cr(VI) medida.

2. Estudios con *S. muticum* y piel de plátano: la determinación de este parámetro se realizó mediante el análisis de los datos obtenidos en los experimentos llevados a cabo para la obtención de biomasa oxidada, descritos en el apartado 2.2.2.2. Las muestras de efluente fueron recogidas tanto de forma manual como mediante la utilización de un muestreador automático, diseñado y fabricado en el laboratorio (ver **Figura 2.17**) para ser analizadas posteriormente y determinar la concentración de Cr(VI) y cromo total.



Figura 2.17 Muestreador automático para la toma de muestras durante la realización de los experimentos en columna.

2.5 ESTUDIOS SOBRE LA DOSIS DE BIOMASA

Estos estudios se han realizado sobre biomasa de *S. muticum* nativa y protonada con el fin de estimar la cantidad de material con la que se obtienen los mejores resultados de eliminación de Cr(VI). Para ello, se han puesto en contacto distintas cantidades de biomaterial, comprendidas entre 0.5 y 7.5 g L⁻¹, con 40 mL de disolución de Cr(VI) (100 mg L⁻¹) durante 24 h a pH 1.

2.6 ESTUDIOS CON VARIACIÓN DE pH

Los procesos a través de los cuales se lleva a cabo la eliminación de metales se ven afectados por el pH del medio de forma determinante. Por esta razón es necesario conocer cuáles son las condiciones más favorables para la optimización del proceso. Las experiencias con variación de pH fueron desarrolladas ajustando el pH al principio y durante el desarrollo de cada experimento al valor deseado, añadiendo pequeños volúmenes de disoluciones de ácido (H_2SO_4) o de base (NaOH). Las distintas mezclas fueron agitadas en un agitador orbital a 175 rpm durante 24 horas (**Figura 2.18**).

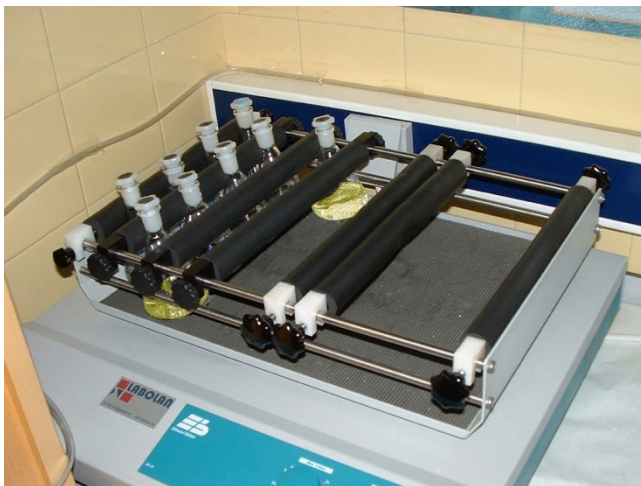


Figura 2.18 Agitador orbital con muestras para los estudios de influencia de pH en la eliminación de cromo.

1. Estudios con helecho: La dosis de biomasa utilizada en este tipo de experimentos fue de 2.5 g L^{-1} y la concentración inicial de Cr(VI) de 100 mg L^{-1} .

2. Estudios con *S. muticum*: En este caso se llevaron a cabo estudios de reducción de Cr(VI) tanto con alga nativa como con alga protonada utilizando una dosis de material de 2.5 g L^{-1} y una concentración de Cr(VI) de 100 mg L^{-1} .

Por otra parte también se analizó la influencia del pH en la eliminación de todas las especies de cromo presentes en disolución, para ello se utilizó una dosis de alga nativa de 7.5 g L^{-1} y una concentración inicial de Cr(VI) de 100 mg L^{-1} .

3. Estudios con piel de plátano: Con este biomaterial se han realizado estudios sobre disoluciones que de partida contenían o bien Cr(III) o bien Cr(VI).

- Disoluciones de Cr(III): Se han analizado dos dosis diferentes de piel de plátano protonada, 5 y 7.5 g L^{-1} . Para llevar a cabo este tipo de experimentos se han utilizado disoluciones de Cr(III) de 50 mg L^{-1} . El tiempo de contacto fue de 24 h.
- Disoluciones de Cr(VI): En este caso se utilizó una dosis de piel de plátano de 5 g L^{-1} y disoluciones de 50 mg L^{-1} de Cr(VI). Una vez transcurridas 24 h se analizó la concentración de Cr(VI) y cromo total en disolución.

2.7 ESTUDIOS CINÉTICOS

Los experimentos cinéticos se han llevado a cabo en celdas termostatazadas a 25.0 ± 0.1 °C, las condiciones de trabajo varían dependiendo del estudio realizado. De forma general, el volumen de disolución utilizado cuando solo se mide Cr(VI) fue de 100 mL, mientras que en los casos en los que se ha determinado de Cr(VI) y cromo total el volumen inicial fue de 200 mL, para que la sustracción de alícuotas afecte lo menos posible al volumen total del experimento. En todos los casos el pH se mantuvo ajustado al valor deseado durante todo el experimento mediante la adición de pequeñas cantidades de disolución de ácido (H_2SO_4) o de base (NaOH). Se tomaron alícuotas a lo largo del tiempo para posteriormente determinar la concentración de Cr(VI) y cromo total en disolución.

En la **Figura 2.19** puede verse un ejemplo del dispositivo experimental para la obtención de los datos cinéticos.

Las experiencias se llevaron a cabo con los materiales seleccionados utilizando distintas condiciones experimentales:

1. Estudios con helecho: En los estudios con helecho se llevaron a cabo experiencias a pH 2 variando la concentración inicial de Cr(VI) utilizando disoluciones de concentraciones 50, 100, 200 y 500 mg L⁻¹ y a pH 4 para una concentración inicial de 100 mg L⁻¹. En ambos casos se utilizó una dosis de biomasa de 2.5 g L⁻¹ y se realizaron medidas de concentración de Cr(VI) sobre las alícuotas tomadas en función del tiempo.



Figura 2.19 Montaje experimental para la realización de estudios cinéticos.

2. Estudios con *S. muticum*: Para el alga *S. muticum* se han analizado los resultados obtenidos utilizando dos dosis distintas de biomasa.

- Para una dosis de 2.5 g L^{-1} y a pH 1, se han llevado a cabo experimentos con alga tratada y con alga nativa. Las concentraciones iniciales de Cr(VI) utilizadas en los experimentos con alga protonada fueron 20, 50, 100 y 200 mg L^{-1} . Para el caso del alga nativa las concentraciones de Cr(VI) fueron 50 y 100 mg L^{-1} .
- Para dosis 7.5 g L^{-1} se utilizó solo el alga protonada. Los estudios se llevaron a cabo manteniendo el pH en 2 para concentraciones iniciales de 10, 20 y 50 mg L^{-1} .

3. Estudios con piel de plátano: Con este material se han realizado experimentos donde se ha evaluado la eliminación de cromo partiendo de disoluciones en las que de partida estaba presentes solo la especie trivalente o solo la especie hexavalente.

- En los estudios con Cr(III) se utilizó biomasa de piel de plátano protonada, en estos experimentos se ha analizado la influencia de la dosis de biomaterial, realizando experimentos con dosis de 2.5 y 7.5 g L⁻¹ manteniendo el pH en 4.5. Se tomaron alícuotas a distintos tiempos sobre las que se determinó la concentración final de cromo total.
- En estudios con Cr(VI) se han analizado los resultados obtenidos con piel de plátano y piel de plátano protonada:
 - Con piel de plátano la dosis utilizada ha sido 7.5 g L⁻¹, el pH 2 y las concentraciones de Cr(VI) 20, 50 y 100 mg L⁻¹. En este caso se estudió únicamente la variación de Cr(VI) con el tiempo.
 - Para la piel de plátano protonada se realizó un estudio sobre la influencia en las cinéticas de reducción-adsorción de tres factores: la concentración inicial de Cr(VI), la dosis de biomasa y el pH de la disolución. Por esta razón en la serie de experimentos diseñada se varió uno de los parámetros a estudio manteniendo fijos los otros dos, como se resume en la **Tabla 2.3**. En este estudio se tomaron alícuotas en función del tiempo y se determinó la concentración de Cr(VI) y cromo total en disolución.

Tabla 2.3 Condiciones experimentales para las cinéticas realizadas con piel de plátano protonada.

	[Cr(VI)] (mg L ⁻¹)	Dosis de biomasa (g L ⁻¹)	pH
Variación [Cr(VI)]	20 50 100	7.5	2
Variación Dosis de biomasa	50	2.5 5 7.5	2
Variación pH	100	7.5	2 3 4

2.8 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción se han utilizado para determinar los parámetros que caracterizan al proceso de retención del metal por parte de la biomasa. Para ello es necesario establecer el efecto la concentración del metal en disolución sobre la retención del mismo. En este caso el procedimiento experimental consistió en preparar disoluciones de distinta concentración inicial de metal a partir de una disolución estándar de la sal correspondiente. 40 mL de estas disoluciones se pusieron en contacto con cada material en matraces Erlenmeyer con agitación orbital hasta alcanzar el equilibrio. En el caso del Cr(VI), los tiempos de equilibrio se ven afectados significativamente tanto por la concentración inicial de metal como por el pH al que se realizan los experimentos. Por esta razón, los tiempos a los que se han llevado a cabo las medidas de concentración de equilibrio varían en función de estos dos parámetros.

La cantidad de metal adsorbido en el equilibrio, Q (mg g⁻¹), que representa la cantidad de metal retenido en la superficie del material, se calcula,

tal como ya se dijo, a partir de la diferencia entre la concentración de metal en la fase acuosa, antes y después de la adsorción, de acuerdo con la expresión:

$$Q = \frac{V \cdot (C_i - C_e)}{m_s} \quad 2.3$$

donde V es el volumen de disolución de metal, m_s es la masa de adsorbente en peso seco, C_i es la concentración inicial de cromo, si la disolución de partida contiene Cr(III) será la concentración inicial de Cr(III), si se trata de una disolución de Cr(VI) será la concentración de Cr(VI). Por otra parte, C_e es la concentración de cromo total en el equilibrio, o lo que es lo mismo, la suma del Cr(VI) y Cr(III) presentes en disolución.

Las condiciones experimentales utilizadas en cada estudio en concreto han sido:

1. Estudios con helecho: En este caso se utilizaron 0.1 g de helecho. Las concentraciones de cromo variaron en el rango de 20 a 200 mg L⁻¹. El tiempo de equilibrio varía dependiendo de las condiciones de pH utilizadas. Para los experimentos a pH 2 el tiempo de contacto fue de 24 h mientras que para pH 4 fueron necesarios 7 días. Para mantener el pH en el valor deseado se utilizaron disoluciones de NaOH y H₂SO₄.

2. Estudios con *S. muticum*: Para una dosis de biomasa de 2.5 g L⁻¹ y pH 1 se han realizado experimentos de adsorción partiendo de disoluciones en las que la concentración de Cr(VI) se varió entre 20 y 600 mg L⁻¹. El tiempo de contacto fue de 24 h.

3. Estudios con piel de plátano: En los experimentos realizados con piel de plátano protonada se ha empleado una dosis de biomasa de 7.5 g L⁻¹. En este estudio, se llevaron a cabo dos tipos de experimentos, el primero sobre disoluciones de Cr(VI) de concentraciones comprendidas entre 20 y 400 mg L⁻¹ preparadas por dilución de una disolución de K₂Cr₂O₇·2H₂O en agua

desionizada a pH 4.5. Por otra parte se han utilizado disoluciones de partida de Cr(III) de concentraciones entre 20 y 500 mg L⁻¹ preparadas por dilución de una disolución de CrCl₃·6H₂O, en este caso los experimentos se han llevado a cabo a pH 2, 3 y 4.5. En estas experiencias 24 h son suficientes para alcanzar el equilibrio en todos los casos.

2.9 EXPERIMENTOS EN COLUMNA

Los estudios en columna han permitido evaluar la aplicación práctica de los materiales seleccionados para la eliminación tanto de cromo total como de cromo hexavalente. Las condiciones experimentales, sobre todo el pH, de cada columna fueron adaptadas a la finalidad de cada experimento en función de la especie a tratar. De forma general, las condiciones de altura de lecho y flujo fueron establecidas con el fin de mantener un tiempo de residencia de 15-35 min, similar al recomendado en los sistemas a escala industrial (Cooney, 1999).

1. Estudios con helecho: El procedimiento experimental llevado a cabo para la eliminación de Cr total utilizando biomasa de helecho se realizó teniendo en cuenta las condiciones experimentales más favorables para la reducción y para la adsorción. La altura de lecho fue de 33 cm y el tiempo de residencia hidráulico de 23 min.

Por un lado se preparó una columna a pH 4, donde la adsorción es máxima, en un solo paso. En este caso se alimentó con una disolución de Cr(VI) de 50 mg L⁻¹ de concentración y se analizaron las muestras a la salida de la misma. Este experimento se detuvo cuando la concentración de Cr(VI) en el efluente se mantuvo constante.

Por otro lado, una nueva columna se acondicionó previamente hasta alcanzar pH 2, donde la reducción está más favorecida. Para ello se hizo pasar una disolución de HNO₃ 0.1M hasta alcanzar un pH constante en la salida. A continuación, se alimentó con una disolución de Cr(VI) de 50 mg L⁻¹ en flujo

ascendente. Se realizó un análisis de las muestras tomadas periódicamente a la salida de la columna para determinar la concentración de Cr(VI) y Cr(III). La columna se detuvo cuando la concentración de Cr(VI) a la salida se mantuvo constante. En este punto el lecho fue reacondicionado hasta alcanzar pH 5 para favorecer la adsorción de Cr(III). Esta columna, en condiciones de pH distintas, se utilizó para evaluar la adsorción de Cr(III) sobre la misma. Para ello una disolución de Cr(III) de 30 mg L^{-1} se utilizó como alimentación de la columna y se determinó la concentración de Cr(III) a la salida.

2. Estudios con *S. muticum*: Utilizando como relleno *S. muticum* protonada se han llevado a cabo estudios en columnas de dos tipos. El primero en las condiciones mencionadas en el apartado 2.2.2.2 (30 g de material en una columna de 40 cm de altura y 3 cm de diámetro, con flujo de 10 mL min^{-1}) y un segundo en el que se variaron las condiciones de la columna. En este segundo experimento se utilizó una columna de 1 cm de diámetro y una altura de 30 cm. Sobre la placa porosa situada en la parte inferior de la columna se empaquetaron 6 g de alga protonada, hasta una altura de 15 cm. En estas condiciones se alimentó con una disolución de 50 mg L^{-1} de Cr(VI) con un flujo constante de 10 mL min^{-1} . En ambos casos se tomaron alícuotas para la determinación de Cr(VI) y cromo total.

3. Estudios con piel de plátano: Para la realización de los experimentos en columna se utilizó biomasa de piel de plátano protonada, las condiciones de flujo ascendente constante de 10 mL min^{-1} y 30 g de biomaterial, como ya se ha explicado en el apartado 2.2.2.2. El pH seleccionado fue pH 2 con el fin de favorecer la reducción de Cr(VI). Se tomaron muestras a la salida de la columna durante el tiempo de funcionamiento de la misma para realizar la determinación de Cr(VI) y cromo total.

2.10 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Clesceri, L. S., A. E. Greenberg y A. D. Eaton (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. A. P. H. Association. Washington, DC: 366-368.
- Cooney, D. O. (1999). Adsorption design for wastewater treatment. Boca Raton, Fl., Lewis Publishers.
- Davis, T. A., B. Volesky y A. Mucci (2003). "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae." *Water Research* 37: 4311-4330.
- Lodeiro, P., C. Rey-Castro, J. L. Barriada, M. E. Sastre de Vicente y R. Herrero (2005). "Biosorption of cadmium by the protonated macroalga *Sargassum muticum*: Binding analysis with a nonideal, competitive, and thermodynamically consistent adsorption (NICCA) model." *Journal of Colloid and Interface Science* 289: 352-358.
- Park, D., Y. S. Yun y J. M. Park (2004). "Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass." *Environmental Science & Technology* 38: 4860-4864.

3. SELECCIÓN DE BIOMATERIALES

3.1 RESUMEN

La investigación en el campo de la eliminación de metales presentes en disolución a través de la interacción con materiales naturales suele empezar con la realización de estudios preliminares sobre varios tipos de biomasa. Con este propósito se han realizado pruebas sencillas en las que se ha determinado la capacidad de reducir Cr(VI) y adsorber Cr(III) de una serie de materiales de bajo coste. Los mecanismos a través de los cuales tienen lugar los procesos de eliminación de estas dos especies son distintos y fuertemente dependientes del pH, por esta razón las pruebas realizadas sobre disoluciones de Cr(VI) se han llevado a cabo a pH 1 y las de Cr(III) en torno a pH 4.5. Los materiales con los que se han obtenido mejores resultados de eliminación se han seleccionado para realizar estudios con mayor profundidad.

Por otra parte, en este apartado también se describen los resultados obtenidos partiendo de aguas reales procedentes de una industria dedicada al tratamiento de superficies metálicas. Siguiendo el procedimiento utilizado con aguas sintéticas, se han evaluado las propiedades de los distintos materiales seleccionados en condiciones de pH muy ácidas o dejando que el pH varíe a medida que tiene lugar el proceso de eliminación.

3.2 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento de aguas contaminadas, sobre todo con metales pesados, ha sido un tema sobre el que se han llevado a cabo numerosas investigaciones durante los últimos años. La base de todos estos trabajos es la utilización de sustancias capaces de retener de forma eficaz y selectiva distintos contaminantes, evitando así su dispersión en el medioambiente. La búsqueda de nuevos materiales competitivos y de bajo coste tiene un gran interés ya que puede suponer la base de una nueva tecnología para la depuración de efluentes contaminados o para la recuperación de metales (Chojnacka, 2010).

Existen distintos tipos de biomasa susceptibles de ser considerados en la eliminación de metales, los criterios para su elección son fundamentalmente tres, la eficacia, la disponibilidad y el bajo coste. Algunos ejemplos de biomateriales utilizados en bibliografía son: residuos vegetales (Park *et al.*, 2011; Witek-Krowiak *et al.*, 2011; Lugo-Lugo *et al.*, 2012), algas (Vijayaraghavan *et al.*, 2011; Bulgariu *et al.*, 2012; González Bermúdez *et al.*, 2012; Vilar *et al.*, 2012) o residuos de actividades industriales (Selvaraj *et al.*, 2003; Gupta *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2004; Martín-Lara *et al.*, 2008; Martín-Lara *et al.*, 2010). Utilizando este tipo de materiales, la eliminación se produce a través de un proceso no metabólico que tiene lugar sobre la superficie de la biomasa muerta. Al tratarse de un fenómeno superficial, la estructura de la biomasa debe ser lo suficientemente rígida como para resistir el tratamiento de efluentes tanto en sistemas en discontinuo como en columna. Además, el tratamiento previo a su utilización debe ser el mínimo posible. Con estas premisas lo que se pretende es hacer de los biomateriales utilizados una alternativa atractiva a los métodos tradicionales de depuración de efluentes contaminados que sea efectiva y rentable económicamente.

Sin embargo, antes de llevar a cabo estudios pormenorizados sobre la aplicabilidad de las tecnologías desarrolladas es necesario realizar estudios preliminares sobre distintos tipos de materiales. En este apartado se han desarrollado estudios sobre materiales de origen vegetal (aguja de pino, bellotas, erizos de castaña, corteza de eucalipto, helecho, hoja de zarza, kiwi, mazorca de maíz, piel de limón, de plátano o de naranja, piña de pino, cáscara de pipas, rama de eucalipto o tojo), algas (*Chondrus crispus*, *Gelidium sesquipedale*, *Sargassum muticum* o arribazón) y otro tipo de materiales como la quitina o el metacrilato. Con ellos se ha evaluado la capacidad de eliminación sobre disoluciones sintéticas de Cr(VI) o de Cr(III).

Las condiciones experimentales para este tipo de experimentos son elegidas en función de las propiedades químicas de la especie a eliminar y de la composición estructural del material seleccionado. Así, en función del valor de pK_a de las especies mayoritarias sobre la superficie del material podrán seleccionarse las condiciones de pH óptimas para que la superficie de la biomasa esté protonada o desprotonada, dando lugar de este modo a interacciones favorables con especies aniónicas (si se encuentra protonada) o con cationes (si está desprotonada). Por otra parte, el pH también influye en la especiación química de la especie a eliminar y también en el mecanismo a través del cual tiene lugar la eliminación. Así, en el caso del Cr(VI) un pH fuertemente ácido hace que la reducción esté favorecida, al participar los protones en la reacción.

Además de experimentos sobre disoluciones sintéticas en las que solo está presente la especie que interesa eliminar, también es interesante conocer el comportamiento de los biomateriales durante la interacción con aguas reales complejas en las que además de la especie de interés se encuentran otro tipo de sustancias que pueden afectar al proceso de eliminación. En el presente estudio se han utilizado aguas procedentes de un proceso de cromado de superficies de

aluminio para determinar la posible aplicación práctica en el tratamiento de este tipo de efluentes contaminados.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Barrido de materiales para la reducción de Cr(VI)

En los estudios con Cr(VI) es necesario considerar, en primer lugar, el proceso complejo de reducción-adsorción a través del cual tiene lugar su eliminación. Así, de acuerdo con la bibliografía existente (Mohan *et al.*, 2006), se han seleccionado condiciones de pH muy ácido, con el fin de favorecer el proceso de reducción y minimizar la influencia del proceso de adsorción en la eliminación de la especie hexavalente. Aunque en principio estas condiciones podrían hacer difícil una aplicación industrial, en el caso de los efluentes contaminados con Cr(VI) este factor experimental no supone un problema, ya que suele tratarse de disoluciones ácidas, con pH entre 1.7 y 2.5 (Agrawal *et al.*, 2006). Por ejemplo, en los procesos de cromado, los efluentes a la salida de las cubetas de lavado ácido se encuentran a valores de pH por debajo de 2.

En cuanto a la relación [biomaterial]/[Cr(VI)], los parámetros experimentales utilizados fueron escogidos en función de estudios previos realizados con otros metales (Lodeiro *et al.*, 2005; Lodeiro *et al.*, 2006).

Los porcentajes de eliminación se han calculado utilizando la siguiente expresión:

$$E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad 3.1$$

donde C_i es la concentración inicial y C_f es la concentración final de Cr(VI).

En la **Figura 3.1** se muestran los resultados obtenidos para la eliminación de Cr(VI) después del contacto durante 24 h con los distintos materiales.

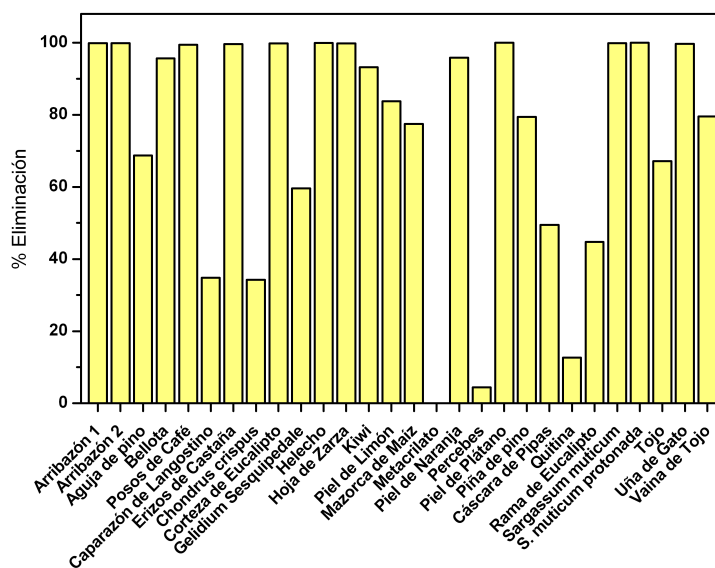


Figura 3.1 Porcentajes de eliminación obtenidos con distintos biomateriales a pH 1, $[Cr(VI)]_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, dosis de biomasa 2.5 g L^{-1} y tiempo de contacto 24 h.

Los porcentajes obtenidos indican que la mayoría de los materiales poseen una elevada capacidad de reducción de Cr(VI). Resultados próximos al 100%, obtenidos con materiales como posos de café, erizos de castañas, corteza de eucalipto, helecho, hoja de zarza, uña de gato o piel de plátano demuestran que los materiales de origen vegetal poseen características apropiadas para la eliminación de este metal. En cuanto a las algas, destaca el caso del *Sargassum*

muticum, un alga parda que, tanto en su forma nativa como en su forma protonada permite eliminar la práctica totalidad del Cr(VI) presente en disolución. También se han obtenido resultados cercanos al 100% con el arribazón, una mezcla de algas arrastradas por las olas, que llega a las playas después de los temporales en el mar.

La mayoría de los materiales seleccionados en este barrido preliminar son capaces de eliminar elevadas cantidades de Cr(VI), de hecho, solo con el caparazón de langostino, el alga *Chondrus crispus*, el metacrilato y la quitina se obtienen porcentajes de eliminación por debajo del 40%.

En cuanto a la composición química de los biomateriales utilizados, puede advertirse la existencia de una gran variedad de compuestos y diferencias estructurales. Al tratarse fundamentalmente de material de origen vegetal, uno de los componentes mayoritarios es la celulosa (β -D-glucosa con uniones 1-4), el polisacárido más abundante en vegetales, o la lignina (cuyos precursores son los alcoholes sinapílico, coniferílico y cumarílico). Un caso particular es el de las algas, el *S. muticum* es un ejemplo de alga parda, formadas por diferentes tipos de polisacáridos, fundamentalmente alginatos (β -D-mannuronato con uniones 1-4 y α -L-guluronato) y fucoidanos (α -L-fucosa). Otro ejemplo de alga son el *G. sesquipedale* y el *C. crispus*, algas rojas constituidas por carragenanos (β -D-galactosa y α -D-galactosa) y agar (L,D-(3,6)-anhidro- α -galactosa). Todas estas macroalgas también contienen un elevado número de grupos hidroxilo presentes en la composición de la celulosa, que es el componente más abundante de su pared celular (Davis *et al.*, 2003). El resto de los materiales están compuestos básicamente por lignina (monómeros de monolignol metoxilados), celulosa y hemicelulosa, o acetilglucosamina (2-acetilamino-2-desoxi-D-glucosa), en el caso de la quitina. Independientemente de la composición, todos comparten la capacidad de reducir Cr(VI) a Cr(III) debido a la presencia en todos ellos de grupos funcionales amino o fenóles, que pueden actuar como dadores de electrones.

Además del estudio sobre el alga *S. muticum* nativa, también se han evaluado las características de este material después de ser sometido a un simple tratamiento ácido, con el fin de obtener una biomasa adecuada para un uso industrial, mejorando su rigidez estructural y disminuyendo el lixiviado que genera respecto a la forma nativa.

3.3.2 Eliminación de Cr(VI) y Cr(III)

Utilizando alguno de los materiales ya mencionados en el apartado anterior e incluyendo alguno nuevo, se ha realizado una comparación de las capacidades de eliminación de Cr(VI) y Cr(III). Es necesario puntualizar que para la realización de este estudio se han utilizado dos tipos de disoluciones sintéticas de partida, en unas estaba presente solo la especie hexavalente y en las otras se partía solo de la especie trivalente, en ningún caso se han realizado estudios con disoluciones sintéticas en las que estuviesen presentes las dos especies.

Se seleccionó el pH óptimo para cada prueba, de esta forma, para la eliminación de Cr(VI) se escogió pH 1 y para las disoluciones de Cr(III) pH 4.5, de acuerdo con estudios realizados previamente (Kratochvil *et al.*, 1998; Lodeiro *et al.*, 2008).

Los porcentajes de eliminación han sido calculados utilizando la Ecuación 3.1, teniendo en cuenta que, para las disoluciones de Cr(III), C_i y C_f son la concentración inicial y final de Cr(III), respectivamente. Los resultados obtenidos se recogen en la **Figura 3.2**.

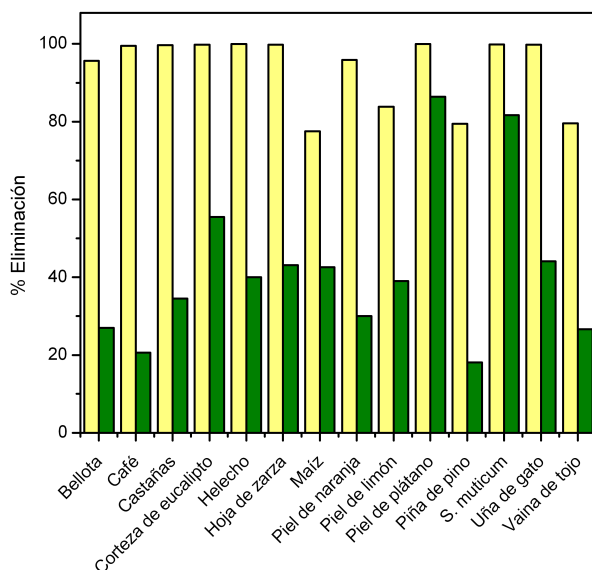


Figura 3.2 Porcentajes de eliminación obtenidos con varios biomateriales sobre disoluciones de Cr(VI) (amarillo) a pH 1 y Cr(III) (verde) a pH 4.5. $[Cr]_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, dosis de biomasa 2.5 g L^{-1} y tiempo de contacto 24 h.

Los porcentajes observados para Cr(VI) están comprendidos entre el 80 y el 100% en todos los casos, mientras que para el Cr(III) destacan los resultados obtenidos con el alga *S. muticum* y la piel de plátano, en ambos casos en torno al 80%. La eliminación de Cr(VI) es siempre superior a la de Cr(III), en este resultado puede influir el hecho de que los mecanismos de eliminación son distintos para cada especie, para el Cr(VI) (de marcado carácter oxidante) se lleva a cabo a través de su reducción a Cr(III) en presencia de grupos superficiales dadores de electrones (hidroxilo y carboxilo fundamentalmente), los cuales se encuentran formando parte de la estructura de la celulosa, alginatos o lignina. Este proceso está favorecido a pH ácido debido a la

intervención de los protones en la reacción redox que tiene lugar (Park *et al.*, 2005; Miretzky *et al.*, 2010). Por tanto, en las condiciones experimentales seleccionadas, la reducción esta muy favorecida.

En cambio, la eliminación de Cr(III) transcurre a través de un mecanismo de bioadsorción sobre la superficie de la biomasa en el que están involucrados fundamentalmente los grupos carboxilo presentes en los biopolímeros estructurales de la biomasa vegetal. Estos procesos serán más favorables cuando la superficie de la biomasa esté cargada negativamente, esto ocurre por encima de pH 4 (Lodeiro *et al.*, 2008).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este apartado, en lo que a la eliminación de las dos especies de cromo se refiere, se han seleccionado el alga *S. muticum* y la piel de plátano para el estudio de los mecanismos de eliminación de Cr(VI) y Cr(III). También se han llevado a cabo estudios con helecho debido a su abundancia y a la necesidad mínima de pretratamiento para su utilización.

3.3.3 Estudios con aguas reales

En este apartado se describen las pruebas llevadas a cabo utilizando disoluciones reales de una industria de tratamiento de superficies por cromado. El cromado es un proceso basado en la electrolisis, por el cual se deposita una fina capa de cromo metálico sobre objetos metálicos e incluso sobre material plástico. Este recubrimiento electrolítico es utilizado con mucha frecuencia en la industria para proteger metales de la corrosión o para mejorar su aspecto y sus prestaciones. El proceso de cromado consta de varias etapas de tratamiento previo en las que se llevan a cabo el lavado y el acondicionamiento de la superficie metálica, con el fin de obtener un recubrimiento final óptimo. En el caso del cromado decorativo es necesario aplicar a cada pieza una capa de cobre y una de níquel, de esta forma, se logra una mejor adherencia del cromo y una

mejor resistencia a la corrosión. Después del proceso de niquelado es necesario un paso intermedio de decapado, anterior a la deposición de cromo final, la cual se realiza en un baño de ácido crómico (Agrawal *et al.*, 2006). Una vez cromada, la pieza debe enjuagarse y secarse. En la **Figura 3.3** se presenta un esquema general del proceso de cromado.

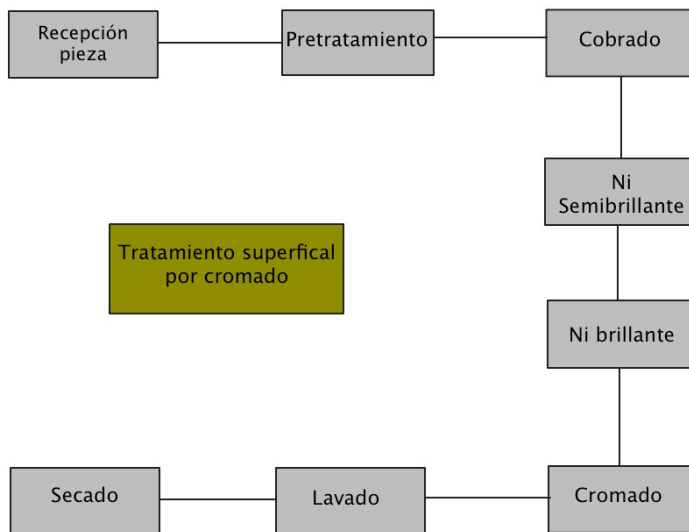


Figura 3.3 Esquema para un proceso de tratamiento superficial mediante cromado.

Las aguas residuales de una empresa de cromado utilizadas en este estudio se corresponden con la salida del tanque de cromado, la caracterización de las mismas se llevó a cabo, obteniéndose los resultados que aparecen en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1 Composición de las aguas residuales procedentes de una industria de cromado.

Parámetro	
pH (18.9°C)	4.88
Conductividad (25°C), $\mu\text{S cm}^{-1}$	157.3
Cr(VI) disuelto, mg L^{-1}	25.3
Cr(III) disuelto, mg L^{-1}	12.8
Al disuelto, mg L^{-1}	22.6
Cr total, mg L^{-1}	38.1
Al total, mg L^{-1}	24.1
Nitrato, mg L^{-1}	16.0
Cianuro, mg L^{-1}	0.5

Una vez determinada su composición, este agua residual fue utilizada en las pruebas preliminares de eliminación de cromo, determinando la concentración de Cr(VI) y cromo total en disolución después de 48 h de contacto con la biomasa. Teniendo en cuenta que la especie hexavalente se elimina mejor a pH ácido, se ha realizado una serie de experimentos manteniendo el pH fijo en torno a 2. En la **Figura 3.4** se muestran los valores de concentración de Cr(VI), Cr(III) y cromo total presentes en disolución una vez transcurrido el tiempo de contacto. En esta figura también se representa la concentración de las tres especies en la muestra inicial así como los resultados obtenidos con un adsorbente comercial como el carbón activo, muy utilizado en procesos de eliminación.

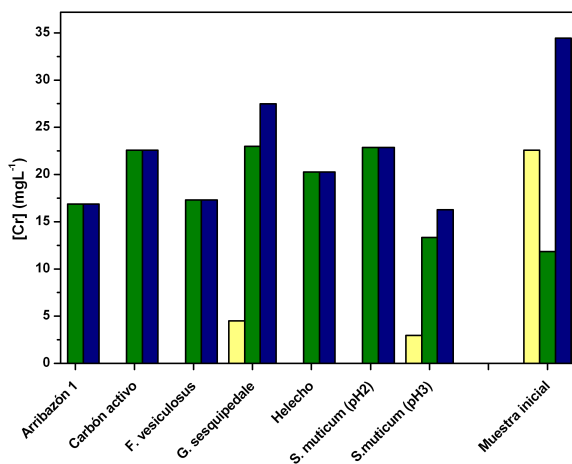


Figura 3.4 Concentración de Cr(VI) (amarillo), Cr(III) (verde) y cromo total (azul) presente en disolución después de 48 horas de contacto con varios biomateriales a pH=2. Dosis de biomasa 2.5 g L⁻¹.

Como era de esperar, teniendo en cuenta las pruebas preliminares, la eliminación de Cr(VI) es total en la mayoría de los experimentos desarrollados, de hecho, solo en el caso del alga roja *G. sesquipedale*, parte del Cr (VI) inicial permanece en disolución. En cuanto al Cr(III), se observa un aumento de su presencia en disolución debido a que, a la concentración de partida se suma el Cr(III) procedente de la reducción de Cr(VI). A pesar de esto, en términos de cromo total, en todos los casos se consigue disminuir la concentración respecto a la muestra de partida, alcanzando valores de concentración en disolución más bajos con los distintos tipos de biomasa que con el carbón activo. Por lo tanto, los datos obtenidos evidencian que los biomateriales seleccionados son

adecuados para la depuración de efluentes industriales, ya que se consiguen eliminaciones totales de la especie más tóxica, el Cr(VI).

Además de los estudios con pH controlado, también se han llevado a cabo experimentos en los que no se ha realizado ninguna modificación sobre este parámetro. Los materiales seleccionados en este caso han sido diferentes tipos de algas, arribazón, *Fucus vesiculosus*, *Gelidium sesquipedale* y *S. muticum*, helecho y carbón activo. Las concentraciones de las dos especies de cromo en disolución después de 48 h se muestran en la **Figura 3.5**.

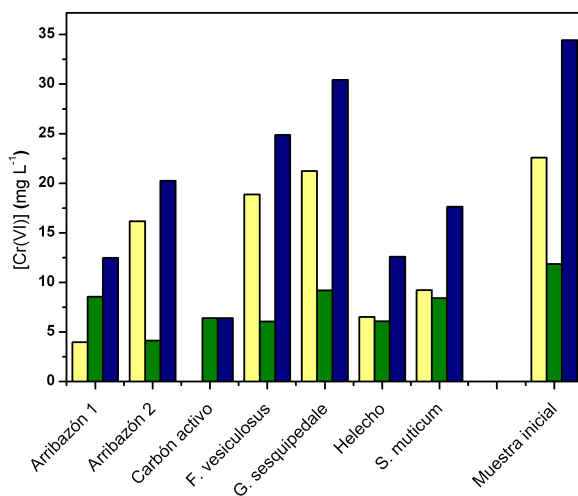


Figura 3.5 Concentración de Cr(VI) (amarillo) y Cr(III) (verde) y cromo total (azul) presente en disolución después de 48 horas de contacto con varios biomateriales. Dosis de biomasa 2.5 g L⁻¹.

El pH final en esta serie de experimentos alcanzó un valor aproximado de 5.5, por esta razón la concentración final de Cr(III) en disolución es considerablemente menor que la obtenida en los estudios a pH 2. En cambio la eliminación de Cr(VI) a este pH es mucho menos efectiva que a pH 2. Destacar, de esta serie de pruebas, el comportamiento del helecho, con el que se obtienen resultados de eliminación de Cr(III) próximos a los obtenidos con carbón activo.

En la **Figura 3.4** también se recogen los resultados obtenidos con el alga *Sargassum muticum* a pH 3, estos datos demuestran que al aumentar el pH, la reacción de reducción de Cr(VI) es menos favorable, por lo que una parte permanece en disolución. Con este mismo material también se han realizado pruebas donde no se ha fijado el pH, lo que llamaremos pH natural. La **Tabla 3.2** recoge los porcentajes de eliminación de Cr(VI), Cr(III) y cromo total después de 48 h de contacto con la biomasa. Cuando no se fija el pH, el *S. muticum* presenta porcentajes de eliminación por debajo del 40%, mientras que el alga protonada es capaz de eliminar cantidades elevadas de las dos especies de cromo presentes en disolución. De acuerdo con los experimentos previos, la modificación ácida del alga *S. muticum* también mejora la capacidad de reducción de la biomasa para el tratamiento de aguas residuales reales de este tipo.

La presencia de Cr(III), aluminio e iones nitrato en disolución hace que la interacción entre el Cr(VI) y la biomasa se vea dificultada. Al pH al que se encuentran las disoluciones reales los grupos carboxilato presentes en la estructura del alga están ionizados, por lo que su interacción con cationes está favorecida. Por esta razón la reducción de Cr(VI) podría estar parcialmente inhibida debido a la gran disminución de carga positiva sobre la superficie de la biomasa, y también a la inhibición de la oxidación de los grupos funcionales.

Con el fin de favorecer las condiciones de reducción, se han propuesto una serie de experimentos en los que se ajustó el pH a un valor de 1. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.2**. De acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos en discontinuo realizados con aguas sintéticas a pH ácido, los porcentajes de eliminación de Cr(VI) mostraron mejoras considerables alcanzando valores cercanos al 100% en ambos casos. El incremento es particularmente significativo para el *S. muticum* nativo. En cuanto a los resultados obtenidos para el Cr(III), se ha constatado que la disminución en el pH de trabajo hace disminuir los valores de adsorción observados debido a que las interacciones entre los grupos protonados de la biomasa son menos favorables. Por tanto, a pH 1 el Cr(VI) es eliminado de disolución por completo, mientras que el Cr(III), tanto el que ya estaba presente inicialmente en disolución como que el procede de la reducción, permanecen en disolución. En el caso del Cr total, los mejores resultados se obtienen con el alga protonada a pH natural.

Tabla 3.2 Porcentajes de eliminación de las distintas especies de cromo por *Sargassum muticum* nativa y protonada a pH 1 y pH natural. Tiempo de contacto 48 h, dosis de biomasa 2.5 g L^{-1}

	<i>Sargassum muticum</i>		<i>S. muticum</i> protonada	
	pH 1	pH natural	pH 1	pH natural
Cr(VI)	99.3	39.4	99.2	84.3
Cr(III)	-	30.4	-	33.2
Cr total	32.9	36.4	32.9	67.1

En resumen puede considerarse el alga *S. muticum* como una alternativa a los tratamientos convencionales para la eliminación de las especies de cromo presentes en disolución en efluentes industriales.

3.4 CONCLUSIONES

Los valores de eliminación encontrados con cada especie a los distintos pH permiten proponer la utilización los distintos tipos de biomasa probados como alternativa a los métodos tradicionales de eliminación tanto de Cr(VI) como de Cr(III). De la misma manera es importante señalar que el control del pH es un factor determinante. Por tanto, dependiendo de cuales sean los objetivos del tratamiento, el pH debe ser ajustado a un valor determinado.

De acuerdo con los resultados obtenidos es posible definir dos condiciones de pH óptimo en función de la especie a eliminar. En caso de que el objetivo sea reducir la concentración de Cr(VI), la eliminación es más favorable cuanto más bajos son los valores de pH seleccionados. Si la especie de interés es el Cr(III) deberá mantenerse el pH por encima a 4.5 para obtener los mejores valores de eliminación, teniendo también en cuenta que esta especie precipita por encima de pH 5.5.

Después del análisis de los datos experimentales obtenidos, tanto con aguas sintéticas como con aguas reales, se han seleccionado tres materiales: helecho, *Sargassum muticum* y piel de plátano. Estos tres tipos de biomasa serán objeto de estudio en los próximos capítulos, en ellos se analizarán las características y comportamiento de cada biomaterial en los procesos de biorreducción y bioadsorción implicados en la eliminación de las especies de cromo estudiadas.

3.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrawal, A., V. Kumar y B. D. Pandey (2006). "Remediation options for the treatment of electroplating and leather tanning effluent containing chromium-A Review." *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.* **27**: 99-130.
- Bulgariu, D. y L. Bulgariu (2012). "Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass." *Bioresource Technology* **103**: 489-493.
- Chojnacka, K. (2010). "Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications." *Environment International* **36**: 299-307.
- Davis, T. A., B. Volesky y A. Mucci (2003). "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae." *Water Research* **37**: 4311-4330.
- González Bermúdez, Y., I. L. Rodríguez Rico, E. Guibal, M. Calero de Hoces y M. Á. Martín-Lara (2012). "Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization." *Chemical Engineering Journal* **183**: 68-76.
- Gupta, V. K. y I. Ali (2004). "Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste." *Journal of Colloid and Interface Science* **271**: 321-328.

- Kratochvil, D., P. Pimentel y B. Volesky (1998). "Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent." *Environmental Science & Technology* **32**: 2693-2698.
- Li, Y.-S., C.-S. Liu y C.-S. Chiou (2004). "Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge." *Journal of Colloid and Interface Science* **273**: 95-101.
- Lodeiro, P., B. Cordero, J. L. Barriada, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2005). "Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae." *Bioresource Technology* **96**: 1796-1803.
- Lodeiro, P., A. Fuentes, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2008). "Cr^{III} binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups." *Environmental Chemistry* **5**: 355-365.
- Lodeiro, P., R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2006). "Thermodynamic and kinetic aspects on the biosorption of cadmium by low cost materials: A review." *Environmental Chemistry* **3**: 400-418.
- Lugo-Lugo, V., C. Barrera-Díaz, F. Ureña-Núñez, B. Bilyeu y I. Linares-Hernández (2012). "Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel." *Journal of Environmental Management* **112**: 120-127.
- Martín-Lara, M. A., F. Hernáinz, G. Blázquez, G. Tenorio y M. Calero (2010). "Sorption of Cr (VI) onto Olive Stone in a Packed Bed Column:

- Prediction of Kinetic Parameters and Breakthrough Curves." *Journal of Environmental Engineering* **136**: 1389-1397.
- Martín-Lara, M. A., F. Pagnanelli, S. Mainelli, M. Calero y L. Toro (2008). "Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity." *Journal of Hazardous Materials* **156**: 448-457.
- Miretzky, P. y A. F. Cirelli (2010). "Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review." *Journal of Hazardous Materials* **180**: 1-19.
- Mohan, D. y C. U. Pittman Jr. (2006). "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water." *Journal of Hazardous Materials* **B137**: 762-811.
- Park, D., Y.-S. Yun, D. S. Lee y J. M. Park (2011). "Optimum condition for the removal of Cr(VI) or total Cr using dried leaves of *Pinus densiflora*." *Desalination* **271**: 309-314.
- Park, D., Y. S. Yun, J. H. Jo y J. M. Park (2005). "Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*." *Water Research* **39**: 533-540.
- Selvaraj, K., S. Manonmani y S. Pattabhi (2003). "Removal of hexavalent chromium using distillery sludge." *Bioresource Technology* **89**: 207-211.

- Vijayaraghavan, K., A. Mahadevan, M. Sathishkumar, S. Pavagadhi y R. Balasubramanian (2011). "Biosynthesis of Au(0) from Au(III) via biosorption and bioreduction using brown marine alga *Turbinaria conoides*." *Chemical Engineering Journal* **167**: 223-227.
- Vilar, V. J. P., J. A. B. Valle, A. Bhatnagar, J. C. Santos, S. M. A. Guelli U. de Souza, A. A. U. de Souza, C. M. S. Botelho y R. A. R. Boaventura (2012). "Insights into trivalent chromium biosorption onto protonated brown algae *Pelvetia canaliculata*: Distribution of chromium ionic species on the binding sites." *Chemical Engineering Journal* **200-202**: 140-148.
- Witek-Krowiak, A., R. G. Szafran y S. Modelski (2011). "Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent." *Desalination* **265**: 126-134.

4. ESTUDIOS CON BIOMASA DE HELECHO

4.1 RESUMEN

En este apartado se exponen los resultados que han permitido proponer un método alternativo para el tratamiento de efluentes contaminados con Cr(VI) basado en la interacción de disoluciones de este metal con biomasa de helecho. Para ello, en primer lugar, se ha llevado a cabo el análisis de la composición estructural del biomaterial seleccionado, con el fin de conocer el tipo y la cantidad de grupos funcionales disponibles para la interacción con Cr(VI) durante los procesos de eliminación. Como ya se ha explicado, esta eliminación se debe a la combinación de mecanismos de reducción y adsorción sobre la superficie de la biomasa vegetal. En el caso del helecho los componentes mayoritarios determinados son la lignina y la celulosa, biopolímeros cuya estructura se ha descrito en el apartado *Revisión Bibliográfica* (página 46) y en los que predominan grupos funcionales como los hidroxilo y los carboxilo.

Debido a la importancia del pH en los procesos de interacción entre el Cr(VI) y la biomasa también se han llevado a cabo estudios donde se determina el pH óptimo para la eliminación de cada especie de cromo presente en disolución.

Los estudios cinéticos desarrollados revelan que el Cr(VI) se reduce de forma completa si el tiempo de contacto es suficiente. Por otra parte, el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto por Park y otros (Park *et al.*, 2008b), ha permitido calcular las constantes cinéticas para el proceso de reducción de Cr(VI). Para la implementación de este modelo se ha determinado de forma experimental la cantidad total de grupos oxidables, obteniéndose un valor de 4.86 mmol g⁻¹. Además, también se ha utilizado una variante de este mismo modelo donde en lugar de utilizar el parámetro experimental correspondiente al número de grupos oxidables, este se considera como parámetro de ajuste junto a la constante cinética.

También se han realizado experimentos partiendo de cantidades crecientes de Cr(VI), los cuales han permitido calcular la capacidad máxima de adsorción del helecho considerando la eliminación de cromo total, el valor obtenido ha sido 1.60 mmol g^{-1} .

Por último, el tratamiento en columna ha permitido proponer una aplicación práctica al material seleccionado en procesos de eliminación de metales. De la misma manera, ha sido posible determinar las condiciones óptimas para la eliminación de las dos especies de cromo estudiadas. Las columnas han proporcionado buenos resultados en cuanto a la eliminación de Cr(VI) a pH 2 y de Cr(III) a pH 5.

Parte de los resultados incluidos en este capítulo han sido publicados en el artículo de investigación:

Reduction of Cr(VI) levels in solution using bracken fern biomass: Batch and column studies. Chemical Engineering Journal, 165, 517-523 (2010).

4.2 INTRODUCCIÓN

Pteridium aquilinum, del griego *pteron*: ala y *aquilinum*: de águila, es el nombre científico del helecho común, y hace referencia a la forma de las hojas de este arbusto que recuerdan a las alas de un águila. El helecho es probablemente la planta superior más ampliamente distribuida del planeta, se sabe de su existencia en regiones cálidas, templadas o frías, con excepción de los desiertos. Esta amplia dispersión se debe a la facilidad con la que se esparcen sus esporas con el viento, lo cual les permite formar grandes poblaciones dominantes que impiden el establecimiento de otras especies. Por esta razón, son considerados como maleza en muchas partes del mundo.

En el helecho se han encontrado varios compuestos con un elevado grado de toxicidad, por ejemplo las tiaminasas y antitiaminasas que descomponen la molécula de tiamina (vitamina B1), cofactor esencial del ciclo de Krebs, lo que provoca la avitaminosis en animales no rumiantes y graves hemorragias en rumiantes. Otro compuesto tóxico presente en el helecho es el praquilósido, el cual posee efectos carcinogénicos (Ramos, 1998).

En Galicia, existen más de 70 especies diferentes de helechos. Forman parte de abundantes extensiones de bosque, sobre todo en zonas montañosas y han estado muy presentes en la vida rural, donde se han utilizado fundamentalmente como fertilizante (Niño Ricoi, 2008).

Las características que presenta este material, en cuanto a facilidad de obtención y tratamiento previo a su uso, hacen de él un buen candidato para su utilización en estudios sobre eliminación de metales.

Se conoce poco acerca de las propiedades del helecho en los procesos de eliminación de sustancias tóxicas. Solo existen algunas referencias dedicadas a la eliminación de metales como el mercurio (Carro *et al.*, 2009), cadmio y

plomo (Ho *et al.*, 2004; Ho, 2006; Barriada *et al.*, 2009), cobre (Ho, 2003) o Cr(III) (Lodeiro *et al.*, 2008).

En cuanto a la especie hexavalente de cromo analizada en este apartado, existe una gran cantidad de bibliografía dedicada al estudio de la depuración de efluentes contaminados con cromo, sobre diferentes tipos de materiales orgánicos. Varios autores han demostrado que la interacción de los aniones de Cr(VI) con la materia orgánica se debe fundamentalmente a procesos redox (Elovitz *et al.*, 1995; Wittbrodt *et al.*, 1995; Deng *et al.*, 1996; Kratochvil *et al.*, 1998; Gardea-Torresdey *et al.*, 2000; Cabatingan *et al.*, 2001; Suksabye *et al.*, 2007; Sultan *et al.*, 2007; Fiol *et al.*, 2008; Poch *et al.*, 2010) y especialmente el extenso trabajo de Park y otros (Park *et al.*, 2006; Park *et al.*, 2007a; Park *et al.*, 2007b; Park *et al.*, 2008b). Esto es, que la eliminación de Cr(VI) por la biomasa se debe a un proceso de reducción de aniones de Cr(VI) a cationes de Cr(III). Además, estudios llevados a cabo utilizando Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS) demuestran que el estado de oxidación del cromo unido a la biomasa es total o mayoritariamente el trivalente (Park *et al.*, 2007a). Por lo tanto, la eliminación de cromo hexavalente presente en disolución mediante la utilización de biomasa se debe a la reducción de Cr(VI) acompañada de adsorción de Cr(III) y no a un simple proceso de adsorción sobre la superficie de la biomasa.

A continuación, se presentan datos de equilibrio y cinéticos para la eliminación de Cr(VI) utilizando biomasa de helecho, analizando los parámetros que afectan al proceso como el pH, la concentración inicial de metal y el tiempo de contacto necesario. Por último, también se han llevado a cabo estudios en continuo, optimizando las condiciones operacionales para la aplicación práctica de este tipo procesos.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Caracterización estructural

Para la caracterización estructural de la biomasa de helecho se han analizado los datos referidos a las determinaciones con espectroscopía infrarroja y valoraciones potenciométricas. Por otra parte se han realizado estudios cualitativos sobre la superficie de este material mediante fotos obtenidas con microscopio electrónico de barrido (SEM) y análisis elemental EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

4.3.1.1 Espectroscopía de infrarrojos y valoraciones potenciométricas

En cuanto a su composición estructural, el helecho puede definirse como un material lignocelulósico, teniendo en cuenta el análisis de los espectros infrarrojo realizados (Barriada *et al.*, 2009). Por otra parte, también existen referencias dedicadas al análisis mediante valoraciones potenciométricas de las propiedades ácido-base de este material. En estos estudios, se han utilizando modelos que consideran un solo tipo de grupos (Ecuación de Katchalsky) (Barriada *et al.*, 2009) o de más de un tipo de grupos ácidos (Lodeiro *et al.*, 2008). En la **Tabla 4.1** se recogen los valores numéricos obtenidos en cada caso.

Los valores de pK_a obtenidos revelan la presencia de grupos carboxilo ($pK_a=1.7-4.7$) e hidroxilo ($pK_a=9.5-13$). La ventaja que presenta el uso del modelo que considera dos tipos de grupos es la determinación de la presencia de los grupos hidroxilo, que además resultan ser un 100% más abundantes que los carboxilo.

Tabla 4.1 *pKa* y cantidad de grupos determinados modelizando las valoraciones potenciométricas de helecho

Modelo	<i>pKa</i>	Cantidad de grupos (mmol g ⁻¹)	Referencia
Dos tipos de grupos	3.52±0.06	0.67±0.01	(Lodeiro <i>et al.</i> , 2008)
	10.18±0.04	1.38±0.03	
Ecuación de Katchalsky	4.37±0.13	0.432±0.006	(Barriada <i>et al.</i> , 2009)

Teniendo en cuenta que el proceso de eliminación de Cr(VI) transcurre a través de la reducción a Cr(III) que a su vez se adsorbe sobre la superficie de la biomasa, en este caso y debido a su mayor abundancia, los grupos oxidables son fundamentalmente hidroxilos. Estos, en un primer paso, se oxidan a carboxilos y si la oxidación es total a CO₂. El Cr(III) formado puede ser retenido sobre la superficie de la biomasa o permanecer en disolución (Wang *et al.*, 2011; Lin *et al.*, 2012; Shen *et al.*, 2012).

4.3.1.2 Análisis SEM y EDS

Otra forma de caracterizar la estructura del material es mediante la obtención de imágenes con microscopio electrónico de barrido. Como se observa en la **Figura 4.1**, estas fotografías aportan información cualitativa acerca de la estructura del material analizado, en este caso se observa una estructura formada por partículas superpuestas generando una superficie muy heterogénea.

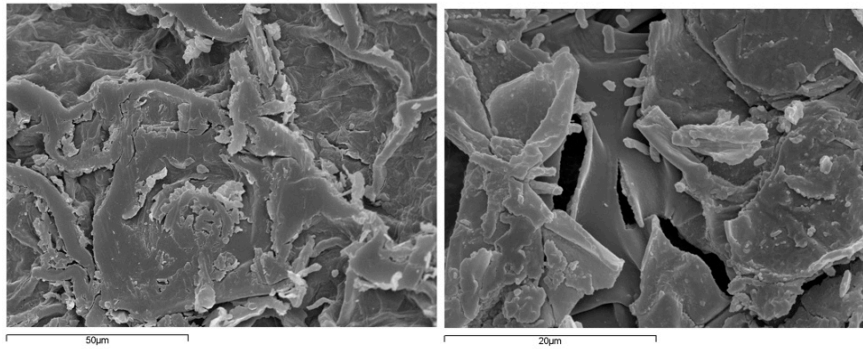


Figura 4.1 Imágenes de SEM obtenidas con biomasa de helecho

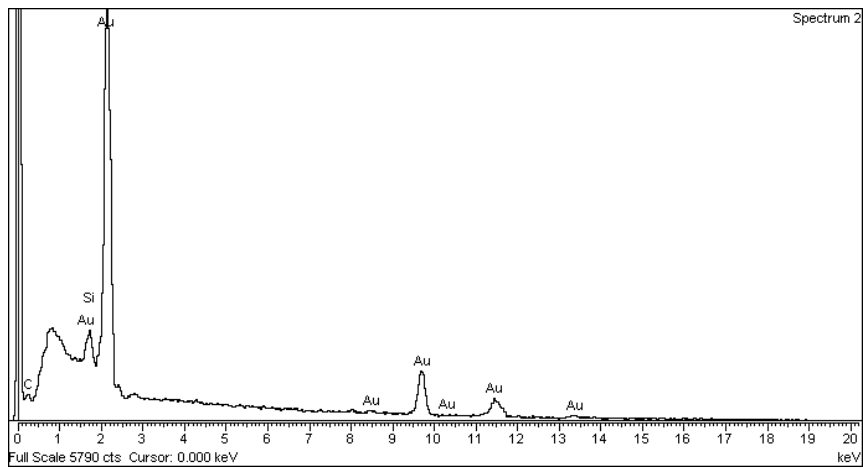


Figura 4.2 Espectro EDS realizado sobre la superficie de helecho.

El análisis elemental realizado con Espectroscopía de rayos-X de Energía Dispersada que se muestra en la **Figura 4.2**, permite comprobar que la superficie es fundamentalmente una matriz carbonosa, los picos de oro que aparecen se deben al pretratamiento al que es necesario someter la muestra para la obtención de las imágenes SEM.

4.3.1.3 Determinación de los grupos oxidables presentes en la biomasa

Otro parámetro a evaluar, a la hora de realizar estudios con Cr(VI), es la cantidad de grupos potencialmente oxidables que posee la biomasa. Experimentalmente, este parámetro puede ser determinado mediante la realización de experimentos en discontinuo donde las condiciones experimentales se optimizan para obtener un medio fuertemente oxidante, esto es, un exceso de Cr(VI) a pH muy ácido. Una vez alcanzado el equilibrio, y considerando una estequiometría 1:1 entre el Cr(VI) reducido y cada grupo capaz de oxidarse, se determina la cantidad de grupos oxidados por gramo de biomasa. En el caso del helecho el valor obtenido es de 4.86 mmol g⁻¹. Si se tiene en cuenta que 1 gramo de un reductor químico como el $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ puede teóricamente reducir 1.20 mmol de Cr(VI) (Park *et al.*, 2008a), la capacidad de un biomaterial como el helecho resulta ser 4 veces mayor. Por esta razón, entre otras, puede ser considerado como alternativa a los tratamientos convencionales.

4.3.2 Influencia del pH en la eliminación de Cr(VI)

Los experimentos para la eliminación de Cr(VI) en función del pH se llevaron a cabo con el fin de determinar las condiciones de pH óptimas para obtener su máxima eliminación. De forma general, la eliminación de metales mediante la utilización de biomateriales está directamente relacionada con el estado iónico de los grupos funcionales activos de la biomasa y con la especiación del metal en disolución. Desde el punto de vista estructural, el

helecho es un material carbonoso en cuya composición se encuentran grupos funcionales aromáticos, hidroxilos, carboxilos, metoxilos y carbonilos. De forma mayoritaria, la biomasa seca utilizada como bioadsorbente puede considerarse como un material lignocelulósico, que es el componente principal de la pared celular vegetal (Bouanda *et al.*, 2002; Suhas *et al.*, 2007).

Para analizar la química en disolución del metal es necesario tener en cuenta que el Cr(VI) inicial se reduce a Cr(III) en contacto con la biomasa, por lo tanto estos dos estados de oxidación están presentes en disolución simultáneamente. Es importante considerar este hecho a la hora de estudiar la especiación del cromo.

El cromo hexavalente existe mayoritariamente como ácido crómico (H_2CrO_4), hidrógeno cromato ($HCrO_4^-$) e ion cromato (CrO_4^{2-}), dependiendo del pH. El H_2CrO_4 predomina a pH menores de 1.0, el $HCrO_4^-$ entre pH 1.0 y 6.0 y el CrO_4^{2-} a pH por encima de 6.0. El diagrama de especiación de la especie Cr(III) muestra como especies mayoritarias el ion Cr^{3+} y el hidroxocomplejo $CrOH^{2+}$ por debajo de pH 5.5. A valores de pH mayores, se observa la formación de distintos compuestos insolubles. El Cr(III) y el Cr(VI) participarán en dos procesos diferentes, adsorción y reducción, que tienen lugar debido a la presencia de los compuestos orgánicos de la superficie de la biomasa.

En la **Figura 4.3** se muestra la influencia del pH sobre la concentración de cromo que permanece en disolución después de 24 h de contacto con la biomasa. Tanto el Cr(VI) como el Cr(III) se ven afectados por el pH de la disolución, la concentración de Cr(III) desciende a medida que aumenta el pH y la eliminación de Cr(VI) se mejora cuando el pH es más bajo.

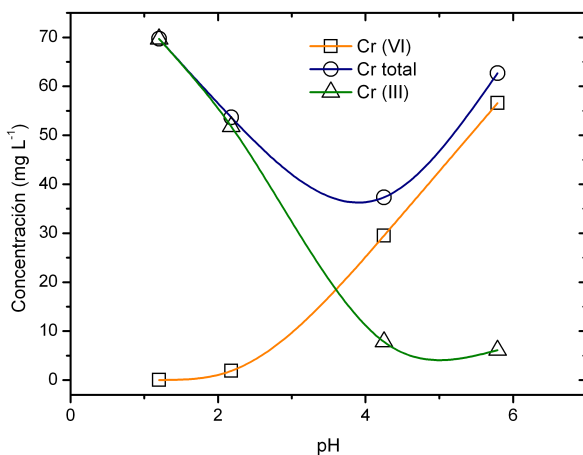
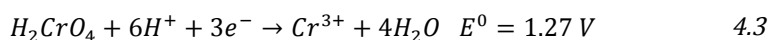
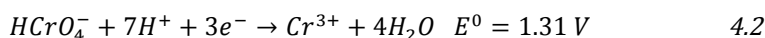
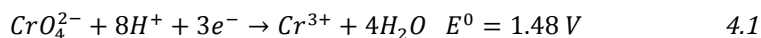


Figura 4.3 Influencia del pH en la concentración de cromo en disolución para suspensiones acuosas de helecho en agua desionizada a 25°C, Ci 100 mg L⁻¹ y dosis de biomasa 2.5 g L⁻¹. Tiempo de contacto 24 h.

Para explicar este comportamiento debe tenerse en cuenta que los grupos donadores de electrones de la biomasa reducen el Cr(VI) a Cr(III). Después de esto, el Cr(III) puede formar complejos con el biomaterial o permanecer en la fase acuosa. En disolución, el Cr(III) estará presente como una mezcla de cationes inorgánicos, pero mayoritariamente formando complejos orgánicos con las moléculas orgánicas liberadas a la disolución por la biomasa que se encuentra en un equilibrio dinámico. A pH bajo los protones pueden coordinarse fácilmente con los grupos ácidos e hidroxilo, haciendo la superficie de la biomasa más positiva. Estas condiciones no solo favorecen la interacción con las especies aniónicas de Cr(VI) sino que también hacen que la reacción de reducción del Cr(VI) sea más favorable, debido a la elevada

concentración de protones. Los protones participan en la reacción redox, por ello a pH bajos esta reacción se desplaza hacia la formación de la especie trivalente, como muestran las reacciones ya mencionadas anteriormente, todas ellas con un potencial estándar positivo:



Cuando aumenta el pH de la disolución, la superficie de la biomasa se hace menos positiva. Que la superficie de la biomasa esté menos cargada implica que la eliminación del Cr(VI) sea menor.

Como muestra la **Figura 4.3**, el comportamiento del Cr(III) es opuesto al del Cr(VI). La eliminación de Cr(III) es debida fundamentalmente a procesos de adsorción. Por lo tanto el incremento de la eliminación de cromo en el intervalo de pH de 1 a 6 puede asociarse al aumento de la carga negativa como consecuencia a la desprotonación de los grupos funcionales ácidos responsables de la unión con la especie catiónica de este metal.

Las interacciones electrostáticas pueden explicarse estudiando el valor de pH al cual el potencial de carga sobre la superficie del material es cero (pH_{pzc}). Este valor puede determinarse utilizando una modificación de las valoraciones potenciométricas de masa (Bourikas *et al.*, 2003; Fiol *et al.*, 2009). El pH de punto cero de carga se define como el valor de pH al que la carga de la superficie de la biomasa presenta valor cero. En el caso del helecho, para determinar este valor, se han realizado diferentes curvas de valoración para distintas cantidades de adsorbente. Los valores de pH de equilibrio representados frente al volumen de ácido añadido permiten obtener las curvas potenciométricas. El pH_{pzc} se ha determinado en el punto de corte de las curvas

potenciométricas con la valoración de un blanco. El valor de pH_{pzc} obtenido para el helecho fue de 4.1.

El punto de carga cero determina la carga de la superficie de la biomasa a un pH dado y su conocimiento aporta información sobre las posibles interacciones electrostáticas entre el adsorbente y las distintas especies del metal. Al valor del pH_{pzc} la carga de los sitios positivos iguala a la de los negativos. Por lo que la determinación del pH_{pzc} permite conocer la ionización de los grupos funcionales y su interacción con las especies metálicas en disolución (Fiol *et al.*, 2009).

Las especies de Cr(VI) interactúan con la biomasa a valores de pH por debajo del pH_{pzc} debido a que la elevada concentración de protones hace que la superficie de la biomasa presente carga positiva. Por otro lado, a un pH más alto que el pH_{pzc} , la mayoría de los grupos presentan carga negativa, en esta situación los iones positivos de Cr(III) pueden unirse a ellos, aumentando la retención del metal debido a la disminución de la repulsión electrostática. Por lo tanto la adsorción del Cr(III) está favorecida a pH altos pero se necesita un paso previo donde tiene lugar la reducción de Cr(VI), lo que hace necesario elegir un pH donde ambos procesos, el de reducción y el de adsorción, tengan lugar.

Como puede observarse en la **Figura 4.3**, los valores de pH cercanos a 4 presentan los mejores resultados en cuanto a la eliminación de cromo total. Por esta razón, el pH 4 fue seleccionado como pH de compromiso al que se llevaron a cabo las isotermas de adsorción. A fin de disminuir el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, también se han llevado a cabo experimentos a pH 2, donde los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio son menores que a pH 4.

Para el cálculo del porcentaje de eliminación se utilizó la expresión siguiente:

$$E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad 4.4$$

donde C_f es la concentración final (a $t=24h$).

A pH bajo, el porcentaje de eliminación de Cr(VI) está próximo al 100%, este valor se va haciendo menor a medida que el pH aumenta hasta alcanzar un valor mínimo a pH 6. Para el Cr(III) los mejores porcentajes de eliminación se observan a pH alto, alcanzándose un 94% a pH 6. Cuando se evalúa la eliminación en función del cromo total, es a pH cercano a 4 donde se obtiene el mejor resultado, un 63%.

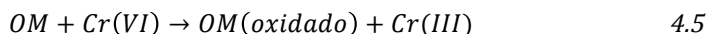
4.3.3 Estudios cinéticos

Los experimentos cinéticos se desarrollan con el fin de determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Como ya se ha mencionado, la eliminación de Cr(VI) mediante la utilización de biomateriales tiene lugar mediante dos procesos, reducción y adsorción. En este caso, se han estudiado las cinéticas de reducción de Cr(VI) en contacto con biomasa de helecho, a diferentes concentraciones de Cr(VI) y a dos valores de pH diferentes.

Para la interpretación de las cinéticas de reducción se utilizó el modelo propuesto por Park y otros (Park *et al.*, 2007b), el cual considera que la reacción de reducción es irreversible y completa a pH ácido, ya que experimentalmente se observa que todo el Cr(VI) pasa a Cr(III).

A continuación se resume el desarrollo del mecanismo propuesto, la deducción completa puede consultarse en el apartado *Modelo de Park* dentro de la *Revisión Bibliográfica* (página 72).

De forma general, la reducción de Cr(VI) por un único compuesto orgánico podría describirse mediante la siguiente reacción:



OM representa a cualquier compuesto orgánico de la biomasa, y la constante cinética para esta ecuación puede representarse por k' .

A pH constante la velocidad de reducción de $Cr(VI)$ por un compuesto orgánico es:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k'[OM][Cr(VI)] \quad 4.6$$

Se supone que la velocidad de reducción de cada compuesto orgánico simple que compone la biomasa va a tener una ecuación cinética similar. Por lo tanto, si estas reacciones tienen lugar en paralelo, entonces la ecuación de velocidad de reducción puede representarse por R , que es simplemente la suma de las reacciones individuales para cada compuesto orgánico.

$$R = \frac{d[Cr(VI)]}{dt} = \left(- \sum_{i=1}^n k_i [OM_i] \right) [Cr(VI)] \quad 4.7$$

donde k_i y $[OM_i]$ son la constante cinética y la concentración de cada compuesto orgánico i en la biomasa, respectivamente.

Llegados a este punto, se puede definir una nueva constante cinética general como:

$$k = \sum_{i=1}^n k_i f_i \quad 4.8$$

donde f_i representa la relación entre la concentración de los compuestos orgánicos i y la concentración de compuestos orgánicos totales $[OMs]$.

$$f_i = \frac{[OM_i]}{[OMs]} \quad 4.9$$

A partir de esta expresión puede desarrollarse una nueva ecuación cinética referida a los compuestos orgánicos, de forma similar a la Ecuación 4.6:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[OMs][Cr(VI)] \quad 4.10$$

donde k depende de la fracción o composición de los compuestos orgánicos simples en la biomasa.

El modelo propuesto también sugiere que la ecuación de velocidad es de primer orden respecto al Cr(VI) y a la concentración de compuestos orgánicos. Por tanto, la constante cinética disminuirá a medida que pase el tiempo debido a la disminución de la concentración de Cr(VI) y a la reducción en la reactividad de los compuestos orgánicos a medida que se van oxidando. Esto hace que deba tenerse en cuenta la oxidación de los compuestos orgánicos que reducen el Cr(VI).

Para un determinado tiempo, la concentración de compuestos orgánicos que reducen Cr(VI) es:

$$[OMs] = [OMs]_0(1 - X_{oxi}) \quad 4.11$$

donde X_{oxi} representa la fracción de compuestos orgánicos oxidados y puede calcularse como sigue, si se considera que la reacción entre los OMs y el Cr(VI) es 1:1:

$$X_{oxi} = \frac{\Delta[Cr(VI)]}{[OMs]_0} = \frac{[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]}{[OMs]_0} \quad 4.12$$

donde $[OMs]_0$ es la concentración de compuestos orgánicos equivalentes capaces de reducir Cr(VI) que puede calcularse de la siguiente manera:

$$[OMs]_0 = C_{OC}^* [B] \quad 4.13$$

donde $[B]$ es la concentración de biomasa y C_{OC}^* indica el contenido de compuestos orgánicos equivalentes por gramo de biomasa. C_{OC}^* es un parámetro determinado experimentalmente que, en el caso del helecho, toma el valor de 4.86 mmol g⁻¹.

Combinando las Ecuaciones de la 4.10 a la 4.12 e integrando la ecuación resultante se llega a una ecuación cuya forma general es:

$$y = kt \quad 4.14$$

donde:

$$y = \frac{\ln \left(\frac{[Cr(VI)]_0 ([OMs]_0 - [Cr(VI)]_0 + [Cr(VI)])}{[OMs]_0 \cdot [Cr(VI)]} \right)}{[OMs]_0 - [Cr(VI)]_0} \quad 4.15$$

A pH y temperatura constante, la representación gráfica de y frente a t debería ser una recta con pendiente k , la constante cinética de la reacción de reducción.

Experimentalmente, se ha observado que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio varía considerablemente dependiendo de las condiciones de pH. Así para pH 2 el equilibrio se alcanzó en 1 día, mientras que para pH 4 fueron necesarios 3 días. En ambos casos, y para una concentración inicial de 100 mg L⁻¹, se observó que la eliminación de Cr(VI) en disolución es completa si el tiempo es suficiente (ver **Figura 4.4**).

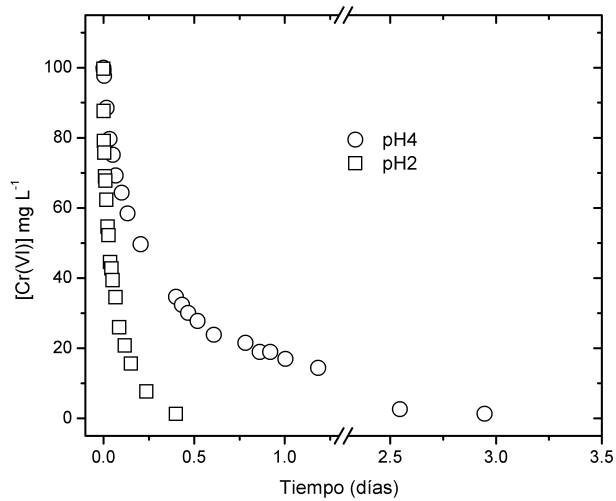


Figura 4.4 Cinéticas de eliminación de Cr(VI) a pH 2 y pH 4 para una dosis de biomasa de 2.5 g L^{-1} y concentración inicial de Cr(VI) 100 mg L^{-1} a 25°C .

El ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto permite calcular los valores de y para los experimentos en discontinuo a pH 2 y representarlos frente al tiempo (**Figura 4.5**).

La representación obtenida es prácticamente lineal, indicando un buen ajuste al modelo propuesto; los coeficientes de regresión obtenidos son altos, como puede verse en la **Tabla 4.2**.

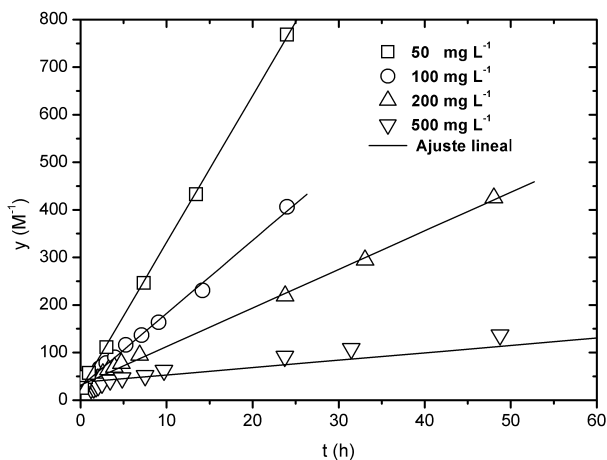


Figura 4.5 Representación de y frente a t de acuerdo con la Ecuación 4.15, para experimentos de reducción a pH 2 y 25°C, dosis de biomasa 2.5 g L⁻¹.

Tabla 4.2 Parámetros de ajuste para la reducción de Cr(VI) con helecho de acuerdo con la Ecuación 4.15 a pH 2.

Concentración	pH	k (M ⁻¹)	r^2
500 mg L ⁻¹	2	1.5±0.1	0.96
200 mg L ⁻¹	2	8.1±0.1	0.9990
100 mg L ⁻¹	2	15.0±0.3	0.998
50 mg L ⁻¹	2	30.9±0.2	0.9990

El valor de k no es constante a pH 2, este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que el modelo propuesto considera que la constante de reacción depende de la fracción de compuestos orgánicos capaces de reducir

Cr(VI), o lo que es lo mismo, de la composición de la materia orgánica. El biomaterial utilizado en este estudio presenta una elevada cantidad de grupos funcionales que pueden participar en la reducción. Estos grupos tienen diferentes constantes de reducción, por lo tanto, cuando k se interpreta según la Ecuación 4.8, los diferentes términos individuales dependen fuertemente de la concentración inicial de Cr(VI). A concentraciones bajas de Cr(VI) predominará la participación de la fracción de grupos orgánicos con constantes de reducción más elevadas. Esto hace que de forma general la constante cinética general varíe con la concentración de Cr(VI).

Además, para el cálculo de los valores de y , el modelo considera la participación en el proceso de reducción de todos los grupos potencialmente oxidables, definidos por el parámetro experimental C_{OC}^* . Sin embargo, los experimentos en discontinuo realizados se han desarrollado en condiciones de exceso de materia orgánica respecto al Cr(VI) en disolución, por lo que, la cantidad de grupos que participan en la reducción no es necesariamente la cantidad máxima grupos determinada experimentalmente.

Por esta razón se ha propuesto un análisis alternativo de los datos, teniendo en cuenta el modelo cinético descrito anteriormente, pero considerando que el factor C_{OC}^* es una variable más del proceso de reducción. La concentración de Cr(VI) teórica se ha calculado mediante la siguiente ecuación, solución integrada de la Ecuación 4.10.

$$[Cr(VI)] = \frac{[Cr(VI)]_0[B]C_{OC}^* - [Cr(VI)]_0^2}{[B]C_{OC}^* e^{kt([B]C_{OC}^* - [Cr(VI)]_0)} - [Cr(VI)]_0} \quad 4.16$$

El ajuste de los datos experimentales se ha llevado a cabo minimizando el sumatorio de la diferencia de logaritmos de las concentraciones experimental y teórica al cuadrado, considerando como parámetros ajustables tanto la constante cinética k como la cantidad de grupos oxidables C_{OC}^* . La optimización

de los parámetros anteriores que hace mínima la diferencia entre los datos teóricos y los experimentales se han determinado utilizando la herramienta Solver para Excel.

En la **Figura 4.6** se muestran los datos experimentales y las curvas correspondientes al ajuste considerado.

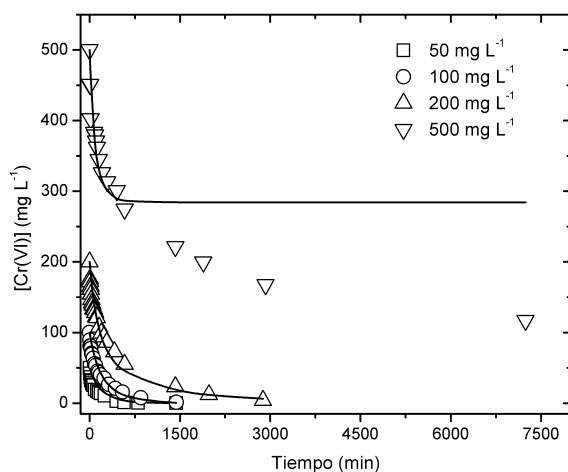


Figura 4.6 Variación de la $[Cr(VI)]$ con el tiempo para las cinéticas obtenidas con $[Cr(VI)]_0$ 50 (cuadrados), 100 (círculos), 200 (triángulos) y 500 (triángulos invertidos) $mg L^{-1}$ a pH 2 y $25^{\circ}C$, dosis de biomasa $2.5 g L^{-1}$.

Para la cinética realizada con concentración inicial de $500 mg L^{-1}$ el modelo no es capaz de reproducir de forma adecuada los datos experimentales. El elevado tiempo de contacto entre la disolución y la biomasa, con el consiguiente deterioro de la misma puede ser la causa de la diferencia observada.

Por esta razón se ha realizado un nuevo ajuste excluyendo la serie de datos correspondiente a esta concentración, los resultados obtenidos se muestra en la **Figura 4.7**.

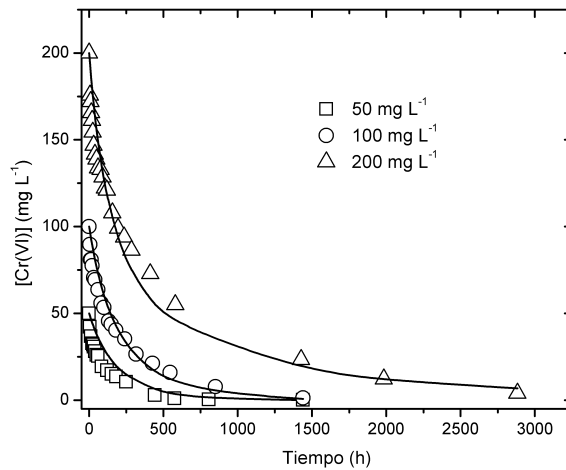


Figura 4.7 Variación de la $[Cr(VI)]$ con el tiempo para las cinéticas obtenidas con $[Cr(VI)]_0$ 50 (cuadrados), 100 (círculos), 200 (triángulos) a pH 2 y 25°C, dosis de biomasa 2.5 g L⁻¹.

Los datos correspondientes a la constante cinética y a C_{OC}^* obtenidos del ajuste se resumen en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3 Valores de k y C_{OC}^* optimizados que mejor ajustan los datos experimentales para la reducción de Cr(VI) con helecho.

Serie de datos	C_{OC}^* (mg g^{-1})	k ($\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$\log k$
Incluyendo la serie 500 mg L^{-1}	86.3 ± 0.6	$2.6 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-6}$	-4.590 ± 0.003
Eliminando la serie 500 mg L^{-1}	85.5 ± 0.7	$2.6 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-6}$	-4.580 ± 0.004

A pesar de que el ajuste de la concentración más elevada de Cr(VI) se desvía considerablemente de los datos experimentales, la diferencia observada en los parámetros obtenidos eliminando o considerando esta serie de datos no es apreciable.

El valor determinado para la concentración de grupos oxidables es más bajo que el determinado experimentalmente (252.72 mg g^{-1}), lo cual confirma la hipótesis de que no todos los grupos potencialmente oxidables participan en la reducción de Cr(VI).

4.3.4 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción fueron estudiadas con dos propósitos, determinar la afinidad entre el adsorbente (biomasa) y el sorbato (metal) y conocer la distribución del metal en la fase líquida y la sólida. El análisis de los datos de equilibrio y su modelización permiten predecir la bioadsorción del metal. Los valores de adsorción del metal (Q) han sido calculados utilizando la siguiente expresión:

$$Q = \frac{V \cdot (C_i - C_e)}{m_s} \quad 4.17$$

donde V es el volumen de la disolución, C_i es la concentración inicial de Cr(VI), C_e es la concentración de equilibrio de cromo total en disolución y m_s es la masa de bioadsorbente seco.

La **Tabla 4.4** muestra los distintos modelos de isoterma de adsorción utilizados en este trabajo para el ajuste de los datos experimentales obtenidos con helecho.

Tabla 4.4 Modelos de isoterma de adsorción

Isoterma	Ecuación	Número de parámetros ajustables
Langmuir	$Q = \frac{Q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	2
Freundlich	$Q = K_f \cdot C_e^{1/n}$	2
Langmuir-Freundlich	$Q = \frac{Q_{max} \cdot (b \cdot C_e)^{1/n}}{1 + (b \cdot C_e)^{1/n}}$	3

El parámetro Q_{max} representa la capacidad máxima de adsorción y b es la constante de afinidad: un valor elevado indica una elevada pendiente cuando las concentraciones de equilibrio son bajas, reflejando una elevada afinidad del bioadsorbente por el adsorbato, n es un parámetro empírico que varía con el grado de heterogeneidad y K_f se relaciona con la capacidad de adsorción.

Antes de describir el equilibrio para la eliminación de cromo es necesario tener en cuenta que las disoluciones en equilibrio contienen tanto Cr(VI) como Cr(III). Por esta razón, las isotermas fueron calculadas teniendo en

cuenta la concentración de cromo total eliminado de disolución. La representación de los datos obtenidos a pH 2 se muestra en la **Figura 4.8** junto con los ajustes a los tres modelos de isoterma seleccionados.

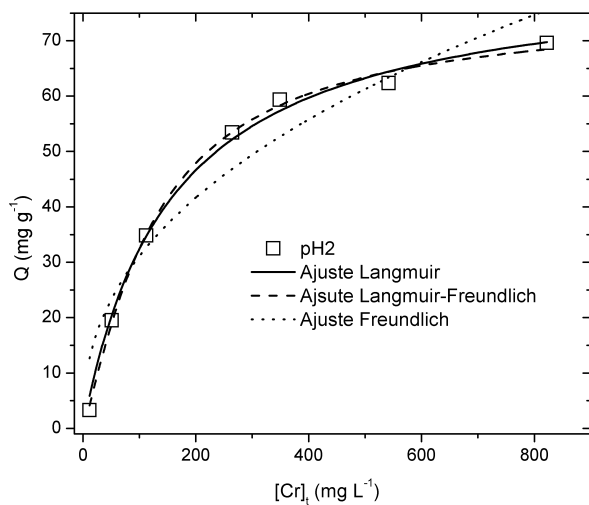


Figura 4.8 Eliminación de cromo total en función de la concentración de metal en disoluciones de helecho (2.5 g L^{-1}) en agua desionizada a pH 2, tiempo de equilibrio 24 h a 25°C .

Por otra parte, los ajustes de los datos a pH 4 pueden verse en la **Figura 4.9**.

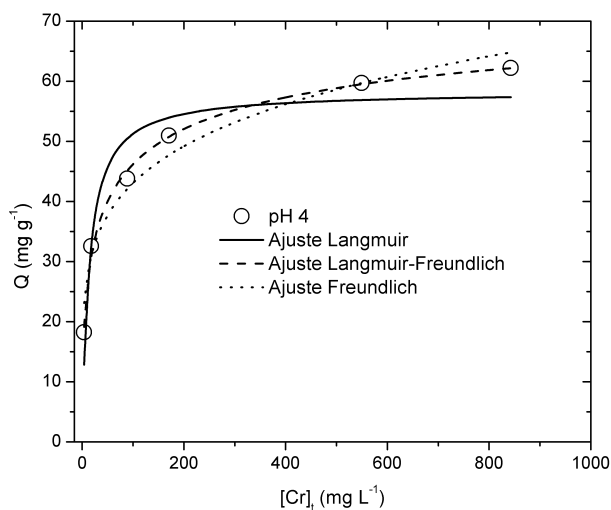


Figura 4.9 Eliminación de cromo total en función de la concentración de metal en disoluciones de helecho (2.5 g L^{-1}) en agua desionizada a pH 4, tiempo de equilibrio 7 días 25°C .

En la **Tabla 4.5** se recogen los valores correspondientes a los parámetros de ajuste para los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para la eliminación de Cr(VI) con helecho a pH 2 y a pH 4. El modelo de Langmuir-Freundlich permite obtener los mejores ajustes. También puede destacarse que los datos experimentales se ajustan de forma adecuada al modelo de Langmuir.

Tabla 4.5 Parámetros de ajuste para los modelos de isoterma de la **Tabla 4.4** de la adsorción de Cr total (Cr(VI) y Cr(III)) por helecho a pH 2 y 4 a 25°C.

Modelo	pH	Q_{max} (mg g^{-1})	K_f ($\text{mg}^{-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	b (L mg^{-1})	n	r^2
Langmuir	2	83±3		0.0064±0.007		0.995
	4	58±3		0.07±0.02		0.92
Langmuir-Freundlich	2	76±3		0.008±0.001	0.8±0.2	0.998
	4	79±7		0.02±0.01	2.2±0.3	0.996
Freundlich	2		4±2		2.4±0.4	0.94
	4		18±2		5.2±0.6	0.97

Los modelos utilizados permiten describir de forma sencilla los datos experimentales, además proporcionan parámetros tan importantes como la capacidad máxima para retener cromo del helecho (Q_{max}) o la afinidad entre el helecho y el Cr(VI) (b). Los valores de Q_{max} obtenidos permiten comparar la capacidad de adsorción del helecho con el valor obtenido con otros materiales. Algunos ejemplos de capacidades de adsorción máximas de varios metales para distintos tipos de biomasa se muestran en la **Tabla 4.6**.

Como se refleja en la **Tabla 4.6**, los valores de eliminación máxima obtenidos con helecho, 1.60 mmol g^{-1} , utilizando el ajuste de Langmuir-Freundlich, son mayores que los obtenidos con otros materiales como son el polvo de té o de café. El helecho también ha sido probado como bioadsorbente de otros metales como el Cd, el Pb o el Hg; para estos metales los valores de Q_{max} son más bajos que los obtenidos para el Cr(VI). Por tanto, el helecho puede ser considerado como una buena alternativa para la eliminación de Cr(VI) presente en disolución.

Tabla 4.6 Datos de eliminación máxima obtenidos con diferentes materiales

Biomasa	Metal	Q_{max} (mmol g ⁻¹)	Referencia
Polvo de té	Cr	0.86	(Prabhakaran <i>et al.</i> , 2009)
Polvo de café	Cr	0.75	
Helecho	Cr	1.60	Este estudio
Helecho	Cd	0.41	(Barriada <i>et al.</i> , 2009)
Helecho	Pb	0.41	
Helecho	Hg	0.32	
<i>Sargassum muticum</i>	Hg	1.03	(Carro <i>et al.</i> , 2009)
Posos de café	Hg	0.20	

Los estudios de adsorción realizados con Cr(III) sugieren la implicación de los grupos carboxilo en los procesos de retención del mismo, sin embargo en el caso de estar presente la especie hexavalente, el mecanismo puede considerarse más complejo, de ahí que la cantidad de cromo adsorbido sea muy superior a la cantidad de grupos carboxilo determinados (ver apartado 4.3.1). Esta diferencia puede ser debida a la aparición de nuevos grupos carboxilo como consecuencia de la reducción de Cr(VI) sobre los que puede quedar retenido el Cr(III).

4.3.5 Experimentos en columna

Los estudios en columna fueron llevados a cabo de dos maneras distintas con el fin de seleccionar la mejor alternativa para una posible aplicación en la depuración de aguas contaminadas con Cr(VI). Los experimentos en discontinuo indican que 4 es un pH óptimo para la

eliminación de cromo total, por lo tanto, el primer estudio se desarrolló a este valor de pH. También se ha demostrado que a pH 2 se obtienen las mejores condiciones para una rápida reducción de Cr(VI), por esta razón, se diseñó otro experimento para eliminar el Cr(VI) por reducción a pH 2. El Cr(III) formado durante la reducción fue eliminado a continuación por adsorción a pH 5, condiciones de pH optimizadas en estudios previos de adsorción de Cr(III) sobre helecho (Lodeiro *et al.*, 2008).

De esta forma, se han propuesto dos alternativas para la eliminación usando columnas de lecho fijo: (a) una columna en un único paso a pH 4 donde tanto el Cr(VI) como el Cr(III) son eliminados simultáneamente por la biomasa de helecho. (b) Una columna llevada a cabo en dos pasos, una primera parte, a pH 2, donde el Cr(VI) se reduce a Cr(III) y a continuación, un segundo paso a pH 5, donde la disolución obtenida del primer paso, que contiene Cr(III) se alimenta sobre el mismo lecho utilizado inicialmente.

Estas dos alternativas fueron probadas, obteniéndose la curva de ruptura para cada una de ellas. En este caso, se consideró el punto de ruptura como el tiempo al que la concentración a la salida alcanza el 1% de la concentración presente en la entrada.

Los resultados obtenidos a pH 4 se presentan en la **Figura 4.10**. Puede observarse como la concentración de Cr(VI) experimenta una subida pronunciada hasta que se estabiliza en un valor próximo a 40 mg L^{-1} después de 1.5 h. El punto de ruptura no pudo determinarse en este experimento, ya que el 1% de la concentración inicial fue alcanzado a tiempo cero. La concentración de Cr(III) determinada en el efluente no es significativa.

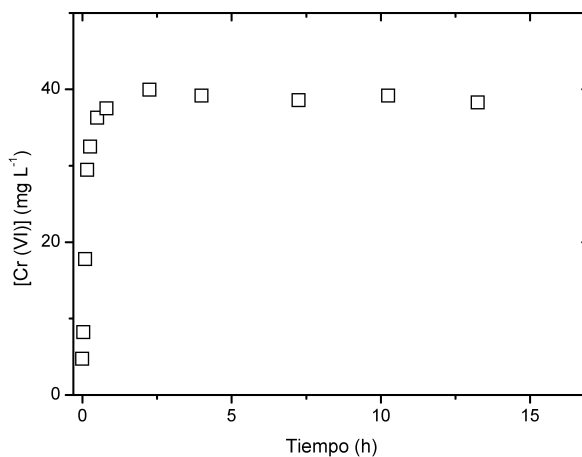


Figura 4.10 Curva de ruptura para la eliminación de Cr(VI) (concentración inicial 50 mg L^{-1}) por helecho (30 g) y flujo constante (10 mL min^{-1}), pH a la entrada de la columna: 4 y pH en la disolución de salida: 5.4-5.6.

Para la columna en dos pasos, los resultados obtenidos en el experimento a pH 2 se muestran en la **Figura 4.11**. En esta representación puede verse la evolución de la concentración de Cr(VI) y de Cr(III) con el tiempo. Dado el comportamiento del Cr(VI), el punto de ruptura se alcanzó a las 36 h de funcionamiento (ver **Figura 4.11**), por lo que se consiguió tratar un volumen de 30 L de agua contaminada con Cr(VI). Como el proceso responsable de la eliminación de Cr(VI) en estas condiciones de pH es la reducción, el Cr(III) procedente de la reducción aparece en disolución desde el primer momento, como puede observarse en la **Figura 4.11**. La concentración de Cr(III) a la salida crece hasta alcanzar el valor máximo de 30 mg L^{-1} . En este momento, se alcanza la capacidad máxima de reducción, los grupos capaces de

reducir Cr(VI) a Cr(III) se agotan, lo que hace que la concentración de Cr(VI) empiece a crecer mientras la concentración de Cr(III) va disminuyendo. La disolución de salida obtenida justo antes del punto de ruptura contiene cerca de 30 mg L^{-1} de Cr(III). Por esta razón, se preparó una disolución de esta concentración para el siguiente paso del tratamiento.

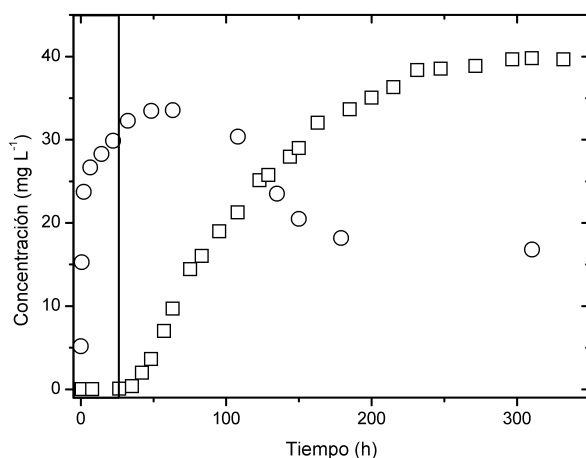


Figura 4.11 Curva de ruptura para la reducción de Cr(VI) (concentración inicial 50 mg L^{-1}) por helecho (30 g) y flujo constante (10 mL min^{-1}). La concentración (mg L^{-1}) representa la concentración de Cr(VI) (cuadrados) y Cr(III) (círculos) en el efluente. pH a la entrada: 1.8-2.0.

El lecho oxidado de la primera columna fue reutilizado para eliminar el Cr(III) del efluente obtenido. Para llevar a cabo este proceso, la columna se alimentó con la disolución de Cr(III) de 30 mg L^{-1} . Para favorecer la adsorción y de acuerdo con los estudios en discontinuo realizados previamente (Lodeiro *et al.*, 2008), el pH de la disolución se mantuvo en 5. La curva de ruptura

obtenida se representa en la **Figura 4.12**. El punto de ruptura se alcanzó a las 1.18 h, por lo que se consiguió obtener un volumen de 0.70 L de disolución libre de metal. Desde las 1.18 h hasta las 75, la concentración de Cr(III) en disolución fue aumentando hasta alcanzarse una zona de estabilización cuando la concentración en el efluente se mantuvo aceptablemente constante en un 80% de la concentración inicial de metal.

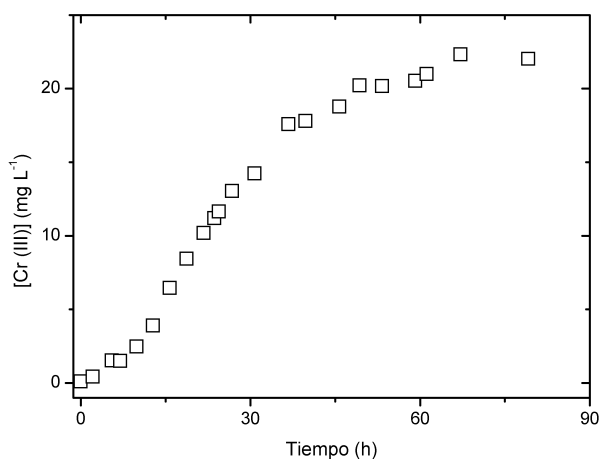


Figura 4.12 Curva de ruptura para la adsorción de Cr(III) (concentración inicial 30 mg L^{-1}) por helecho (30 g) a flujo constante (10 mL min^{-1}). pH de la disolución de entrada: 5.2 y pH de la disolución de salida: 4.0-4.2.

El hecho de que la concentración final en el efluente no alcance el valor de concentración inicial a la entrada, puede explicarse teniendo en cuenta que la bioadsorción implica un gran número de procesos además de la adsorción propiamente dicha. De esta forma el Cr(III) puesto en contacto con

la biomasa puede sufrir otras formas de eliminación entre las que se encuentra la precipitación. Por esta razón no llega a observarse un 100% de la concentración inicial en el efluente cuando se alcanza el máximo en la curva de ruptura.

Después del análisis de los datos, se realizó un estudio de las dos alternativas propuestas para elegir la mejor opción para la eliminación de Cr(VI).

Como se observó en los estudios en discontinuo, un valor de pH 4 proporciona las mejores condiciones para la eliminación de cromo, sin embargo, los estudios en columna demostraron que este pH no tiene interés práctico. Inicialmente, existe una pequeña cantidad de grupos oxidables capaces de reducir Cr(VI), pero en tan solo 1.5 h se saturan. Por esta razón, en un período de tiempo muy corto, la concentración de Cr(VI) en el efluente es considerable.

A pH 2, la columna es capaz de reducir Cr(VI) durante 36 h. El segundo paso, reajustando el pH del lecho, también demostró ser efectivo en la eliminación de Cr(III). Por lo que el esquema diseñado en dos pasos resultó ser eficiente en la eliminación de cromo total. Además, con esta configuración se consigue la eliminación efectiva de Cr(VI), que es la especie que tiene asociados mayores problemas de contaminación debido a su toxicidad. Por esta razón, la alternativa consistente en realizar la eliminación en dos pasos con un ajuste intermedio de pH es la que mejores resultados aportó en cuanto a la eliminación de cromo total.

4.4 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio hacen posible la evaluación del uso potencial del helecho como reductor y adsorbente de cromo. El análisis de los mismos permite concluir que las características de este biomaterial de bajo coste son adecuadas para depuración de efluentes contaminados con Cr(VI). Se ha demostrado que la eliminación de cromo se debe a un proceso de reducción acompañado de adsorción, fuertemente dependiente del pH. En este sentido, el pH 4 fue seleccionado como pH óptimo de compromiso para la eliminación de cromo total en estudios en discontinuo.

Los estudios cinéticos mostraron que el Cr(VI) puede ser eliminado totalmente de disolución si el contacto con la biomasa es lo suficientemente largo. También se observó que los resultados de Q_{max} obtenidos son similares o incluso más altos que los encontrados para otros materiales como el polvo de café o de té.

Por último, los experimentos llevados a cabo en columna permitieron concluir que un proceso combinado de reducción a pH 2, seguido de adsorción de Cr(III) a pH 5 permite eliminar elevadas cantidades de cromo total.

4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barriada, J. L., S. Caridad, P. Lodeiro, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2009). "Physicochemical characterisation of the ubiquitous bracken fern as useful biomaterial for preconcentration of heavy metals." *Bioresource Technology* **100**: 1561-1567.
- Bouanda, J., L. Dupont, J. Dumonceau y M. Aplincourt (2002). "Use of a NICA-Donnan approach for analysis of proton binding to a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **373**: 174-182.
- Bourikas, K., J. Vakros, C. Kordulis y A. Lycourghiotis (2003). "Potentiometric mass titrations: Experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides." *Journal of Physical Chemistry B* **107**: 9441-9451.
- Cabatingan, L. K., R. C. Agapay, J. L. L. Rakels, M. Ottens y L. A. M. van der Wielen (2001). "Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40**: 2302-2309.
- Carro, L., R. Herrero, J. L. Barriada y M. E. Sastre de Vicente (2009). "Mercury removal: a physicochemical study of metal interaction with natural materials." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **84**: 1688-1696.

- Deng, B. L. y A. T. Stone (1996). "Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: Reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces." *Environmental Science & Technology* **30**: 2484-2494.
- Elovitz, M. S. y W. Fish (1995). "Redox interactions of Cr(VI) and substituted phenols: products and mechanism." *Environmental Science & Technology* **29**: 1933-1943.
- Fiol, N., C. Escudero y I. Villaescusa (2008). "Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark." *Bioresource Technology* **99**: 5030-5036.
- Fiol, N. y I. Villaescusa (2009). "Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies." *Environmental Chemistry Letters* **7**: 79-84.
- Gardea-Torresdey, J. L., K. J. Tiemann, V. Armendariz, L. Bess-Oberto, R. R. Chianelli, J. Rios, J. G. Parsons y G. Gamez (2000). "Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass." *Journal of Hazardous Materials* **80**: 175-188.
- Ho, Y. S. (2003). "Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern." *Water Research* **37**: 2323-2330.
- Ho, Y. S. (2006). "Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods." *Water Research* **40**: 119-125.

- Ho, Y. S., W. T. Chiu, C. S. Hsu y C. T. Huang (2004). "Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent." *Hydrometallurgy* **73**: 55-61.
- Kratochvil, D., P. Pimentel y B. Volesky (1998). "Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent." *Environmental Science & Technology* **32**: 2693-2698.
- Lin, Y.-C. y S.-L. Wang (2012). "Chromium(VI) reactions of polysaccharide biopolymers." *Chemical Engineering Journal* **181-182**: 479-485.
- Lodeiro, P., A. Fuentes, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2008). "Cr^{III} binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups." *Environmental Chemistry* **5**: 355-365.
- Niño Ricoi, H. (2008). *Guía dos fentos de Galicia*, Baia Edicións.
- Park, D., S. R. Lim, Y. S. Yun y J. M. Park (2007a). "Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction." *Chemosphere* **70**: 298-305.
- Park, D., S. R. Lim, Y. S. Yun y J. M. Park (2008a). "Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste." *Bioresource Technology* **99**: 8810-8818.
- Park, D., Y. S. Yun, C. K. Ahn y J. M. Park (2007b). "Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass." *Chemosphere* **66**: 939-946.

- Park, D., Y. S. Yun, D. S. Lee, S. R. Lim y J. M. Park (2006). "Column study on Cr(VI)-reduction using the brown seaweed *Ecklonia* biomass." *Journal of Hazardous Materials* **B137**: 1377-1384.
- Park, D., Y. S. Yun, H. W. Lee y J. M. Park (2008b). "Advanced kinetic model of the Cr(VI) removal by biomaterials at various pHs and temperatures." *Bioresource Technology* **99**: 1141-1147.
- Poch, J. y I. Villaescusa (2010). "A model to describe Cr(VI) kinetics biosorption." *Journal of Hazardous Materials* **175**: 770-778.
- Prabhakaran, S. K., K. Vijayaraghavan y R. Balasubramanian (2009). "Removal of Cr(VI) Ions by Spent Tea and Coffee Dusts: Reduction to Cr(III) and Biosorption." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48**: 2113-2117.
- Ramos, G., P. Frutos, F.J. Giráldez y A.R. Mantecón (1998). "Los compuestos secundarios de las plantas en la nutrición de los herbívoros." *Archivos de zootecnia* **17**: 597-620.
- Shen, Y.-S., S.-L. Wang, Y.-M. Tzou, Y.-Y. Yan y W.-H. Kuan (2012). "Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars - The effect of surface functionality." *Bioresource Technology* **104**: 165-172.
- Suhas, P. J. M. Carrott y M. M. L. R. Carrot (2007). "Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review." *Bioresource Technology* **98**: 2301-2312.

-
- Suksabye, P., P. Thiravetyan, W. Nakbanpote y S. Chayabutra (2007). "Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith." *Journal of Hazardous Materials* **141**: 637-644.
- Sultan, S. y S. Hasnain (2007). "Reduction of toxic hexavalent chromium by *ochrobactrum intermedium* strain SDCr-5 stimulated by heavy metals." *Bioresource Technology* **98**: 340-344.
- Wang, S.-L. y J.-F. Lee (2011). "Reaction mechanism of hexavalent chromium with cellulose." *Chemical Engineering Journal* **174**: 289-295.
- Wittbrodt, P. R. y C. D. Palmer (1995). "Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid." *Environmental Science & Technology* **29**: 255-263.

5. ESTUDIOS CON BIOMASA DE SARGASSUM MUTICUM

5.1 RESUMEN

En este estudio se ha seleccionado la biomasa del alga invasora *S. muticum* para realizar el tratamiento de disoluciones contaminadas con Cr(VI). En primer lugar se ha realizado un estudio de caracterización superficial de la biomasa, antes y después del tratamiento con Cr(VI), a través del análisis superficial utilizando microscopio electrónico de barrido (SEM), análisis elemental por Espectroscopía de rayos-X Energía Dispersada (EDS), medidas de infrarrojo y valoraciones potenciométricas. También se ha utilizado un nuevo método para la determinación de la cantidad de grupos oxidables presentes en la biomasa que consiste en el análisis de los resultados de una prueba en columna.

Para favorecer una eliminación eficaz del contaminante seleccionado se escogieron condiciones de pH fuertemente ácidas. Asimismo, se llevó a cabo un estudio de la capacidad de eliminación de Cr(VI) sobre el material modificado con un sencillo tratamiento ácido de la biomasa nativa de *S. muticum*, con la que se consiguió reducir los tiempos de equilibrio.

También se han llevado a cabo estudios cinéticos utilizando distintas dosis de biomaterial, obteniendo de esta forma tiempos de equilibrio menores con las dosis más elevadas. Utilizando los dos tipos de biomasa se han determinado los parámetros cinéticos que caracterizan el proceso de reducción.

Se han analizado los datos experimentales de equilibrio para obtener un valor de capacidad máxima de adsorción de 16 mg g^{-1} (0.31 mmol g^{-1}).

Por último, se ha llevado a cabo experimentos en columna que han permitido distinguir el proceso que tiene lugar durante la eliminación de Cr(VI): en primer lugar la reducción del cromo hexavalente a Cr(III) y, a continuación, la adsorción de las especies formadas. Teniendo en cuenta las

condiciones seleccionadas, la biomasa es capaz de reducir todo el Cr(VI) alimentado durante 77h.

Los resultados obtenidos han dado lugar a la publicación del artículo:

Cr(VI) removal from synthetic and real wastewaters. The use of the invasive biomass Sargassum muticum in batch and column experiments. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18, 1370-1376 (2012).

5.2 INTRODUCCIÓN

El alga *Sargassum muticum* es un tipo de macroalga planctónica de la clase *Phaeophyceae* (algas pardas) en el orden de las Fucales, originaria del sureste de Asia (Japón, China y Corea). Se trata de una planta pseudoperenne, que llega a alcanzar los 10 m de longitud y vive fijada al sustrato. La parte superior del alga desaparece en verano, aunque vuelve a rebrotar en otoño. Se encuentra en los niveles mediolitoral inferior o infralitoral superior, preferiblemente sobre sustratos duros, y puede llegar a ser muy abundante en zonas protegidas del oleaje. Es resistente a un elevado rango de temperaturas y salinidades que le permiten ocupar rápidamente diversas zonas del litoral.

Este alga fue introducida de manera accidental en la costa Pacífica de Norteamérica en los años 40 y en la zona oeste de Europa a principios de los 70. La primera cita sobre la presencia de *S. muticum* en Europa se remonta al año 1973 en la Isla de Wight (Sur de Inglaterra). A continuación, se ha ido extendiendo a lo largo de toda la costa Atlántica del oeste europeo, desde Portugal hasta Escandinavia. Si bien la forma a través de la cual se introdujo en los ecosistemas europeos no está clara, una de las hipótesis que se barajan es que su introducción se produjo a través de la importación, para cultivo, de la ostra japonesa *Crassostrea gigas* en 1969. La primera incursión de *S. muticum* en la Península Ibérica, principalmente en la costa norte (Asturias y Galicia) fue documentada en los años 80. Hoy en día, está ampliamente distribuida por toda la franja costera gallega, con mayor presencia en las Rías Baixas, sobre todo en las Rías de Vigo y Pontevedra y ausente en alguna de las Rías Altas (Ría de Cedeira). Esta especie invasora coexiste y llega a dominar zonas del litoral donde habitualmente aparece el alga parda autóctona, *Saccorhiza polyschides* (Bañon Díaz, 2012).

La alta capacidad de dispersión del alga, en forma de fragmentos que son viables desde el punto de vista reproductivo se atribuye a sus vesículas de flotación que permiten que los frondes que se desprenden de la planta puedan

desplazarse mediante las corrientes. La combinación de todas estas características, junto a la alta capacidad del alga para colonizar espacios vacíos y su alta tasa de crecimiento (hasta 2-4 cm por día) son inusuales en otras especies de algas y son, probablemente, las que le confieren el carácter invasivo al alga *S. muticum*.

La rápida dispersión de esta especie en las costas europeas durante los últimos 30 años ha provocado un dramático aumento de las poblaciones permanentes de *S. muticum* a lo largo de la costa Atlántica europea y el Mediterráneo oeste originando serios problemas ecológicos, sociales y económicos.

A nivel ecológico, puede describirse el efecto negativo en las comunidades locales de algas, puesto que compite con especies nativas provocando un descenso en la abundancia y riqueza específica de las mismas, de crecimiento más lento, y en las comunidades de organismos invertebrados asociados a ellas. La estructura física del alga puede llegar a modificar el hábitat donde se asienta de manera muy significativa, por reducción de la irradiación o la disponibilidad de espacio, provocar un aumento de la sedimentación y reducir la concentración de nutrientes disponibles en el medio.

A nivel económico, la presencia de grandes matas de *Sargassum* en la superficie del mar puede provocar problemas con el tráfico en pequeñas embarcaciones pesqueras y de recreo al engancharse en las hélices de los barcos. Interfieren con las artes de pesca de anzuelo y enmalle, dificultando las labores de pesca. En algunas áreas pueden provocar la disminución de las capturas de especies comerciales, como sucedió en Suecia con la anguila. Dañan las instalaciones de acuicultura en tierra, mediante el atasco de tuberías y las estructuras flotantes (bateas, jaulas), adhiriéndose y proliferando sobre ellas como especies incrustantes. Además, la descomposición de las algas que se depositan en las playas puede provocar efectos negativos en el sector turístico (Critchley *et al.*, 1990).

Se han realizado campañas e intentos de eliminación mediante la retirada manual, tratamientos con herbicidas, retirada mecánica del alga, control biológico, etc. Ninguno de ellos ha mostrado ser eficaz, debido a la alta tasa de rebrote existente. Estos problemas hacen que el alga sea retirada del mar para su tratamiento como deshecho (Bañón Díaz, 2012). De ahí que la revalorización de este tipo de residuo tenga una gran importancia.

Por ello, el alga *S. muticum* fue seleccionada para la realización de estudios de eliminación de Cr(VI), no solo por los buenos resultados en lo que a eliminación se refiere, sino también por su abundancia y problemas asociados a su proliferación. Aunque, para su aplicación en sistemas de depuración, además de la importancia de su revalorización deben tenerse en cuenta otros factores como la estabilización del material o el procesamiento de la biomasa cargada con metal al final del tratamiento.

Durante la última década nuestro grupo de investigación ha dedicado gran parte de su trabajo a encontrar una aplicación práctica a este tipo de biomasa dentro del tratamiento de aguas residuales (Lodeiro *et al.*, 2004; Rubín *et al.*, 2006; Lodeiro *et al.*, 2008; Rubín *et al.*, 2010; Carro *et al.*, 2011; Herrero *et al.*, 2011). Continuando con esta línea, en este trabajo se incluyen experimentos llevados a cabo para la caracterización estructural del alga, la determinación del pH o la dosis de material óptimos para una mayor eliminación, estudios cinéticos centrados en la eliminación de cromo hexavalente o estudios de equilibrio para determinar la capacidad de adsorción. Además, también se ha realizado estudios dinámicos en columna que han permitido poner en evidencia que el Cr(III) queda retenido, a pesar de trabajar en condiciones desfavorables para la adsorción.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Caracterización superficial

Con el propósito de conocer la composición estructural del alga *S. muticum* se han llevado a cabo estudios que permiten identificar, y en algunos casos cuantificar, los grupos funcionales mayoritarios presentes en la superficie de los distintos tipos de alga utilizados, así como las propiedades ácido-base y redox de los mismos.

Estos estudios se han llevado a cabo sobre tres tipos de biomaterial: el *S. muticum* nativo (lote 03 y lote 10), una modificación por tratamiento ácido del alga y el obtenido después de su oxidación completa en columna.

5.3.1.1 Espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier

Para identificar los grupos funcionales presentes en el alga nativa, protonada y oxidada se realizó un estudio de espectroscopía FTIR. Los resultados se muestran en la **Figura 5.1**.

La banda ancha que se observa entre $3276\text{-}3332\text{ cm}^{-1}$ indica la presencia de grupos -NH y -OH unidos mediante enlaces intermoleculares. La banda entre $2923\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$ indica la existencia de una tensión -CH . Los iones carboxilo presentes en estos materiales, generan dos bandas: una banda de tensión asimétrica fuerte a $1614\text{-}1621\text{ cm}^{-1}$ y otra banda simétrica más débil a $1415\text{-}1503\text{ cm}^{-1}$. Además, el pico a 1250 cm^{-1} puede asociarse con la existencia de grupos -SO_3 . Los picos a $1020\text{-}1029\text{ cm}^{-1}$ se deben a la tensión -C-O de los grupos alcohol.

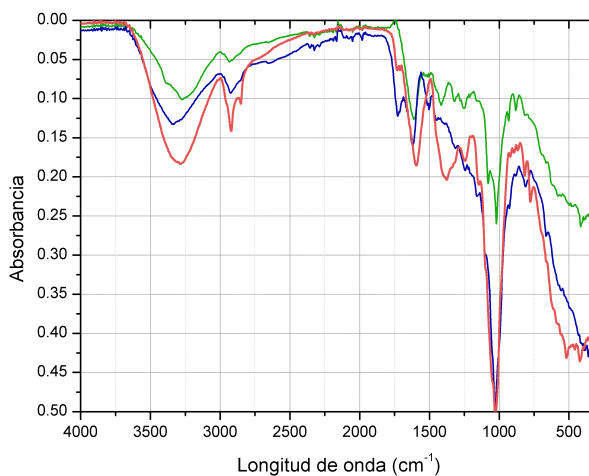


Figura 5.1 Espectro FTIR para *S. muticum* nativa (línea verde), protonada (línea azul) y oxidada (línea roja).

También debe destacarse que la intensidad de este pico es mayor a la que corresponde a los grupos carboxilo, especialmente en el caso de *S. muticum* protonada y *S. muticum* oxidada. Esto podría significar que los grupos -OH son más abundantes que los grupos carboxilo. Además, cuando se observa el espectro del alga protonada y también el de la oxidada, pueden señalarse algunas diferencias respecto a la nativa: un gran aumento en el pico debido a la tensión -C-O de los grupos alcohol, un desplazamiento de la banda simétrica débil y una división de la banda asimétrica fuerte, debida a la presencia de los grupos hidroxilo. La espectroscopía FTIR no aporta información cuantitativa acerca de la composición química de la superficie del alga pero su análisis sí sirve para identificar los principales grupos funcionales presentes en ella.

5.3.1.2 Análisis SEM y EDS

Las fotografías realizadas con microscopio electrónico de barrido han permitido determinar el aspecto superficial de la biomasa de *S. muticum* antes y después del tratamiento con disoluciones de Cr(VI). Las imágenes obtenidas para el alga nativa se muestran a continuación:

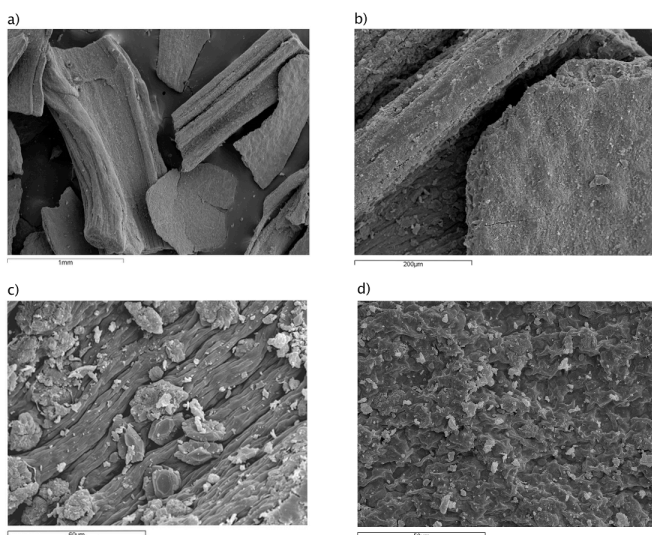


Figura 5.2 Imágenes de SEM para *S. muticum* nativa a distintos aumentos a)45x, b) 230, c)900x y d)1000x

En la **Figura 5.2** se muestra la superficie de las partículas con varios aumentos donde puede observarse que se trata de una matriz fibrosa (imagen a 900x), en la imagen con mayor aumento también pueden observarse los poros existentes en la superficie.

Con la biomasa analizada después del contacto con disoluciones de Cr(VI), se han obtenido los siguientes resultados:

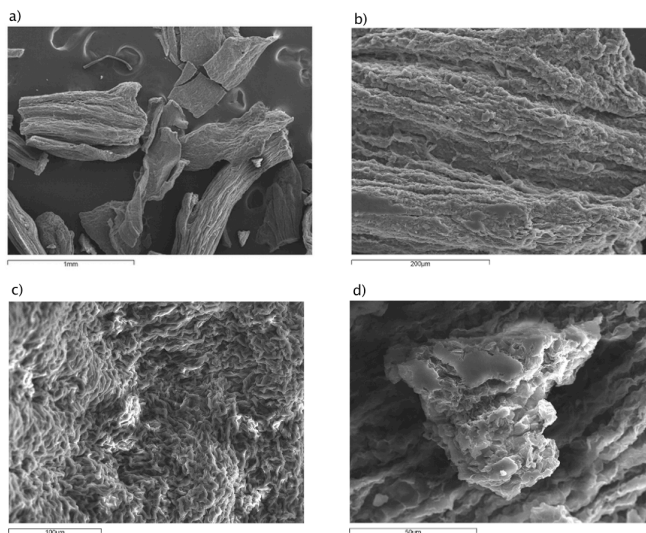


Figura 5.3 Imágenes de SEM para *S. muticum* después del tratamiento de disoluciones con Cr(VI) a distintos aumentos a)50x, b) y c)270x y d)1000x

El aspecto de la superficie del alga se ve modificado después de su utilización para la eliminación de Cr(VI) disuelto. Como demuestran las imágenes recogidas en la **Figura 5.3**, el alga adquiere un aspecto degradado, las partículas son más pequeñas y las fibras aparecen menos definidas, de la misma forma que los poros están más suavizados. El cambio observado puede atribuirse a la degradación de la biomasa debido a los procesos redox que tienen lugar durante la interacción con Cr(VI) y también al desgaste mecánico de la misma debido al flujo continuo de disolución en los experimentos en columna.

También se han llevado a cabo análisis por Espectroscopía de rayos-X de Energía Dispersada. Estos análisis dan una idea de la composición elemental de la superficie de los sólidos estudiados. En concreto el análisis EDS se llevó a cabo sobre la superficie mostrada en la **Figura 5.2 d)** en el caso del *S. muticum*

nativo y de la muestra que se corresponde con la **Figura 5.3 b)** del *S. muticum* tratado con Cr(VI). Los espectros obtenidos se representan en la **Figura 5.4**.

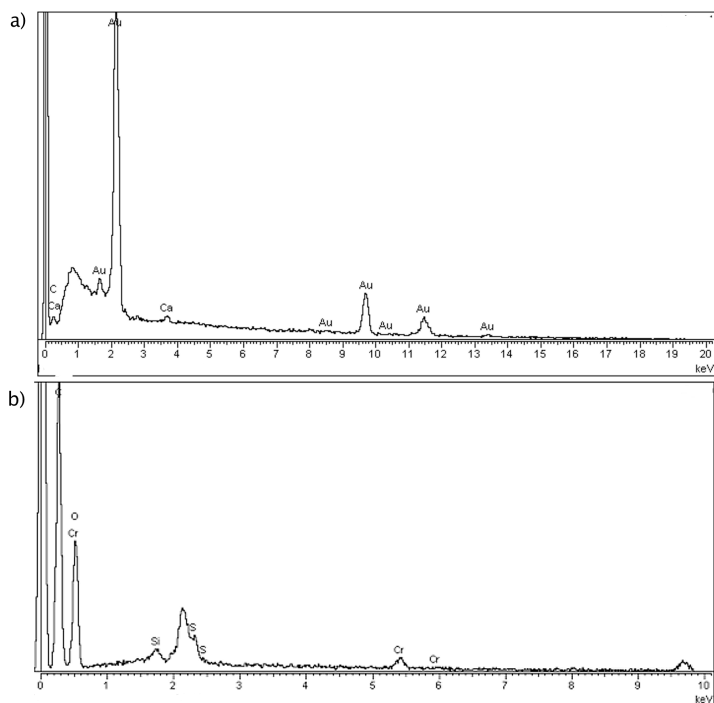


Figura 5.4 Espectros EDS obtenidos con muestras de a) *S. muticum* nativo y b) *S. muticum* tratado con Cr(VI).

La diferencia más significativa entre las dos muestras es la aparición de los picos correspondientes al cromo, confirmando la retención del metal sobre este tipo de superficie.

5.3.1.3 Valoraciones potenciométricas

Se han llevado a cabo estudios de las propiedades ácido-base de la biomasa mediante la realización de valoraciones potenciométricas. Los materiales analizados han sido tres tipos de *S. muticum*, el recogido en 2003, el recogido en 2010 y el obtenido después del tratamiento de disoluciones de Cr(VI) en columna. El análisis de los datos experimentales se ha realizado utilizando dos tipos de modelos, considerando la presencia de uno o dos grupos con propiedades ácido-base.

Los datos obtenidos en la valoraciones potenciométricas de cada uno de los materiales se muestran a continuación. En las **Figuras 5.5** y **5.6** se representan las curvas potenciométricas junto con su derivada.

Si se comparan ambas valoraciones puede observarse que no existe diferencia apreciable entre los dos lotes de alga utilizados para la realización de este estudio. Obteniéndose un volumen de equivalencia similar en los dos casos.

Para la muestra oxidada se ha obtenido un volumen de equivalencia diferente al del alga sin oxidar, lo cual es atribuible a la modificación en los grupos funcionales del alga a causa de la reducción de Cr(VI).

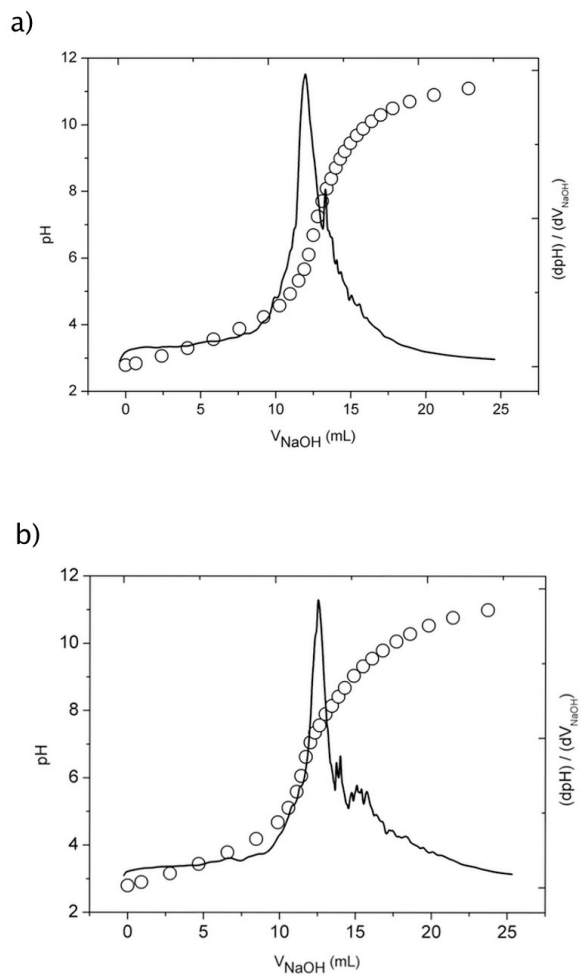


Figura 5.5 Valoración potenciométrica de *S. muticum* correspondiente al material recogido en a) 2003 y b) 2010. pH (círculos) $d\text{pH}/dV_{\text{NaOH}}$ (línea).

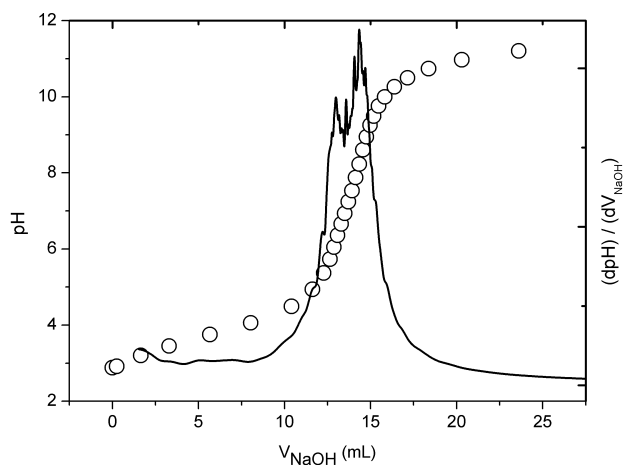
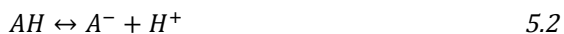


Figura 5.6 Valoración potenciométrica de *S. muticum* oxidada con Cr(VI) pH (círculos) y dpH/dV_{NaOH} (línea).

Los resultados obtenidos permiten realizar un análisis de los datos mediante los dos modelos propuestos para interacciones ácido-base. Teniendo en cuenta grupos ácidos de un solo tipo, se ha utilizado la ecuación de Katchalsky (Ecuación 5.1).

$$pH = pK_a + n \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad 5.1$$

Además, teniendo en cuenta la heterogeneidad de la matriz estudiada, se ha considerado la existencia de más de un grupo con propiedades ácido-base mediante los siguientes equilibrios:





Las constantes de disociación condicionadas para las Ecuaciones 5.2 y 5.3 pueden definirse como:

$$K_{AH} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad 5.4$$

$$K_{BH} = \frac{[B^-][H^+]}{[BH]} \quad 5.5$$

donde $[A^-]$ y $[B^-]$ tienen la forma:

$$[A^-] = \frac{[A_0]K_{AH}}{K_{AH} + [H^+]} = \frac{[A_i]V_0}{V_0 + V_{KOH}} \cdot \frac{K_{AH}}{K_{AH} + [H^+]} \quad 5.6$$

$$[B^-] = \frac{[B_0]K_{BH}}{K_{BH} + [H^+]} = \frac{[B_i]V_0}{V_0 + V_{KOH}} \cdot \frac{K_{BH}}{K_{BH} + [H^+]} \quad 5.7$$

donde $[A_0]$ y $[B_0]$ es la concentración de cada grupo ácido en cualquier punto de la valoración; $[A_i]$ y $[B_i]$ son las concentraciones iniciales de cada tipo de grupo y V_0 y V son el volumen inicial y el volumen de valorante añadido, respectivamente.

Aplicando un balance de carga se obtiene la expresión:

$$\frac{V_0 + V}{V_0} \left([H^+] + \frac{VC_{OH^-}}{V_0 + V} - \frac{K_W}{[H^+]} \right) = \frac{[A_i]K_{AH}}{K_{AH} + [H^+]} + \frac{[B_i]K_{BH}}{K_{BH} + [H^+]} \quad 5.8$$

donde K_W es el producto iónico del agua.

A la parte izquierda de la Ecuación 5.8, que agrupa todos los parámetros conocidos se le denominará f . A partir de esta expresión se calculan tanto el pK_a como la cantidad de cada tipo de grupo ácido.

Las representaciones gráficas obtenidas para cada modelo se muestran a continuación:

1. Ecuación de Katchalsky:

Para *S. muticum* lotes 03 y 10, la representación de pH frente a $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ se muestra en la **Figura 5.7**.

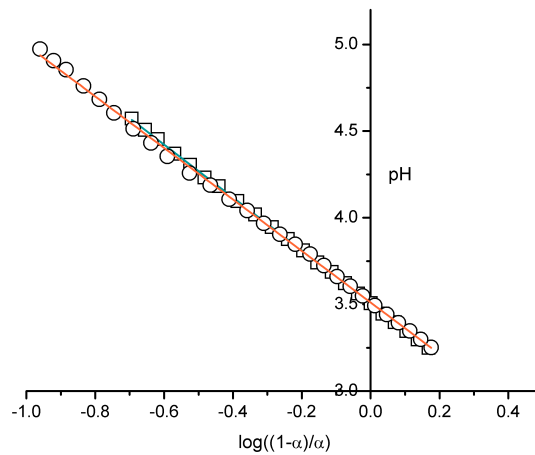


Figura 5.7 Representación de pH frente a $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ para *S. muticum* lotes 03 (cuadrado) y 10 (círculos).

Como ya se ha visto, no existe diferencia en el análisis de los dos lotes de alga utilizados.

Para *S. muticum* oxidada, la representación obtenida se muestra en la **Figura 5.8**.

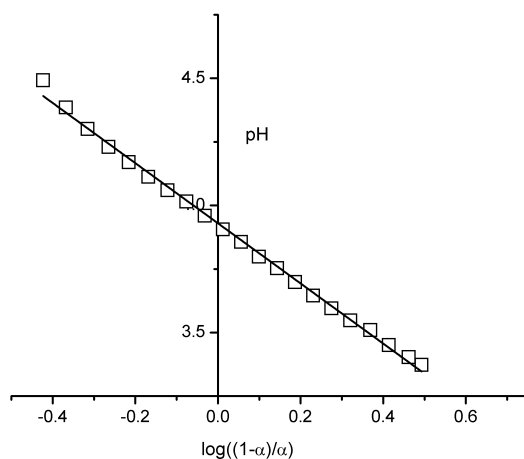


Figura 5.8 Representación de pH frente a $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ para *S. muticum* oxidada.

La ordenada en el origen obtenida en estas representaciones se corresponde con el valor de pK_a para los grupos funcionales determinados, mientras que la cantidad de los mismos se determina a partir de los datos de la valoración en el punto de equivalencia. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 5.1**.

2. Ecuación que considera dos tipos de grupos:

Como ya se ha comprobado, no existe diferencia entre los dos tipos de *S. muticum*, por tanto, en la **Figura 5.9** solo se representan los datos obtenidos para el lote 03.

La representación correspondiente al alga oxidada se recoge en la **Figura 5.10**.

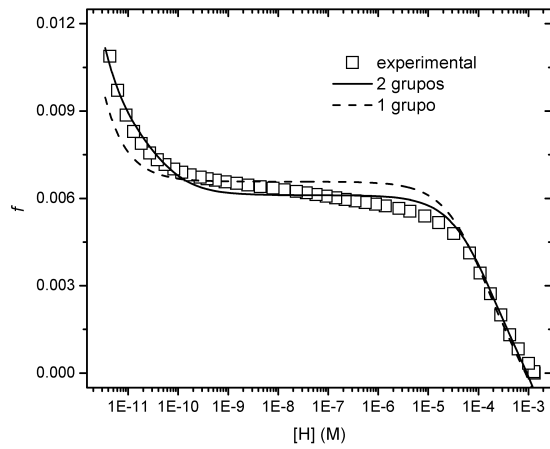


Figura 5.9 Representación de f frente a $[H^+]$ para *S. muticum* nativa.

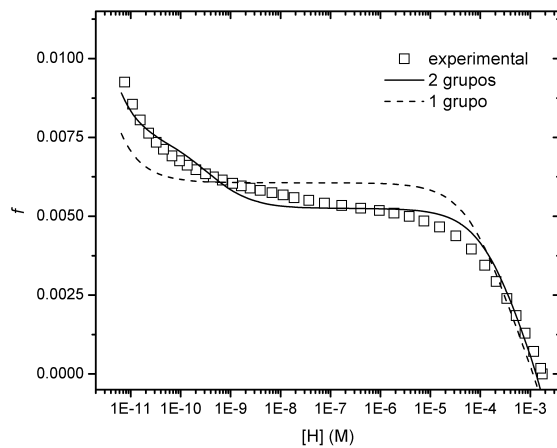


Figura 5.10 Representación de f frente a $[H^+]$ para *S. muticum* oxidada.

Si se comparan los datos obtenidos con el alga antes y después de la oxidación, sí se observan diferencias, tanto en la forma de las curvas experimentales como en los ajustes. En los dos casos los mejores ajustes se obtienen si se consideran dos grupos con propiedades ácido-base. Los resultados numéricos obtenidos de la representaciones anteriores se resumen en la **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1 Valores de pK_a y cantidad de grupos determinados modelizando las valoraciones potenciométricas de los distintos tipos de *S. muticum* utilizados.

Material	Modelo	pK_a	Cantidad de grupos (mmol g ⁻¹)
<i>S. muticum</i> 03	Katchalsky	3.516±0.001	2.38±0.04
	Dos grupos	3.37±0.05 9.4±0.2	2.09±0.04 0.85±0.07
<i>S. muticum</i> 10	Katchalsky	3.51±0.05	2.216±0.007
	Dos grupos	3.42±0.05 9.2±0.1	2.03±0.03 1.08±0.06
<i>S. muticum</i> 03 oxidada	Katchalsky	3.93±0.04	2.91±0.03
	Dos grupos	3.77±0.04 10.5±0.1	2.44±0.02 0.96±0.1

Los resultados obtenidos indican la presencia de dos tipos de grupos, los primeros poseen pK_a comprendido entre 3 y 4 lo que se corresponde con el pK_a esperado para grupos carboxílicos (pK_a entre 1.7 y 4.7). Por otra parte los pK_a entre 9 y 10 pueden asignarse a la presencia de grupos hidroxilo (pK_a entre 9.5 y 13) (Volesky, 2003). La presencia de estos dos tipos de grupos funcionales concuerda con la presencia de grupos superficiales como el alginato, principal componente de la pared celular en algas pardas. Este polímero contiene en su

estructura los dos tipos de grupos funcionales determinados experimentalmente (Davis *et al.*, 2003).

Si se comparan los resultados obtenidos con los dos modelos para cada material puede concluirse que el modelo de Katchalsky permite identificar solo los grupos carboxílicos, a los cuales asigna un valor de pK_a similar al obtenido con el modelo de dos grupos. En cuanto a la cantidad de grupos calculada a partir de la primera derivada son muy similares a los determinados con el modelo considerando dos grupos, en torno a los 2 mmol g^{-1} .

Si se comparan los tres tipos de biomasa estudiados puede observarse que las diferencias son mínimas entre las algas recogidas en años diferentes. En cuanto al material antes y después de ser oxidado, se observan algunas diferencias, la más relevante es el pequeño incremento en el número de grupos carboxílicos debido probablemente a la oxidación de grupos hidroxilo o carbonilo durante la reacción de reducción de Cr(VI) a Cr(III) (Shen *et al.*, 2012).

5.3.1.4 Determinación de grupos oxidables presentes en la biomasa

Este experimento se llevó a cabo en continuo, analizando la curva de ruptura obtenida para el Cr(VI). Cuando se alcanza el máximo la concentración a la salida es igual a la de la entrada, por tanto, puede considerarse que la biomasa ha agotado su capacidad de reducir Cr(VI). Teniendo en cuenta este hecho, el área por encima de la curva se corresponde con la cantidad de Cr(VI) reducida, dato que puede asimilarse a la cantidad de materia orgánica oxidada. En la **Figura 5.11** puede verse la forma de la curva de ruptura, así como el rectángulo que encierra el área total. Si a este área total se le resta el área debajo de la curva de ruptura, calculada mediante la integración de la misma, se obtiene la cantidad de Cr(VI) reducido. Para *S. muticum* el valor obtenido es de 170.72 mg de Cr(VI) reducido por gramo de biomasa (2.28 mmol g^{-1}). Este valor es superior al estimado para un reductor químico como el $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

(1.20 mmol g⁻¹) (Park *et al.*, 2008a) pero inferior al obtenido con helecho (4.86 mmol g⁻¹) (López-García *et al.*, 2010).

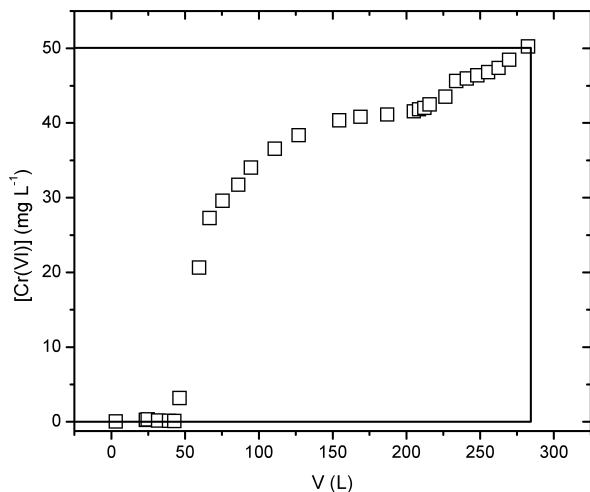


Figura 5.11 Curva de ruptura para la concentración de Cr(VI). Experimento en columna a pH 1, usando 30 g de *S. muticum* protonada. Concentración inicial de Cr(VI) 50 mg L⁻¹ y flujo 10 mL min⁻¹.

5.3.2 Dosis de biomasa

Se han llevado a cabo estudios en discontinuo para determinar la mínima dosis de biomasa de *Sargassum* necesaria para alcanzar la máxima eliminación de cromo. En la **Figura 5.12** se representan los porcentajes de eliminación de Cr(VI) para cada dosis de biomasa ensayada.

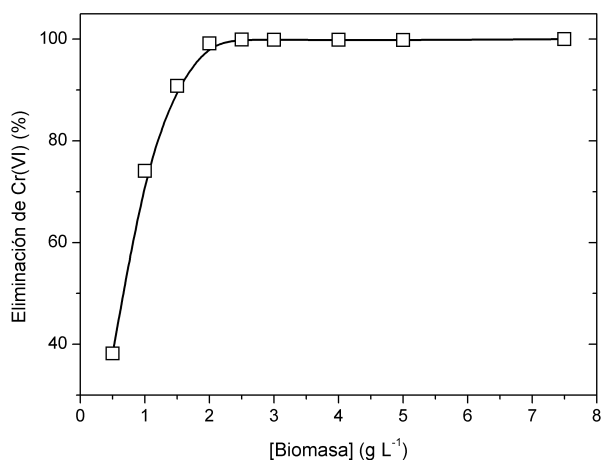


Figura 5.12 Porcentaje de eliminación de Cr(VI) en función de la dosis de biomasa. Concentración inicial de Cr(VI) 100 mg L^{-1} , pH 1 y 24 h de tiempo de contacto.

Para dosis de biomasa superiores a 2 g L^{-1} se han obtenido porcentajes de eliminación cercanos al 100%. Por lo tanto en estas condiciones de pH y concentración de Cr(VI), 2 g L^{-1} son suficientes para alcanzar la eliminación total de Cr(VI).

5.3.3 Influencia del pH en la eliminación de Cr(VI)

Como ya se ha mencionado, la eliminación de Cr(VI) se debe a procesos de reducción y adsorción, en los que el pH influye de forma determinante. Esta dependencia hace necesaria la realización de estudios de variación del pH para determinar las mejores condiciones experimentales que permitan obtener una eliminación máxima. En la **Figura 5.13** puede verse

como afecta el pH en la eliminación de Cr(VI) para los dos tipos de biomasa seleccionados, *S. muticum* nativa y protonada.

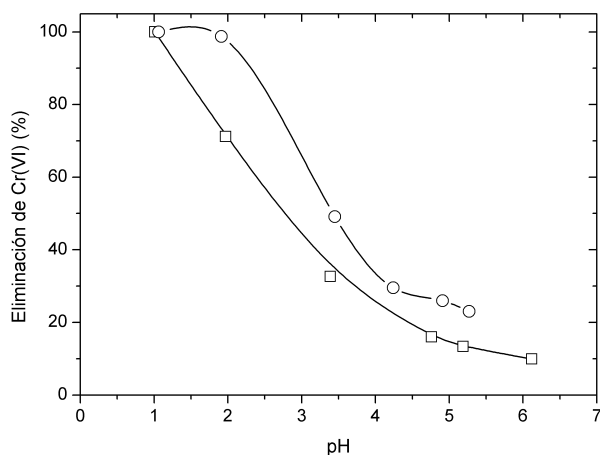


Figura 5.13 Estudios de dependencia del pH para la eliminación de Cr(VI) usando *S. muticum* nativa (cuadrados) y protonada (círculos). Tiempo de contacto 24 h, concentración de biomasa 2.5 g L^{-1} y concentración inicial de Cr(VI) de 100 mg L^{-1} .

En ambos casos, a valores de pH bajos, se aumenta la eficiencia en la eliminación de Cr(VI), siendo a pH 1 donde se obtiene una eliminación del 100%. Sin embargo, a medida que el pH va aumentando, los porcentajes de eliminación disminuyen de forma clara. Cuando se analiza la curva del alga protonada, se observa que el 100% de eliminación se mantiene hasta pH 2, lo cual es importante desde un punto de vista práctico. En el rango de pH comprendido entre 2 y 5.5, la eficiencia en la eliminación disminuye, aunque los porcentajes de eliminación para la forma protonada son siempre superiores a los observados con el alga nativa.

Para el alga nativa también se ha estudiado la influencia del pH teniendo en cuenta todas las especies de Cr(VI) presentes en disolución. En la **Figura 5.14** puede verse como varía la concentración de Cr(VI), Cr(III) y cromo total en función del pH de la disolución.

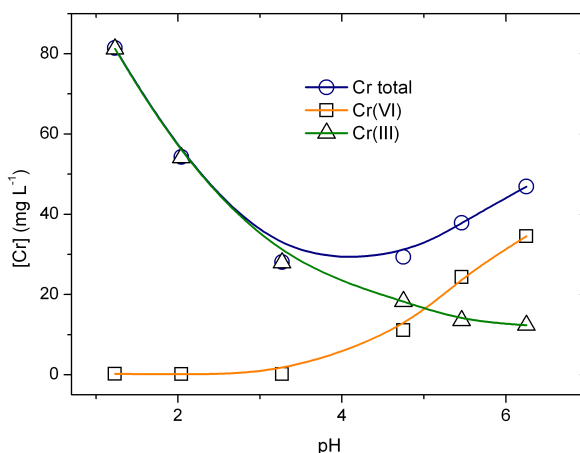


Figura 5.14 Estudios de influencia del pH para la eliminación de Cr(VI) usando *S. muticum* nativa. Tiempo de contacto 24 h, concentración de biomasa 7.5 g L⁻¹ y concentración inicial de Cr(VI) de 100 mg L⁻¹.

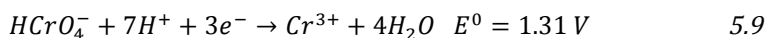
Este estudio se ha llevado a cabo con una dosis de *S. muticum* nativa superior a la utilizada en los experimentos de la **Figura 5.13**, por esta razón el rango de pH en el que la concentración de Cr(VI) es prácticamente nula es mayor, entre 1 y 3. A partir de pH 4 la reducción de Cr(VI) ya no es completa. Si se analiza la variación de concentración Cr(III), se observa que tiene un comportamiento totalmente opuesto. A pH bajo permanece en disolución pero a medida que el medio va perdiendo acidez empieza a eliminarse, alcanzando un valor mínimo a pH 6. Por lo tanto, el comportamiento observado con el alga

S. muticum es similar al ya analizado con el helecho (López-García *et al.*, 2010), la mayor eliminación de cromo total tiene lugar a pH alrededor de 4, mientras que si la especie que interesa eliminar es el Cr(III) el pH debe estar próximo a 5-6, como también se ha demostrado en estudios realizados sobre la especie trivalente (Lodeiro *et al.*, 2008).

La forma de Cr(VI) que predomina en disolución en el intervalo de pH estudiado es el hidrógenocromato ($HCrO_4^-$), tal como muestran los cálculos de especiación (Puigdomenech, 1999). Este anión, en contacto con los grupos dadores de electrones de la biomasa, se reduce a Cr(III) con la consiguiente oxidación de los grupos funcionales presentes en la superficie de la biomasa.

El mecanismo indirecto propuesto para la reacción de reducción transcurre en tres pasos (Park *et al.*, 2005): (i) adsorción de los aniones $HCrO_4^-$ sobre la biomasa (ii) reducción de Cr(VI) a Cr(III) y (iii) adsorción de Cr(III) sobre la biomasa. Este mecanismo o una variante del mismo, considerando la reducción directa en disolución del Cr(VI), son ampliamente aceptados hoy en día. Además, estas hipótesis han sido confirmadas mediante el estudio de la interacción entre el cromo hexavalente y la biomasa, con técnicas como la Espectroscopía de rayos-X de Fotoelectrón (XPS) (Park *et al.*, 2008b) y recientemente mediante Espectroscopía de Absorción de rayos-X de Estructura Fina (EXAFS) (Zheng *et al.*, 2011).

Por lo tanto, y de acuerdo con este mecanismo, los valores de pH bajos facilitan la reducción de Cr(VI) por dos vías: por un lado la superficie del material estará cargada positivamente, lo cual favorece la adsorción de la especie ($HCrO_4^-$); por otro lado, la presencia de una elevada cantidad de protones en disolución propician la reacción de reducción, de acuerdo con la Ecuación 5.9:



De acuerdo con esta reacción, las condiciones ácidas provocarán un aumento en el potencial de reducción $HCrO_4^-/Cr^{3+}$, intensificando el carácter oxidante de los iones $HCrO_4^-$ con respecto a la biomasa. Cuando el pH de la disolución aumenta, el potencial de reducción disminuye, por lo que el Cr(VI) permanece en la forma hexavalente (Kratochvil *et al.*, 1998). Por esta razón, se seleccionó pH 1 como pH óptimo para la eliminación de Cr(VI).

Por otra parte, la eliminación de Cr(III) se lleva a cabo a través de mecanismos de bioadsorción, de ahí que sea a pH más básico donde se obtengan los mejores resultados. Las especies de Cr(III) presentes en disolución en la condiciones de pH estudiadas son mayoritariamente los cationes, Cr^{3+} y $CrOH^{2+}$. Por encima de pH 4 los grupos carboxílicos presentes en la superficie de la biomasa, estarán desprotonados, haciendo que la interacción con estas especies positivas de Cr(III) sea más efectiva (Lodeiro *et al.*, 2008).

5.3.4 Estudios cinéticos

Los estudios cinéticos permiten establecer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. En este apartado se han analizado las cinéticas de reducción de Cr(VI) de las especies nativa y protonada para una dosis de biomasa de 2.5 g L^{-1} y las cinéticas de reducción acompañada de adsorción para una dosis de alga nativa de 7.5 g L^{-1} .

5.3.4.1 Cinéticas de reducción para dosis de biomasa 2.5 g L^{-1}

En la **Figura 5.15** se representa la variación en la concentración de Cr(VI) con el tiempo utilizando la biomasa nativa. Las cinéticas de reducción de Cr(VI) por *S. muticum* nativa son relativamente rápidas, alcanzando el 50% de la concentración inicial en menos de 50, 85 y 90 min, cuando las concentraciones iniciales son 20, 50 y 100 mg L^{-1} , respectivamente. En el caso del alga protonada, se ha observado que las cinéticas son considerablemente más rápidas, alcanzando el 50% para concentraciones de 20 y 100 mg L^{-1} en menos

de 40 y 50 min, respectivamente. Para una concentración inicial de 100 mg L^{-1} el equilibrio se alcanzó en 14 h utilizando *S. muticum* nativa. Si se analizan los datos obtenidos con la forma protonada, se observa que la modificación química del alga tiene un impacto significativo en el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, reduciéndolo a un valor próximo a los 200 min. Los tiempos de equilibrio obtenidos con el material tratado son comparables e incluso mejores que los obtenidos en trabajos previos para la eliminación de Cr(VI) con helecho (López-García *et al.*, 2010), tallos de vid o corteza de yohimbe (Fiol *et al.*, 2008) o carbones activos (Khezami *et al.*, 2005).

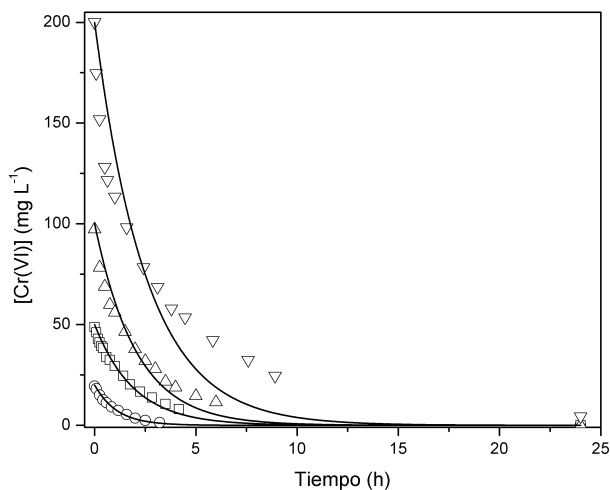


Figura 5.15 Cinéticas de eliminación para *S. muticum*. Concentración de biomasa 2.5 g L^{-1} , concentración inicial de Cr(VI) 20 (círculos), 50 (cuadrados), 100 (triángulos hacia arriba), 200 (triángulos hacia abajo) mg L^{-1} . $T=25^\circ\text{C}$ y pH 1. Las líneas corresponden al ajuste mediante la Ecuación 5.10.

Los estudios cinéticos también han demostrado que la reacción de reducción depende de la concentración inicial de Cr(VI) y que si el tiempo de contacto es el suficiente se consigue una eliminación completa de Cr(VI).

Como ya se ha planteado anteriormente, a pH 1 puede asumirse que la reducción de Cr(VI) a Cr(III), en presencia de la materia orgánica que forma parte de la biomasa, es irreversible. Por lo tanto y como primera aproximación, la desaparición de Cr(VI) en disolución puede examinarse utilizando un modelo simple de primer orden (Ecuación 5.10).

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[Cr(VI)] \rightarrow [Cr(VI)] = [Cr(VI)]_0 e^{-kt} \quad 5.10$$

donde k es la constante de pseudo-primer orden para la reducción de Cr(VI), que incluye el efecto de los protones y de la concentración de materia orgánica oxidada.

Las **Figuras 5.15** y **5.16** muestran las cinéticas de eliminación obtenidas con *S. muticum* nativa y protonada respectivamente, a diferentes concentraciones y también su ajuste a la Ecuación 5.10.

Las constantes cinéticas obtenidas, así como los coeficientes de correlación para cada ajuste se resumen en la **Tabla 5.2**. El análisis de los valores de k encontrados permite concluir que la reacción es mucho más rápida en el caso del alga protonada.

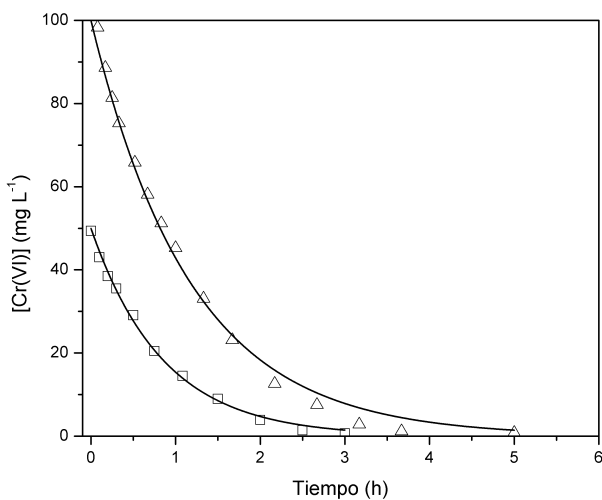


Figura 5.16 Cinéticas para la eliminación de Cr(VI) por *S. muticum* tratada con ácido. Concentración de biomasa 2.5 g L^{-1} , concentración inicial de Cr(VI) 50 (cuadrados) y 100 (triángulos) mg L^{-1} . $T=25^\circ\text{C}$ y $\text{pH } 1$. Las líneas corresponden al ajuste mediante la Ecuación 5.10.

Los datos obtenidos no permiten establecer una relación clara entre las constantes cinéticas y la concentración inicial de Cr(VI). Se han obtenido valores de k similares para concentraciones iniciales de 50 y 100 mg L^{-1} de Cr(VI), en cambio para las concentraciones más bajas de metal la reducción es más rápida. El valor obtenido con la concentración de Cr(VI) más baja es similar al obtenido con el alga protonada para una concentración inicial de Cr(VI) de 100 mg L^{-1} (Tabla 5.2).

Tabla 5.2 Constantes cinéticas para la eliminación de Cr(VI) por *S. muticum* nativa y protonada para varias concentraciones iniciales ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 1$) obtenidas del ajuste de los datos experimentales a la Ecuación 5.10.

C_i (mg L ⁻¹)	k (h ⁻¹)	r^2
<i>Sargassum muticum</i> nativa		
200	0.39±0.05	0.86
100	0.49±0.03	0.96
50	0.52±0.02	0.98
20	0.92±0.03	0.992
<i>Sargassum muticum</i> protonada		
100	0.85±0.02	0.995
50	1.18±0.03	0.997

La presencia de Cr(III) procedente de la reducción podría afectar de alguna forma a la cinética de reducción de Cr(VI), probablemente inhibiendo la atracción electrostática o bien bloqueando el acceso del Cr(VI) a los lugares de reducción. Esto estaría de acuerdo con el mecanismo de reducción propuesto por Park y otros (Park *et al.*, 2005) para la eliminación de Cr(VI). La constante cinética, k , incluye la influencia de los grupos orgánicos equivalentes capaces que reducir al Cr(VI), por lo tanto, cualquier modificación en estos grupos debida a la presencia de diferentes cantidades de Cr(III) en disolución y adsorbido sobre el alga podría explicar estos cambios. La adsorción del Cr(III) formado, debida a interacciones electrostáticas, y que contribuye a la modificación de la biomasa, debe ser muy pequeña teniendo en cuenta las condiciones de pH ácido de la disolución, aunque no despreciable.

Los datos anteriores también han sido analizados teniendo en cuenta el modelo ya considerado en el tratamiento de Cr(VI) con helecho, el cual plantea

que la velocidad de reacción depende de la concentración de grupos orgánicos y de la concentración de Cr(VI), mediante la Ecuación 5.11.

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[OMs][Cr(VI)] \quad 5.11$$

El desarrollo del modelo, ya comentado, permite llegar a una expresión para el cálculo del valor teórico para la concentración de Cr(VI), como se expresa en la Ecuación 5.12.

$$[Cr(VI)] = \frac{[Cr(VI)]_0[B]C_{Oc}^* - [Cr(VI)]_0^2}{[B]C_{Oc}^* e^{kt([B]C_{Oc}^* - [Cr(VI)]_0)} - [Cr(VI)]_0} \quad 5.12$$

Los parámetros de ajuste k y C_{Oc}^* se obtienen, como en el caso del helecho por un ajuste en el que se minimizan las diferencias entre las curvas experimental y teórica. La representaciones obtenidas cuando el material estudiado es el alga nativa pueden verse en la **Figura 5.17**.

Asimismo, para biomasa de *S. muticum* protonada los resultados obtenidos aparecen en la **Figura 5.18**.

Los ajustes para los dos tipos de biomasa estudiados han proporcionado valores para la constante cinética y la cantidad de grupos oxidables, los cuales se recogen en la **Tabla 5.3**.

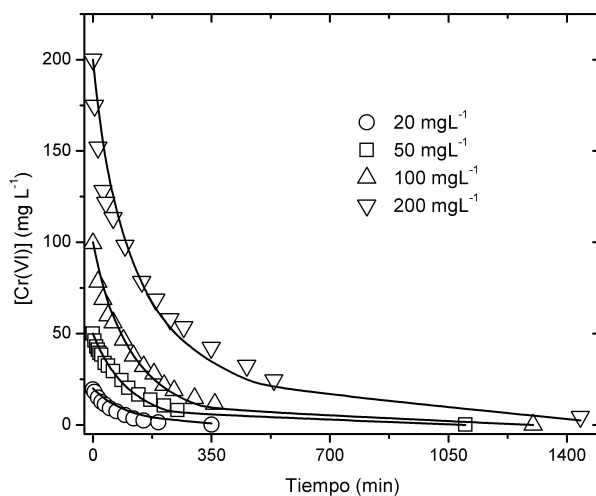


Figura 5.17 Cinéticas de eliminación para *S. muticum*. Concentración de biomasa 2.5 g L⁻¹, concentración inicial de Cr(VI) 20, 50, 100, 200 mg L⁻¹. T=25±0.1°C y pH 1. Las líneas corresponden al ajuste mediante la Ecuación 5.12.

Tabla 5.3 Valores de k y C_{OC}^* optimizados que mejor ajustan los datos experimentales para la reducción de Cr(VI) con *S. muticum* nativa y protonada.

Material	C_{OC}^* (mg g ⁻¹)	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	$\log k$
<i>S. muticum</i> nativa	101.7±0.2	3.76x10 ⁻⁵ ±6x10 ⁻⁷	-4.425±0.007
<i>S. muticum</i> protonada	111±1	8.6x10 ⁻⁵ ±1x10 ⁻⁶	-4.065±0.005

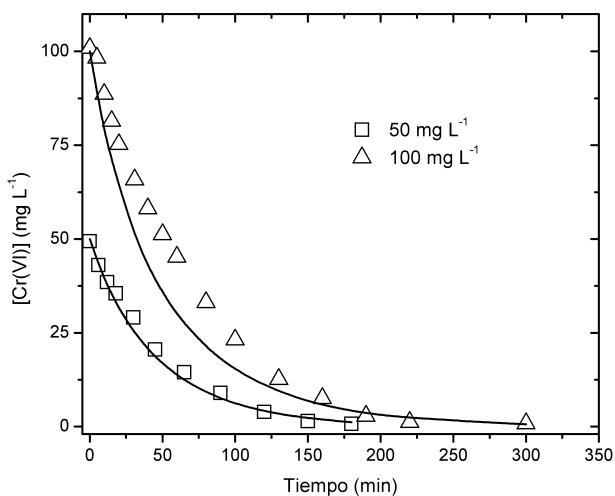


Figura 5.18 Cinéticas para la eliminación de Cr(VI) por *S. muticum* tratada con ácido. Concentración de biomasa 2.5 g L^{-1} , concentración inicial de Cr(VI) 50 (cuadrados) y 100 (triángulos) mg L^{-1} . $T=25^\circ\text{C}$ y pH 1. Las líneas corresponden al ajuste mediante la Ecuación 5.12.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, queda clara la diferencia entre los dos tipos de biomasa utilizados. La cantidad de grupos oxidables encontrada para el alga protonada es superior al obtenido con el alga nativa, lo cual indica que la especie tratada dispone de una cantidad superior de grupos capaces de reducir Cr(VI). En cuanto a los valores estimados para la constante cinética también resultan ser más favorables en el caso del alga protonada, lo que se traduce en una mayor velocidad de reducción.

5.3.4.2 Cinéticas de adsorción acompañada de reducción para dosis *S. muticum* protonada de 7.5 g L^{-1} a pH 2.

La dosis de biomasa es un factor que influye en las cinéticas de eliminación de Cr(VI), por esta razón se han desarrollado experimentos utilizando una dosis de biomasa superior, en este caso 7.5 g L^{-1} . El material seleccionado para la realización de este tipo de pruebas ha sido la forma protonada del alga, de acuerdo con los mejores resultados obtenidos en el apartado anterior.

En estas condiciones de dosis de biomasa y manteniendo el pH favorable para la reducción (pH 2) se han llevado a cabo experimentos cinéticos en los que se han medido tanto la concentración de Cr(VI) como la concentración de Cr total en disolución. Los resultados obtenidos para las distintas concentraciones iniciales de Cr(VI) se muestran en la **Figura 5.19**.

La eliminación de Cr(VI) es total en todos los casos mientras que la eliminación de cromo total alcanza valores en torno al 56%. En la **Tabla 5.4** se resumen los porcentajes de eliminación así como los tiempos de equilibrio para estos experimentos.

Tabla 5.4 Porcentajes de eliminación de Cr(VI) y cromo total y tiempos de equilibrio obtenidos con *S. muticum* protonada. Dosis= 7.5 g L^{-1} , $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y pH 2.

[Cr(VI)] (mgL^{-1})	% Eliminación		Tiempo de equilibrio (h)
	Cr(VI)	Cr _t	
10	98.45	57.42	0.7
20	97.32	55.78	0.75
50	98.90	57.44	1.75

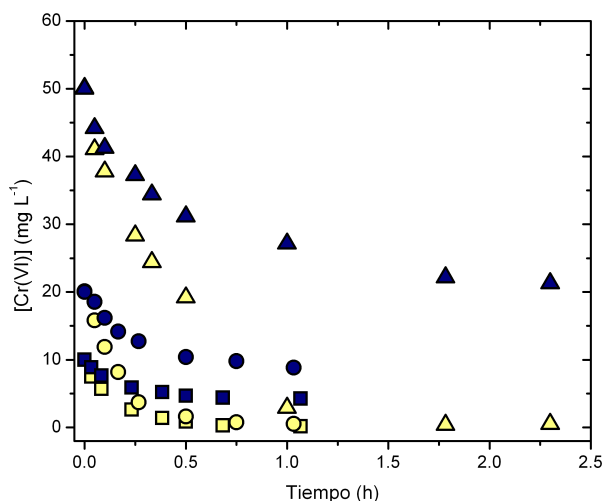


Figura 5.19 Cinéticas para la eliminación de Cr(VI) (símbolos amarillos) y cromo total (símbolos verdes) con *S. muticum* protonada. Concentración de biomasa 7.5 g L^{-1} , concentración inicial de Cr(VI) a) 10 (cuadrados), b) 20 (círculos) y c) 50 (triángulos) mg L^{-1} . $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH } 2$.

La utilización de una dosis mayor de biomasa permite reducir los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio respecto a la dosis 2.5 g L^{-1} y $\text{pH } 1$. Los datos también demuestran que, a pesar de las condiciones de pH desfavorables para la adsorción de Cr(III), es posible eliminar más de la mitad de la concentración de partida.

El ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de reducción propuesto ha proporcionado los resultados que se muestran en la **Figura 5.20**.

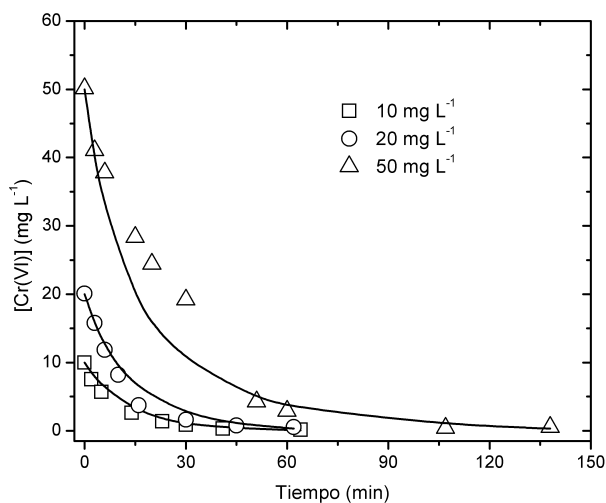


Figura 5.20 Cinéticas para la eliminación de Cr(VI) por *S. muticum* tratada con ácido. Concentración de biomasa 7.5 g L^{-1} , concentración inicial de Cr(VI) 10, 20 y 50 mg L^{-1} . $T=25^\circ\text{C}$ y $\text{pH } 2$. Las líneas corresponden al ajuste mediante la Ecuación 5.12.

Para el alga protonada a este pH se ha obtenido un valor de grupos oxidables, C_{OC}^* de $10.2 \pm 0.4 \text{ mg g}^{-1}$ y una constante cinética $k=(107 \pm 10) \times 10^{-5} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Si se compara con los datos obtenidos con una dosis menor de alga protonada, recogidos en la **Tabla 5.3**, puede apreciarse el efecto de la variación de dosis. En este caso el valor de constante obtenido es dos órdenes de magnitud mayor que para dosis 2.5 g L^{-1} , a pesar de haber incrementado el pH en una unidad.

5.3.5 Isotermas de adsorción

Se han llevado a cabo estudios de equilibrio a pH 1 con el fin de caracterizar el proceso de eliminación de Cr(VI) sobre *S. muticum* protonada. Para ello se ha determinado la concentración de cromo total en disolución una vez la reacción ha terminado. Como se ha visto en el apartado dedicado al estudio cinético, los tiempos de equilibrio varían en función de la concentración de cromo inicial, por lo tanto, para la obtención de las concentraciones de equilibrio se ha mantenido el contacto entre la disolución y el biomaterial durante 4 días. Asimismo, al tratarse de un proceso complejo de reducción-adsorción es necesario puntualizar que las isotermas de equilibrio no se calculan sobre Cr(VI) ya que esta especie no es la que se adsorbe, así, tanto para el cálculo de las capacidades de adsorción como para el de las concentraciones de equilibrio se han utilizado datos de cromo total, ya que es sobre esta especie sobre la que se puede evaluar la adsorción. Teniendo en cuenta estas puntualizaciones, los valores de adsorción del metal (Q) han sido calculados utilizando la siguiente expresión:

$$Q = \frac{V \cdot (C_i - C_e)}{m_s} \quad 5.13$$

donde V es el volumen de la disolución, C_i es la concentración inicial de Cr(VI), C_e es la concentración de equilibrio de cromo total en disolución y m_s es la masa de bioadsorbente seco. La representación obtenida, junto con los ajustes a los modelos de Langmuir y Langmuir-Freundlich se muestran en la **Figura 5.21**.

Los parámetros de ajuste junto con los errores correspondientes se muestran en la **Tabla 5.5**.

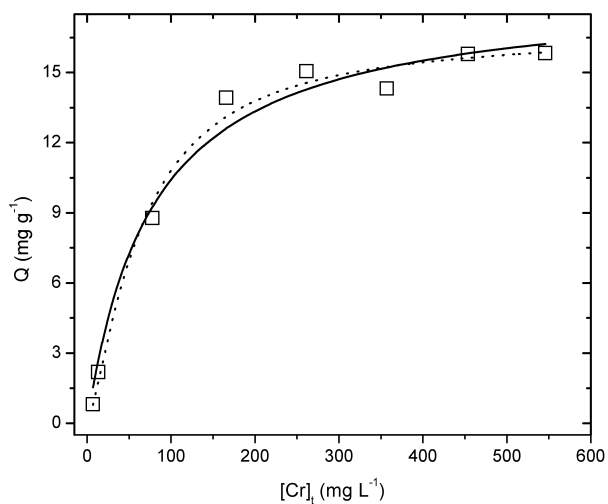


Figura 5.21 Isoterma de adsorción de cromo total por *S. muticum* protonada. Concentración de biomasa 2.5 g L^{-1} . $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH } 1$. Ajustes al modelo de Langmuir (línea continua) y de Langmuir-Freundlich (línea de puntos).

Tabla 5.5 Parámetros de ajuste para los modelos de isoterma de Langmuir y Langmuir-Freundlich para la adsorción de cromo total por *S. muticum* protonada a $\text{pH } 1$ y 25°C .

Modelo	Q_{max} (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	n	r^2
Langmuir	18 ± 1	0.013 ± 0.003	-	0.981
Langmuir-Freundlich	17 ± 1	0.015 ± 0.002	0.7 ± 0.1	0.987

Los valores correspondientes a la capacidad máxima de adsorción obtenidos son marcadamente inferiores a los obtenidos con helecho (83 mg g^{-1}), aunque en esta comparación es necesario tener en cuenta que, en los experimentos realizados con helecho se trabajó a pH 2 donde la adsorción es más favorable.

5.3.6 Experimentos en columna

Los experimentos en columna se han desarrollado para determinar la capacidad del *S. muticum* protonada de eliminar Cr(VI) presente en disolución en experimentos en continuo. Este tipo de estudios permiten distinguir los dos procesos que tienen lugar durante la eliminación de Cr(VI): por un lado su reducción a Cr(III) y por otro la adsorción de las nuevas especies formadas. Los estudios en batch revelan que el pH donde la reacción de reducción es más favorable es pH 1, por tanto, este fue el pH seleccionado para llevar a cabo en los experimentos en columna.

Los datos representados en la **Figura 5.22** reflejan la evolución de las concentraciones de Cr(VI), Cr(III) y cromo total durante el tiempo de funcionamiento de la columna con 30 g de alga. Teniendo en cuenta las condiciones experimentales de flujo y la altura de lecho seleccionadas, se observó que 30 g de *S. muticum* protonada son capaces de reducir el 100% del Cr(VI) contenido en la disolución de entrada durante 77 h, momento en el cual se alcanza el punto de ruptura, establecido como el tiempo en el que la concentración de Cr(VI) a la salida alcanza el 10% de la concentración inicial. Por lo tanto, hasta este punto el volumen de disolución tratada fue 46.2 L.

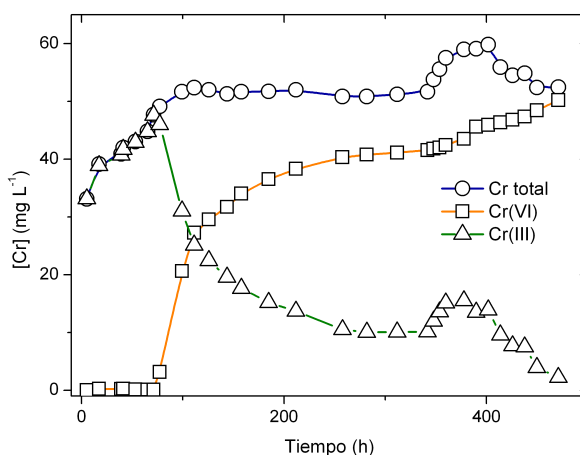


Figura 5.22 Experimento en columna a pH 1, usando 30 g de *S. muticum* protonada. Concentración inicial de Cr(VI) 50 mg L⁻¹ y flujo 10 mL min⁻¹. Los símbolos representan la concentración de: Cr(VI) (cuadrados), Cr(III) (triángulos) y Cr total (círculos).

Una vez sobrepasado el punto de ruptura, la concentración de Cr(VI) a la salida aumenta rápidamente durante 50 h, momento en el cual la concentración a la salida llega a 30 mg L⁻¹. A partir de este punto la concentración de Cr(VI) sigue aumentando lentamente hasta alcanzar el valor de la concentración a la entrada de 50 mg L⁻¹. Para la discusión del comportamiento de las curvas correspondientes a Cr(III) y cromo total se ha considerado únicamente la adsorción de Cr(III) en base a las experiencias llevadas a cabo por Zheng y otros (Zheng *et al.*, 2011), quienes han encontrado evidencias de que la especie adsorbida a este pH es el Cr(III) y no el Cr(VI). En la curva correspondiente al Cr(III) puede observarse que en un principio el 34% es retenido por la biomasa, en cambio, cuando el Cr(VI) empieza a aparecer en la disolución de salida (77 h), la adsorción de Cr(III) deja de observarse.

Durante el tiempo en el que la eliminación de Cr(VI) es total, se aprecia la adsorción de Cr(III), a pesar de que las condiciones de pH no son las más favorables para que este proceso tenga lugar (Lodeiro *et al.*, 2008).

La **Figura 5.22** permite también analizar las propiedades de la biomasa utilizada en lo que se refiere a la reducción y la adsorción de las distintas especies de cromo presentes en disolución. En los momentos iniciales de funcionamiento de la columna, el alga pretratada, es capaz de actuar como reductor eliminando un 100% del Cr(VI) y también como adsorbente, eliminando un 34% del cromo total. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que antes del punto de ruptura, los grupos funcionales presentes en el alga están involucrados en los dos procesos que tienen lugar, la reducción y la adsorción. La concentración de cromo total en la salida va aumentando durante el tiempo en que la biomasa es capaz de reducir el 100% del Cr(VI), lo cual puede indicar que los grupos implicados en la reducción de Cr(VI) son los mismos que los que actúan en la adsorción de Cr(III). Este hecho es respaldado por el trabajo de Zheng, donde se confirma la presencia de iones de Cr(III) coordinados con los átomos de oxígeno de los grupos carboxilo e hidroxilo que posee la biomasa (Zheng *et al.*, 2011). Además, cuando el Cr(VI) aparece a la salida, la capacidad de adsorber cromo se agota y la biomasa actúa solo como reductor.

Si se analiza la capacidad de la biomasa a la hora de reducir Cr(VI), pueden observarse distintos comportamientos. Cuando la biomasa agota su capacidad de reducir el 100% del Cr(VI) que entra, se observa un aumento pronunciado en la concentración de Cr(VI), que se corresponde con un descenso en la cantidad de grupos que se han oxidado en la biomasa. Después de 125 h, el aumento en la concentración de Cr(VI) se hace más lento, lo cual puede atribuirse a los grupos oxidables que aun quedan en la biomasa y que son capaces de reducir Cr(VI) durante 300 h. Estos grupos son capaces de reducir

Cr(VI) durante mucho tiempo, lo cual permite tratar grandes cantidades de disolución contaminada.

Finalmente, el aumento en la concentración de cromo total que se observa al final del tiempo de operación puede asignarse a la desorción de Cr(III) retenido en las primeras horas de funcionamiento de la columna, debido a la pérdida de consistencia estructural de la biomasa. Desde el inicio del experimento, la disolución de salida presentaba un color marrón característico de este tipo de alga, mientras que la biomasa dentro de la columna se iba decolorando. Al final, se obtiene el alga oxidada en el interior de la columna con un color blanco-amarillo, lo cual sugiere la pérdida de los principales pigmentos (clorofila y fucoxantina) presentes en la biomasa debido a su oxidación por el Cr(VI) (Kratochvil *et al.*, 1998).

En segundo lugar se muestran los resultados obtenidos utilizando una columna de 1 cm de diámetro interno en la que se empaquetan 6 g de *S. muticum* protonada. En este caso el punto de ruptura se alcanza a las 3.5 h, lo cual significa que el volumen de disolución tratada fue 2.1L. A partir de este momento la concentración de Cr(VI) en disolución aumenta hasta alcanzar los 50 mg L⁻¹ a las 65 h. Este experimento en continuo también permite poner de manifiesto la existencia de adsorción a volúmenes bajos de disolución tratada. Así, en las primeras horas de funcionamiento el alga es capaz de retener el 60% del cromo inicial. Esta capacidad de retención va disminuyendo con el tiempo, lo cual se manifiesta en un aumento de la concentración de cromo total a la salida de la columna.

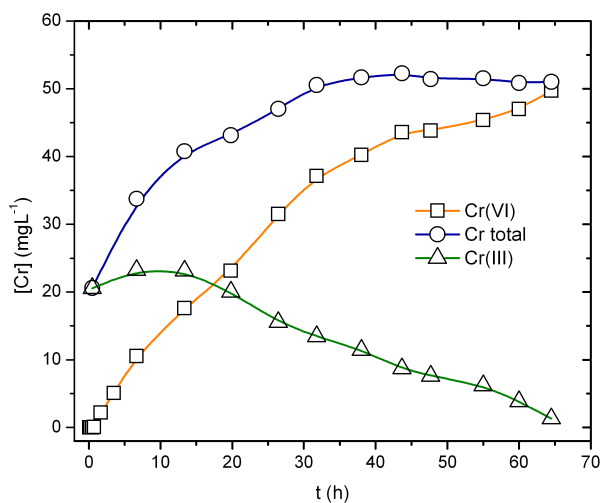


Figura 5.23.- Experimento en columna a pH 1, usando 6 g de *S. muticum* protonada. Concentración inicial de Cr(VI) 50 mg L^{-1} y flujo 10 mL min^{-1} . Los símbolos representan la concentración de: Cr(VI) (cuadrados), Cr(III) (triángulos) y Cr total (círculos).

El comportamiento de las concentraciones de las tres especies estudiadas es muy similar al observado cuando la cantidad de alga es mayor. En el punto de ruptura el volumen de disolución tratada es mucho menor (2.1 L frente a 46.2 L), lo cual resulta comprensible ya que la cantidad de biomasa, y por tanto de grupos capaces de reducir Cr(VI), es mucho menor.

5.4 CONCLUSIONES

Los estudios de caracterización han permitido establecer la composición superficial del alga *S. muticum*, concluyendo que se trata de un material fibroso en cuya estructura predominan grupos funcionales carboxilo e hidroxilo. El análisis del material después del contacto con disoluciones de Cr(VI) ha permitido constatar la modificación de la superficie del alga debida a los procesos de adsorción-reducción a través de los cuales transcurre la eliminación de la especie hexavalente de cromo.

La macroalga *S. muticum* ha sido probada con éxito para la eliminación de Cr(VI) presente en disolución a valores de pH muy bajos. La cinética del proceso es relativamente rápida y puede ser descrita utilizando un modelo de primer orden. La protonación del alga mejora considerablemente sus características en cuanto a la eliminación de Cr(VI). Un experimento simple en columna ha permitido determinar claramente los dos procesos involucrados en la eliminación de Cr(VI), por un lado su reducción a Cr(III) y por otro, la adsorción de éste sobre la superficie de la biomasa.

5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bañon Díaz, R. (2012). "Introducción al estudio de las especies exóticas marinas de Galicia." *Revista Galega dos Recursos Mariños* 3: 1-67.
- Carro, L., J. L. Barriada, R. Herrero y M. E. S. de Vicente (2011). "Adsorptive behaviour of mercury on algal biomass: Competition with divalent cations and organic compounds." *Journal of Hazardous Materials* 192: 284-291.
- Critchley, A. T., W. F. Farnham, T. Yoshida y T. A. Norton (1990). "Bibliography of the invasive alga *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt (*Fucales*, *Sargassaceae*)." *Botanica Marina* 33: 551-562.
- Davis, T. A., B. Volesky y A. Mucci (2003). "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae." *Water Research* 37: 4311-4330.
- Fiol, N., C. Escudero y I. Villaescusa (2008). "Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark." *Bioresource Technology* 99: 5030-5036.
- Herrero, R., P. Lodeiro, L. J. García-Casal, T. Vilariño, C. Rey-Castro, C. David y P. Rodríguez (2011). "Full description of copper uptake by algal biomass combining an equilibrium NICA model with a kinetic intraparticle diffusion driving force approach." *Bioresource Technology* 102: 2990-2997.

- Khezami, L. y R. Capart (2005). "Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies." *Journal of Hazardous Materials* **123**: 223-231.
- Kratochvil, D., P. Pimentel y B. Volesky (1998). "Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent." *Environmental Science & Technology* **32**: 2693-2698.
- Lodeiro, P., B. Cordero, Z. Grille, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2004). "Physicochemical studies of Cadmium (II) biosorption by the invasive alga in Europe, *Sargassum muticum*." *Biotechnology and Bioengineering* **88**: 237-247.
- Lodeiro, P., A. Fuentes, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2008). "Cr^{III} binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups." *Environmental Chemistry* **5**: 355-365.
- López-García, M., P. Lodeiro, J. L. Barriada, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2010). "Reduction of Cr (VI) levels in solution using bracken fern biomass: Batch and column studies." *Chemical Engineering Journal* **165**: 517-523.
- Park, D., S. R. Lim, Y. S. Yun y J. M. Park (2008a). "Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste." *Bioresource Technology* **99**: 8810-8818.

- Park, D., Y. S. Yun, J. Y. Kim y J. M. Park (2008b). "How to study Cr(VI) biosorption: Use of fermentation waste for detoxifying Cr(VI) in aqueous solution." *Chemical Engineering Journal* **136**: 173-179.
- Park, D., Y. S. Yun y J. M. Park (2005). "Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp.*" *Chemosphere* **60**: 1356-1364.
- Puigdomenech, I. (1999). MEDUSA and HYDRA software for chemical equilibrium calculations, version 19. Stockholm, Sweden, Royal Institute of Technology.
- Rubín, E., P. Rodríguez, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2006). "Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **81**: 1093-1099.
- Rubín, E., P. Rodríguez, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2010). "Adsorption of Methylene Blue on Chemically Modified Algal Biomass: Equilibrium, Dynamic, and Surface Data." *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**: 5707-5714.
- Shen, Y.-S., S.-L. Wang, Y.-M. Tzou, Y.-Y. Yan y W.-H. Kuan (2012). "Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars - The effect of surface functionality." *Bioresource Technology* **104**: 165-172.
- Volesky, B. (2003). Sorption and biosorption. St. Lambert, Quebec, BV Sorbex.

Zheng, Y.-M., T. Liu, J. Jiang, L. Yang, Y. Fan, A. T. S. Wee y J. P. Chen (2011). "Characterization of hexavalent chromium interaction with *Sargassum* by X-ray absorption fine structure spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and quantum chemistry calculation." *Journal of Colloid and Interface Science* **356**: 741-748.

6. ESTUDIOS CON BIOMASA DE PIEL DE PLÁTANO

6.1 RESUMEN

La eliminación de Cr(VI) por piel de plátano nativa y protonada ha sido evaluada a través de experimentos en discontinuo y en columna. En primer lugar se ha llevado a cabo un análisis estructural de la biomasa utilizada. La capacidad total de reducción de la biomasa ha sido determinada en experimentos en continuo, obteniendo que un gramo de piel de plátano protonada es capaz de reducir 3.72 mmol de Cr(VI). También se evaluó, a través de valoraciones potenciométricas, el papel de los grupos funcionales responsables de la eliminación de Cr(VI), llegando a la conclusión de que los grupos funcionales involucrados en el proceso de adsorción acompañada de reducción son mayoritariamente los hidroxilo.

Se ha estudiado también la influencia del pH en los procesos de adsorción de Cr(III) y reducción-adsorción de Cr(VI). Asimismo, se han llevado a cabo estudios cinéticos sobre piel de plátano, obteniendo los parámetros que caracterizan la reacción de reducción. Finalmente, se ha desarrollado un nuevo modelo cinético que permite describir la reducción de Cr(VI) seguida de la adsorción de Cr(III) en experimentos en discontinuo. Este modelo ajusta de forma adecuada los valores experimentales en distintas condiciones de pH, dosis de biomasa y concentración inicial de Cr(VI).

Los experimentos de equilibrio a varios pH han puesto de manifiesto que la adsorción en estudios en discontinuo tiene lugar por encima de pH 3.

Por último también se han analizado los datos obtenidos en un experimento en continuo en cuanto a la eliminación de las dos especies de cromo estudiadas. Teniendo en cuenta las condiciones experimentales seleccionadas, este tipo de tratamiento ha permitido obtener 20 L de disolución libre de Cr(VI).

6.2 INTRODUCCIÓN

La utilización de material biológico como alternativa a los procesos tradicionales de eliminación de Cr(VI) ha sido ampliamente desarrollado debido tanto a su eficiencia como a su bajo coste (Miretzky *et al.*, 2010). Durante las dos décadas pasadas, se ha llevado a cabo un extenso trabajo dedicado a la identificación de nuevos adsorbentes para la eliminación de cromo y también a ahondar en el mecanismo mediante el cual ocurre este proceso. En muchos de los trabajos publicados sobre la eliminación de Cr(VI), se considera la adsorción aniónica como único proceso mediante el cual ocurre la eliminación. Sin embargo, el extenso trabajo desarrollado por Park *et al.* (Park *et al.*, 2007a; Park *et al.*, 2007b; Park *et al.*, 2008a; Park *et al.*, 2008b), junto con otros estudios dedicados a determinar el estado de oxidación del cromo adsorbido sobre la biomasa (Módenes *et al.*, 2010; Shen *et al.*, 2010; Zheng *et al.*, 2011), han demostrado que el mecanismo de eliminación tiene lugar a través de procesos de reducción acompañada de adsorción.

Muchos investigadores han discutido las propiedades de biomateriales, de diferentes orígenes y composición química, relacionadas con la eliminación de contaminantes en fase acuosa. Algunos ejemplos son las algas, los subproductos de la agricultura o los carbones activos obtenidos a partir de biomateriales (Mohan *et al.*, 2006). La característica común a todos estos materiales es la presencia de biopolímeros naturales en sus estructuras, tales como son el alginato, la celulosa, la hemicelulosa o la lignina. Estos biopolímeros se caracterizan por la presencia de grupos funcionales, principalmente carboxilos, hidroxilos o amino. En contacto con el Cr(VI), la oxidación de los grupos hidroxilo da lugar a la formación de grupos carboxilo, que a su vez pueden continuar oxidándose a carbonilo, a carboxilo o en el caso de una oxidación completa, a CO₂. Estas funcionalidades serán las que proporcionen lugares de enlace donde se adsorbe el Cr(III) procedente de la reducción de Cr(VI) (Shen *et al.*, 2012).

En el presente estudio se ha seleccionado la biomasa de piel de plátano para su utilización en la eliminación de Cr(VI) y Cr(III) debido a los buenos resultados obtenidos en los estudios preliminares.

La especie de plátano comestible pertenece a la familia de las *Musáceas*, concretamente a la especie *Musa cavendishii*. Su origen se sitúa en Asia Meridional, siendo conocida en el Mediterráneo desde el año 650. La especie llegó a Canarias en el siglo XV y desde allí fue llevada a América en el año 1516. El cultivo comercial se inició en Canarias a finales del siglo XIX y principios del XX (Estados Unidos Mexicanos, 2012).

Los plátanos constituyen uno de los principales recursos alimenticios del mundo. Su cultivo ocupa el puesto número cuatro después de especies como el arroz, los cereales y la leche (Happi Emaga *et al.*, 2007). Ecuador es el país desde el que se realizan las mayores exportaciones de plátano, situándose en torno a los cinco millones de toneladas en el período 2008-2010. En lo que se refiere a las importaciones, la Comunidad Europea es la zona donde se registran mayores importaciones (4.5 millones de toneladas entre 2008-2010) (FAO, 2011). A nivel estatal, el 75% de los plátanos vendidos en España proceden de Canarias, donde las características climáticas favorecen el cultivo de esta planta que prefiere climas tropicales o subtropicales.

La piel de plátano está formada principalmente por fibras de hemicelulosa, pectina, almidón y ácidos grasos linoleico y α -linolénico (Happi Emaga *et al.*, 2007). Los grupos hidroxilo y carboxilo presentes en estos biopolímeros son los responsables de la reducción del Cr(VI) y de la adsorción de Cr(III) (Wang *et al.*, 2011; Lin *et al.*, 2012).

Las modificaciones sobre los bioadsorbentes son también un tema frecuente de estudio. El objetivo de los pretratamientos es prevenir la lixiviación orgánica y obtener un biomaterial con mayor capacidad de eliminación y más resistente (Gardea-Torresdey *et al.*, 1990; Lodeiro *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2005;

Lodeiro *et al.*, 2005). Para la eliminación de Cr(VI) se han probado modificaciones de diversos materiales. Pretratamientos con formaldehído (Yang *et al.*, 2008) o metanol (Park *et al.*, 2005) son ejemplos de la utilización de reactivos orgánicos. El tratamiento con ácidos inorgánicos también suele suponer mejoras respecto a los resultados obtenidos con el material sin tratar (Rincón *et al.*, 2005; Cui *et al.*, 2011).

El presente estudio pretende describir los procesos de adsorción y reducción que tienen lugar durante la eliminación de Cr(VI) en contacto con biomasa de piel de plátano nativa y sometida a tratamiento ácido. La principal novedad de este trabajo es la propuesta de un nuevo modelo cinético, que es capaz de describir de forma sencilla y adecuada los datos experimentales. A diferencia de otros modelos cinéticos anteriores (Park *et al.*, 2008a; Poch *et al.*, 2010) en este caso se ha considerado únicamente la adsorción de la especie trivalente, después de la reducción irreversible de Cr(VI) y se han descrito tanto la reducción como la adsorción en varias condiciones experimentales de pH, concentración de Cr(VI) y dosis de biomasa.

Los resultados obtenidos en este capítulo han sido enviados para su publicación bajo el título: *Original experimental evidences for a new model in the description of the adsorption-coupled reduction of Cr(VI) by protonated banana skin.* (2012).

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1 Caracterización superficial

Se ha llevado a cabo la caracterización superficial de la piel de plátano con el fin de determinar el tipo y cantidad de los distintos grupos funcionales presentes en la superficie de este material.

6.3.1.1 Espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier

El estudio de FTIR se ha llevado a cabo sobre piel de plátano (PTN), piel de plátano protonada (PTNH) y piel de plátano protonada después del tratamiento en columna de una disolución de Cr(VI) (PTNO). Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 6.1**.

El espectro IR de las tres especies estudiadas comparten las siguientes bandas: una banda ancha en torno a los 3300 cm^{-1} que indica la presencia de grupos hidroxilo, la banda entre $2923\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$ se asigna a la presencia de una tensión -CH y por último el pico a $1020\text{-}1029$ debido a la tensión -C-O de los grupos hidroxilo. Estas bandas se mantienen en los tres materiales, aunque se observa diferencia en cuanto a la intensidad, que disminuye desde la especie nativa hasta la oxidada. En el rango de longitudes de onda comprendido entre 1250 y 1750 es donde se observan las principales diferencias, en las formas protonada y oxidada se observa un pico próximo a 1750 cm^{-1} que puede atribuirse a la presencia de grupos carboxílicos protonados, esta banda no aparece en la forma nativa de piel de plátano, en cambio el espectro IR para este material muestra una marcada banda en torno a $1590\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ atribuida a la presencia de grupos carboxílicos desprotonados. La presencia de iones carboxilo también se pone de manifiesto en la aparición de dos bandas: una de tensión asimétrica a $1614\text{-}1621\text{ cm}^{-1}$ y otra banda asimétrica débil a $1415\text{-}1503\text{ cm}^{-1}$.

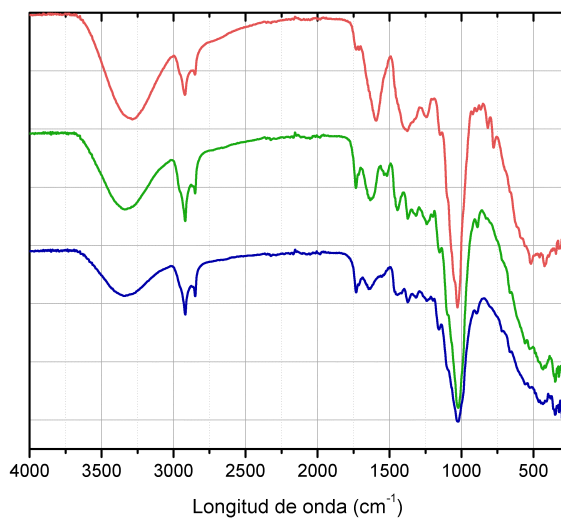


Figura 6.1 Espectro FTIR para piel de plátano (línea roja), piel de plátano protonada (línea verde) y oxidada (línea azul).

6.3.1.2 Análisis SEM-EDS

Las fotografías realizadas sobre la superficie de los materiales estudiados se muestran a continuación.

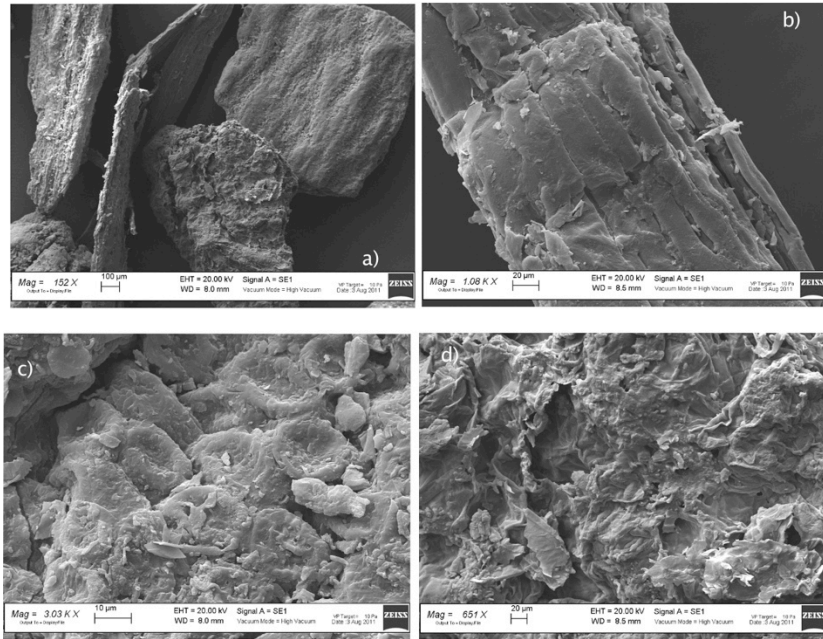


Figura 6.2 Fotografías realizadas con microscopio electrónico de barrido sobre una superficie de piel de plátano. a) 152x, b) 1080x, c) 3030x, d) 651x.

La piel de plátano sin tratar presenta una superficie heterogénea formada por capas finas que se solapan como puede observarse en la **Figura 6.2**.

Con el material sometido a tratamiento con ácido, las imágenes obtenidas se muestran en la **Figura 6.3**.

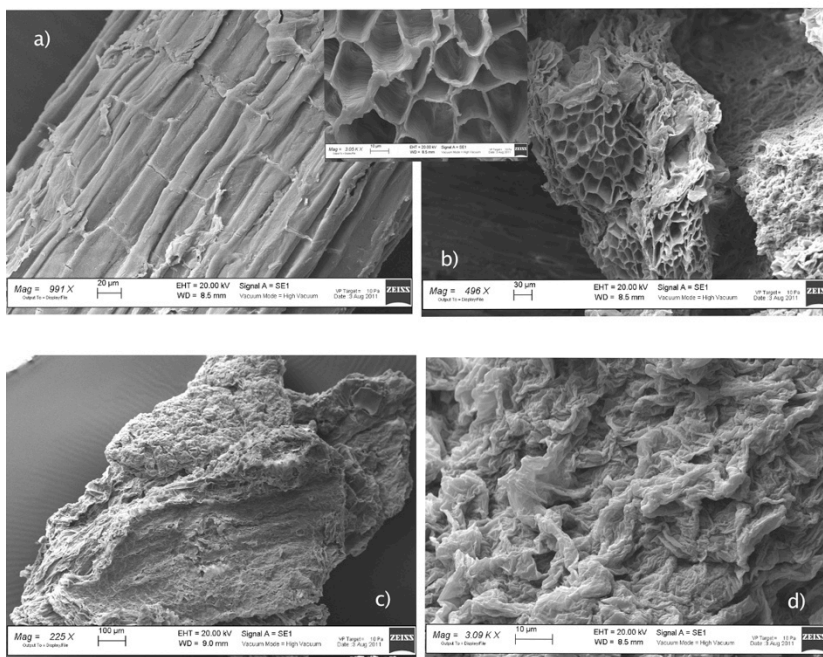


Figura 6.3 Fotografías obtenidas mediante SEM sobre la superficie de piel de plátano protonada. a) 991x, b) 496x, c) 225, d) 3090x.

A diferencia del material sin protonar, en este caso se observa una consistencia fibrosa del material, donde las fibras se agrupan dando lugar a una estructura de forma tubular hueca en el interior. También puede apreciarse un material más desgastado, consecuencia de los lavados realizados durante el tratamiento con ácido.

Por último, en la **Figura 6.4** se muestran las fotos obtenidas en el caso del material protonado y posteriormente oxidado en columna con Cr(VI).

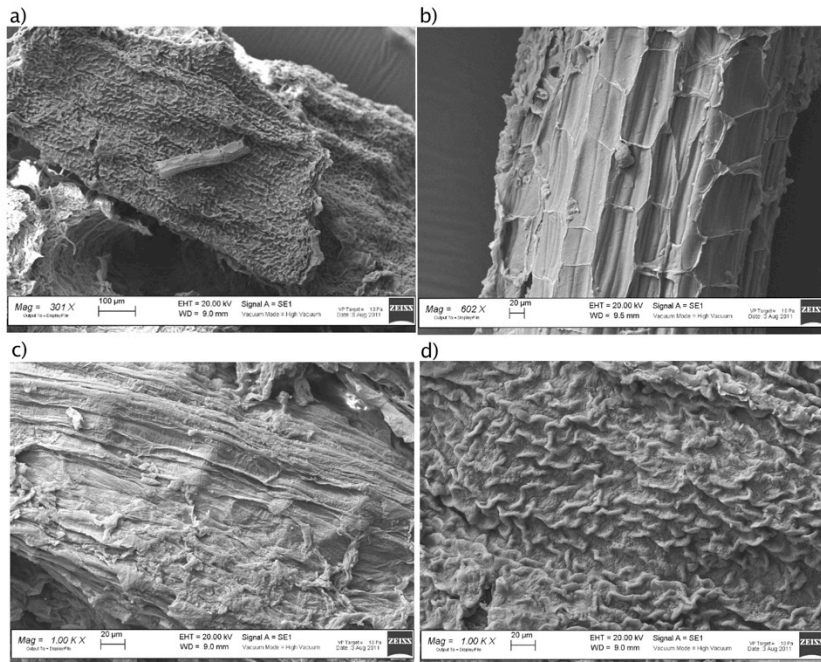


Figura 6.4 Fotografías obtenidas mediante SEM sobre la superficie de piel de plátano protonada. a) 301x, 602x, c) 1000x, d) 1000x.

Estas imágenes muestran una superficie con mayor degradación respecto los materiales protonado y sin protonar, puede observarse la pérdida de las capas finas observadas en la **Figura 6.2**. Por tanto los sucesivos tratamientos realizados sobre la piel de plátano tienen como consecuencia la obtención de un material que conserva la estructura fibrosa más resistente a los lavados.

El análisis EDS de la superficie de los tres materiales se muestra en las siguientes Figuras:

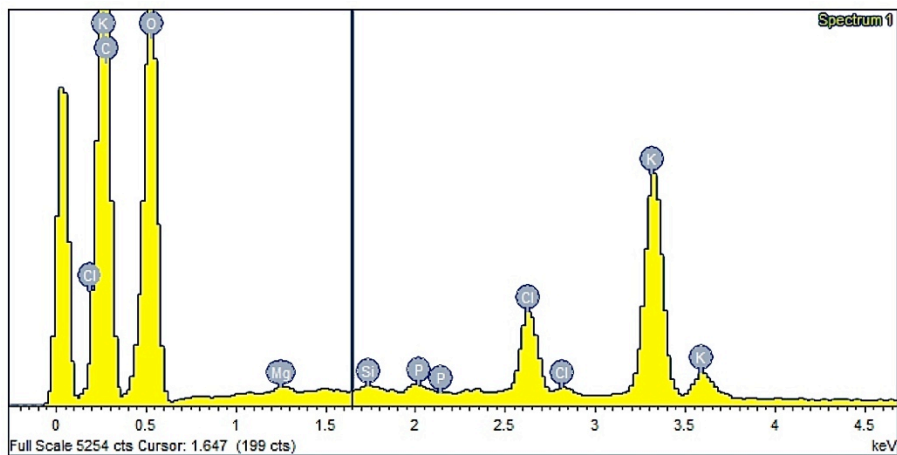


Figura 6.5 Análisis EDS de la superficie de piel de plátano

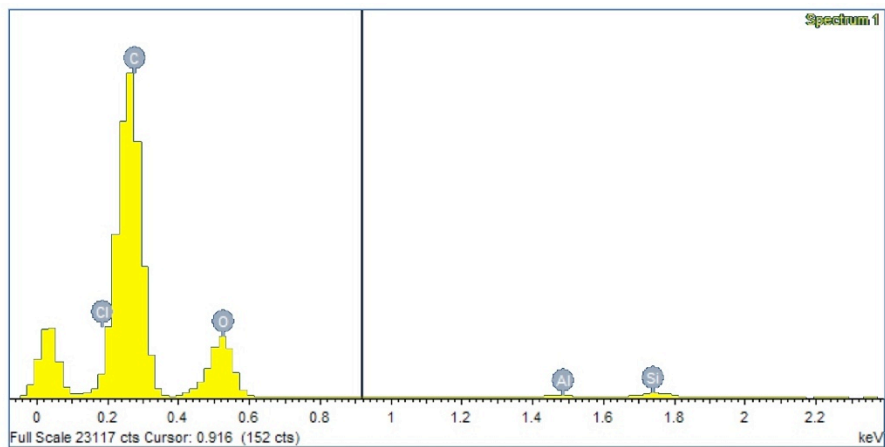


Figura 6.6 Análisis EDS de la superficie de piel de plátano protonada

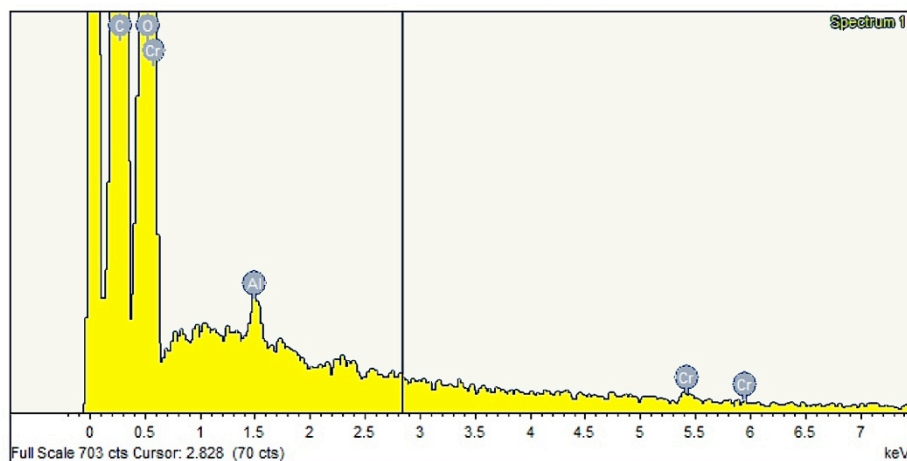


Figura 6.7 Análisis EDS de la superficie de piel de plátano protonada y posteriormente oxidada con Cr(VI).

El análisis elemental obtenido da una idea de la composición superficial de los tres tipos de biomasa. Por un lado el material de partida está compuesto mayoritariamente por carbono y oxígeno, también cabe señalar la presencia de potasio y fósforo. El tratamiento ácido hace que desaparezcan la mayoría de los picos observados en el material sin protonar, quedando la composición elemental reducida a la presencia de carbono y oxígeno mayoritariamente. Por último el espectro EDS obtenido con el material oxidado indica la presencia de cromo en la estructura, retenido durante el proceso de adsorción-reducción que tiene lugar entre la piel de plátano y las disoluciones de Cr(VI).

6.3.1.3 Valoraciones potenciométricas

Los grupos funcionales superficiales presentes en los biomateriales juegan un papel notable en la eliminación de contaminantes (Lodeiro *et al.*,

2006). El estudio del equilibrio ácido-base es muy importante a la hora de identificar y cuantificar estas entidades químicas.

Las valoraciones potenciométricas se han llevado a cabo utilizando los materiales PTNH y PTNO, esta última, se obtuvo después del tratamiento en columna descrito anteriormente.

Como en los capítulos anteriores, en primer lugar se llevó a cabo el estudio de las propiedades ácido-base utilizando el modelo de Katchalsky (Ecuación 6.1).

$$pH = pK_a + n \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad 6.1$$

Con esta ecuación se han determinado el pK_a de los grupos mayoritarios, obteniéndose un resultado de 4.3 ± 0.1 . Para la estimación de la cantidad de los mismos se realizó el análisis de la primera derivada a partir de los resultados obtenidos en las valoraciones potenciométricas. El resultado obtenido ha sido $0.288 \pm 0.008 \text{ mmol g}^{-1}$.

Considerando los biopolímeros presentes en el material, se ha propuesto un modelo que considera dos tipos de sitios para describir las curvas de valoración del metal. La disociación de un protón para estos grupos ácidos puede representarse de forma general mediante las siguientes reacciones:



Teniendo en cuenta estos equilibrios y el desarrollo ya comentado en capítulos anteriores, se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{V_0 + V}{V_0} \left([H^+] + \frac{V_{KOH} C_{OH^-}}{V_0 + V} - \frac{K_W}{[H^+]} \right) = \frac{[A_i] K_{AH}}{K_{AH} + [H^+]} + \frac{[B_i] K_{BH}}{K_{BH} + [H^+]} \quad 6.4$$

donde V es el volumen de base añadida durante la valoración (mL), V_0 es el volumen inicial de electrolito (mL), C_{OH^-} es la concentración de KOH y K_W es el producto iónico del agua. De la representación de la parte izquierda de la ecuación (f) frente a la concentración de protones ($[H^+]$) se obtiene la concentración de cada tipo de grupo ($[A_i]$ y $[B_i]$) así como las constantes de acidez para cada uno de ellos (K_{AH} y K_{BH}). Estos datos referidos a KNO_3 0.1 M fueron obtenidos ajustando a la Ecuación 6.4 cada curva de valoración (**Figura 6.8** y **Tabla 6.1**).

Los primeros grupos ácidos han sido identificados como grupos carboxílicos (pK_{AH} próximo a 4.4). Los segundos y más abundantes se han atribuido a grupos hidroxilo, pK_{BH} cercano a 10. Estos valores concuerdan con la presencia de fibras de hemicelulosa, pectina, almidón y ácidos grasos linoleico y α -linolénico en la superficie de la piel de plátano (Happi Emaga *et al.*, 2007).

Comparando los resultados obtenidos con la piel de plátano oxidada y sin oxidar queda claro, teniendo en cuenta los pK_a obtenidos (ver **Tabla 6.1**), que se han encontrado el mismo tipo de sitios de enlace. Además, después del proceso de oxidación se observa un pequeño aumento en el número de grupos carboxílicos y una disminución considerable, en torno 43%, en el número de grupos hidroxilo. Este hecho sugiere una implicación de los grupos hidroxilo en la reducción de aniones Cr(VI).

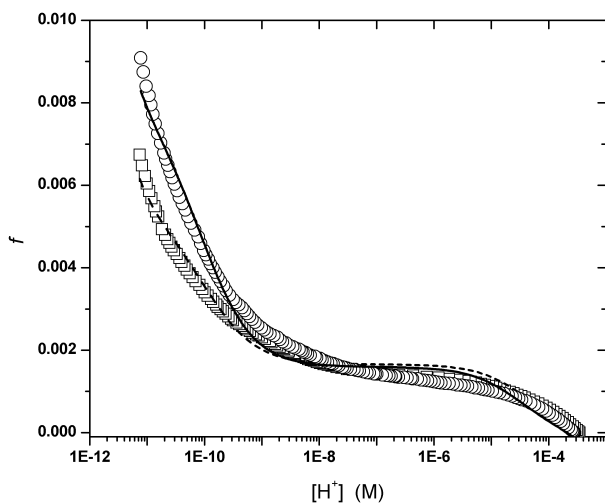


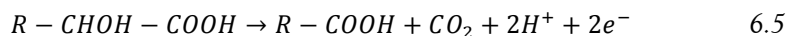
Figura 6.8 Valoraciones potenciométricas de piel de plátano protonada (círculos) y piel de plátano oxidada (cuadrados) en KNO_3 0.1M. Concentración de biomasa 5 g L^{-1} . Las líneas representan el ajuste a la Ecuación 6.4

Tabla 6.1 Parámetros obtenidos del ajuste a la Ecuación 6.4 de las curvas de valoración.

	Cantidad de grupos AH mmol g^{-1}	pK_{AH}	Cantidad de grupos BH mmol g^{-1}	pK_{BH}	r^2
Piel de plátano H^+	0.318 ± 0.007	4.51 ± 0.07	1.17 ± 0.02	10.01 ± 0.03	0.984
Piel de plátano H^+ oxidada	0.331 ± 0.007	4.34 ± 0.06	0.669 ± 0.02	9.92 ± 0.04	0.983

La reducción de Cr(VI) en contacto con la piel de plátano, conlleva la oxidación de los grupos hidroxilo a carbonilo o carboxilo de ahí la disminución en el número de grupos hidroxilo observada. Además, si las condiciones redox son suficientemente fuertes, los grupos carboxilo pueden continuar oxidándose a CO₂, explicando el débil descenso en el número de funcionalidades con pK_{AH} . Esta suposición ha sido confirmada a través de la realización de un estudio donde se ha llevado a cabo la medida de CO₂ generado durante la reducción en condiciones favorables de pH y exceso de Cr(VI). El valor obtenido para la cantidad de CO₂ generado por gramo de biomasa ha sido 0.517 ± 0.05 mmol g⁻¹, lo cual concuerda con la disminución observada en la cantidad de grupos hidroxilos después de la oxidación (0.501 mmol g⁻¹). En la **Figura 6.9** puede verse la evolución de la concentración de CO₂ con el tiempo para el experimento en discontinuo realizado a pH 1 con una concentración de Cr(VI) suficientemente alta para asegurar la completa oxidación de la biomasa. Dado que las condiciones oxidantes son muy fuertes esta reacción transcurre en menos de 48 h, alcanzándose el equilibrio en la concentración de Cr(VI), lo cual indica que la capacidad de reducción de la piel de plátano se ha agotado.

Considerando la estequiometría para las reacciones de oxidación de los compuestos más representativos de la materia orgánica propuesta por Deng y otros (Deng *et al.*, 1996), los datos experimentales pueden atribuirse a la oxidación de grupos α -hidroxi-carboxílicos.



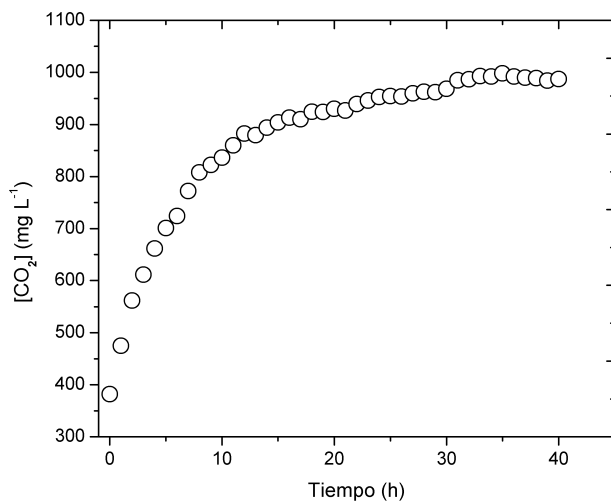


Figura 6.9 Evolución de la concentración de CO₂ con el tiempo durante el experimento de reducción de Cr(VI). Volumen total de disolución 100 mL, [Cr(VI)]=1000 mg L⁻¹, pH 1 y 25°C.

6.3.1.4 Determinación de grupos oxidables presentes en la biomasa

Esta determinación se ha llevado a cabo, como en el caso de *S. muticum* mediante el análisis de los datos obtenidos en un experimento en columna realizado con piel de plátano protonada. Los compuestos orgánicos presentes en la superficie de la biomasa son los encargados de proporcionar los electrones necesarios para que tenga lugar la reacción de reducción. Por esta razón, el número de compuestos orgánicos oxidables determina la cantidad de Cr(VI) que puede ser teóricamente eliminada.

El experimento en columna se desarrolló con el fin de evaluar la capacidad de la piel de plátano protonada de reducir Cr(VI). El pH de la

disolución de entrada se ajustó a un valor de 2 con el fin de favorecer la reacción de reducción.

Cuando la concentración de cromo hexavalente a la salida es la misma que la inicial, puede considerarse que ya no quedan grupos capaces de reducir Cr(VI). En este momento es posible estimar los grupos oxidables totales de la biomasa utilizando los datos de la columna.

Este parámetro experimental fue definido previamente por Park y otros (Park *et al.*, 2007a) como el contenido equivalente de compuestos orgánicos por gramo de biomasa (C_{oc}^*) y determinado en experimentos en discontinuo para varios materiales. En este caso, se ha utilizado un experimento en continuo para asegurar la completa oxidación de todos los compuestos orgánicos. Este sistema permite alimentar continuamente disolución fresca de Cr(VI) en la columna, los compuestos capaces de reducir Cr(VI) nunca están en exceso respecto al metal, lo que asegura que todos los compuestos orgánicos han sido oxidados.

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales, puede estimarse el contenido de compuestos orgánicos capaces de reducir el Cr(VI) mediante la integración de la curva de ruptura para el Cr(VI). Como puede observarse en la **Figura 6.10**, se ha determinado el volumen de disolución de Cr(VI) necesario para agotar la capacidad de reducción de la piel de plátano protonada. El área comprendida entre la curva de Cr(VI) y la línea horizontal (que se corresponde con la concentración inicial de Cr(VI) de 100 mg L^{-1}) indica la cantidad de Cr(VI) reducido por la piel de plátano, el valor resultante de esta integración es de $193.7 \text{ mg de Cr(VI) reducido por gramo de biomasa (} 3.32 \text{ mmol g}^{-1}\text{)}$. Este valor representa la cantidad máxima de compuestos orgánicos capaces de reducir el Cr(VI) presente en disolución.

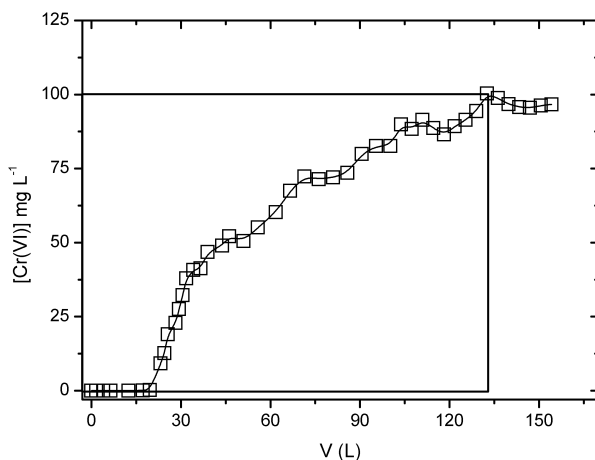


Figura 6.10 Curva de ruptura para la eliminación de Cr(VI). pH 2, 30 g de *S. muticum* protonada. Concentración inicial de Cr(VI) 100 mg L⁻¹ y flujo 10 mL min⁻¹.

6.3.2 Influencia del pH en la eliminación de cromo

En este apartado se pretende evaluar la influencia que tiene el pH en los procesos de eliminación de cromo. Para ello se han llevado a cabo estudios sobre disoluciones sintéticas que contenían de partida o bien solo la especie hexavalente o bien la especie trivalente. Los resultados obtenidos se comentan a continuación.

6.3.2.1 Influencia del pH en la eliminación de Cr(III)

Se han llevado a cabo estudios sobre la eliminación de Cr(III) con biomasa de piel de plátano protonada utilizando dos concentraciones de biomasa distintas, los resultados se muestran en la **Figura 6.11**.

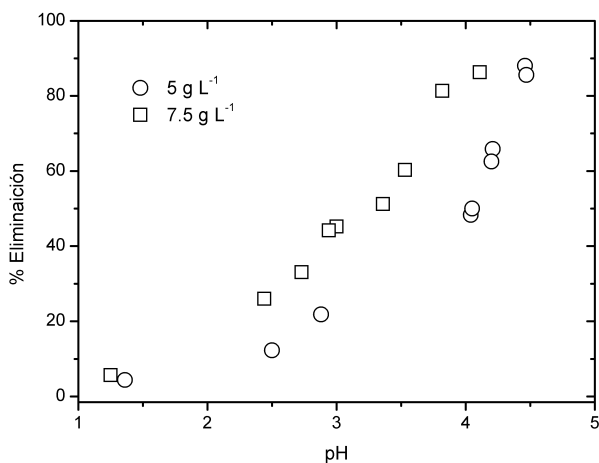


Figura 6.11 Estudios de dependencia del pH para la eliminación de Cr(III) usando piel de plátano protonada. Tiempo de contacto 24 h, concentración inicial de Cr(III) de 50 mg L⁻¹ a 25°C.

Los porcentajes de eliminación obtenidos indican que a medida que aumenta el pH la eliminación de Cr(III) es más efectiva. Como ya se ha comentado, en contacto con la biomasa, la especie trivalente de cromo se elimina debido a procesos de bioadsorción. En estos mecanismos influye tanto la forma química del Cr(III) en disolución como el grado de ionización de la superficie del material. Los diagramas de especiación muestran que las especies predominantes de Cr(III) en el rango de pH estudiado son los cationes Cr^{3+} y $CrOH^{2+}$, por otro lado también se ha determinado que los principales grupos funcionales involucrados en los procesos de bioadsorción de Cr(III) son los carboxilo e hidroxilo que forman parte de la superficie de los biomateriales (Lodeiro *et al.*, 2008). Teniendo en cuenta estos dos factores, la interacción electrostática será favorable cuando los grupos funcionales estén desprotonados, esto ocurrirá a valores de pH por encima del pK_a , que en el caso de los grupos

carboxilo se sitúa en torno a 4. Por encima de 4 la superficie de la biomasa estará cargada negativamente lo cual favorece la adsorción de las especies positivas de Cr(III).

Por otra parte, la influencia del pH mostrada en la **Figura 6.11** pone de manifiesto que los porcentajes de eliminación obtenidos a mayor dosis de biomasa son apreciablemente mejores, aunque el máximo alcanzado en torno al 80% es igual en los dos casos. Estos resultados han servido para establecer la dosis y las condiciones de pH en los estudios de adsorción de Cr(III) con piel de plátano que se analizarán en sucesivos apartados.

6.3.2.2 Influencia del pH en la eliminación de Cr(VI)

Como ya se ha hecho en los estudios realizados con biomasa de helecho y con el alga *S. muticum*, se ha evaluado la importancia del pH de la disolución en la eliminación de Cr(VI). Debido a que, en contacto con la biomasa el Cr(VI) inicial se reduce a Cr(III) es necesario tener en cuenta la presencia en disolución de estas dos especies.

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales utilizando piel de plátano, los resultados indican que la eliminación de Cr(VI) es total en un rango de pH muy amplio comprendido entre 2 y 4.75. A partir de este pH se observa un incremento brusco en la concentración de Cr(VI), lo cual indica la mayor dificultad para que se lleve a cabo la reducción a valores de pH altos en menos de 24h. En la **Figura 6.12** también se observan buenos resultados en cuanto a la eliminación de cromo total, llegando a eliminarse en torno a un 50% a pH 4.5. También cabe mencionar que a valores de pH bajos se registra en torno a un 20% de eliminación de cromo total, cosa que no ocurre con los materiales estudiados anteriormente.

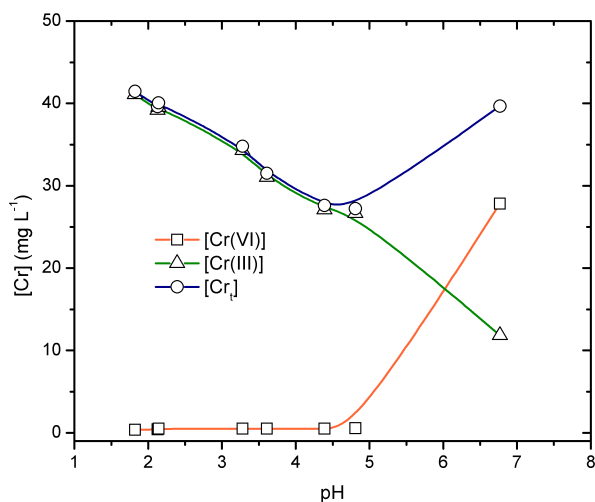


Figura 6.12 Estudios de dependencia del pH para la eliminación de Cr(VI) usando piel de plátano. Tiempo de contacto 24 h, concentración de biomasa 5 g L⁻¹ y concentración inicial de Cr(VI) de 50 mg L⁻¹.

6.3.3 Estudios cinéticos

En este apartado se describen los estudios cinéticos llevados a cabo con piel de plátano y con la modificación ácida y oxidada del mismo biomaterial. En primer lugar se ha estudiado el proceso cinético de reducción de Cr(VI) sobre piel de plátano, utilizando el modelo de reducción propuesto por Park y otros (Park *et al.*, 2007a). Por otro lado se ha estudiado la adsorción de Cr(III) sobre piel de plátano protonada y oxidada, ajustando los datos experimentales al modelo de pseudosegundo orden (Ho, 2006). Por último se han analizado tres factores que influyen en los procesos de eliminación de Cr(VI) sobre materiales de origen natural (el pH, la dosis de biomasa y la concentración de Cr(VI)), los

resultados obtenidos han permitido proponer un nuevo modelo de ajuste de los datos experimentales que considera de forma conjunta los procesos de reducción y adsorción.

6.3.3.1 Cinéticas de adsorción de Cr(III) con piel de plátano protonada

La biomasa de PTNH ha sido seleccionada para evaluar los procesos de eliminación de Cr(III) cuando esta es la única especie presente en disolución. Como ya se ha comentado, el mecanismo fundamental a través del que se produce la retención de las especies catiónicas de Cr(III) es la bioadsorción, proceso complejo que engloba otros mecanismos como pueden ser el intercambio iónico, la adsorción o la microprecipitación. Se han obtenido datos cinéticos para dos concentraciones de biomasa, con el fin de estimar si este parámetro tiene influencia en los procesos de adsorción. En la **Figura 6.13** se observa como, para la dosis de 2.5 g L^{-1} , la cantidad de metal retenido por gramo de biomasa es más del doble del valor obtenido con 7.5 g L^{-1} .

Por otra parte, también se ha evaluado la influencia del tratamiento previo al que se somete el material en los procesos de adsorción de Cr(III). Para ello se ha realizado una comparación entre la cinética obtenida con el material protonado y con el material oxidado, los resultados obtenidos se reflejan en la **Figura 6.14**. Los datos de los ajustes al modelo más utilizado en procesos de bioadsorción, la ecuación de pseudosegundo orden, se recogen en la **Tabla 6.2**.

Tabla 6.2 Parámetros obtenidos del ajuste a la ecuación de pseudosegundo orden

Dosis (g L^{-1})	Material	Q_e (mg g^{-1})	k ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	r^2
7.5	PTNH	10.6 ± 0.5	0.16 ± 0.05	0.907
2.5	PTNH	23 ± 1	0.042 ± 0.008	0.979
7.5	PTNO	6.7 ± 0.3	0.13 ± 0.03	0.975

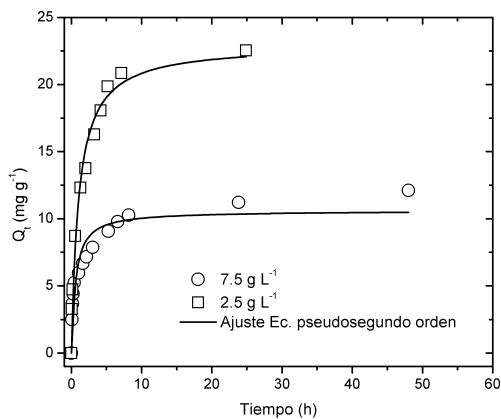


Figura 6.13 Cinéticas de adsorción de Cr(III) con PTNH ajustadas al modelo de pseudosegundo orden. Concentración inicial de Cr(III) 100 mg L⁻¹, pH 4.5 a 25°C.

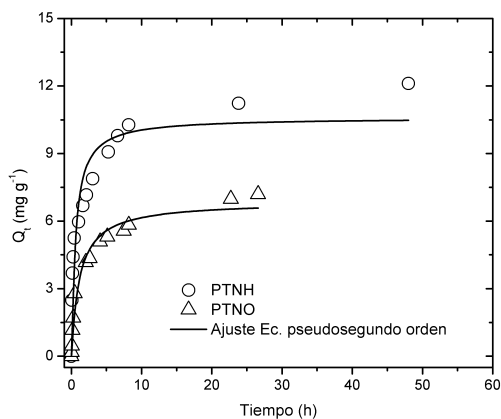


Figura 6.14 Cinéticas de adsorción de Cr(III) con PTNH y PTNO ajustadas al modelo de pseudosegundo orden. Concentración inicial de Cr(III) 100 mg L⁻¹, dosis de biomasa 7.5 g L⁻¹ y pH 4.5 a 25°C.

6.3.3.2 Cinéticas de reducción de Cr(VI) con piel de plátano

Se han realizado estudios cinéticos sobre piel de plátano para determinar los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio así como la influencia que tienen en el procesos de reducción factores como la concentración inicial de Cr(VI) o la dosis de biomasa utilizada. Los datos obtenidos han sido ajustados a un modelo basado en el propuesto por Park y otros (Park *et al.*, 2007a). Este modelo ya ha sido empleado para la descripción de las cinéticas de reducción de Cr(VI) por helecho y *S. muticum*. Los datos experimentales, junto con los ajustes al modelo se muestran en la **Figura 6.15**, donde puede observarse como para distintas concentraciones iniciales el modelo propuesto es capaz de predecir el comportamiento observado experimentalmente.

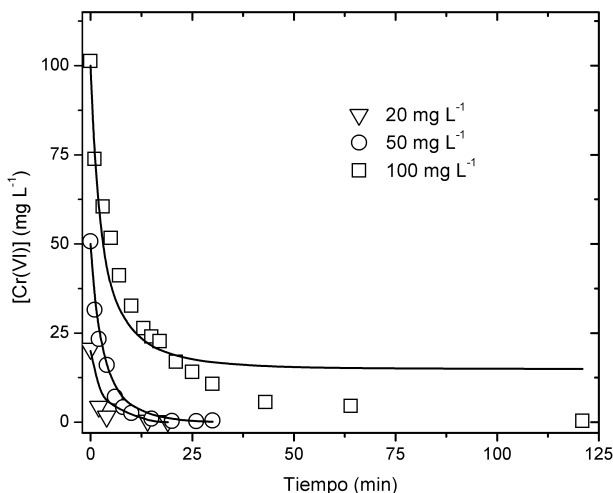


Figura 6.15 Cinéticas de reducción de Cr(VI) con PTN ajustadas al modelo de de Park. Dosis de biomasa 7.5 g L⁻¹ y pH 2 a 25°C.

En la **Figura 6.16** se muestran los resultados obtenidos con dos dosis distintas de biomasa.

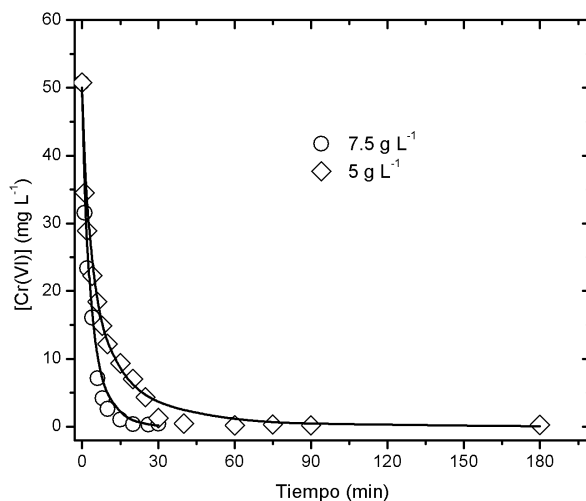


Figura 6.16 Cinéticas de reducción de Cr(VI) con PTN ajustadas al modelo de de Park para una concentración inicial de Cr(VI) de 50 mg L^{-1} , pH 2 y 25°C .

El ajuste obtenido con las cuatro series de datos mostrados en las **Figuras 6.15** y **6.16** permite obtener un valor de grupos oxidables de $11.3 \pm 0.3 \text{ mg g}^{-1}$ y una constante cinética de $(46 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

6.3.3.3 Cinéticas de reducción-adsorción de Cr(VI) con piel de plátano protonada

A temperatura constante, la eliminación de cromo total depende de tres parámetros experimentales: el pH, la dosis de biomasa y la concentración inicial de Cr(VI). Las variaciones de estos tres parámetros afectan a la eliminación de

romo total. Sin embargo, en todos los experimentos llevados a cabo, el Cr(VI) ha sido eliminado totalmente de disolución. Este mismo comportamiento se ha observado también con otros materiales (López-García *et al.*, 2010).

La concentración de Cr(VI) se varió en el rango comprendido entre 20 y 100 mg L⁻¹ para una dosis de biomasa de 7.5 g L⁻¹ a pH 2. La eliminación de Cr(VI) es completa en estas condiciones, como se refleja en los porcentajes de eliminación recogidos en la **Tabla 6.3**. Los porcentajes de eliminación de cromo total obtenidos superan el 38% en todos los casos, llegando a una eliminación total a valores de pH 3 y 4. Respecto a la concentración de Cr(VI), la única diferencia advertida es el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio. Este tiempo es más corto para concentraciones bajas, en torno a 30 minutos, y cercano a 2 horas cuando la concentración inicial de Cr(VI) era 100 mg L⁻¹.

Los experimentos realizados aumentando la dosis de biomasa muestran mejores resultados de eliminación a mayor concentración de biomaterial. Para 5 y 7.5 g L⁻¹ se han obtenido resultados similares, la utilización de concentraciones elevadas de biomasa también hace que disminuyan los tiempos de equilibrio. Para 7.5 g L⁻¹ se necesita 1 hora mientras que para 2.5 g L⁻¹ el equilibrio se alcanza en 10 horas.

Por último y como era de esperar, la variación del pH influye de forma marcada en los porcentajes de eliminación, alcanzando el 100% de eliminación de cromo total a pH 4 con tiempos de equilibrio de 10 h. Los tiempos de equilibrio son más cortos cuando el pH es más bajo, sin embargo, los porcentajes de eliminación de cromo total no son tan buenos como a pH más alto. A pH 4, la curva de eliminación de Cr(VI) y Cr total tienen prácticamente la misma forma, como se verá más adelante. Este hecho sugiere que la reducción de Cr(VI) y la adsorción de Cr(III) se producen de forma casi simultánea, debido al mayor efecto de la atracción electrostática entre las especies de Cr(III) cargadas positivamente y la superficie de la biomasa.

Tabla 6.3 Porcentajes de eliminación de Cr(VI) y cromo total variando los parámetros: [Cr(VI)]₀, dosis de biomasa y pH a 25°C.

	[Cr(VI)] ₀ (mgL ⁻¹)	Dosis de biomasa (gL ⁻¹)	pH	% Eliminación		Tiempo de equilibrio (h)
				Cr(VI)	Cr _t	
Variación de [Cr(VI)] ₀	20	7.5	2	99.5±0.5	54±2	0.5
	50			99.8±0.2	56±3	1
	100			99.3±0.7	59±6	2
Variación de dosis de biomasa	50	2.5	2	98.6±0.7	38±5	10
		5		99.1±0.6	58±6	3
		7.5		99.8±0.2	56±3	1
Variación de pH	100	7.5	2	99.3±0.7	59±6	2
			3	99.9±0.1	91±3	3
			4	99.5±0.6	99±3	10

6.3.3.4 Modelo cinético para el proceso combinado de reducción-adsorción con piel de plátano protonada. Discusión de resultados

Hasta el momento, los modelos utilizados para describir los resultados experimentales consideran la adsorción de Cr(III) o la reducción de Cr(VI) de forma independiente. Sin embargo, ambos procesos ocurren de forma simultánea sobre la superficie de la biomasa. Por esta razón en este apartado se describe el desarrollo y aplicación de un nuevo modelo cinético que permite describir ambos procesos.

El modelo que aquí se presenta pretende describir los experimentos de adsorción sobre piel de plátano protonada, asumiendo un mecanismo de reducción acompañada de adsorción. Para ello se ha considerado que el Cr(VI)

se reduce de forma irreversible a Cr(III), el cuál es adsorbido sobre la biomasa. No se ha considerado la adsorción de Cr(VI) para reducir la complejidad del modelo y de acuerdo con las evidencias experimentales encontradas en la bibliografía como ya se ha comentado anteriormente (Park *et al.*, 2008a). El esquema de reacción propuesto es el que se muestra en la **Figura 6.17**.

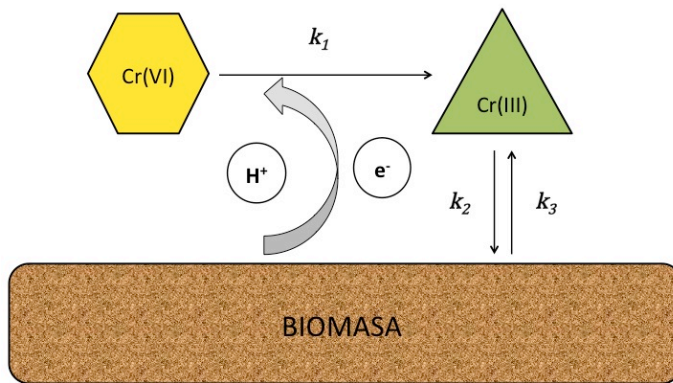
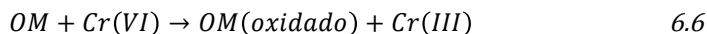


Figura 6.17 Esquema de reacción para el proceso de reducción acompañada de adsorción sobre piel de plátano protonada.

Para el desarrollo del modelo se han tenido en cuenta los supuestos que se muestran a continuación.

En primer lugar, se ha considerado que la reducción de Cr(VI) a Cr(III) es irreversible y que sigue una cinética de primer orden con respecto al Cr(VI) y a la cantidad de materia orgánica oxidable del bioadsorbente. Este efecto ha sido descrito y aplicado a los biomateriales utilizados en este trabajo, helecho,

Sargassum muticum y piel de plátano. La reacción de reducción puede describirse con la siguiente reacción:



La ecuación de velocidad derivada para la reducción de Cr(VI) incluye explícitamente la concentración de materia orgánica presente en el bioadsorbente:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k_1 \cdot [OM] \cdot [Cr(VI)] \quad 6.7$$

donde k_1 es la constante de velocidad para la reacción, $[OM]$ es la cantidad de materia orgánica oxidable, que depende de la cantidad inicial de materia orgánica ($[OM]_0$) y de la concentración de Cr(VI) reducido. Asumiendo una estequiometría 1:1 entre la materia orgánica y el Cr(VI), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k_1 \cdot [Cr(VI)] \cdot ([OM]_0 - [Cr(VI)]_0 + [Cr(VI)]) \quad 6.8$$

donde $[OM]_0$ es proporcional a la masa de bioadsorbente en cada experimento:

$$[OM]_0 = f_1 \cdot [Biomasa] \quad 6.9$$

f_1 representa la cantidad de grupos orgánicos capaces de reducir Cr(VI) por gramo de biomasa y es considerado como parámetro de ajuste. La diferencia observada entre el mejor valor de ajuste de f_1 (ver **Tabla 6.4**) y el número de grupos oxidables totales determinados experimentalmente en el experimento en columna, puede deberse probablemente a que la estequiometría y/o el orden de reacción con respecto a la materia orgánica sea complejo, además la cantidad relativa de Cr(VI) y grupos oxidables es diferente para cada tipo de

experimento. Por todas estas razones, y para mantener la simplicidad del modelo, se decidió considerar f_1 como parámetro de ajuste en los cálculos del modelo.

Los datos experimentales también muestran una dependencia clara de k_1 con el pH, por lo que también debe considerarse una relación empírica que considere la concentración de protones:

$$k_1 = A[H^+]^B \quad 6.10$$

donde A y B son también parámetros ajustables.

A continuación, debe considerarse la adsorción de iones Cr(III). Una vez se han formado por reducción de Cr(VI), los iones de Cr(III) se adsorben sobre el biomaterial siguiendo una cinética tipo Langmuir con respecto al Cr(III) y a la cantidad de sitios disponibles del biomaterial. La ecuación de velocidad que se deriva de estas consideraciones es:

$$\frac{d[Cr(III)]}{dt} = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} - k_2 \cdot [Cr(III)] \cdot (Q_{max} - q) + k_3 \cdot q \quad 6.11$$

donde k_2 y k_3 son las constantes de adsorción y desorción de Cr(III) respectivamente; q es la cantidad de Cr(III) adsorbido por gramo de adsorbente:

$$q = \frac{[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)] - [Cr(III)]}{[adsorbente]} \quad 6.12$$

y Q_{max} es la capacidad de adsorción que puede estimarse a partir de valores de q de equilibrio (q_{eq}). Estos valores se ajustarán a una isoterma de Langmuir:

$$q_{eq} = \frac{Q_{max} \cdot K'_{Cr} \cdot [Cr(III)]}{1 + K'_{Cr} \cdot [Cr(III)]} \quad 6.13$$

Siendo K'_{Cr} la constante de equilibrio condicionada para la adsorción de Cr(III) a cada valor de pH. De esta manera, las constantes cinéticas de adsorción y desorción estarán relacionadas a través del valor de la constante de equilibrio:

$$K'_{Cr} = \frac{k_2}{k_3} \quad 6.14$$

La dependencia de K'_{Cr} con el pH es debida a la competición entre el Cr(III) y los protones, que depende de la estequiometría para el intercambio H/Cr(III), y probablemente de la cantidad inicial de Cr(VI) (debido a que el comportamiento oxidante de esta especie podría alterar de alguna manera la afinidad del Cr(III) por los lugares de enlace del bioadsorbente).

Los resultados de adsorción de Cr(III) en ausencia de Cr(VI) aportan valores muy bajos de q_{eq} , lo cual sugiere que la reducción de Cr(VI), con la consecuente oxidación de la materia orgánica del bioadsorbente, pueden jugar un papel en la creación de sitios de enlace para Cr(III). Si esta hipótesis es correcta, los valores dependerán de la concentración inicial de Cr(VI) y, por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el apartado 6.3.4, los cuales serán analizados más adelante, puede asumirse que:

$$Q_{max} = 22 + 11 \frac{[Cr(VI)]_0}{f_2 \cdot [adsorbente] + [Cr(VI)]_0} \quad 6.15$$

En esta ecuación se introduce un nuevo parámetro empírico, f_2 , para dar coherencia a las unidades y que está relacionado con los grupos donde se adsorbe Cr(III)

En resumen, el modelo permite describir simultáneamente los efectos del pH, la cantidad de adsorbente y la concentración inicial de Cr(VI) apoyándose en siete parámetros ($A, B, k_1, k_2, f_1, f_2, K'_{Cr}$). La estimación de estos parámetros a partir de los datos experimentales se ha llevado a cabo por

regresión de mínimos cuadrados usando el algoritmo de búsqueda directa con limitaciones de Nelder-Mead (usando una versión modificada de la rutina *fminsearch* en Matlab). Las Ecuaciones 6.8 y 6.11 se han resuelto usando el método de Euler-Heun.

Existen muchas referencias dedicadas a la modelización de la adsorción de Cr(VI) en la bibliografía. Un ejemplo es el extenso trabajo de Park y otros (Park *et al.*, 2007a; Park *et al.*, 2007b; Park *et al.*, 2008a; Park *et al.*, 2008b), y también las aportaciones de I. Villaescusa et al. (Poch *et al.*, 2010) quienes han desarrollado un modelo para la descripción de las cinéticas de adsorción de Cr(VI) y Cr(III) sobre residuos de tallos de vid, asumiendo la adsorción simultánea de las dos especies de cromo sobre el biomaterial, así como la reducción del cromo en disolución. El modelo aquí propuesto supone una simplificación de los anteriores que resulta de considerar que el Cr(VI) no se adsorbe sobre el material. Finalmente, este modelo permite tener en cuenta la influencia de la concentración inicial de Cr(VI) en la cinética del proceso que se ha observado experimentalmente. Los pasos que se han seguido para obtener los parámetros mencionados hasta el momento se describen a continuación.

i) Determinación de A , B y f_1

En primer lugar, se han estimado los valores de A y B , para ello, tomando logaritmos en la Ecuación 6.10, se obtiene una recta con pendiente $\log A$ y pendiente B . Los valores de $\log k_1$ en función del pH muestran un buen comportamiento lineal ($r^2=0.998$). Por lo tanto, una regresión permite estimar los valores de $\log A=-2.95$ y $B=-0.376$.

Como la Ecuación 6.8 es independiente de la concentración de Cr(III), pueden utilizarse los datos correspondientes a la variación de Cr(VI) con el tiempo para llevar a cabo el ajuste no lineal del modelo y así obtener los valores de los parámetros k_1 y f_1 . Los ajustes de k_1 se han realizado de forma independiente para cada pH. El valor de f_1 ha sido calculado con los datos

obtenidos a pH 2 debido a que es a este pH donde se oxida una mayor cantidad de grupos. El valor resultante del ajuste de f_1 (asumiendo que es independiente del pH por razones de simplicidad) es 36 (ver **Tabla 6.4**).

Tabla 6.4 Parámetros de ajuste para el modelo de adsorción acompañada de reducción de Cr(VI) en contacto con piel de plátano protonada a 25°C^a.

pH	$\log(k_1/$ $L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})^b$	f_1 ($mg \cdot g^{-1}$)	$LogK'_{cr}$	f_2 ($mg \cdot g^{-1}$)
2	-3.689 ± 0.025		-1.962 ± 0.074	
3	-4.104 ± 0.001	36 ± 12	-0.907 ± 0.016	8.6 ± 2.0
4	-4.441 ± 0.016		0.698 ± 0.046	

^a Errores estimados a través del método jackknife (Wu, 1986).

^b Correlación empírica con el pH: $\log(k_1) = (-2.95 \pm 0.07) - (0.376 \pm 0.02) \text{pH}$.

La representación de los valores teóricos frente a los experimentales de Cr(VI) normalizado con la concentración de Cr(VI) inicial muestran una buena concordancia de los datos cinéticos con el modelo propuesto, como puede observarse en las **Figuras 6.19**, **6.19** y **6.20**. El modelo es capaz de describir el efecto de la concentración inicial de Cr(VI) (especialmente a los valores de concentración más altos), la dosis de adsorbente y el pH de cada experimento.

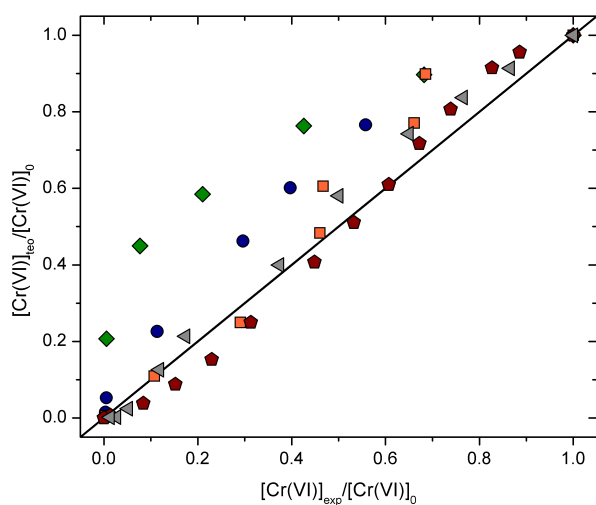


Figura 6.18 Valores normalizados de concentración de Cr(VI) teórica frente a concentración de Cr(VI) experimental a $\text{pH}=2$. Rombos $[\text{Cr(VI)}]_0=20 \text{ mg L}^{-1}$, dosis= 7.5 g L^{-1} ; círculos $[\text{Cr(VI)}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, dosis= 7.5 g L^{-1} ; cuadrados $[\text{Cr(VI)}]_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, dosis= 7.5 g L^{-1} ; pentágonos $[\text{Cr(VI)}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, dosis= 2.5 g L^{-1} y triángulos $[\text{Cr(VI)}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, dosis= 5 g L^{-1} .

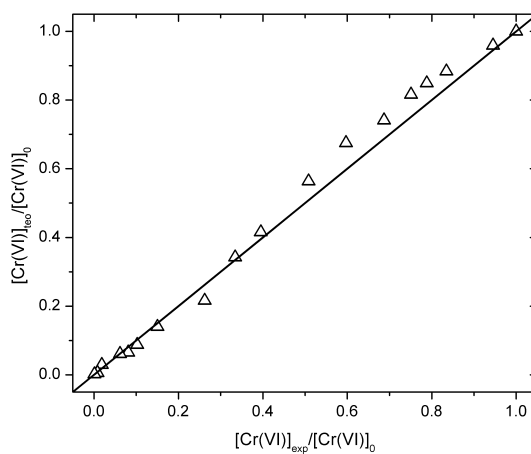


Figura 6.19 Valores normalizados de concentración de Cr(VI) teórica frente a concentración de Cr(VI) experimental a $\text{pH}=3$, $[\text{Cr(VI)}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, dosis= 7.5 g L^{-1}

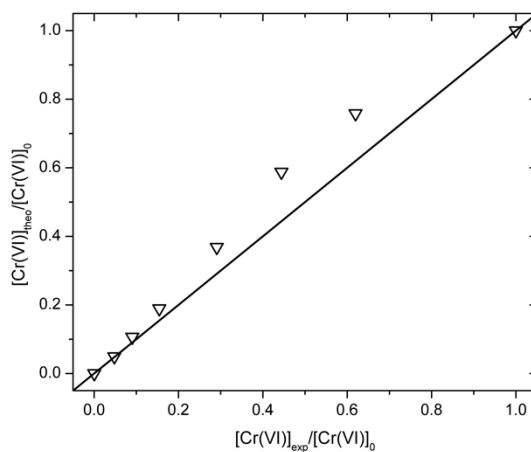


Figura 6.20 Valores normalizados de concentración de Cr(VI) teórica frente a concentración de Cr(VI) experimental a $\text{pH}=4$, $[\text{Cr(VI)}]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, dosis= 7.5 g L^{-1}

ii) Determinación de los parámetros de equilibrio f_2 y K'_{Cr} .

Los valores finales de q para cada experimento fueron seleccionados, asumiendo que se corresponden con situaciones de equilibrio (q_{eq}), para realizar el ajuste no lineal de las Ecuaciones 6.13 y 6.15 obteniendo el mejor ajuste de los parámetros experimentales. Así se obtuvo $f_2=8.6$ y los valores de $\log K'_{Cr}$ recogidos en la **Tabla 6.4**. Como era de esperar, los valores de $\log K'_{Cr}$ aumentan con el pH debido a la menor efecto de la competición con los protones.

La representación de los valores teóricos frente a los experimentales de q_{eq} muestran un buen ajuste de los datos de equilibrio al modelo, para los siete experimentos seleccionados, como se muestra en la **Figura 6.21**.

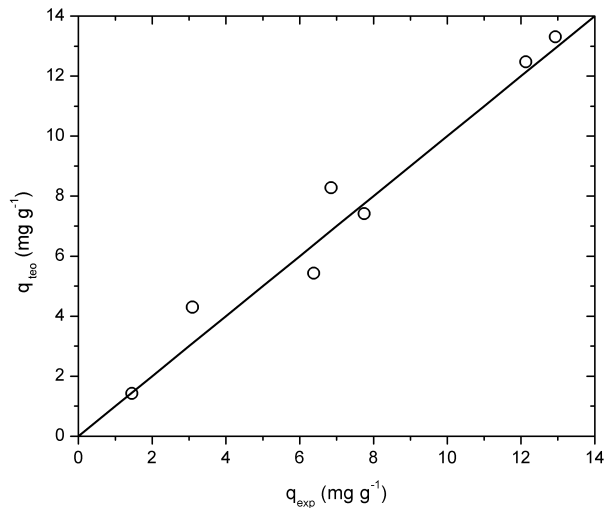


Figura 6.21 Valores de q_{eq} teóricos frente a los obtenidos experimentalmente.

iii) Determinación de las constantes de adsorción k_2 y k_3

Para el ajuste del último parámetro k_2 , se resolvieron las ecuaciones diferenciales 6.8 y 6.11 teniendo en cuenta los valores de k_1 , f_1 , f_2 , y K'_{Cr} obtenidos en los pasos anteriores. Se observó una buena correlación entre el modelo y los datos experimentales obtenidos a pH 2. A pH 3 y pH 4, los valores experimentales son muy próximos a cero, lo que impide un buen ajuste al modelo. En la **Figura 6.22** se muestra la representación del ajuste para uno de los experimentos para distintos valores de k_2 . Como puede verse en este ejemplo, el ajuste de los datos experimentales de [Cr(III)] frente al tiempo no presenta una mejora significativa para la suma de los residuos cuando $\log k_2 > -1$.

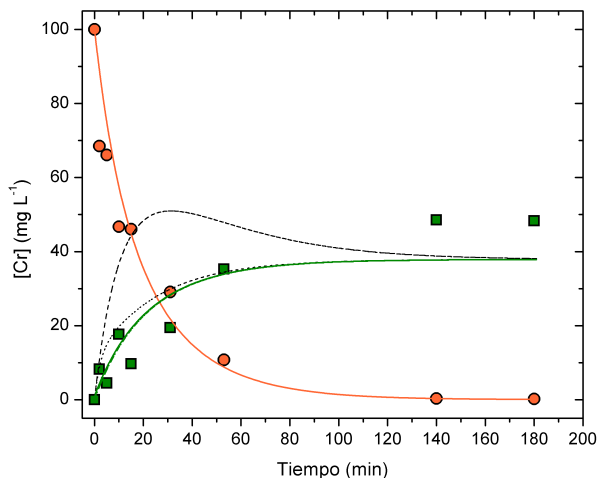


Figura 6.22 Datos experimentales para Cr(VI) (círculos) ajustados a las Ecuaciones 6.7 y 6.8 (línea continua naranja) y Cr(III) (cuadrados) ajustados a las Ecuaciones 6.11-6.13. La concentración de Cr(III) en disolución fue ajustada a distintos valores de $\log k_2$: -3 (línea discontinua negra), -2 (línea punteada negra), -1 (línea continua verde), 0 (línea discontinua verde) y 1 (línea punteada verde). pH=2, $[Cr(VI)]_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, dosis=7.5 g L⁻¹.

Como los resultados a pH 2 sugieren que la cinética de adsorción de Cr(III) es muy rápida comparada con la reducción de Cr(VI) en las condiciones estudiadas, es razonable asumir que el equilibrio de adsorción de Cr(III) se produce de forma instantánea. En este caso, el modelo puede simplificarse aun más, y la ecuación diferencial 6.11 puede sustituirse por el balance de materia:

$$[Cr(III)] = [Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)] - \frac{Q_{max}[adsorbente]K'_{Cr}[Cr(III)]}{1 + K'_{Cr}[Cr(III)]} \quad 6.16$$

que es función de la concentración de Cr(III).

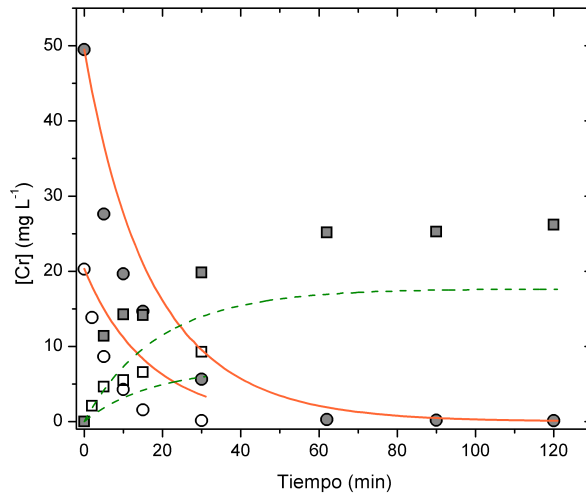


Figura 6.23 Datos experimentales para Cr(VI) (círculos) ajustados a las Ecuaciones 6.7 y 6.8 (línea continua naranja) y Cr(III) (cuadrados) ajustados al modelo propuesto, Ecuación 6.16 (línea discontinua verde). Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) para pH=2, dosis=7.5 g L⁻¹ y [Cr(VI)]₀=20 (símbolos blancos) y 50 (símbolos grises) mg L⁻¹.

El uso de la Ecuación 6.16 con $\log k_2 > -1$ lleva a los mismos resultados numéricos para la concentración de Cr(III) y permite describir todos los datos experimentales utilizando solo 6 parámetros de ajuste.

Finalmente, en las Figuras 6.23, 6.24 y 6.25 se representan los datos experimentales ajustados al modelo propuesto. Puede observarse la existencia de una buena consistencia entre las curvas teóricas y los datos experimentales, lo cual indica que el modelo de reducción de Cr(VI) seguida de adsorción de Cr(III) puede describir bien ambos procesos.

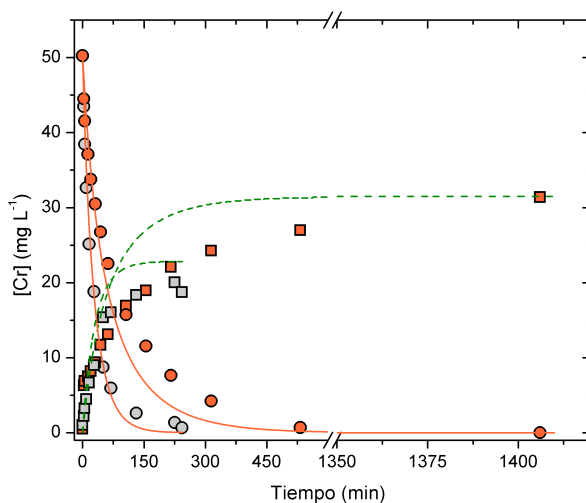


Figura 6.24 Datos experimentales para Cr(VI) (círculos) ajustados a las Ecuaciones 6.7 y 6.8 (línea continua naranja) y Cr(III) (cuadrados) ajustados al modelo propuesto, Ecuación 6.16 (línea discontinua verde). Efecto de la dosis de adsorbente para $\text{pH}=2$, $[\text{Cr(VI)}]_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ y dosis=5 (símbolos grises) y 2.5 (símbolos naranjas) g L^{-1} .

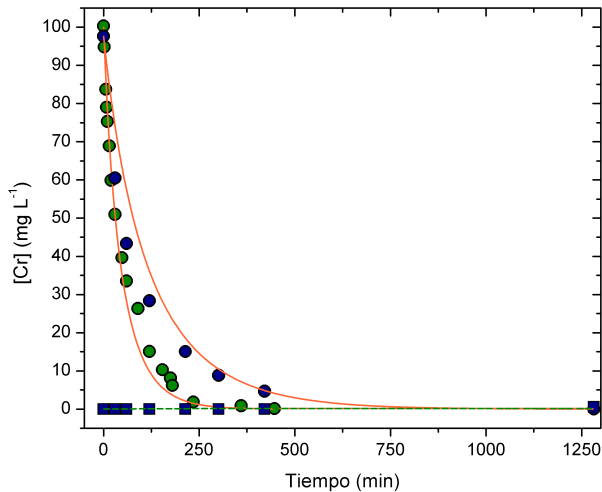


Figura 6.25 Datos experimentales para Cr(VI) (círculos) ajustados a las Ecuaciones 6.7 y 6.8 (línea continua naranja) y Cr(III) (cuadrados) ajustados al modelo propuesto, Ecuación 6.16 (línea discontinua verde). Efecto del pH, dosis=7.5 g L⁻¹, [Cr(VI)]₀=100 mg L⁻¹, pH3 (símbolos verdes) y 4 (símbolos azules).

6.3.4 Isotermas de adsorción

En primer lugar se han llevado a cabo estudios de equilibrio con disoluciones sintéticas de Cr(III) a pH 2 y pH 3. La finalidad de estos estudios ha sido determinar si a pH por debajo de 4 se observa adsorción de la especie trivalente. Los estudios en continuo realizados con helechero y *S. muticum* ponen de manifiesto que parte del Cr(VI) alimentado al inicio es retenido por la biomasa. Si además se tienen en cuenta las referencias bibliográficas en las que se determina el estado de oxidación del cromo retenido sobre la biomasa está

total o mayoritariamente en forma de Cr(III), es interesante conocer cual es el comportamiento de la especie trivalente a pH ácido. Tanto a pH 3 como a pH4 se ha comprobado que la adsorción de Cr(III) no es apreciable.

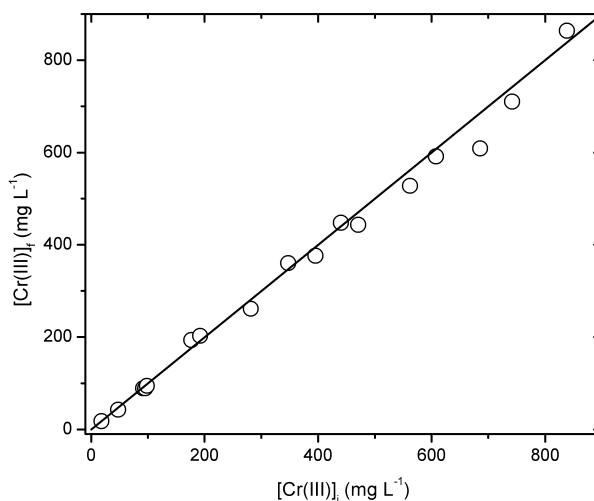


Figura 6.26 Concentración final frente a concentración inicial de Cr(III) a pH=2 y dosis de PTNH 7.5 g L^{-1} y 25°C .

Como demuestra la representación de concentración de final frente a concentración inicial en la **Figura 6.26**, no existe prácticamente variación entre ambas, lo cual demuestra que todo el Cr(III) permanece en disolución en estas condiciones de pH. Algo parecido ocurre cuando el pH de la disolución se mantiene en 3 (ver **Figura 6.27**), no obstante, en este caso sí se observa una pequeña diferencia a concentraciones bajas donde el comportamiento se desvía ligeramente de la línea de pendiente 1. Como ya se había observado en los

estudios de influencia de pH, a concentraciones bajas se observa que un pequeño porcentaje de Cr(III) es retenido en la superficie de la biomasa.

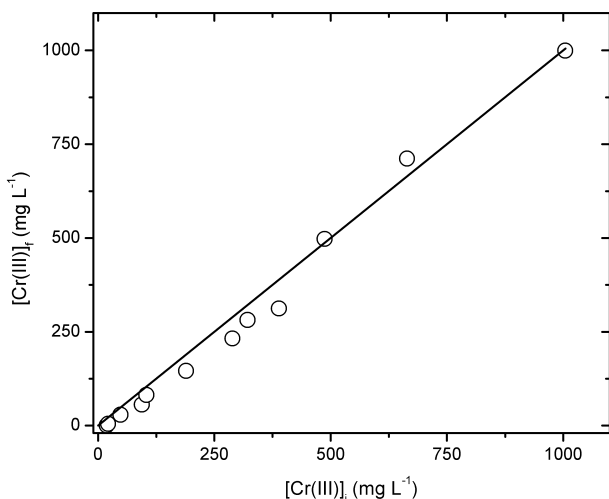


Figura 6.27 Concentración final frente a concentración inicial de Cr(III) a pH=3 y dosis de PTNH 7.5 g L⁻¹ y 25°C.

Por tanto para obtener valores de adsorción de Cr(III) será necesario mantener el pH de la disolución por encima de 4.

Además de la adsorción de Cr(III) a pH bajo, también se han llevado a cabo experimentos a pH 4 para comparar el comportamiento del Cr(VI) y del Cr(III). Es importante mencionar que, en este caso, se han fijado las condiciones de dosis de biomasa en 7.5 g L⁻¹, debido a que son las que aportan mejores resultados en cuanto a la adsorción de Cr(III). En estas condiciones de pH las especies de Cr(VI) no se adsorben sobre la superficie de la biomasa como ha demostrado Park (Park *et al.*, 2008a). Teniendo esto en cuenta se han

diseñado dos tipos de experimentos, utilizando idénticas condiciones experimentales. En uno de ellos se ha puesto en contacto la biomasa con disoluciones de Cr(VI) y en el otro con disoluciones de Cr(III). Los resultados experimentales junto con sus ajustes al modelo de Langmuir se muestran en la **Figura 6.28**. Los valores de adsorción del metal (Q) han sido calculados utilizando la siguiente expresión:

$$Q = \frac{V \cdot (C_i - C_e)}{m_s} \quad 6.17$$

donde V es el volumen de la disolución, C_i es la concentración inicial de la especie de Cr(VI) utilizada y C_e es la concentración de equilibrio de cromo total en disolución y m_s es la masa de bioadsorbente seco.

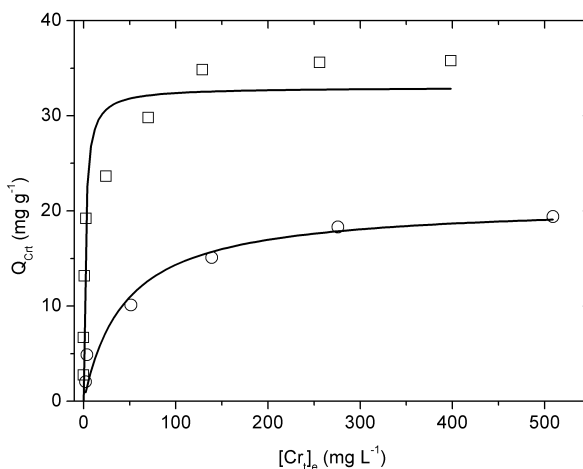


Figura 6.28 Isotermas de adsorción para disoluciones de Cr(VI) (cuadrados) y disoluciones de Cr(III) (círculos) ajustadas al modelo de Langmuir (líneas), pH=4 y dosis de PTNH 7.5 gL⁻¹

En esta figura puede observarse un aumento significativo de la capacidad de adsorción cuando se parte de sales de Cr(VI) para preparar las disoluciones. Esto indica que la reducción previa favorece la adsorción de Cr(III). Este comportamiento confirma que la modificación *in situ* de la biomasa aumenta la capacidad de la misma para retener Cr(III). Los parámetros de ajuste para las dos isotermas se resumen en la **Tabla 6.5**.

Tabla 6.5 Parámetros de ajuste al modelo de Langmuir para la adsorción de cromo sobre piel de plátano protonada a pH 4 y 25°C.

Disolución de partida	Q_{max} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	r^2
Cr(VI)	33±2	0.5±0.2	0.883
Cr(III)	21±2	0.022±0.010	0.983

Las valoraciones potenciométricas ponen de manifiesto que el número de grupos hidroxilo se reduce considerablemente, como se ha comentado en el apartado anterior, mientras que la cantidad de grupos carboxílicos permanece prácticamente inalterada debido a la oxidación de la biomasa. Dado que los grupos carboxilo son los principales responsables de la adsorción de Cr(III) por materiales de origen vegetal (Lodeiro *et al.*, 2008), la oxidación probablemente provoque una mayor disponibilidad de los sitios de enlace para el Cr(III). Los parámetros del modelo de Langmuir, Q_{max} y b , experimentan un incremento notable. Cuando se parte de disoluciones de Cr(VI) la capacidad máxima de adsorción es un 57% más alta que la obtenida cuando las disoluciones contienen únicamente Cr(III). Si se analiza el parámetro b , puede observarse que la afinidad del adsorbente por el Cr(III) es 25 veces mayor. Por tanto, la adsorción de Cr(III) es mucho más favorable cuando la biomasa es pre-oxidada con Cr(VI).

6.3.5 Experimento en columna

El proceso de eliminación de Cr(VI) por materia orgánica se debe a la combinación de los procesos de reducción y adsorción, ambos fuertemente dependientes del pH (Kratochvil *et al.*, 1998; López-García *et al.*, 2010; Zheng *et al.*, 2011; López-García *et al.*, 2012). Cuando las disoluciones de Cr(VI) se ponen en contacto con la biomasa, el cromo se reduce a su estado trivalente, a continuación, el Cr(III) es retenido sobre la superficie de la biomasa debido a mecanismos de adsorción. La reducción implica el consumo de protones, por esta razón es un proceso favorecido a pH ácido. Pero no solo son necesarios protones, para la reducción se necesita también un aporte de electrones.

En la **Figura 6.29** puede verse la curva de ruptura para el Cr(VI), el cromo total y el Cr(III).

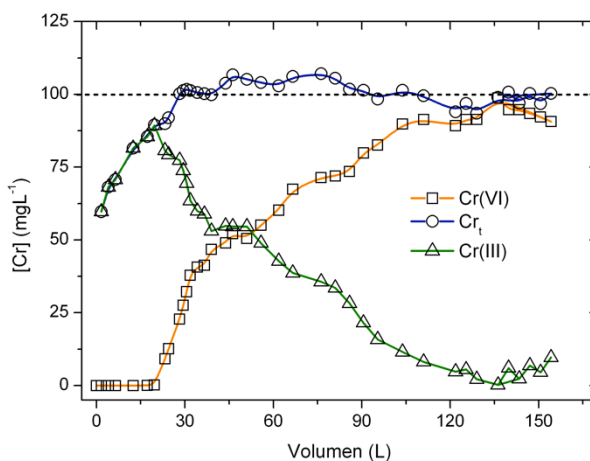


Figura 6.29 Curva de ruptura para el experimento en columna con Cr(VI). $[Cr(VI)]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 2$, flujo = 10 mL min^{-1} .

En las condiciones experimentales seleccionadas, este biomaterial modificado resultó ser eficiente en la eliminación de Cr(VI), obteniendo casi 20 L de efluente libre de Cr(VI) antes del punto de ruptura. En la **Figura 6.29** también se puede comprobar que en las primeras horas de funcionamiento de la columna se retiene casi el 50% del cromo total. A medida que pasa el tiempo, la piel de plátano protonada pierde su capacidad de adsorber Cr(III). Finalmente, cuando han pasado 20 L de disolución contaminada a través de la columna, la concentración de cromo total a la salida es la misma que la de Cr(VI) a la entrada, lo que indica que la capacidad de adsorción se ha agotado.

La capacidad de reducción de Cr(VI) de la biomasa también disminuye con el tiempo, pero de forma mucho más lenta que la capacidad de adsorción, estabilizándose después de haber pasado 120 L de disolución contaminada con Cr(VI).

6.4 CONCLUSIONES

Los experimentos realizados con biomasa de piel de plátano han permitido definir las propiedades de este material aplicado a procesos de eliminación de Cr(VI) y Cr(III) presentes en disolución. La caracterización estructural ha aportado información sobre los grupos funcionales presentes en la biomasa antes y después del tratamiento con disoluciones de Cr(VI). El estudio de las valoraciones potenciométricas muestra cómo los grupos funcionales más afectados por la interacción con Cr(VI) son los hidroxilo, lo cual indica su participación en la reacción de reducción de esta especie a Cr(III). Los experimentos en los que se determinó la cantidad de CO₂ liberado durante la reducción hacen suponer que la reducción de Cr(VI) implica la oxidación completa de los hidroxilo en posición α respecto a los ácidos carboxílicos.

También se ha estudiado la influencia del pH en la eliminación tanto de Cr(III) como de Cr(VI), los resultados obtenidos indican que la biomasa

tratada con ácido es capaz de eliminar porcentajes superiores al 80% tanto si se parte de disoluciones en las que solo está presente la especie trivalente como si la disolución de partida es de Cr(VI).

El modelo cinético planteado ha permitido explicar los resultados experimentales para los procesos de reducción acompañada de adsorción de Cr(VI). Este modelo, más sencillo que los desarrollados hasta el momento, permite describir las cinéticas de reducción-adsorción en diversas condiciones de pH, dosis de biomasa y concentración inicial de Cr(VI).

Además, los estudios de equilibrio obtenidos sobre disoluciones de Cr(VI) han demostrado que a pH ácido los procesos de adsorción son prácticamente despreciables, mientras que a medida que se aumenta el pH la adsorción se ve favorecida. La comparación de las isothermas realizadas con disoluciones de Cr(VI) y de Cr(III) han puesto de manifiesto la importancia de la modificación de la biomasa debida a la reducción a la hora de obtener mejores resultados de adsorción.

Por último los estudios en continuo han permitido, por un lado evaluar la cantidad de grupos oxidables presentes en la piel de plátano protonada y por otro estudiar la posible aplicación práctica de este tipo de sistemas a la eliminación de Cr(VI) en disolución. La capacidad de reducción obtenida (3.72 mmol g^{-1}) es superior a la que presenta un reactivo químico como el sulfato de hierro pentahidratado (1.20 mmol g^{-1}). En cuanto a los resultados de eliminación, este tipo de biomasa puede ser considerada para su aplicación en procesos de depuración de efluentes contaminados con Cr(VI), teniendo en cuenta los volúmenes de disolución libre de este contaminante obtenidos en el estudio en columna llevado a cabo.

6.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Chen, J. P. y L. Yang (2005). "Chemical modification of *Sargassum* sp. for prevention of organic leaching and enhancement of uptake during metal biosorption." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**: 9931-9942.
- Cui, H., M. Fu, S. Yu y M. K. Wang (2011). "Reduction and removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified byproducts of beer production." *Journal of Hazardous Materials* **186**: 1625-1631.
- Deng, B. L. y A. T. Stone (1996). "Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: Reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces." *Environmental Science & Technology* **30**: 2484-2494.
- Estados Unidos Mexicanos (2012). Monografía del Sector del Plátano en México: Situación actual y oportunidades de mercado. S. d. E. D. G. d. Industrias.
- FAO (2011). Banano Estadísticas 2011, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
- Gardea-Torresdey, J. L., M. K. Becker-Hapak, J. M. Hosea y D. W. Darnall (1990). "Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding." *Environmental Science & Technology* **24**: 1372-1378.
- Happi Emaga, T., R. H. Andrianaivo, B. Wathelet, J. T. Tchango y M. Paquot (2007). "Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical

- composition of banana and plantain peels." *Food Chemistry* **103**: 590-600.
- Ho, Y. S. (2006). "Review of second-order models for adsorption systems." *Journal of Hazardous Materials* **B136**: 681-689.
- Kratochvil, D., P. Pimentel y B. Volesky (1998). "Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent." *Environmental Science & Technology* **32**: 2693-2698.
- Lin, Y.-C. y S.-L. Wang (2012). "Chromium(VI) reactions of polysaccharide biopolymers." *Chemical Engineering Journal* **181-182**: 479-485.
- Lodeiro, P., B. Cordero, Z. Grille, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2004). "Physicochemical studies of Cadmium (II) biosorption by the invasive alga in Europe, *Sargassum muticum*." *Biotechnology and Bioengineering* **88**: 237-247.
- Lodeiro, P., A. Fuentes, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2008). " Cr^{III} binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups." *Environmental Chemistry* **5**: 355-365.
- Lodeiro, P., R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2006). "Thermodynamic and kinetic aspects on the biosorption of cadmium by low cost materials: A review." *Environmental Chemistry* **3**: 400-418.
- Lodeiro, P., C. Rey-Castro, J. L. Barriada, M. E. Sastre de Vicente y R. Herrero (2005). "Biosorption of cadmium by the protonated macroalga *Sargassum muticum*: Binding analysis with a nonideal, competitive, and

- thermodynamically consistent adsorption (NICCA) model." *Journal of Colloid and Interface Science* **289**: 352-358.
- López-García, M., P. Lodeiro, J. L. Barriada, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2010). "Reduction of Cr (VI) levels in solution using bracken fern biomass: Batch and column studies." *Chemical Engineering Journal* **165**: 517-523.
- López-García, M., P. Lodeiro, R. Herrero y M. E. Sastre de Vicente (2012). "Cr(VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **18**: 1370-1376.
- Miretzky, P. y A. F. Cirelli (2010). "Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review." *Journal of Hazardous Materials* **180**: 1-19.
- Módenes, A. N., F. R. Espinoza-Quiñones, S. M. Palácio, A. D. Kroumov, G. Stutz, G. Tiraio y A. S. Camera (2010). "Cr(VI) reduction by activated carbon and non-living macrophytes roots as assessed by K β spectroscopy." *Chemical Engineering Journal* **162**: 266-272.
- Mohan, D. y C. U. Pittman Jr. (2006). "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water." *Journal of Hazardous Materials* **B137**: 762-811.

- Park, D., S. R. Lim, Y. S. Yun y J. M. Park (2007a). "Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction." *Chemosphere* **70**: 298-305.
- Park, D., S. R. Lim, Y. S. Yun y J. M. Park (2008a). "Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste." *Bioresource Technology* **99**: 8810-8818.
- Park, D., Y. S. Yun, C. K. Ahn y J. M. Park (2007b). "Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass." *Chemosphere* **66**: 939-946.
- Park, D., Y. S. Yun, H. W. Lee y J. M. Park (2008b). "Advanced kinetic model of the Cr(VI) removal by biomaterials at various pHs and temperatures." *Bioresource Technology* **99**: 1141-1147.
- Park, D., Y. S. Yun y J. M. Park (2005). "Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp." *Chemosphere* **60**: 1356-1364.
- Poch, J. y I. Villaescusa (2010). "A model to describe Cr(VI) kinetics biosorption." *Journal of Hazardous Materials* **175**: 770-778.
- Rincón, J., F. González, A. Ballester, M. L. Blázquez y J. A. Muñoz (2005). "Biosorption of heavy metals by chemically-activated alga *Fucus vesiculosus*." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **80**: 1403-1407.

- Shen, Y.-S., S.-L. Wang, S.-T. Huang, Y.-M. Tzou y J.-H. Huang (2010). "Biosorption of Cr(VI) by coconut coir: Spectroscopic investigation on the reaction mechanism of Cr(VI) with lignocellulosic material." *Journal of Hazardous Materials* **179**: 160-165.
- Shen, Y.-S., S.-L. Wang, Y.-M. Tzou, Y.-Y. Yan y W.-H. Kuan (2012). "Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars - The effect of surface functionality." *Bioresource Technology* **104**: 165-172.
- Wang, S.-L. y J.-F. Lee (2011). "Reaction mechanism of hexavalent chromium with cellulose." *Chemical Engineering Journal* **174**: 289-295.
- Wu, C. F. J. (1986). "Jackknife, Bootstrap and other resampling methods in regression analysis." *The Annals of Statistics* **14**: 1261-1295.
- Yang, L. y J. P. Chen (2008). "Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum sp.*" *Bioresource Technology* **99**: 297-307.
- Zheng, Y.-M., T. Liu, J. Jiang, L. Yang, Y. Fan, A. T. S. Wee y J. P. Chen (2011). "Characterization of hexavalent chromium interaction with *Sargassum* by X-ray absorption fine structure spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and quantum chemistry calculation." *Journal of Colloid and Interface Science* **356**: 741-748.

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado se llevará a cabo un análisis comparativo de los resultados obtenidos con los distintos materiales utilizados en la eliminación de cromo presente en disolución. En primer lugar se compararán las características estructurales de los materiales estudiados, teniendo en cuenta su composición y sus propiedades ácido-base y redox. También se analizarán las distintas variables que afectan al proceso de reducción-adsorción como la dosis de biomasa, la concentración inicial de metal o el pH del medio.

Teniendo en cuenta el mecanismo de reducción acompañada de adsorción propuesto para el sistema a estudio, se hará un análisis de las cinéticas obtenidas con cada material. Se evaluarán también las diferencias observadas entre la reducción de Cr(VI) llevada a cabo con materiales de origen vegetal y con reductores químicos utilizados a escala industrial.

Los datos de equilibrio obtenidos permitirán también evaluar qué material y en qué condiciones es el más adecuado para obtener la máxima eliminación de las especies de cromo a estudio.

Por último también se considerarán los resultados obtenidos en los estudios en continuo, analizando las posibles aplicaciones de cada material.

7.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización estructural llevada a cabo utilizando distintas técnicas de análisis tanto cualitativo como cuantitativo han permitido concluir que todos los materiales estudiados tienen unas características similares en cuanto a apariencia y composición. Todos son materiales fibrosos de base hidrocarbonada en los que se detecta la presencia de grupos hidroxilo y carboxilo fundamentalmente, como era de esperar al tratarse de materiales de origen vegetal.

Un análisis cuantitativo más detallado es posible si se comparan los resultados obtenidos en las valoraciones potenciométricas considerando la existencia de dos grupos con propiedades ácido-base. Como se muestra en la **Tabla 7.1**.

Tabla 7.1 pK_a y cantidad de grupos determinados para los materiales utilizados en este estudio

Material	pK_{AH}	Cantidad de grupos AH mmol g ⁻¹	pK_{BH}	Cantidad de grupos BH mmol g ⁻¹
Helecho	3.52±0.06	0.67±0.01	10.18±0.04	1.38±0.03
<i>S. muticum</i>	3.526±0.001	2.38±0.04	9.4±0.2	0.85±0.07
Piel de plátano	4.51±0.07	0.318±0.007	9.92±0.04	0.669±0.02

El tipo de grupos identificados ha sido el mismo para los tres materiales estudiados. Los valores de pK_a por debajo de 4.7 se han asignado a la presencia de grupos carboxilo mientras que los de pK_a en torno a 10 se corresponden con grupos funcionales hidroxilo. En cuanto a las cantidades estimadas de cada grupo cabe destacar la abundancia de grupos carboxilo en el caso del alga *S. muticum*, probablemente debido a la abundancia de grupos alginato en su estructura e hidroxilo en el caso del helecho asociados a la presencia de celulosa.

Se han estudiado también las propiedades redox de cada biomaterial, evaluando la cantidad máxima de grupos oxidables. En la **Tabla 7.2** se resumen los resultados obtenidos con los tres tipos de biomasa junto con la capacidad reductora de tres agentes reductores utilizados en procesos de depuración de efluentes industriales.

Tabla 7.2 Capacidades de reducción de agentes reductores químicos habituales y de los materiales analizados en el presente estudio

Reductor	Capacidad de reducción mmol Cr(VI) g ⁻¹
Helecho	4.86
Piel de plátano	3.32
<i>S. muticum</i>	2.28
FeSO ₄ ·7H ₂ O	1.20
SO ₂	7.85
NaHSO ₃	6.42

La capacidad de reducir Cr(VI) de los tres tipos de biomasa es superior a la obtenida con el reductor FeSO₄·7H₂O (Park *et al.*, 2008). La comparación no es favorable a los biomateriales si se consideran otros reductores como SO₂ o NaHSO₃ (Benefield *et al.*, 1982), con los que se observan capacidades de reducción más elevadas. Sin embargo, asumiendo esta desventaja, si se tienen en cuenta otros factores como el coste del producto o la generación de lodos, la utilización de los biomateriales estudiados podría compensar la capacidad de reducción más baja.

7.2 INFLUENCIA DEL pH

La influencia del pH en la eliminación de metales es bien conocida tanto en procesos de adsorción como en procesos de reducción. El pH del medio afecta tanto a la estructura del biomaterial, cargado positivamente a pH bajo y desprotonado a pH más elevado. También influye en la química del metal en disolución por lo que este es un factor decisivo en el estudio de la aplicación de técnicas alternativas como la propuesta en este trabajo.

Analizando los resultados obtenidos, la conclusión que puede extraerse es que, en contacto con la biomasa a pH ácidos (1-2) es posible eliminar prácticamente el 100% del Cr(VI) presente en disolución. La diferencia observada entre los tres tipos de biomasa utilizada es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. En este sentido el helecho es el material con el que se han necesitado tiempos mayores, seguido del alga *S. muticum*. Los equilibrios más rápidos se han obtenido con piel de plátano protonada donde, en condiciones favorables de reducción, 30 min son suficientes para eliminar todo el Cr(VI).

A pH bajos, prácticamente todo el Cr(VI) reducido pasa a la disolución en forma de Cr(III), este catión, a pH ácido permanece en disolución debido a la repulsión electrostática generada por la superficie del material cargada positivamente. A medida que el pH de la disolución va aumentando la reducción de Cr(VI) a Cr(III) va perdiendo peso, al tiempo que se favorecen los procesos de adsorción de Cr(III). Este hecho ha sido observado en todos los casos, obteniéndose pH óptimos de eliminación de cromo total en torno a 4 para los tres biomateriales.

En el caso de la piel de plátano protonada se han obtenido porcentajes de eliminación de cromo total en torno al 100% a pH 3 y 4 cuando está presente la especie hexavalente. Lo cual hace de este material el mejor candidato para la eliminación de contaminación debida a Cr(VI).

7.3 INFLUENCIA DE LA DOSIS DE BIOMATERIAL

Los estudios realizados con distintas concentraciones de biomasa han permitido concluir que a medida que se aumenta la concentración de biomasa los tiempos de equilibrio se reducen considerablemente.

Para la reducción de Cr(VI) con *S. muticum*, se ha demostrado una dosis de 2.5 g L⁻¹ de alga es suficiente para reducir todo el metal presente en disolución.

De la misma manera, los experimentos realizados con piel de plátano demuestran que con dosis elevadas de biomasa la eliminación de Cr(VI) es más rápida, con tiempos de equilibrio no superiores a las 10 horas cuando la dosis de biomasa es de 7.5 g L^{-1} .

7.4 CINÉTICAS DE REDUCCIÓN

Los estudios cinéticos se han realizado utilizando una gran variedad de condiciones experimentales con el fin de modelizar el proceso cinético tanto de reducción como de reducción-adsorción. La aplicación de modelos ya existentes así como el desarrollo de un nuevo modelo sencillo de reducción-adsorción ha permitido obtener las constantes cinéticas de cada proceso en las condiciones estudiadas.

Los datos obtenidos permiten realizar una comparación entre los procesos cinéticos en fase heterogénea llevados a cabo en este estudio y los procesos cinéticos en fase homogénea. No existen muchas referencias dedicadas al estudio de las cinéticas de reducción Cr(VI) en fase homogénea utilizando reductores químicos; solo algunos trabajos realizados por Pettine y colaboradores (Pettine *et al.*, 1998; Pettine *et al.*, 2006). En estas referencias se describen los procesos de reducción de Cr(VI) y se calculan las constantes cinéticas en función de factores como el pH, la temperatura o la fuerza iónica. Una vez calculada la constante cinética (considerando un pH 2 y temperatura ambiente), a partir de la expresión integrada de la velocidad de reacción es posible obtener la variación de la concentración de Cr(VI) con el tiempo. De la misma forma se obtiene esta misma variación para los biomateriales estudiados, teniendo en cuenta el modelo de reducción y los parámetros determinados.

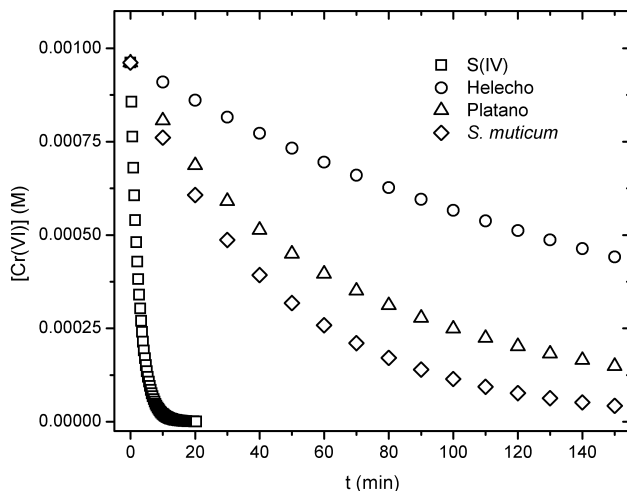


Figura 7.1 Comparación de las cinéticas de reducción de Cr(VI) por compuestos de S(IV) (cuadrados), helecho (círculos), piel de plátano protonada (triángulos) y *S. muticum* protonada (rombos).

En la **Figura 7.1** puede verse la variación de la concentración de Cr(VI) con el tiempo obtenida con todos los reductores en condiciones idénticas de pH, dosis de biomasa y concentración inicial de Cr(VI). Como era de esperar, la cinética en fase homogénea es mucho más rápida que las obtenidas con los biomateriales analizados. Sin embargo, los tiempos de equilibrio estimados para *S. muticum* protonada son relativamente rápidos, llegando a la eliminación total de Cr(VI) en menos de tres horas.

En cuanto a los tiempos de equilibrio, el comportamiento experimental permite concluir que para la eliminación eficaz de Cr(VI) utilizando

bioadsorbentes, las condiciones de trabajo más favorables son: pH ácido, dosis elevadas de biomasa y concentraciones reducidas de Cr(VI).

7.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Los experimentos de adsorción en discontinuo se han analizado en función de la eliminación de cromo total (Cr(VI) y Cr(III)) presente en disolución en el equilibrio. Se han utilizado distintas condiciones de pH, lo que ha permitido concluir que, para que la adsorción sea eficaz, el pH de las disoluciones debe estar por encima de 4 para los tres materiales.

Tabla 7.3 Capacidad máxima de adsorción de los biomateriales utilizados en este trabajo.

Material	pH	Q_{\max} mg g^{-1}	Especie
Helecho	2	83 ± 3	Cromo total
	4	58 ± 3	
<i>S. muticum</i>	1	18 ± 1	Cromo total
Piel de plátano	4.5	33 ± 2	Cromo total
		21 ± 2	Cr(III)

En la **Tabla 7.3** se resumen las capacidades de adsorción obtenidas, los valores encontrados son elevados si se comparan con los resultados obtenidos con otro tipo de materiales de bajo coste (ver **Tabla 7.4**).

Tabla 7.4 Capacidades máximas de adsorción para distintos materiales de bajo coste.

Material	(Q_{\max}) mgg ⁻¹	Metal	Referencia
Cáscara de arroz	52.1	Cr(VI)	(Krishnani <i>et al.</i> , 2008)
Fibra de coco	6.30	Cr(VI)	(Gonzalez <i>et al.</i> , 2008)
Lodo industria vino	10.46	Cr(III)	(Li <i>et al.</i> , 2004)
Lodo destilería	5.7	Cr(VI)	(Selvaraj <i>et al.</i> , 2003)
Bagazo de agave	11.44	Cr(III)	(Bernardo <i>et al.</i> , 2009)
Caña de azúcar	0.28	Cr(VI)	(Garg <i>et al.</i> , 2007)
Salvado de trigo	35.00	Cr(VI)	(Dupont <i>et al.</i> , 2003)
Mazorca de maíz	13.80	Cr(VI)	(Sharma <i>et al.</i> , 1994)
<i>Agave lechuguilla</i>	11.31	Cr(III)	(Romero-González <i>et al.</i> , 2006)
Lignina	31.6	Cr(VI)	(Albadarin <i>et al.</i> , 2011)
Quitosan	154	Cr(VI)	(Mohan <i>et al.</i> , 2006)
<i>R. arrhizus</i> (hongo)	58.1	Cr(VI)	(Mohan <i>et al.</i> , 2006)

7.6 ESTUDIOS EN COLUMNA

Los estudios en columna se han realizado en condiciones de pH ácidas, teniendo en cuenta que los efluentes de actividades industriales como el cromado poseen un pH en torno a 2. A este pH, la especie eliminada de forma más eficaz es el Cr(VI), aunque en todos los experimentos se ha observado un pequeño porcentaje de adsorción en los primeros momentos de funcionamiento de la columna. Los volúmenes de disolución contaminada

tratados de esta forma antes del punto de ruptura son 20 L en el caso de la piel de plátano protonada y 46.2 L con *S. muticum* protonada.

7.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albadarin, A. B., A. a. H. Al-Muhtaseb, N. A. Al-laqtah, G. M. Walker, S. J. Allen y M. N. M. Ahmad (2011). "Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts." *Chemical Engineering Journal* **169**: 20-30.
- Benefield, L. D., J. F. Judkins y B. L. Weand (1982). *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall.
- Bernardo, G.-R. R., R.-M. J. Rene y A.-D. I. T. Ma. Catalina (2009). "Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism." *Journal of Hazardous Materials* **170**: 845-854.
- Dupont, L. y E. Guillon (2003). "Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran." *Environmental Science & Technology* **37**: 4235-4241.
- Garg, U. K., M. P. Kaur, V. K. Garg y D. Sud (2007). "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass." *Journal of Hazardous Materials* **140**: 60-68.
- Gonzalez, M. H., G. C. L. Araújo, C. B. Pelizaro, E. A. Menezes, S. G. Lemos, G. B. de Sousa y A. R. A. Nogueira (2008). "Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater." *Journal of Hazardous Materials* **159**: 252-256.

- Krishnani, K. K., X. Meng, C. Christodoulatos y V. M. Boddu (2008). "Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk." *Journal of Hazardous Materials* **153**: 1222-1234.
- Li, Y.-S., C.-S. Liu y C.-S. Chiou (2004). "Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge." *Journal of Colloid and Interface Science* **273**: 95-101.
- Mohan, D. y C. U. Pittman Jr. (2006). "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water." *Journal of Hazardous Materials* **B137**: 762-811.
- Park, D., S. R. Lim, Y. S. Yun y J. M. Park (2008). "Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste." *Bioresource Technology* **99**: 8810-8818.
- Pettine, M., L. D'Ottone, L. Campanella, F. J. Millero y R. Passino (1998). "The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **62**: 1509-1519.
- Pettine, M., D. Tonnina y F. J. Millero (2006). "Chromium(VI) reduction by sulphur(IV) in aqueous solutions." *Marine Chemistry* **99**: 31-41.
- Romero-González, J., J. R. Peralta-Videa, E. Rodríguez, M. Delgado y J. L. Gardea-Torresdey (2006). "Potential of *Agave lechuguilla* biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies." *Bioresource Technology* **97**: 178-182.

Selvaraj, K., S. Manonmani y S. Pattabhi (2003). "Removal of hexavalent chromium using distillery sludge." *Bioresource Technology* **89**: 207-211.

Sharma, D. C. y C. F. Forster (1994). "A preliminary examination into the adsorption of hexavalent Chromium using low-cost adsorbents." *Bioresource Technology* **47**: 257-264.

8. CONCLUSIONES

A partir de los estudios expuestos es posible extraer las siguientes conclusiones:

- Existe una gran variedad de materiales de origen natural susceptibles de ser aplicables en procesos de eliminación de Cr(VI). Los biomateriales utilizados en el presente estudio, el helecho, el alga *S. muticum* y la piel de plátano, seleccionados de acuerdo con criterios relacionados con su bajo coste de obtención y abundancia, han resultado ser eficaces en la eliminación de Cr(VI), a la vez que han permitido reducir los niveles de Cr(III) disuelto, tanto en aguas sintéticas como en aguas reales.
- El análisis de los resultados obtenidos ha permitido constatar que la eliminación de Cr(VI) transcurre a través de un proceso combinado de reducción de Cr(VI) a Cr(III) y posterior adsorción del Cr(III) formado.
- El pH ha resultado ser un factor determinante a la hora de obtener mejores resultados de eliminación. En todos los casos estudiados se ha observado que a pH muy ácido se favorece la eliminación de Cr(VI), a través de procesos de reducción, en los cuales interviene el protón. Si el contaminante a eliminar es la especie trivalente, el mecanismo de eliminación es la adsorción, en la que intervienen los grupos carboxilo presentes en la biomasa. El pH más favorable para llevar a cabo la adsorción de Cr(III) se situará por encima de 4 donde la atracción electrostática entre los cationes de cromo trivalente y los grupos carboxilo presentes en la superficie de la biomasa son más favorables.
- El sencillo tratamiento por lavado con ácido ha permitido obtener mejores resultados de eliminación tanto de la especie hexavalente como de la especie trivalente.
- El análisis cinético de los procesos de reducción ha demostrado que, a pH ácido, todos los biomateriales estudiados son capaces de eliminar el 100% del Cr(VI) presente en disolución si el tiempo de contacto es suficiente. Los

tiempos de equilibrio más reducidos se han obtenido con el alga *S. muticum* y con la piel de plátano, ambos tratados con ácido.

Los datos cinéticos obtenidos variando diversos parámetros que influyen en las cinéticas del reducción-adsorción han permitido proponer un nuevo modelo cinético capaz de describir de forma simple y adecuada los procesos de eliminación de Cr(VI) y Cr(III).

- Las isothermas de adsorción, calculadas en función de la eliminación de cromo total se han realizado a distintos valores de pH. Los valores de capacidad máxima de adsorción obtenidos reflejan que el helecho es el material que posee una mayor capacidad (83 mg g^{-1}) a pH 2. Con *S. muticum* y piel de plátano las capacidades de adsorción obtenidas son menores, sin embargo los tiempos de equilibrio más reducidos, lo cual hace más aconsejable la utilización de estos dos últimos materiales.
- Los experimentos en columna han demostrado que los materiales seleccionados son capaces de reducir Cr(VI) de forma eficaz en las condiciones experimentales seleccionadas.

