



TESIS DOCTORAL

**ELIMINACIÓN DE CATIONES Cr(III) Y Pb(II) EN
DISOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE PROCESOS DE
BIOADSORCIÓN**

Ángel Tena Collado

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN MODELIZACIÓN Y
EXPERIMENTACIÓN EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

2018

Conformidad de los Directores

Dr. D. Eduardo M.
Cuerda Correa

Dra. Dña. María F.
Alexandre Franco

Quisiera dar mi más sincero agradecimiento:

A mi Director, Dr. Eduardo Manuel Cuerda Correa, por su dedicación, esfuerzo, paciencia, y continuo apoyo haciendo posible que esto se haya convertido en realidad.

A mi Directora, Dra. María Francisca Alexandre Franco, por su continuo apoyo dentro y fuera del laboratorio, accesibilidad y trabajo, permitiendo que esto haya podido llegar a su fin.

A mis padres que son los principales responsables de que yo esté aquí. Por enseñarme que todo es posible. Vuestro esfuerzo y sacrificio ha conseguido que sea lo que soy hoy. Sois y seréis siempre mi ejemplo a seguir.

A mi hermana por apoyarme siempre en los momentos difíciles y celebrar conmigo mis momentos más felices.

A mi pareja, Isabel María Pereira Parrón, que con su continuo apoyo ha hecho posible la presentación de este proyecto.

A mi eterno compañero y amigo Felipe de la Cruz Martínez, por todos los momentos vividos en las diversas titulaciones que cursamos juntos en la Universidad de Extremadura.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	3
1.1. PROBLEMÁTICA DEL AGUA.....	6
1.1.1. EL AGUA. RECURSOS Y NECESIDADES.....	6
1.1.2. LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	13
1.2. METALES PESADOS.....	20
1.2.1. CROMO.....	22
1.2.2. PLOMO	24
1.3. MÉTODOS DE DESCONTAMINACIÓN DE METALES PESADOS.....	26
1.3.1. MÉTODOS GENERALES.....	27
1.3.2. ADSORCIÓN	30
1.3.3. BIOADSORCIÓN.....	38
1.3.3.1. Bioadsorción con alginato	56
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	61
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	63
2.1. PLANTEAMIENTO GENERAL DEL TRABAJO.....	63
2.2. OBJETIVOS.....	64
2.3. PLAN DE TRABAJO.....	64
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	67
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	69
3.1. MATERIALES.....	69
3.1.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES.....	69
3.1.2. EQUIPOS.....	71

3.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	71
3.2.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	72
3.2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	78
3.2.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	81
3.2.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS	84
3.2.4.1. Espectrofotometría de absorción atómica.....	84
3.2.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)	
88	
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	91
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	93
4.1. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE LOS CATIONES PLOMO (II)	
Y CROMO (III) EN AGUA MILLI-Q.....	94
4.1.1. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Pb (II)	94
4.1.1.1. Análisis numérico.....	95
4.1.1.2. Análisis gráfico	100
4.1.1.3. Influencia de las variables operativas	106
4.1.2. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Cr (III).....	113
4.1.2.1. Análisis numérico.....	114
4.1.2.2. Análisis gráfico	117
4.1.2.3. Influencia de las variables operativas	121
4.1.3. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE CATIONES EN	
SISTEMAS BICOMPONENTE	128
4.1.3.1. Análisis numérico.....	130

4.1.3.2. Análisis gráfico	135
4.1.3.3. Influencia de las variables operativas	143
4.1.4. OPTIMIZACIÓN SIMULTÁNEA DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Cr(III) Y Pb(II) EN SISTEMAS BICOMPONENTE 149	149
4.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ELIMINACIÓN DE LOS CATIONES METÁLICOS 152	152
4.2.1. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ELIMINACIÓN DE Cr (III) MEDIANTE BIOADSORCIÓN CON ALGINATO.....	154
4.2.1.1. Análisis numérico.....	156
4.2.1.2. Análisis gráfico	159
4.2.1.3. Influencia de las variables operativas	164
4.2.2. OPTIMIZACIÓN SIMULTÁNEA DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN Y DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD ESPECÍFICA DE ELIMINACIÓN DE Cr (III) MEDIANTE BIOADSORCIÓN CON ALGINATO	166
4.2.3. CONFIRMACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ÓPTIMOS TEÓRICOS 168	168
4.3. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE LOS CATIONES PLOMO (II) Y CROMO (III) EN AGUA DE EMBALSE.....	170
4.3.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE EMBALSE	171
4.3.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MATRIZ ACUOSA SOBRE EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN DE Pb(II) Y Cr(III).	173

4.3.3. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Pb(II)	183
4.3.3.1. Análisis numérico.....	184
4.3.3.2. Análisis gráfico	188
4.3.3.3. Influencia de las variables operativas	193
4.3.4. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Cr (III).....	195
4.3.4.1. Análisis numérico.....	196
4.3.4.2. Análisis gráfico	199
4.3.4.3. Influencia de las variables operativas	203
4.3.5. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE CATIONES EN SISTEMAS BICOMPONENTE	207
4.3.5.1. Análisis numérico.....	209
4.3.5.2. Análisis gráfico	213
4.3.5.3. Influencia de las variables operativas	221
4.3.6. OPTIMIZACIÓN SIMULTÁNEA DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Cr(III) Y Pb(II) EN SISTEMAS BICOMPONENTE 225	
4.3.7. CONFIRMACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ÓPTIMOS TEÓRICOS 229	
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	233
5. CONCLUSIONES.....	235
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA.....	241
6. BIBLIOGRAFÍA.....	243
ANEXO	265

CAPÍTULO 1.
INTRODUCCIÓN

1. ANTECEDENTES

Durante los últimos años, el alto grado de industrialización y urbanización ha provocado una considerable degradación del entorno acuático, debido fundamentalmente al vertido de residuos, tanto industriales como domésticos (Senthilkumaar, Bharathi, Nithyanandhi, & Subburam, 2000).

Inicialmente, las exigencias para el control de la producción y la adecuada gestión de los residuos que se generaban eran mínimas. Sin embargo, fruto de una mejora en la calidad de vida, de la que surge una creciente conciencia ecológica, se aprobaron políticas ambientales que buscaban el control de las emisiones industriales. De esta forma, hace treinta años, a partir de la aprobación de la Ley 29/1985 de Aguas (BOE, núm. 189, de 8 de agosto de 1985), derogada posteriormente por la entrada en vigor del Real Decreto Legislativo 1/2001, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas (BOE, núm. 176, de 24 de julio de 2001), se estableció la obligación de disponer de autorización administrativa para toda actividad susceptible de provocar la contaminación o degradación del dominio público hidráulico y, en particular, el vertido de aguas y de productos residuales capaces de contaminar las aguas continentales (Ruza Rodríguez, Bordas Martínez, Espinosa Expósito, & Puig Infante, 2007). En dichas autorizaciones administrativas se fijan unos valores límites de emisiones para las sustancias constituyentes de los residuos considerados como tóxicos.

Sin embargo, estas medidas correctoras, en muchos casos, no resultaban efectivas; pues el problema no se reduce, sino que se produce el paso del contaminante de un medio a otro. Dicha situación ha dado lugar a la

evolución de políticas que exigen una menor generación de residuos procedentes de producciones industriales, en conformidad con la protección de la calidad de las aguas. Dicha reducción de residuos, además de un ahorro importante para las empresas, supone una mejora de la eficiencia en el uso de recursos materiales, agua y energía.

No obstante, se debe ser consciente de la limitación en la disponibilidad de materias primas y diseñar un nuevo modelo productivo que asuma e interiorice el *ecodiseño* de los productos, reduciéndose de esta manera la necesidad de materiales y recursos energéticos en los procesos industriales y al mismo tiempo permitiendo reducir la generación de residuos y su toxicidad (Pérez Gómez, 2010).

Concretamente, en la actualidad una de las medidas que existen para reducir la cantidad de residuos generados es la valorización, ya sea:

- Siguiendo los principios de la “Química Verde”, la cual promueve el uso de materias primas renovables o desechos de otras producciones.
- Permitiendo la obtención de un nuevo producto.
- Mediante una valorización energética de los mismos. De especial interés es indicar que dentro de los residuos que más fácilmente permiten una valorización se encuentra la biomasa.

La biomasa puede definirse como la materia orgánica de origen animal o vegetal (excluyendo los combustibles fósiles), o procedente de cualquier transformación de las mismas, considerando tanto las que se producen de forma natural como artificial (Hidalgo López, 2012).

El empleo de la biomasa está incorporado en el marco de actuación del

Gobierno de España. Este aspecto puede apreciarse en la elaboración de un Plan de Energías Renovables para el periodo 2011-2020, en el cual se incluye el diseño de nuevos escenarios energéticos y la incorporación de objetivos acordes con la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables.

Dos de las fuentes de energía renovables a las que se refiere este plan son precisamente la biomasa y los lodos de EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales).

En cuanto a la biomasa, de forma general, ésta se asocia al tratamiento biológico de residuos mediante la misma con la eliminación de contaminantes de naturaleza orgánica. Sin embargo, existe cada vez un mayor grado de información, por su importancia sobre la aplicación de sistemas biológicos en el tratamiento de suelos, sedimentos y aguas contaminadas con compuestos inorgánicos (Alguacil & Merino, 1998) o con metales pesados.

En lo relativo a los lodos de EDAR, la creciente producción de los mismos, procedentes de la depuración de aguas residuales, domésticas o urbanas, están planteando serios problemas para su almacenamiento y, sobre todo, para su eliminación.

Por otra parte, la composición de estos lodos, aunque variable, les convierte en una fuente de materia orgánica y de elementos fertilizantes para su utilización en la actividad agraria, siendo ésta la vía más adecuada para su eliminación, al permitir su incorporación a los ciclos naturales de la materia y la energía. De este modo, se produce un doble beneficio,

ambiental y agrario, debido, por una parte, a su eliminación sin alteración relevante del equilibrio ecológico y por otra, al efecto que se deriva de su aplicación en nuestros suelos, que presentan una acelerada y preocupante disminución de su contenido en materia orgánica. No obstante, hasta la actualidad, tanto en el resto de Europa como en España, estos lodos han estado y están siendo utilizados con esa finalidad, aunque con un carácter geográfica y espacialmente limitado que, sin embargo, ha permitido adquirir una notable experiencia en relación con su naturaleza, forma y dosis de aplicación y efectos sobre el suelo, el agua y la salud humana (Rodríguez Morales, 2010).

Esta experiencia ha permitido, entre otras cosas, constatar el carácter perjudicial que pueden tener los lodos cuando determinadas especies químicas inorgánicas, como los denominados metales pesados, alcanzan concentraciones superiores a un cierto umbral y son aplicados en determinados tipos de suelos, a dosis muy altas o en momentos determinados del ciclo vegetativo de las plantas, las cuales posteriormente van a ser aprovechadas directamente por los animales o por el hombre (RD 1310/1990; BOE, núm 262, de 1 de noviembre de 1990).

1.1. PROBLEMÁTICA DEL AGUA

1.1.1. EL AGUA. RECURSOS Y NECESIDADES

El agua es un recurso natural, escaso e indispensable para la vida humana que además permite la sostenibilidad del medio ambiente. Constituye una parte esencial de todo ecosistema, tanto en términos cualitativos como cuantitativos. A pesar de que la cantidad de agua potable disponible en el planeta para el consumo humano sea de $36 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ (cantidad que representa únicamente un 1% del total de agua existente)

solamente se puede aprovechar un porcentaje mínimo de la misma debido a la degradación medioambiental y la contaminación.

Así, si bien el agua cubre el 71% de la superficie terrestre (el 97 % del agua del planeta se encuentra en los océanos y el 3 % restante se halla en los continentes en forma de agua dulce ya sea en ríos, lagos, embalses o en acuíferos subterráneos) únicamente el 2,5% corresponde a agua dulce, siendo el resto agua salada; todo esto sin contar que, en torno a las dos terceras partes del agua dulce se encuentran inmobilizadas en glaciares o al abrigo de nieves perpetuas (Figura 1.1).

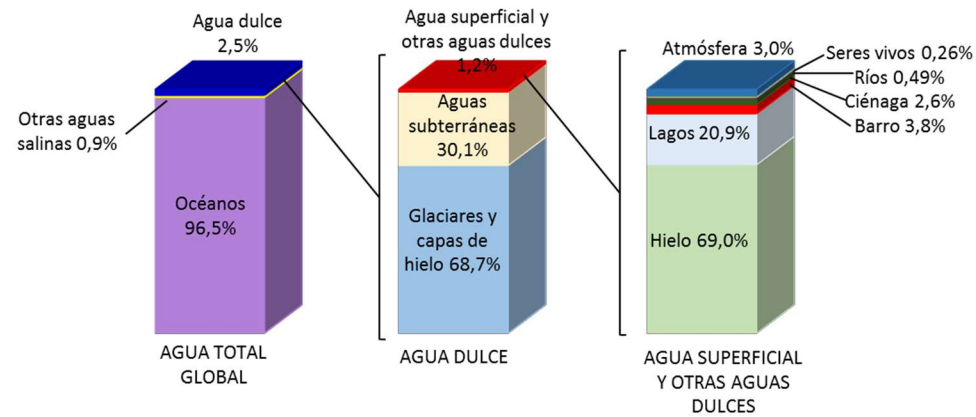


Figura 1.1.- Disposición del agua en la Tierra. Gráfico adaptado de (Shiklomanov, 1993).

Nota: los porcentajes están redondeados por lo que su suma podría no ser 100.

Aunque la cantidad de agua dulce sería suficiente para para satisfacer las necesidades de toda la población mundial ésta está distribuida de forma irregular en las distintas regiones del mundo y además no es de la misma calidad en todas ellas. Por otro lado, la accesibilidad difiere en función de la zona geográfica y el grado de desarrollo de los distintos países, de forma

que en países más desarrollados y con mayores recursos es más fácil la explotación y la distribución del agua, permitiendo abastecer a todas las personas y sectores. Una de las principales características de los países desarrollados es la producción de residuos. Prácticamente no hay actividad humana alguna que no genere residuos, existiendo además una relación directa entre el nivel de vida de una sociedad o país y la cantidad de residuos generados. El uso industrial del agua es mayor cuanto más elevado es el nivel de ingresos del país, variando desde el 10% en países con ingresos medios y bajos hasta el 59% en países con mayores ingresos. Por lo tanto, la capacidad de aprovechamiento del escaso porcentaje de agua dulce disponible disminuye notablemente debido a los cambios de hábitos de la población, conduciendo inexorablemente a su deterioro y escasez (ONU, 2016).

El medio ambiente tiene una capacidad natural de absorción y de autolimpieza. Hasta hace relativamente pocos años, el vertido de residuos en la naturaleza ha sido el medio de eliminarlos, hasta que la capacidad auto-depuradora del medio ambiente ha dejado de ser suficiente. Así, si la capacidad de absorción natural se sobrepasa, la biodiversidad se altera, los medios de subsistencia disminuyen, las fuentes naturales de alimentos (por ejemplo, los peces) se deterioran y se generan costes de limpieza extremadamente elevados (ONU, 2003). Por ejemplo, más de la mitad de los principales ríos del planeta se encuentran gravemente agotados o contaminados, por lo que degradan y contaminan los ecosistemas y amenazan la salud de los seres vivos. Según datos de la OMS y de UNICEF, 780 millones de personas no tienen acceso al agua potable, de las cuales 185 millones recurren a agua superficiales para satisfacer sus necesidades diarias (OMS & UNICEF, 2015). Una proporción importante

de estos habitantes se concentra en Oceanía y África tal y como se aprecia en la Figura 1.2.

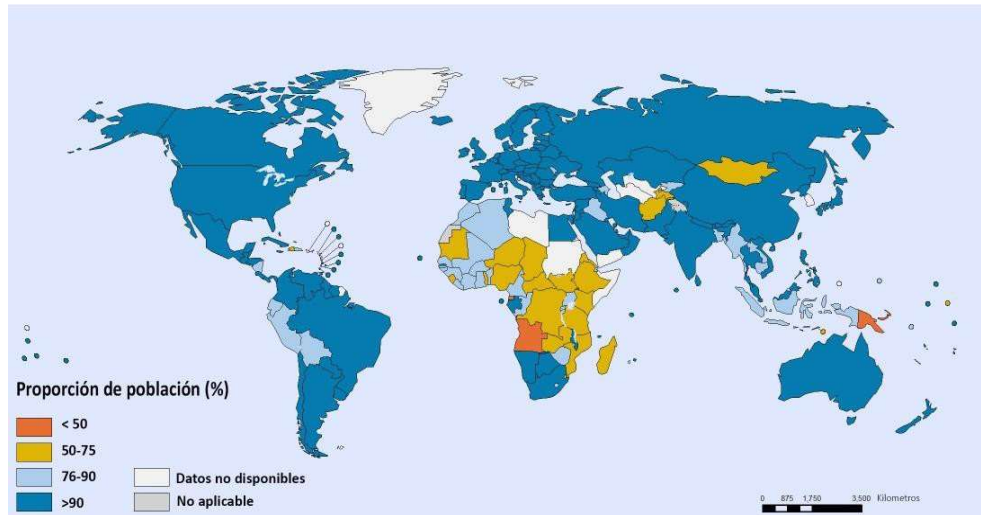


Figura 1.2.- Proporción de la población mundial que consume agua de fuentes mejoradas (%) 2015. Adaptado de (OMS & UNICEF, 2015).

En el Decenio Internacional para la acción "El agua fuente de vida" 2005- 2015 de la Organización de la Naciones Unidas (ONU), se expone que la calidad de cualquier masa de agua superficial o subterránea depende tanto de factores naturales como de la acción humana.

Según se constata en el segundo informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo (ONU, 2006), la mala calidad del agua frena el desarrollo económico, y puede tener efectos negativos sobre la salud y los medios de vida. La contaminación química de las aguas superficiales, principalmente debido a vertidos industriales y agrícolas, constituye también un gran riesgo para la salud en algunos países en vías de desarrollo. La contaminación y los residuos industriales

están poniendo en peligro los recursos hídricos, dañando y destruyendo los ecosistemas del mundo entero. Todo esto amenaza la seguridad hídrica de las personas y de las industrias consumidoras de agua.

La contaminación y la degradación del agua siguen creciendo a nivel mundial. Más del 80% de las aguas residuales de los países en vías de desarrollo se descargan sin tratamiento, contaminando ríos, lagos y zonas costeras. En un estudio reciente sobre el agua potable en países desarrollados se observó que un 5,8% de la población estaba expuesta a aguas cuya calidad no estaba conforme con los estándares de la Organización Mundial de la Salud (OMS) (ONU, 2009).

Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación química del agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a paliar parcialmente esta situación. Sin embargo, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente (Damià Barceló & López de Alda, 2007). La aparición de elementos "no deseables" y tóxicos, y la variación en las concentraciones de los constituyentes comunes, tienen su origen en el denominado "ciclo del agua" (Figura 1.3).

En alguna parte de este ciclo, en el cual confluyen distintos compartimentos ambientales y actividades humanas, es donde se produce la contaminación del agua o, mejor dicho, la alteración de su calidad.

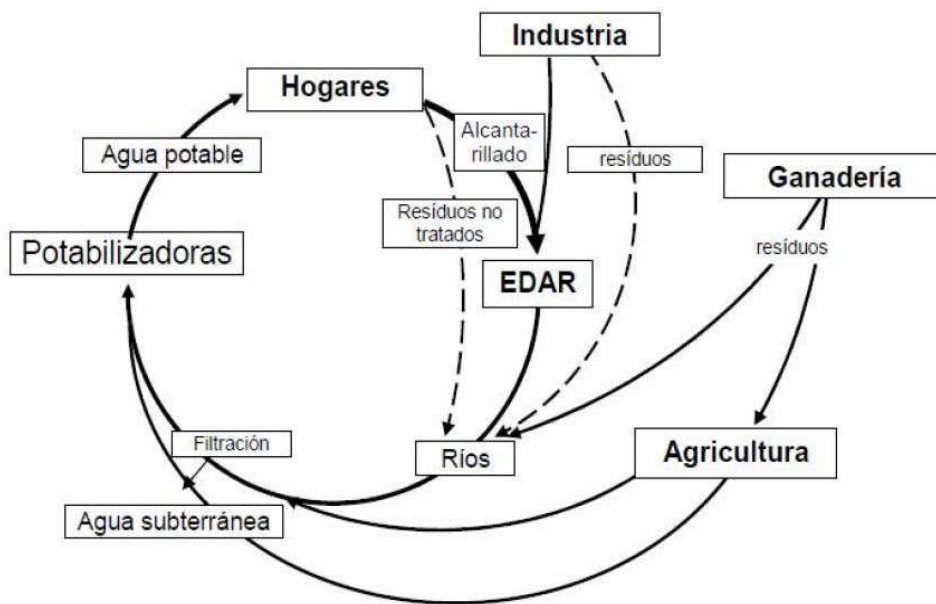


Figura 1.3.- Ciclo del agua (Barceló & López de Alda, 2011).

Las aguas residuales pueden tener diferentes orígenes, siendo las fuentes de contaminación más comunes las que se exponen a continuación (<http://estrucplan.com.ar>, 2018):

- *Origen agrícola o ganadero:* son el resultado del riego y de otras labores como la limpieza ganadera, que pueden aportar al agua grandes cantidades de estiércol y orines (materia orgánica, nutrientes y microorganismos). Uno de los mayores problemas es la contaminación con nitratos.
- *Origen doméstico:* son las que provienen de núcleos urbanos. Contienen sustancias procedentes de la actividad humana (alimentos, basuras, productos de limpieza, jabones, etc.).

- *Origen pluvial:* se origina por arrastre de la suciedad que encuentra a su paso el agua de lluvia.
- *Origen industrial:* los procesos industriales generan una gran variedad de aguas residuales, y cada industria debe estudiarse individualmente.

A menudo las aguas residuales industriales contienen sólidos en suspensión que sedimentan en los ríos e impiden la vida de los organismos que viven en sus lechos y el desove de los peces. Otro ejemplo son los residuos orgánicos que consumen oxígeno disuelto, limitando así su disponibilidad para otros organismos acuáticos, mientras que otros constituyen una amenaza directa para la salud humana.

Entre los residuos industriales, los metales pesados se han convertido desde hace años en un tema relevante tanto en el campo ambiental como en el de la medicina y veterinaria. Los daños que causan estos contaminantes inorgánicos son tan severos, y en ocasiones ausentes de síntomas a corto y medio plazo, que las autoridades ambientales y sanitarias de todo el mundo ponen mucha atención en minimizar la exposición de la población a estos elementos tóxicos.

En las últimas décadas, una de las mayores preocupaciones en el ámbito ambiental es el riesgo asociado a la polución derivada de los contaminantes orgánicos persistentes (conocidos también por su acrónimo en inglés, POPs). Los POPs son un conjunto de compuestos químicos que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, lo que hace que su vida media en el ambiente sea prolongada. Como consecuencia, muchos POPs han sido detectados en bajas cantidades ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en ríos, lagos y océanos de todo el mundo, e incluso en el agua potable (Brillas, y otros, 2007). Aunque las propiedades carcinogénicas,

mutagénicas y bactericidas de la mayoría de los POPs siguen siendo desconocidas, existe un gran interés por su eliminación de las aguas para evitar sus potenciales consecuencias tóxicas y los posibles efectos peligrosos en la salud de los organismos vivos, incluidos los seres humanos. En su mayoría, los contaminantes orgánicos, no sólo los POPs, son responsables de una gran cantidad de daños cuando son acumulados en el medio ambiente (Relyea, 2012).

1.1.2. LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Durante décadas, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o está regulada en las distintas legislaciones. Pueden destacarse dos grandes grupos: los contaminantes orgánicos e inorgánicos (Barceló & López de Alda, 2011).

La contaminación del medio hídrico por compuestos orgánicos es un fenómeno cada vez más importante, debido al constante incremento en la producción de sustancias orgánicas sintéticas. Se estima que el número de compuestos orgánicos que se sintetizan en la actualidad es de unos 1,8 millones y que cada año se preparan 250.000 compuestos nuevos. Todo ello hace que la cantidad total de sustancias orgánicas producidas esté comprendida entre 100 y 200 millones de Tm por año. De esta cantidad, una buena parte podría llegar a alcanzar el medio hídrico (Luján Calap, 2015).

En las aguas naturales, entre un 20 y un 40% de las sustancias orgánicas tienen un origen antropogénico, siendo las fuentes de contaminación más relevantes y frecuentes las siguientes (Doménech, 1998):

- Aguas de precipitación. El agua atmosférica, en algunas circunstancias puede contener compuestos orgánicos volátiles (disolventes, hidrocarburos, etc.) o sustancias de elevado peso molecular adsorbidas sobre partículas sólidas (bifenilos policlorados, dioxinas, ...)
- Aguas de escorrentía superficial, las cuales arrastran contaminantes generados en áreas rurales y urbanas.
- Infiltración a través del suelo hacia aguas subterráneas.
- Aguas industriales y municipales, que contienen una variada gama de compuestos orgánicos sintéticos.

Entre las diversas formas de aparición de los contaminantes orgánicos, destacan:

- Los jabones. Son sales alcalinas de los ácidos grasos superiores y se forman por saponificación de las grasas, que se descomponen cuando se hierven con una disolución de una base fuerte. Los jabones compuestos por sales de sodio son jabones duros, mientras que los de las sales de potasio son jabones blandos. Tienen el inconveniente de que las sales de Na^+ o K^+ , que forman el jabón, con aguas duras se combinan con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} dando sus sales, que son insolubles y precipitan.
- Los detergentes. Comenzaron a sintetizarse otros compuestos orgánicos a partir de derivados del petróleo. Se encargan de separar la suciedad del sustrato en el que está retenida y de la estabilización en el líquido. Se encuentra constituido por uno o varios surfactantes (60-70%), aditivos (15%) y el soporte (15-25%). Los surfactantes o agentes tensioactivos son unos compuestos solubles en agua, capaces de extraer la grasa y el aceite de los tejidos manteniendo la suciedad en suspensión y facilitando el lavado. Están constituidos por moléculas que poseen una parte hidrófila y otra hidrófoba, es decir, son sustancias con estructura

anfifílica, lo cual les permite concentrarse en la interfase agua-aire y disminuir la tensión superficial del agua. Cuando se ponen en contacto con ella aparecen dos tendencias opuestas, una en la que el grupo hidrófilo se sitúa en el interior del grupo acuoso y la otra en la que las cadenas hidrófobas son expulsadas de dicho medio formándose agregados denominados micelas (Figura 1.4).

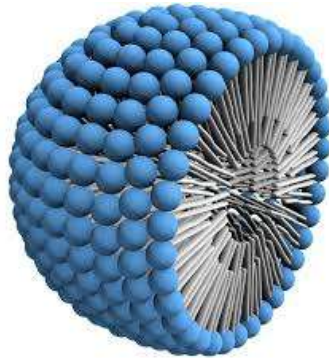


Figura 1.4.- Representación esquemática de la estructura de una micela.

Los surfactantes son utilizados como agentes de limpieza en una gran variedad de aplicaciones, tanto domésticas como industriales. Los más usados son los alquilbencenos (SAB). Otros tipos a destacar son los surfactantes aniónicos, como por ejemplo el dodecilbenceno sulfonato de sodio y también el lauril sulfato sódico, los catiónicos, como el cloruro de hexametiltrimetilamonio, los no iónicos y anfóteros además de los biológicos. Una vez cumplida su misión, su destino es el agua.

Los aditivos que componen los detergentes son odorantes, pigmentos, blanqueantes, abrillantadores ópticos, agentes espumantes,... cuyo destino también será el agua.

Los soportes son compuestos como polifosfatos, EDTA,... que se coordinan a los cationes divalentes y suben el pH hasta medio básico.

○ Pesticidas. Su uso constituye una importante fuente de contaminación del medio hídrico.

Los pesticidas son sustancias naturales o sintéticas que se utilizan para combatir los agentes responsables de las plagas (hongos, insectos, maleza,...). Básicamente, se distinguen tres tipos distintos de pesticidas, según el tipo de especie que se quiera combatir: insecticidas, fungicidas y herbicidas.

Casi todos son orgánicos y entre ellos destacan:

- *Pesticidas organoclorados*. Son compuestos muy utilizados. En general, sus moléculas poseen anillos aromáticos y átomos de cloro como sustituyentes. Un ejemplo es el DDT (dicloro difeniltricloroetano).

- *Pesticidas organofosforados*. La ventaja de utilizar estos compuestos a base de fósforo es su menor persistencia en el medio hídrico dada su menor estabilidad química. Un ejemplo es el paratión.

- *Carbamatos*. Son derivados del ácido carbámico.

- *Herbicidas fenoxiacéticos*. Son derivados del ácido fenoxiacético. Un ejemplo es el ácido 2, 4,5-triclorofenoxiacético.

- *Triazinas*: (atrazina, simazina,...)

- Derivados de la urea.

- Pesticidas piridínicos y bipyridínicos.

- Compuestos organometálicos.

En general, los pesticidas presentan una baja solubilidad en agua, con lo que tienden a adsorberse sobre las partículas sólidas y a depositarse en los sedimentos. Tanto en disolución como en estado adsorbido, el pesticida muestra cierta tendencia a degradarse. Por lo general, los pesticidas

organoclorados son los que presentan mayor resistencia a degradarse, seguido de los organofosforados. Algunos tiempos de vida media de pesticidas en medio neutro son: paratión, 89 días; disulfón, 57 días.

Además de los contaminantes anteriores existe un creciente interés por los denominados contaminantes emergentes (CE): productos farmacéuticos, drogas de abuso, material de aseo personal, etc., ya que son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medioambiente o las posibles consecuencias de la misma han pasado en gran medida inadvertidas, causando problemas ambientales y de riesgo para la salud encontrándose éstos en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso en agua potable (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012).

Son compuestos de los que se conoce relativamente poco en cuanto a su presencia, impacto y tratamiento; en la mayoría de los casos son contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura. El término de “contaminantes emergentes” generalmente se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución por lo que pasan inadvertidos; no obstante, en los últimos años, los avances en los métodos analíticos han permitido la detección de concentraciones muy bajas (del orden de ng/L) de diversos compuestos en aguas que hasta ahora no se analizaban. Entre estos contaminantes se incluyen compuestos farmacéuticos, productos de cuidado personal, hormonas, desinfectantes, surfactantes aditivos de gasolina y sus productos de transformación (Farré, Pérez, Kantiani, & Barceló, 2008). El riesgo asociado con la presencia de estos contaminantes en el medio ambiente no se debe tanto a su toxicidad aguda sino a su genotoxicidad, el desarrollo de

resistencia a patógenos y a alteraciones endocrinas debido a la exposición continuada de los organismos acuáticos a estos contaminantes (Halling-Sorensen, y otros, 1998). Por otro lado estos productos diseñados para ser biológicamente activos pueden afectar sensiblemente a los organismos acuáticos incluso cuando están presentes en concentraciones de microgramos por litro (Huber, y otros, 2005). También es conocido el efecto sinérgico de algunos productos sobre otros contaminantes. Así, por ejemplo, los surfactantes no sólo son tóxicos por sí mismos, sino que por sus propiedades tensioactivas reducen la solubilidad del oxígeno, disuelven contaminantes depositados en el fango de medios acuáticos y en el suelo, complejando iones metálicos y manteniéndolos en disolución, etc.

La contaminación del medio acuático originada por estos contaminantes debe prevenirse (Santos, y otros, 2010), y el control de los mismos resulta particularmente difícil debido a la gran dispersión de sus fuentes de emisión que van desde los residuos domésticos o industriales hasta los vertidos procedentes de la actividad agrícola y ganadera. La presencia en el medio de sustancias con actividad biológica depende de sus velocidades de emisión y degradación. Además, por su propia naturaleza, este grupo de contaminantes no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación se pueden compensar con la introducción continua, de nuevo, en el ambiente. Estos compuestos entran en el ambiente a través de algunas fuentes y vías, como aguas residuales de tipo doméstico e industrial o de los residuos de las plantas de tratamientos (Kolpin, Schnoebelen, & Thurman, 2004), de los efluentes hospitalarios, de actividades agrícolas y ganaderas y de los tanques sépticos (Swartz, y otros, 2006); los cuales contienen un gran número de componentes orgánicos y contaminantes emergentes que aparecen a diferentes concentraciones y las plantas de tratamiento

convencionales de aguas residuales aún no disponen de métodos eficaces para eliminarlos (Pal, Gin, Lin, & Reinhard, 2010). Todo ello es causa de preocupación en la comunidad científica y a nivel de las entidades ambientales reguladoras (Kastelan-Macan, Ahel, Horvat, Jabucar, & Jovancic, 2007) (Eggen, Moeder, & Arukwe, 2010).

Los contaminantes emergentes comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales, muchos de los cuales no están incluidos en los programas de tratamiento de aguas; también incluyen nuevos compuestos químicos o cambios en el uso y disposición de los productos químicos ya existentes (Murray, Thomas, & Bodour, 2010); (Herrero, y otros, 2012). La información disponible sobre el efecto que pueden provocar sobre la salud y en la ecología, es limitada (Smital, 2008).

Por estas razones, la mayoría de las nuevas investigaciones han centrado su estudio en la aparición de estos contaminantes orgánicos en aguas superficiales, como las utilizadas en actividades domésticas, que luego reciben tratamiento químico; en aguas de arroyo (Yao, Li, Twu, Pitner, & Anderson, 2011), residuales con tratamiento biológico (Prieto-Rodriguez, y otros, 2012) y en agua potable (de consumo humano) (Jardim, y otros, 2012), que son las más susceptibles de contener concentraciones mayores de contaminantes emergentes que las aguas subterráneas (Stuart, Lapworth, Crane, & Hart, 2012) (Lapworth, Baran, Stuart, & Ward, 2012).

1.2. METALES PESADOS

Los metales pesados constituyen un importante grupo de contaminantes del agua, que causan graves daños al medio hídrico y a los seres vivos que lo habitan. A continuación se describen, brevemente, algunos de los metales pesados con mayor incidencia sobre la contaminación de las aguas (Doménech, 1998).

- Cobre. El 90% del cobre presente en aguas superficiales se encuentra complejo con la materia orgánica. En ausencia de esta materia, el ión Cu^{2+} forma complejos con los iones OH^- y CO_3^{2-} o precipita como hidróxido o carbonato.

- Níquel. El ión Ni^{2+} en gran parte suele estar disuelto y sólo una proporción pequeña del mismo forma complejos, que son además poco estables. En consecuencia, este elemento es muy móvil en el medio acuoso.

- Cinc. El ión Zn^{2+} está presente en concentraciones significativas, tanto en forma iónica como formando complejos con los iones hidróxido, carbonato y sulfato. No obstante, en medios neutros el cinc precipita como hidróxido, $\text{Zn}(\text{OH})_2$. El ión Zn^{2+} también forma complejos estables con material húmico en disolución.

- Mercurio. Dada su volatilidad, el mercurio puede estar presente en la atmósfera, el medio acuoso y los sedimentos. Como ion libre, Hg^{2+} , puede formar complejos con el ion OH^- y con el ion Cl^- : HgCl^+ , $\text{HgCl}_2(\text{ac})$, HgCl_3^- y HgCl_4^{2-}

Otras bacterias transforman el mercurio iónico en metil y dimetilmercurio: HgCH_3^+ , $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, respectivamente, tanto en la zona óxica (con oxígeno) como en la anóxica. Este fenómeno proporciona otra

vía de escape del mercurio hacia la atmósfera, pues el Hg (CH₃)₂ es una sustancia muy volátil. El ión HgCH₃⁺ es estable y permanece sin embargo tal cual en el medio acuoso. Una característica de este ion es que es fácilmente transferido a los organismos vivos, acumulándose en los animales superiores.

○ Cadmio. Es otro metal tóxico, el cual se encuentra en disolución en varias formas, pero sobre todo como ion libre (más de un 50%) y también formando carbonatos, sulfatos y complejos: CdCO₃ (ac), CdCl⁺, CdOH⁺, CdSO₄ (ac).

El ión Cd²⁺ también forma complejos estables con la materia húmica y con ligandos sintéticos, como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido nitrilotriacético (NTA). Aunque en menor medida que el ion Hg²⁺, también se elimina por adsorción sobre partículas sólidas.

○ Arsénico. Se encuentra en el agua como HAsO₂ y HAsO₄²⁻. Su eliminación de las aguas tiene lugar por adsorción sobre óxidos de hierro y aluminio y partículas arcillosas, así como también puede precipitar como arseniato de hierro, FeAsO₄.

En ambientes anóxicos y en presencia de iones S²⁻, el arsénico se puede transformar en sulfuro de arsénico (III), As₂S₃(s), el cual precipita en los sedimentos.

El arsénico, como el mercurio, puede sufrir procesos de metilación con la participación de ciertas bacterias. A través de una serie de procesos, a partir de H₃AsO₄ se forma un compuesto metilado, dimetilarsina.

Por su especial interés para este trabajo, a continuación se describen de forma más detallada los efectos del cromo y del plomo.

1.2.1. CROMO

Al igual que el arsénico, el cromo suele encontrarse en el medio hídrico como una especie aniónica (Doménech, 1998). Se ha de tener presente que la especie química de cromo presente en el medio depende del pH y de su concentración. A valores de pH entre 1 y 6,5 es el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ o HCrO_4^- , según sea la concentración superior o inferior a 1 g/L. Con independencia de la concentración, a $\text{pH} < 1$ es el ácido H_2CrO_4 y a $\text{pH} > 6,5$ es el anión CrO_4^{2-} . Por tanto, al pH de las aguas naturales predomina el anión HCrO_4^- o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. La capacidad oxidante de este último ion es mucho mayor que la del ion CrO_4^{2-} . En medio ácido, se produce la reducción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ al ion cromo (III). En presencia de algún agente reductor, como la materia orgánica o especies metálicas en un estado de oxidación bajo, como por ejemplo Fe (II) o Mn (II), el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se reduce a Cr^{3+} . En general, la reducción del Cr (VI), ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^{2-} o CrO_4^{2-}) conduce a Cr (III). Este catión al pH del medio natural precipita como hidróxido, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Esta especie química suele formarse en estado coloidal, con lo que permanece en suspensión o bien se adhiere a otras partículas sólidas de mayor tamaño, precipitando e incorporándose al sedimento. Si el $\text{pH} < 5$, entonces no precipita el ion Cr^{3+} , permaneciendo como ion libre en disolución.

En medios bien aireados, el catión Cr^{3+} es oxidado lentamente por el oxígeno disuelto a Cr (VI). Hay otras especies químicas que también pueden oxidar al Cr (III), como por ejemplo el MnO_2 . El cromo es muy tóxico en todos sus estados de oxidación y, especialmente, en estado de oxidación +6.

El cromo es un peligro para la salud de los humanos, mayoritariamente para los trabajadores de la industria del acero y textil (Arias Charry,

Sánchez Quintero, & Osorio, 2008). Los fumadores también pueden tener un alto grado de exposición al cromo. Por otra parte, cuando está presente en los productos de la piel, puede causar reacciones alérgicas, como erupciones cutáneas. Además, después de ser respirado el cromo puede causar irritación y sangrado de nariz. Otros problemas de salud que son causados por dicho metal son:

- Erupciones cutáneas.
- Malestar de estómago y úlceras.
- Problemas respiratorios.
- Debilitamiento del sistema inmune.
- Daño en los riñones e hígado.
- Alteración del material genético.
- Cáncer de pulmón.

Su presencia también causa problemas medioambientales; por ejemplo, cuando la cantidad de cromo en el suelo aumenta, esto puede provocar el aumento de sus concentraciones en los cultivos (transfiriéndose a la cadena trófica). La acidificación del suelo puede también influir en la captación de cromo por los cultivos. Las plantas, normalmente, absorben sólo cromo (III). Esta clase de cromo es esencial en el organismo a nivel de trazas, pero cuando las concentraciones exceden cierto valor, pueden surgir efectos negativos que conllevan los problemas de salud anteriormente mencionados (Roig Marino, 2006).

Aunque no se tiene constancia de que el cromo se acumule en los peces, la existencia de altas concentraciones de dicho metal, motivada por su presencia en las aguas superficiales, puede dañar las agallas de los peces que nadan cerca del punto de vertido. Por otra parte, el cromo puede causar

problemas respiratorios, enfermedades, defectos de nacimiento, infertilidad y formación de tumores en los animales.

1.2.2. PLOMO

Se trata de otro elemento de origen antropogénico que, como el mercurio y el cadmio, presenta una toxicidad elevada.

En el medio acuático, dependiendo de las condiciones, el plomo puede estar como ion Pb^{2+} o formando la sal soluble $PbSO_4$ (ac) en presencia de sulfatos. Con el ion OH^- forma complejos estables, principalmente $Pb(OH)^+$.

El principal factor limitante de la presencia de plomo en las aguas es la formación de $Pb(OH)_2$ y $PbCO_3$ insolubles. En el intervalo de pH comprendido entre 5 y 7, la vía más importante de eliminación del Pb^{+2} es por adsorción sobre partículas arcillosas (Doménech, 1998).

Las personas pueden verse expuestas a este metal principalmente a través de (OMS, 2018):

- La inhalación de partículas de plomo generadas por la combustión de materiales que contienen este metal (por ejemplo, durante actividades de fundición, reciclaje en condiciones no seguras o decapado de pintura con plomo, o al utilizar gasolina con plomo).
- La ingestión de polvo, agua o alimentos contaminados (por ejemplo, agua canalizada a través de tuberías de plomo o alimentos envasados en recipientes con esmalte de plomo o soldados con este metal).

Otra posible fuente de exposición al plomo es el uso de determinados productos cosméticos y medicamentos tradicionales.

Una vez dentro del cuerpo, el plomo se distribuye hasta alcanzar el cerebro, el hígado, los riñones y el tejido óseo, y se deposita en dientes y huesos, donde se va acumulando con el paso del tiempo. El plomo almacenado en los huesos puede volver a circular por la sangre en determinadas situaciones, como por ejemplo durante el embarazo, con el consiguiente riesgo para el feto. Los niños con desnutrición son más vulnerables al plomo porque sus organismos tienden a absorber mayores cantidades de este metal, en caso de carencia de otros nutrientes como el calcio. Por tanto, los grupos más vulnerables son los niños de corta edad (incluidos los fetos en desarrollo) y los más desfavorecidos.

En el caso de los niños, este metal afecta, en particular, al desarrollo del cerebro, provocando una reducción del cociente intelectual, cambios de comportamiento, disminución de la capacidad de concentración, aumento de las conductas antisociales y un menor rendimiento escolar. La exposición al plomo también puede causar anemia, hipertensión, disfunción renal, inmunotoxicidad y toxicidad reproductiva. Además, se cree que los efectos neurológicos y conductuales asociados al plomo son irreversibles.

En definitiva, no existe un nivel de concentración de plomo en sangre que pueda considerarse exento de riesgo. Sí se ha confirmado, en cambio, que cuanto mayor es el nivel de exposición a este metal, más aumentan la diversidad y la gravedad de los síntomas y efectos a él asociados. Incluso las concentraciones en sangre que no superan los 50 µg/L (nivel hasta hace poco considerado seguro) pueden ocasionar una disminución de la

inteligencia del niño, así como problemas de comportamiento y dificultades de aprendizaje.

De cualquier modo, la supresión paulatina de la gasolina con plomo en la mayoría de los países ha contribuido a reducir considerablemente su concentración sanguínea en la población. En la actualidad, su utilización sólo está permitida en seis países.

Entre los problemas relacionados con la sobreexposición al plomo en adultos destacan:

- Daño en los riñones.
- Daño en el tracto gastrointestinal.
- Daño en el sistema reproductor.
- Daño en los órganos productores de sangre.
- Daños neurológicos.
- Abortos.

1.3. MÉTODOS DE DESCONTAMINACIÓN DE METALES PESADOS

Los tratamientos de aguas residuales empleando métodos convencionales no son del todo satisfactorios; hasta el punto que se ha detectado que muchos compuestos persisten sin alteración alguna aún después de aplicar tratamientos terciarios (Teijon, Candela, Tamoh, Molina-Díaz, & Fernández-Alba, 2010). Por tal razón, es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de contaminantes con un bajo coste económico, energético y ambiental.

1.3.1. MÉTODOS GENERALES

Los métodos de mayor aplicación en el tratamiento de aguas que contienen metales pesados son los siguientes: precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción.

Los métodos de depuración química por *precipitación* son aplicaciones de la Ley de Berthollet y se basan en la adición al agua bruta de un reactivo soluble, que con los iones indeseables que ésta contiene provoca la precipitación de un producto cuando se supera su límite de solubilidad (García Peña, 2012). En general, los metales pesados pueden precipitar como hidróxidos o como bicarbonatos, en una zona de pH característica de cada uno de ellos. De forma general, puede decirse que si el pH del medio en el que tiene lugar la reacción se fija entre 8,5 y 9,5, la solubilidad de estos metales permanece dentro de unos límites admisibles.

En la mayoría de los casos es necesario conocer para las distintas reacciones:

- La cinética de la reacción. Frecuentemente es necesario que la reacción se efectúe en presencia de núcleos de precipitación formados en reacciones anteriores, con una concentración y durante un tiempo suficiente.
- La solubilidad del producto formado para las condiciones de temperatura y concentración de iones presentes.
- La velocidad probable de sedimentación de los precipitados, con o sin la ayuda de floculantes.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se resumen

los métodos para la eliminación de plomo y cromo.

Tabla 1.1.- Métodos para la eliminación de plomo y cromo mediante precipitación.

Metal	Precipitado	Agente	pH	Separación	Precauciones
<i>Plomo</i>	Pb(OH) ₂	Ca(OH) ₂	6-10	Sedimentación y filtración	Operar al nivel óptimo de pH
	PbCO ₃	Na ₂ CO ₃			
<i>Cromo</i>	Cr(OH) ₃	Ca(OH) ₂	9-10	Floculación y filtración	Precipitación solo después de la reducción completa

El *intercambio iónico* es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico (siendo los más habituales los basados en resinas sintéticas) o aluminosilicatos (zeolitas, naturales o sintéticas) (<https://1aaditiqigrupoc.wordpress.com>, 2018). Dentro de ellos, el intercambio iónico con zeolitas da buenos resultados en la eliminación de metales pesados. Se han utilizado varias zeolitas, entre las cuales se incluyen zeolitas naturales tales como clinoptilolita, mordenita, chabazita, erionita y zeolitas sintéticas tales como 4A y NaX. Para el caso de la clinoptilolita, el metal que mejor se elimina es el plomo, seguido del cadmio, cesio, cobre y cromo, siendo el níquel el más resistente a la eliminación. Por otro lado, a menor razón Si/Al de la zeolita,

mayor capacidad de la zeolita para intercambio catiónico. Respecto al mejor ion intercambiable en la zeolita, los cationes monovalentes se intercambian mejor por los metales pesados que los divalentes, siendo el sodio o el potasio los que mejor funcionan.

Otros métodos encontrados en la literatura son los tratamientos de *adsorción* en distintas etapas. El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. Cuando el adsorbato es un metal, el proceso de adsorción depende de diferentes condiciones experimentales como el pH, la concentración de metal, la dosis de adsorbente, la competencia con otros iones y el tamaño de partícula.

Estos métodos utilizan adsorbentes sólidos como la arena, la sílice, el carbón y la alúmina, para eliminar plomo de sistemas acuosos, procedente de industrias del proceso de baterías (Hintermeyer, Lacour, & Tavani, 2013).

La separación de cromo (III) por adsorción se realizó hasta el presente sólo a escala de laboratorio, lográndose resultados aceptables con varios adsorbentes: zeolita sintética en su forma sódica, carbón activado y esmectita (arcilla natural). Los ensayos se hicieron empleando soluciones preparadas con nitrato de cromo (III) nonahidratado ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) para la zeolita sintética y el carbón activado. Además, se usó un líquido curtiende residual para la esmectita.

La *ósmosis inversa* es un proceso en el cual se aplica una presión como fuerza impulsora y se usa una membrana semipermeable capaz de retener especies de bajo peso molecular. Una membrana semipermeable es un film

delgado que separa dos fases y que actúa como una barrera selectiva para el transporte de masa. Dicho transporte de masa se realiza por medio de una fuerza impulsora que permite revertir la tendencia natural del disolvente de pasar desde una solución más diluida a otra más concentrada. El análisis de trabajos recientes acerca de la separación de cromo (III) por ósmosis inversa muestra algunas ventajas operativas significativas con relación a la precipitación con álcalis (Hintermeyer B. A., Lacour, Pérez Padilla, & Tavani, 2004).

1.3.2. ADSORCIÓN

El proceso de adsorción es conocido desde hace mucho tiempo. Se cree que el término adsorción fue introducido por primera vez por Kayser en el año 1881 para describir sus observaciones sobre la condensación de gases sobre una superficie. El fenómeno fue descubierto por Scheele, el cual observó que el carbón tomaba varias veces su propio volumen de aire y que este fenómeno era reversible: al calentarse, el aire se expulsaba del carbón, y al enfriarse volvía a ser adsorbido. Este aspecto también fue abordado por Fontana en el año 1777 de forma independiente. En la actualidad, la adsorción se conoce como un fenómeno importante para la mayor parte de los procesos físicos naturales, biológicos y químicos (Vargas Soriano, Cremades, Villareal, & Medina, 2013).

La adsorción es un fenómeno superficial que puede ser definido como el incremento de concentración de un determinado componente en la superficie entre dos fases. Estas fases pueden ser de las siguientes combinaciones: líquido-líquido, líquido-sólido, gas-sólido, gas-líquido. En la práctica, por adsorción se entiende la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gas mediante un sólido.

La fase sólida que adsorbe se denomina adsorbente y cualquier sustancia que sea adsorbida se llama adsorbato. Bajo ciertas condiciones, hay una apreciable mejora en la concentración de un componente particular y este efecto generalmente depende de la extensión del área interfacial. Por esta razón, la mayoría de adsorbentes industriales tienen grandes áreas superficiales específicas, generalmente por encima de los 1000 m² /g, y a la vez cuentan con una gran cantidad de poros.

Generalmente todos los procesos de adsorción se complementan con una etapa de desorción, ya que la regeneración del sólido suele ser preferible antes que su vertido. Los métodos típicos pueden conllevar lavado químico, tratamiento a elevadas temperaturas, cambios de presión en el caso de gases, etc (Coaquira Paucar & Quispe Diaz, 2014)

También, es de vital importancia distinguir el término biosorción, en la cual múltiples sólidos pueden ser utilizados como adsorbentes, pero cuando el origen de éstos es de carácter biológico.

A continuación se explican con detalle algunas de las aplicaciones principales de la adsorción:

Durante las últimas décadas, la adsorción ha ganado importancia como un proceso de purificación o de separación a escala industrial. Algunos ejemplos de purificación pueden ser la eliminación de olores y colores de aceites comestibles, la decoloración en la industria azucarera y la eliminación de hidrocarburos no deseados en las refinerías de petróleo. Por otra parte, como método de separación, la adsorción está aplicada a recuperar algunos productos biológicos o metales preciosos.

A mediados de los años 70, la adsorción se aplicó para la separación de

mezclas de dos o más corrientes, como una alternativa al proceso de destilación, el cual energéticamente es muy caro. Otras aplicaciones, se muestran en la siguiente tabla (Marín Martínez, 2011):

Tabla 1.2.- Aplicaciones Industriales de la adsorción.

Adsorción en fase líquida	Adsorción en fase gas
Decoloración o secado de fracciones de petróleo	Recuperación de vapores de disolventes orgánicos
Eliminación de compuestos orgánicos disueltos en aguas potables	Deshidratación de gases
Eliminación de olor, color o sabor de aguas potables	Eliminación de olor y agentes tóxicos del aire
Decoloración del jarabe de azúcar	Separación de componentes del aire
Decoloración de aceites vegetales	Eliminación de CO ₂ y/o compuestos con azufre del gas natural
Purificación de aguas residuales	Separación de parafinas normales de isoparafinas aromáticas
Separaciones de parafinas e isoparafinas	

La facilidad de algunas sustancias porosas para adsorber vapores en grandes cantidades ya era conocida desde el siglo XVIII, pero la aplicación a escala industrial ha ido mejorando con el paso del tiempo debido al avance en el conocimiento de los fundamentos de la adsorción. No obstante, hay una parte considerable del mecanismo de adsorción que continua envuelto de incógnitas. Esto hace necesario continuar con los estudios, con tal de establecer relaciones entre algunas de las variables del sistema y el rendimiento del adsorbente.

La viabilidad económica de la adsorción como método de tratamiento depende fundamentalmente de la capacidad y velocidad del proceso. Por capacidad se entiende la cantidad de soluto que puede ser eliminado por un peso dado de adsorbente. Esto afecta de manera muy significativa al coste total de la unidad de adsorción, determinando la cantidad de adsorbente necesaria para una aplicación concreta, y por tanto, el volumen de los

equipos a utilizar. El estado actual del conocimiento sobre la adsorción no permite predecir las capacidades ni las características cinéticas de un sistema, y es por tanto necesario obtener datos experimentales.

Respecto a los *mecanismos de adsorción*, se puede afirmar que la adsorción de una solución a un sólido tiene lugar como resultado de una de las dos propiedades características de un sistema disolvente-soluto-sólido, o una combinación de las mismas: la adsorción puede ser consecuencia del carácter liofóbico del soluto respecto el disolvente o una afinidad elevada del soluto por el sólido.

Existen diferentes *tipos de adsorción*, siendo el grado de solubilidad de una sustancia disuelta en uno de los factores que determina la intensidad de la primera de las dos fuerzas impulsoras. En general, se puede anticipar la dependencia inversa entre el grado de adsorción de un soluto y su solubilidad en el disolvente a partir del cual tiene lugar la adsorción, que es la que se conoce como regla de Lundelius. La relación observada entre la solubilidad y la adsorción puede explicarse si se tiene en cuenta la interacción soluto disolvente. Cuanto mayor es la solubilidad, más fuerte es esa interacción soluto-disolvente e inferior es el grado de adsorción. La segunda fuerza impulsora para la adsorción proviene de la afinidad específica del soluto por un sólido. En este caso concreto, se diferencian dos tipos de adsorción:

➤ La adsorción química, únicamente tiene lugar cuando el adsorbente y el adsorbato se unen mediante enlaces químicos. La formación de enlaces de tipo covalente durante este tipo adsorción hace que el proceso sea más selectivo y que dependa en una gran medida de la naturaleza de las sustancias involucradas. La interacción química entre ambas especies hace

que el proceso sea en la mayoría de los casos un proceso irreversible. La transformación química de la especie adsorbida requiere una cierta energía que no es necesaria en la adsorción física. A esta energía se le llama energía de activación, puesto que es la energía necesaria para que se inicie el cambio químico. Por este motivo la adsorción química suele ocurrir a temperaturas más elevadas que la adsorción física, la cual se explica a continuación.

➤ La adsorción física es un fenómeno fácilmente reversible puesto que la unión entre adsorbente y adsorbato es el resultado de una interacción intermolecular de fuerzas débiles. Este tipo de fuerzas son llamadas fuerzas de Van der Waals. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. La adsorción física es la más frecuente y suele predominar a temperaturas bajas. Mayoritariamente la adsorción de sustancias orgánicas en solución acuosa sobre carbón activo se considera de naturaleza física. En la adsorción física, puede ser que la adhesión de partículas de adsorbato se realice en varias capas (adsorción multicapas) o que se realice en una sola capa (adsorción monocapa). El hecho de que la unión entre adsorbente y adsorbato tenga lugar mediante fuerzas de Van der Waals posibilita la adsorción multicapa, ya que éstas se pueden extender desde la capa más interna hasta otras capas más externas.

Por otra parte, *el intercambio iónico*, es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie sólida como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos sustancias iónicas posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en el intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción.

En todos los procesos de adsorción o cambio iónico influyen diferentes factores, entre los que destacan los factores de capacidad, los factores cinéticos y los factores fluido dinámicos. Los factores de capacidad son aquellos que determinan la distribución de equilibrio de los solutos adsorbidos entre la fase líquida y sólida. Esta influencia vendrá representada por la isoterma de adsorción. Los factores cinéticos son aquellos que gobiernan la velocidad de transferencia de soluto de una fase a otra. Y finalmente, los factores fluido dinámicos pueden deberse al tipo de flujo del fluido o a sus propiedades que afectarán al tiempo de residencia y por tanto, al proceso de adsorción. De todo lo anterior se deduce que podríamos hablar de diferentes factores:

➤ Área superficial. La adsorción es un fenómeno superficial, y como tal el grado de adsorción es proporcional al área superficial específica. El área superficial puede definirse como la porción de área total que está disponible para la adsorción. Como el grado de una reacción superficial varía con el área superficial disponible, la velocidad de adsorción tendría que evidenciar un aumento gradual en función de la inversa del diámetro de las partículas adsorbentes. La velocidad y grado de adsorción para partículas de un determinado tamaño tendrían que variar de forma aproximadamente lineal con la dosificación de adsorbente sobre un intervalo de dosificación que no da lugar a grandes diferencias en la concentración de soluto que permite ni en la masa principal de la disolución.

➤ Naturaleza del adsorbente. Cuando se considera la adsorción desde una solución, se tiene que tener en cuenta el hecho de que la solubilidad del soluto influye, en gran parte, con el control del equilibrio de adsorción. Para que la adsorción tenga lugar, es preciso vencer la interacción entre el soluto y el disolvente. Cuanto más grande es la solubilidad, más fuerte es

esa interacción y menor es el grado de adsorción. En general, la solubilidad de cualquier compuesto orgánico en el agua disminuye cuando aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada, constituyendo la regla principal en relación entre adsorción y naturaleza del soluto. El tamaño molecular también tiene importancia, ya que está relacionado con la adsorción de los solutos orgánicos. Esta dependencia de la velocidad con el tamaño sólo se puede esperar en reactores discontinuos de elevado grado de agitación. Cuanto mayor sea el peso molecular del adsorbato, mayor será también la adsorción. Las observaciones principales relativas a los efectos de la ionización sobre la adsorción nos llevan a la conclusión de que mientras los compuestos tengan una estructura simple, la adsorción es mínima para las especies neutras. A medida que los compuestos son más complejos, el efecto de la ionización tiene menos importancia. Para los compuestos anfóteros, es decir, para aquellos que tienen la capacidad de actuar tanto de ácido como de base, los estudios realizados indican una adsorción máxima en su punto isoeléctrico, es decir, en el pH en el cual los extremos ácidos o bases de los compuestos están ionizados y el compuesto tiene una carga neta igual a cero.

➤ El pH de la disolución en la cual tiene lugar la adsorción influye en el grado de adsorción por varias razones. Debido a que los grupos hidroxílicos adsorben de forma bastante fuerte, la adsorción de otros iones viene influenciada por el pH de la solución. Además, el pH influye en la adsorción ya que también lo hace en el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos, el cual es un factor determinante de la adsorción.

➤ La temperatura. Las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas; por tanto el grado de adsorción acostumbra a aumentar cuando disminuye la temperatura. Hay que tener en cuenta que pequeñas variaciones de temperatura no alteran mucho el proceso de adsorción. La

variación del contenido calorífico del sistema en que sucede la adsorción, es decir, la cantidad de calor desarrollada en la adsorción de una cantidad definida de soluto sobre un adsorbente se llama calor de adsorción. La dependencia de la velocidad de adsorción está expresada en función de la energía de activación. Por otra parte, la velocidad de adsorción está relacionada con la energía de activación por medio de la ecuación de Arrhenius.

➤ La velocidad de adsorción, es la velocidad con la que las sustancias disueltas son eliminadas de las soluciones acuosas por los sólidos adsorbentes, siendo un factor muy importante que condiciona la aplicación de este proceso. El proceso de adsorción tiene lugar mediante tres etapas consecutivas que son las siguientes:

- *Transporte de materia externo*: transporte del soluto desde el fluido hasta la superficie externa del adsorbente.
- *Difusión interna*: transporte del adsorbato hacia el interior de la partícula a través de los poros de esta.
- *Adsorción*: las moléculas en los poros son adsorbidas desde la solución a la fase sólida. Este paso es relativamente más rápido comparado con los dos primeros; por esto el equilibrio se asume entre estas dos fases

Para un proceso en el cual la velocidad global viene controlada por una reacción estrictamente de adsorción o por la difusión, la variación de la velocidad debería ser directamente proporcional a la concentración del soluto. La variación de la velocidad con el tamaño de partícula constituye un método útil para caracterizar el mecanismo que controla la velocidad para un sistema dado. La consideración del tamaño de partícula también es importante para obtener la utilización óptima de un adsorbente en

operaciones de tratamiento y condicionará el tipo de sistema utilizado para realizar la aplicación dada.

- La desorción es el proceso por el cual el adsorbente es capaz de regenerarse y ser reutilizado. Al igual que la adsorción, la desorción tiene un carácter muy importante en la valoración de un buen adsorbente, ya que si es capaz de regenerarse su utilidad y coste se reduce, ampliándose su aplicación. Para realizar la desorción de un adsorbente es necesario utilizar un eluyente que sea compatible y afín a las características y propiedades del adsorbente. El efluente normalmente se produce a partir de una sal básica, capaz de extraer el sorbato del adsorbente y así quedar preparado para una nueva adsorción.

La elección del mejor eluyente es una de las razones más importantes para elegir un adsorbente eficaz, debido a que si el adsorbente puede ser regenerado, sus usos son múltiples y de coste mínimo. Al igual que las isothermas de adsorción, para la desorción también existen isothermas que describen la evolución de la desorción de un adsorbente. Por medio de ellas, conocemos el rendimiento de este y de su correspondiente eluyente (Canadell Estrada, 2010).

1.3.3. BIOADSORCIÓN

Un proceso alternativo a los métodos convencionales de depuración de aguas residuales conteniendo metales pesados es la bioadsorción, que hace referencia a un tipo específico de adsorción, en la que la fase sólida se conoce con el nombre de bioadsorbente (Sánchez Pina, 2014). Los bioadsorbentes son materiales de origen biológico que presentan propiedades tanto de adsorbentes como de intercambiadores de iones y poseen propiedades que les confieren elevadas capacidades de retención de

metales, siendo capaces de disminuir su concentración en la disolución a niveles de ppb ($\mu\text{g},\text{dm}^{-3}$) (Volesky, 2001). Es una técnica que puede utilizarse para el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales complejas con concentraciones bajas de metales. Las ventajas más importantes de la bioadsorción frente a otros tratamientos son (Izquierdo Sanchis, 2010) (Rios Elizalde, 2014):

- Se trata de una tecnología de bajo coste, debido principalmente al reducido coste de los materiales bioadsorbentes, la escasa necesidad de reactivos y el reducido consumo energético del proceso.
- Presenta una elevada eficacia, especialmente cuando la concentración de metal en el agua residual es baja. En esta situación, las técnicas convencionales se muestran ineficaces.
- Es posible la regeneración de un gran número de bioadsorbentes, pudiéndose utilizar en ciclos sucesivos de adsorción-desorción.
- Puede permitir la recuperación del metal tras el proceso de regeneración, en el cual se obtiene una solución concentrada en el compuesto de interés.
- Frente a la precipitación, la bioadsorción no genera fangos químicos y el único residuo del proceso es el bioadsorbente, agotado tras sucesivos ciclos de bioadsorción/regeneración.
- Permite la valorización de residuos que se utilizan como bioadsorbentes.
- Al emplearse materiales residuales de diversa procedencia sin tratamiento previo, y en especial sin carbonización previa, el impacto ambiental se reduce considerablemente frente al de los adsorbentes tradicionales como los carbones activados.

No obstante, los inconvenientes más importantes a los que se enfrenta esta tecnología son los siguientes:

- Las técnicas convencionales están ampliamente extendidas y son muy conocidas en diversos sectores industriales, lo que dificulta enormemente su sustitución.
- Las interacciones de los metales de la disolución y de los bioadsorbentes con otros compuestos presentes en las aguas residuales pueden ocasionar cambios en las capacidades de retención, disminuyendo la eficacia del proceso. Por ello, es importante caracterizar adecuadamente las aguas residuales a tratar para evitar interacciones indeseables, y programar adecuadamente los ciclos de operación, para conseguir el máximo aprovechamiento del sistema manteniendo las condiciones de calidad requeridas al efluente.
- La selección de los materiales bioadsorbentes debe realizarse atendiendo a la disponibilidad de los mismos en cantidad y a un coste reducido, para conseguir una aplicación extendida de la bioadsorción a nivel industrial.

La configuración más eficaz para la aplicación industrial de esta tecnología es la columna de lecho fijo, que consiste en un lecho de bioadsorbente a través del cual circula la disolución que contiene el contaminante que se desea eliminar (Rodríguez del Río, 2015). La alimentación sufre interrupciones periódicas con el fin de regenerar el bioadsorbente, por lo que para una operación continua es necesario contar con al menos dos unidades en paralelo. Uno de los aspectos más importantes en la operación de estos sistemas es la adecuada distribución uniforme del flujo. Suele recomendarse la circulación del fluido desde la base hacia la cabeza de la columna, para evitar la aparición de caminos

preferenciales y asegurar un buen contacto entre la disolución y el sólido. Al inicio de la operación, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar en las proximidades de la entrada del lecho, donde el fluido se pone en contacto con el bioadsorbente sin saturar. Esta zona se denomina frente de adsorción y es la zona donde mayoritariamente se produce la transferencia de materia entre la fase líquida y la fase sólida. A medida que transcurre el tiempo, el sólido próximo a la entrada se va saturando y el frente de adsorción se va desplazando a lo largo de la columna hasta que alcanza el extremo superior de la misma, momento a partir del cual se empieza a detectar iones metálicos en el efluente de la columna. Este punto se conoce como punto de ruptura, y a nivel práctico es el momento en el cual debe detenerse la operación y proceder a la regeneración del lecho bioadsorbente. Si no se detiene la alimentación, la concentración de metal en el efluente llega a alcanzar la concentración del influente debido a la saturación completa del bioadsorbente. Los resultados experimentales se suelen expresar en forma de curva de ruptura, en la que se representa la variación de la concentración de metal en el efluente (C) normalizada respecto a la concentración de metal en la corriente de entrada de la columna (C_0), C/C_0 , con el tiempo. En la Figura 1.2 aparece reflejada de forma esquemática la relación entre el desplazamiento del frente de adsorción por el interior de la columna y la curva de ruptura típica.

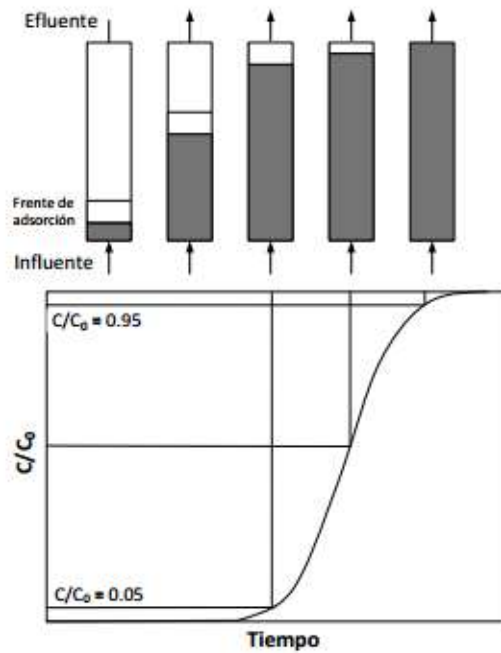


Figura 1.2.- Esquema del proceso de adsorción de una columna de lecho fijo.

A continuación se explican con detenimiento los diferentes mecanismos implicados en la bioadsorción de metales pesados.

El proceso de bioadsorción incluye tanto etapas de transporte como etapas de reacción, como se ilustra en la Figura 1.3, en la cual se muestran las partículas de bioadsorbente en el interior de una columna y la localización de las diferentes etapas del proceso (Le Van, Yon, & Carta, 2018).

Dichas etapas pueden clasificarse atendiendo al lugar en el que se desarrollen, según se produzcan en el seno de la disolución o en el interior de la partícula de adsorbente, y son las siguientes (Izquierdo Sanchis, 2010):

➤ Etapas en el seno de la disolución.

- *Transferencia de materia externa* desde el seno de la disolución hasta la superficie de las partículas de adsorbente. En esta etapa la fuerza impulsora es la diferencia de concentración en la interfase sólido-líquido que rodea cada partícula y que depende de las condiciones hidrodinámicas externas.

- *Mezcla o ausencia de ésta.* Puede dar lugar a un flujo global no uniforme, provocado por la existencia de una distribución de velocidades y la aparición de zonas muertas en el interior del lecho.

➤ Etapas en el interior de la partícula:

- *Difusión a través de los poros.* Se refiere al transporte del adsorbato por el interior de poros de gran tamaño o macroporos. La fuerza impulsora es el gradiente de concentración en el interior de los poros.

- *Difusión en la fase adsorbida o difusión superficial.* Se refiere a la difusión en el interior de poros pequeños en los que las moléculas de adsorbato se encuentran siempre bajo la influencia del campo de fuerza de la superficie del adsorbente. La difusión se produce por transferencias sucesivas de las moléculas entre centros activos. La fuerza impulsora es el gradiente de concentraciones de las especies en su forma adsorbida. La última etapa del proceso de bioadsorción global es la retención de los metales en la superficie del sólido. Puede tener lugar tanto en la superficie externa como en el interior de los poros.

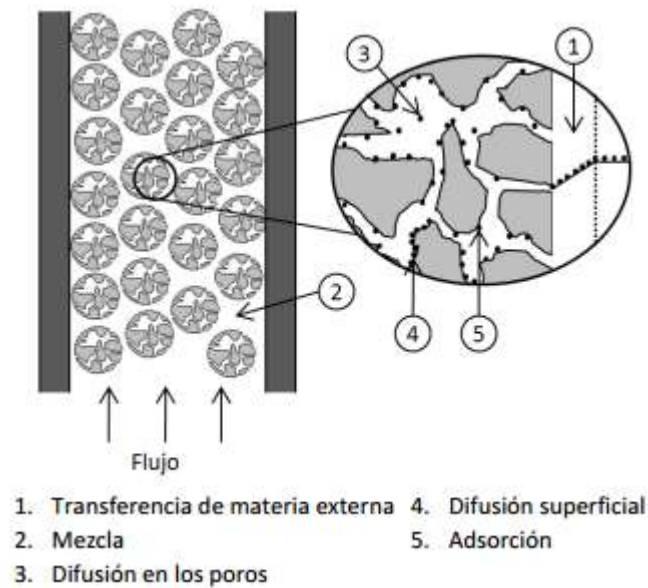


Figura 1.3.- Esquema general de los mecanismos del proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo.

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

La bioadsorción permite el uso de gran variedad de materiales de diferente naturaleza físico-química. Como consecuencia de ello, los mecanismos de interacción entre los metales pesados y los bioadsorbentes son muy variados y, en ocasiones, complejos, como se ha comentado anteriormente. Además, las capacidades de eliminación dependen no sólo del tipo de material bioadsorbente y del soluto, sino también de otros factores, los cuales afectan a la bioadsorción de metales pesados, entre los que destacan (Bermejo Campos, 2016):

➤ El tipo de material bioadsorbente. Se han utilizado como bioadsorbentes materiales muy diferentes, tales como: corteza*/ de árbol (Palma, Freer, & Baeza, 2003), turba (Gabaldón, Marzal, & Alvarez-Hornos, Modelling Cd(II) removal from aqueous solutions by adsorption on a highly mineralized peat. Batch and fixed-bed column experiments, 2006) (Gupta, Curran, Hasan, & Ghosh, 2009), de biomasa (Tunali, Çabuk, & Akar, 2006) (Beolchini, Pagnanelli, Toro, & Vegliò, 2006), residuo de tabaco (Qi & Aldrich, 2008), algas marinas (Vilar, Botelho, & Boaventura, 2008) (Vilar, Botelho, Loureiro, & Boaventura, 2008) (Vilar, Santos, Martins, Botelho, & Boaventura, 2008), Posidonia oceanica (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2008), residuo de café y residuo de uva (Escudero, Gabaldón, Marzal, & Villaescusa, 2008), lignina (Guo, Zhang, & Shan, 2008), piel de pomelo (Iqbal, Schiewer, & Cameron, 2009) y pectina de remolacha azucarera (Mata, Blázquez, Ballester, González, & Muñoz, 2009). La composición y reactividad química de la superficie del bioadsorbente determina los mecanismos de retención de los adsorbatos y condiciona, en gran medida, su capacidad de eliminación. Por otro lado, las propiedades físicas como la densidad, la porosidad, la resistencia mecánica o el tamaño y la forma de partícula condicionan su posible utilización en columnas de lecho fijo. En ocasiones se utilizan técnicas de inmovilización y encapsulamiento para conformar materiales que no podrían utilizarse en su estado natural por presentar un tamaño de partícula demasiado pequeño o una inadecuada resistencia.

La caracterización de los centros activos del bioadsorbente, atendiendo a los grupos funcionales presentes, y la identificación de los mecanismos de interacción facilitan la optimización de las condiciones de operación y la mejora del rendimiento de la misma. La importancia de cada grupo

funcional en el proceso de bioadsorción depende tanto de la cantidad de centros activos con dicho grupo presentes en el material como de su accesibilidad, así como de su estado químico y de la afinidad con el adsorbato (Bermejo Campos, 2016). En general, la presencia de grupos funcionales con oxígeno favorece la bioadsorción de metales pesados. Éstos pueden ser diferentes según el bioadsorbente, siendo los más comunes los grupos carboxílicos, fenólicos, fosfatos, sulfatos, amino, amida e hidroxilo (Plette, Benedetti, & Van Riemsdijl, 1996) (Cox, Smith, Warren, & Ferris, 1999). En particular, los grupos ácidos como los carboxílicos y fenólicos pueden disociarse e intercambiar protones por iones metálicos de la disolución si el pH de la disolución es superior al logaritmo de la constante de disociación del grupo ácido (pKa). Asimismo, los grupos amino y amida son neutros cuando están desprotonados y cargados positivamente cuando están protonados; por tanto, éstos atraen aniones si el pH de la disolución es bajo. Algunas de las técnicas más habitualmente utilizadas para la identificación de los grupos funcionales y de los mecanismos de interacción involucrados en la bioadsorción son las valoraciones potenciométricas, la Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y la Difracción de Rayos X (XRD) (Izquierdo Sanchis, 2010) (Almendros Molina, 2016).

➤ El tamaño de partícula del bioadsorbente, el cual afecta tanto a la capacidad de adsorción como a la velocidad de la reacción. La existencia de un mayor número de centros activos disponibles para la reacción y la mayor facilidad con que el adsorbato puede acceder a ellos, con una menor limitación a la difusión en el interior de los poros, son las causas del aumento de la capacidad de retención con la disminución del tamaño de partícula (Sánchez Salamea, 2016).

➤ Tipo de metal. Las propiedades físicas y químicas de los metales condicionan su comportamiento en disolución. Esto a su vez, da lugar a una interacción diferente con la superficie del sólido. Como consecuencia, la capacidad de retención de los sólidos depende también del tipo de metal que se considere. Existen en la bibliografía numerosos estudios comparativos de las características de adsorción de un sólido con diferentes metales pesados, como se muestra en la Tabla 1.3.

Algunos autores han relacionado la diferencia de afinidad de algunos sólidos por ciertos metales con la electronegatividad del metal (Allen & Brown, 1995) o con el valor de la constante de equilibrio de la primera reacción de hidrólisis del metal. Corapcioglu y Huang (1987); Dzombak y Morel (1990) y Seco y col. (1997) obtuvieron un porcentaje de eliminación de Cu superior al del Ni, en su estudio de adsorción sobre carbón activado, lo que atribuyeron a una mayor electronegatividad del Cu, así como a una constante de formación de la especie CuOH^+ superior a la de la especie NiOH^+ .

Tabla 1.3.- Capacidad máxima de retención de distintos metales pesados para varios bioadsorbentes.

Bioadsorbente	Metal	pH	Q_{\max} (mgg^{-1})	Ref.
<i>Residuo de aceituna</i>	Pb	5,5	9,3	(Fiol, Escudero, Poch, & Villaescusa, 2006)
	Cu	5,5	2,0	
	Ni	5,5	2,1	
	Cd	5,5	7,7	
<i>Residuo de café</i>	Cu	5,2	11,6	(Escudero, Gabaldón, Marzal, & Villaescusa, 2008)
	Ni	5,2	7,3	

Bioadsorbente	Metal	pH	Q _{max} (m _g g ⁻¹)	Ref.
<i>Residuo de uva</i>	Cu	5,2	42,9	(Escudero, Gabaldón, Marzal, & Villaescusa, 2008)
	Ni	5,2	38,3	
<i>Lignina</i>	Pb	5,5	89,5	(Guo, Zhang, & Shan, 2008)
	Cu	5,5	22,9	
	Ni	5,5	6,0	
	Cd	5,5	25,4	
	Zn	5,5	11,5	
<i>Turba</i>	Cu	4,5	17,6	(Gupta, Curran, Hasan, & Ghosh, 2009)
	Ni	4,5	14,5	
<i>Piel de pomelo</i>	Cu	5,0	39,0	(Iqbal, Schiewer, & Cameron, 2009)
	Zn	5,0	49,4	
<i>Pectina de remolacha azucarera</i>	Pb	4,0	129,9	(Mata, Blázquez, Ballester, González, & Muñoz, 2009)
	Cu	5,0	43,7	
	Cd	6,0	30,9	

➤ El pH de la disolución, es uno de los factores con mayor influencia sobre la bioadsorción de metales pesados (Delgado, Anselmo, & Novais, 1998). El valor de pH de la disolución determina no solo la especiación de la superficie del material, en particular el grado de protonación de los grupos funcionales, sino también la química en disolución de los metales (hidrólisis, complejación por ligandos orgánicos e inorgánicos, reacciones redox, precipitación), que afectará a la disponibilidad del metal para la bioadsorción. Es importante destacar que el pH óptimo es diferente para cada sistema de bioadsorción estudiado, en función, tanto del metal como del bioadsorbente y de la composición de la disolución que contiene el metal a eliminar. En la mayoría de trabajos en los que se ha estudiado el

efecto del pH sobre la retención de metales pesados, se ha observado un aumento de la capacidad de adsorción con el aumento del pH. Por lo que respecta a la química de la disolución, este hecho se ha atribuido a una disminución de los efectos competitivos por los centros activos del material entre los protones y el metal. En el caso del Cu y el Ni, el pH por debajo del cual los metales se encuentran en la forma libre divalente, Cu^{2+} y Ni^{2+} , es aproximadamente de 6.0 y 8.0, respectivamente. A valores de pH superiores, se forman hidroxicomplejos con una disminución de la carga neta positiva de la especie. Por otro lado, los valores de pH demasiado elevados pueden ocasionar la precipitación del metal en la disolución, hecho que debe evitarse durante los experimentos de bioadsorción para no sobrestimar la capacidad de adsorción de los materiales estudiados. Por lo que respecta al sólido, el efecto del pH sobre la eficacia de la bioadsorción se debe a su influencia sobre la disociación de los grupos funcionales de la superficie del adsorbente, que a su vez modifica la carga eléctrica en la superficie (Delgado y col, 1998).

➤ La fuerza iónica de la disolución es función de la concentración de todos los iones presentes en ella y juega un papel muy importante en la distribución de la carga eléctrica en la interfase sólido-líquido. La distribución de iones alrededor de la superficie del sólido puede explicarse con la Teoría de la Doble Capa Eléctrica de Gouy-Chapman. Según esta teoría, la interfase sólido-líquido está formada por dos capas: una capa superficial próxima a la superficie del sólido formada por los iones adsorbidos específicamente, y una capa difusa formada por contraiones que se aproximan a la primera para equilibrar el exceso de carga superficial. La atracción electrostática a la que están sometidos estos iones se opone a la tendencia a difundirse en la dirección de disminución de la concentración. La aparición de estas dos fuerzas opuestas, atracción

electrostática y difusión, tiene como resultado la formación de la capa de iones alrededor de las partículas. El exceso de iones sobre la superficie del sólido ocasiona la aparición de una diferencia de potencial electrostático entre el sólido y la disolución, que es máximo sobre la superficie del sólido y disminuye con la distancia a éste. El aumento de la fuerza iónica de la disolución da lugar a una disminución del espesor de la doble capa eléctrica y del potencial electrostático (Chen & Lin, 2001). El estrechamiento de la doble capa puede permitir una mayor aproximación de los iones metálicos a la superficie del bioadsorbente que promovería la adsorción. Sin embargo, la presencia de muchos iones distintos en la disolución puede ocasionar la formación de complejos metálicos y la aparición de efectos competitivos, que disminuyan la afinidad del metal por el sólido adsorbente (Rios Elizalde, 2014).

La capacidad de retención de los bioadsorbentes puede verse afectada por la presencia de otros metales pesados en la disolución, dependiendo de la diferente afinidad entre las especies iónicas de la disolución y los centros activos del material. Esta diferencia puede ocasionar la aparición de efectos competitivos entre las especies de la disolución y, en consecuencia, una variación de la capacidad de retención de los metales, respecto a su capacidad en disoluciones con un único adsorbato. Gabaldón y col. (1996) estudiaron la adsorción competitiva de Cu y Zn sobre carbón activado mediante la realización de experimentos en discontinuo y observaron una disminución del porcentaje de eliminación de ambos metales respecto de la adsorción simple de cada uno de ellos, y que esta disminución era mayor cuando la relación metal/sólido aumentaba. Asimismo, determinaron que para una misma relación metal/sólido se produjo una mayor reducción del porcentaje de eliminación al aumentar el pH. La disminución del porcentaje de metal eliminado fue más acusada

para el Zn. Los resultados obtenidos en estudios de adsorción multicomponente en discontinuo en sistemas binarios y ternarios con Cu, Cd y Zn sobre carbón activado (Mohan & Singh, 2002) revelan que la presencia de otro metal que compite con los iones de Cd y Zn reduce considerablemente sus capacidades de retención, mientras que la adsorción de Cu se muestra menos afectada por la presencia de Cd y Zn. Naja y Volesky (2006) estudiaron y modelaron la bioadsorción multicomponente de Cu, Zn y Cd en columnas de lecho fijo, mostrando que la biomasa de *Sargassum fluitans* tiene mayor afinidad por el Cu que por el Zn y el Cd. Asimismo, observaron un comportamiento típico de la adsorción competitiva en columna. El seguimiento de la operación en estos sistemas mediante el análisis del efluente de las columnas muestra la aparición sucesiva de las curvas de ruptura de los metales en función de su grado de afinidad por el bioadsorbente. Así, el metal menos fuertemente retenido es el primero en ser detectado en el efluente, pero a medida que transcurre la operación y se desplaza el frente de adsorción de los otros metales, se observa un pico de concentración del metal previamente retenido en el efluente, detectándose incluso valores de concentración superiores a los de la alimentación. Los citados investigadores observaron la aparición de un pico de concentración de Zn y Cd por encima de la concentración de la corriente influente, ocasionado por la mayor afinidad del bioadsorbente por el Cu, que reemplaza a los iones de Zn y Cd previamente adsorbidos. Zhang y Banks (2006) publicaron los efectos de la bioadsorción multicomponente de Cu, Pb, Zn y Ni sobre cuatro bioadsorbentes en columna de lecho fijo, observando efectos similares a los comentados anteriormente. Seo y cols. (2008) estudiaron la bioadsorción multicomponente de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn en discontinuo y en columna de lecho fijo, y en ambos casos observaron una disminución de la

capacidad de retención de todos los metales respecto de la bioadsorción monometálica. En los experimentos multimetálicos en columna de lecho fijo no se observaron los picos de concentración mostrados por otros autores.

➤ La presencia de agentes complejantes. Su importancia en las aguas residuales con metales pesados radica en el hecho de que modifican la especiación de los metales presentes en la disolución, y, en consecuencia, el proceso de bioadsorción se ve afectado notablemente. Este factor no ha sido ampliamente estudiado y el número de trabajos al respecto es reducido. El efecto de la presencia de agentes complejantes es diferente según el tipo de bioadsorbente estudiado y las condiciones físico-químicas de la disolución. Así, Jevtitch y Bhattacharyya (1983) y Bhattacharyya y Cheng (1987) determinaron que la extensión de la adsorción de iones metálicos en presencia de trietilentetramina y EDTA sobre carbón activado era función del tipo de metal y agente complejante, de la relación metal-complejante y del pH de la disolución. Chu y Hashim (2000) publicaron que la adsorción de iones libres de Cu o de Cu complejado con EDTA sobre dos carbones activados es dependiente del pH y de la concentración de EDTA, pudiéndose optimizar el proceso mediante un ajuste conveniente del pH de la disolución, lo que afecta a la carga superficial del adsorbente. Escudero y col. (2008) estudiaron la influencia de la presencia de EDTA tanto en estudios en discontinuo como en continuo, y concluyeron que la presencia de agentes complejantes afecta negativamente a la capacidad de adsorción de Cu y Ni de los bioadsorbentes estudiados, ya que únicamente fueron capaces de retener el metal en forma libre. Cabe destacar la importancia de este factor en el tratamiento de aguas residuales industriales, ya que existen numerosas

industrias que emplean agentes complejantes en su proceso productivo, como las pertenecientes al sector de tratamiento de superficies metálicas.

➤ El tiempo de contacto. La reacción de bioadsorción de metales pesados normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocas horas. Chen y Wang (2004), en sus experimentos de adsorción de Cu sobre varios carbones activados, concluyeron que la mayor parte de la adsorción se produjo durante la primera hora de contacto, pero que era necesario un contacto de al menos 6 horas para que se alcanzara el equilibrio. Özcan y col. (2005) determinaron el tiempo de contacto óptimo en la adsorción de Cu por semillas de *Capsicum annuum* en un valor de 60 minutos. Gabaldón y col. (2006) observaron que la mayor parte de la adsorción de Cd sobre turba se produjo en 30 minutos para dosis de bioadsorbente de 40 g/dm^{-3} , mientras que para una dosis de adsorbente de 10 g/dm^{-3} se necesitaron 60 minutos para alcanzar el 70% de la concentración de equilibrio.

➤ La temperatura a la cual el proceso de bioadsorción tiene lugar influye tanto en la velocidad de bioadsorción como en el grado en que la bioadsorción se produce. La dependencia de la constante de equilibrio aparente de adsorción (K_C) con la temperatura, puede describirse termodinámicamente mediante la Ecuación 1.1 (Van Ness & Abbott, 1997):

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

[Ec. 1.1]

donde ΔS° representa el cambio de entropía ($\text{J/mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), ΔH° el calor de adsorción o cambio de entalpía (J/mol^{-1}), T la temperatura ($^\circ\text{C}$) y

R la constante universal de los gases ideales ($J/mol^{-1}, ^\circ C^{-1}$). En los casos en que la adsorción es exotérmica, el calor de reacción es negativo ($\Delta H^\circ < 0$) y por tanto está favorecida a bajas temperaturas. En cambio, si la adsorción es endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), se ve favorecida a elevadas temperaturas (Volesky, 2003). Malkoc y Nuhoglu (2005), estudiando la adsorción de Ni sobre un residuo de la industria de té, obtuvieron un aumento de la capacidad de adsorción de 14.0 a 17.1 mg/g al aumentar la temperatura de 25 a 60°C, tratándose de una reacción ligeramente endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$) e irreversible ($\Delta S^\circ > 0$). Özcan y col. (2005) concluyeron en su trabajo sobre adsorción de Cu sobre *Capsicum annuum* que la capacidad de adsorción de este material se ve favorecida a elevadas temperaturas. Sari y col. (2007) determinaron que la adsorción de Cu y Pb sobre perlita era un proceso de naturaleza exotérmica y que el aumento de la temperatura en el intervalo 20–50°C provocó la disminución de la capacidad de adsorción. Los estudios anteriormente citados se realizaron en discontinuo, y son muy escasos los estudios de la influencia de la temperatura en columnas de lecho fijo. Vilar, Botelho y Boaventura (2008) observaron que las curvas de ruptura de adsorción de Cu sobre el alga marina *Gelidium* para diferentes temperaturas (20 y 35°C) prácticamente se solapaban. En cualquier caso, a pesar de que las variaciones observadas pueden llegar a ser importantes, este hecho no tiene una importancia relevante desde el punto de vista de la aplicación industrial de esta tecnología, ya que la modificación de la temperatura para favorecer la bioadsorción encarece la operación y, en consecuencia, la forma habitual de operar es a temperatura ambiente

➤ El método de contacto entre el bioadsorbente y la disolución que contiene el metal es otro factor que puede afectar a la capacidad de retención de los bioadsorbentes. Este efecto ha sido recogido en la

bibliografía por diversos autores. Así, Gabaldón y col. (2000) observaron una mayor eliminación de Cd y Cu sobre carbón activado en ensayos realizados en continuo respecto a la obtenida en ensayos en discontinuo, con desviaciones comprendidas entre el 20% y el 40% para el Cd y entre el 15% y el 22% para el Cu. Palma y col. (2003) observaron un aumento en el rendimiento de eliminación de varios metales cuando se realizaron ensayos en columna de lecho fijo, respecto a la eliminación obtenida en los experimentos en discontinuo. Barros y col. (2004) obtuvieron una capacidad máxima de eliminación de Cr (III) sobre zeolita de 114.7 mg/gL en continuo frente a 103.9 mg/gL en discontinuo. Este efecto tiene su explicación en las condiciones ambientales particulares de las columnas de lecho fijo, en las cuales se producen interacciones específicas entre el soluto y el adsorbente. En las columnas de lecho fijo, la concentración de adsorbente es superior a la de los experimentos en discontinuo y la disolución de partida se bombea de forma continua, por lo que los solutos presentes en la columna se renuevan continuamente hasta que una vez alcanzado el equilibrio, la concentración de metal en la disolución en contacto con el bioadsorbente es igual a la concentración de metal en la corriente de entrada.

➤ El caudal de alimentación en columnas de lecho fijo ejerce una influencia importante en el proceso de bioadsorción. Por ejemplo, Vilar y col. (2008) obtuvieron una superposición de las curvas de ruptura representadas respecto al tiempo adimensional para la adsorción de Pb sobre alga *Gelidium*, lo que sugiere que el caudal afectó únicamente al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Así, a nivel macroscópico, el aumento del caudal provoca una disminución del tiempo de residencia y del tiempo de ruptura y un aumento de la pendiente de la curva de ruptura, como consecuencia del incremento de la velocidad de fluido por el interior

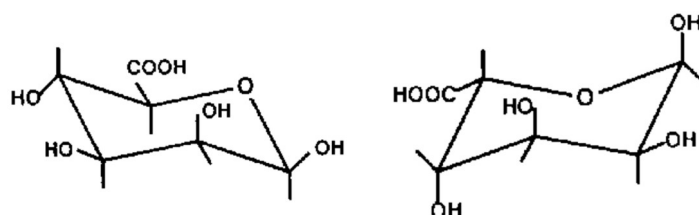
de la columna. A nivel microscópico, el efecto final producido por la variación del caudal depende de la etapa que controle el proceso global de transferencia de materia. En los casos en que la transferencia de materia externa es la etapa limitante, el incremento del caudal puede ocasionar un aumento en la velocidad global del proceso, como consecuencia de una disminución de la resistencia externa a la transferencia de materia. Sin embargo, en los procesos controlados por la transferencia de materia en el interior de la partícula sólida, el aumento del tiempo de residencia por la disminución de caudal, resulta en un incremento en la velocidad global del proceso, ya que el soluto permanece más tiempo en contacto con el sólido lo que favorece la difusión interna. Ko y col. (2000) estudiaron la bioadsorción de Cu y Cd sobre carbón obtenido de huesos de animales en el intervalo de caudales comprendido entre 25 y 125 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, y obtuvieron que la velocidad de transferencia de materia depende más de la resistencia a la difusión interna que de la resistencia a la transferencia de materia externa. Fiol y col. (2006) obtuvieron similares conclusiones en un estudio de bioadsorción de Cr (VI) sobre residuo de uva encapsulado en alginato cálcico al observar un aumento de la capacidad de adsorción al aumentar el tiempo de residencia.

1.3.3.1. Bioadsorción con alginato

Los alginatos son biopolímeros naturales que se encuentran en las algas marinas pardas, concretamente en las pertenecientes a la familia *Feoficeas* (Molina, 1992). Las fuentes más comunes son los géneros *Laminaria* y *Macrocystis*. El género *Macrocystis* se recolecta principalmente en la costa oeste de Norte América y el género *Laminaria*, en el norte de Europa y en el este asiático (Ayarza, 2014).

En las algas marinas, estos polisacáridos llevan a cabo un papel estructural. Así, confieren a las algas una estructura más flexible que les permite soportar fuerzas y movimientos debidos a la acción de las corrientes de agua. El alginato se encuentra principalmente como la sal de calcio, la cual es insoluble en agua, y en mucha menor medida como sales de sodio, potasio, magnesio, estroncio y bario (Ayarza, 2014).

En lo relativo a la obtención de los alginatos a partir de las algas marinas, existen varios métodos en uso. Uno de ellos consiste en que, en primer lugar, se tratan las algas con una solución de HCl. Posteriormente, se extrae el alginato con una solución de Na₂CO₃ a altas temperaturas. A continuación se separan, por filtración, las partículas insolubles. El alginato en solución se precipita con una solución de CaCl₂ para obtener fibras insolubles. Estas fibras se tratan con HCl para obtener el ácido algínico y finalmente se neutralizan con Na₂CO₃ para obtener alginato de sodio. Al final del proceso, los productos son secados y molidos según especificaciones (Hernández, 2012). Desde el punto de vista químico, los alginatos están constituidos por dos unidades monoméricas, el ácido β-D-manurónico (M) y el ácido α-L-gulurónico (G) (Figura 1.4). Estos se agrupan en bloques de secuencias MM, MG, unidos por enlaces glucosídicos β (1-4) y bloques GG, GM, unidos por enlaces glucosídicos α (1-4) (Miranda, Peralta, González, García, & Sánchez, 2008).



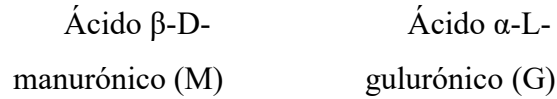


Figura 1.4.- Monómeros constituyentes del ácido algínico.

Las proporciones relativas de estos bloques de secuencias varían según la especie a la que pertenece el alga de partida, su grado de madurez y el entorno donde prolifera (Santacruz, Nieto, & Moreno, 2005).

Así, la cantidad relativa de determinados bloques y el ratio M/G determinan las propiedades del alginato. Un alginato con un bajo ratio M/G forma geles fuertes y densos, mientras que un alginato rico en residuos M, es decir, con alta relación M/G, forma geles suaves y elásticos. Por esta razón, solamente los alginatos que tienen bloques G enlazan calcio para formar geles rígidos.

En el caso de los alginatos, cuando dos cadenas de bloque G se alinean, se forman cavidades con el tamaño adecuado para acomodar a un catión polivalente, es decir, tiene lugar el fenómeno de entrecruzamiento o gelificación. A estos cationes polivalentes se les conoce como agentes entrecruzantes o gelificantes, ya que forman geles mecánicamente estables. Asimismo, la fuerza del gel aumenta con la afinidad entre el polímero y los cationes.

El catión más utilizado para entrecruzar el alginato es el calcio (Ca^{2+}). Al entrar en contacto el Ca^{2+} con las cadenas poliméricas del alginato, los cationes calcio comienzan a remplazar al sodio en los extremos carboxílicos del alginato. Por su valencia múltiple, estos cationes actúan atrayendo electrostáticamente los extremos aniónicos de dos cadenas adyacentes de alginato (Figura 1.5), formando una redícula sólida

(González, 2009).

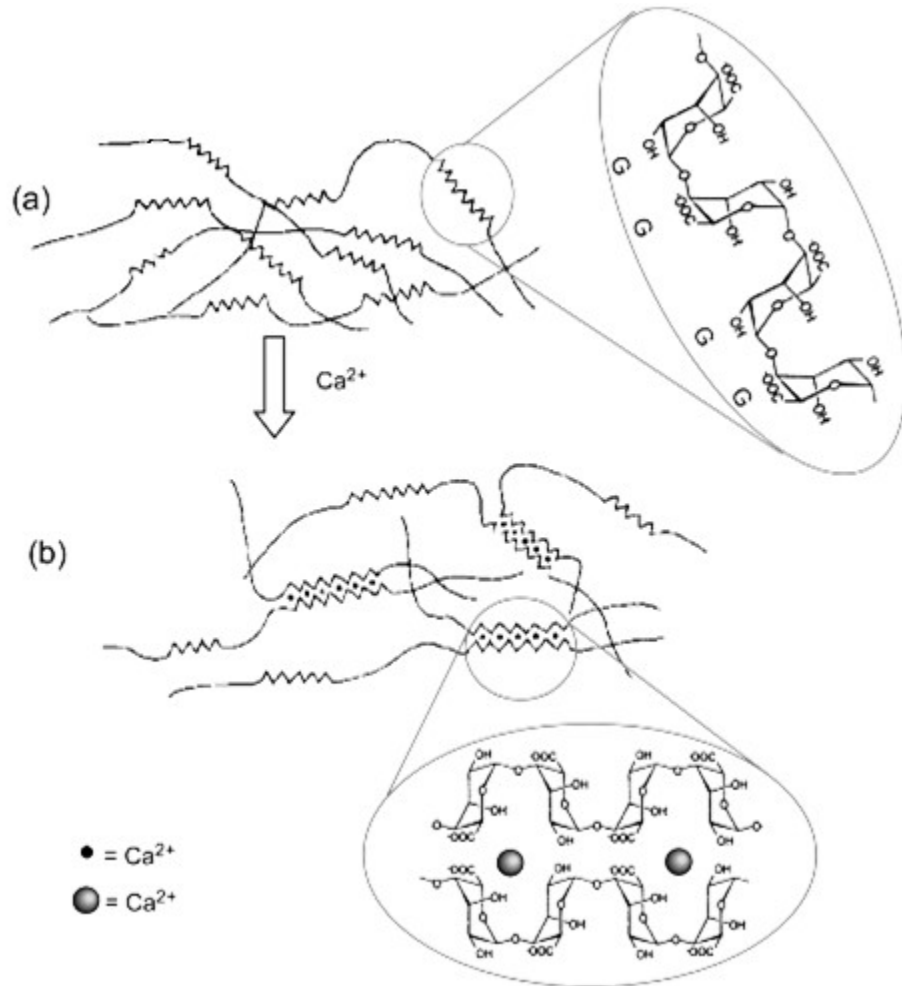


Figura 1.5.- Diagrama del proceso de gelificación iónica (a) solución de alginato de sodio, con las secuencias poligurónicas representadas como sierras; (b) efecto de las secuencias poligurónicas sobre los iones Ca^{2+} , que causan el entrecruzamiento (González, 2009).

Atendiendo a sus aplicaciones, el alginato es uno de los aditivos más

utilizados en la industria alimentaria, admitido bajo los códigos E-400 – E-404 (según el catión que le acompañe) por la Normativa de la Unión Europea EC/95/2 relativa a los aditivos alimentarios distintos de los colorantes y edulcorantes. El alginato se añade en pequeñas cantidades como agente espesante o estabilizante en salsas, mayonesas, helados, productos lácteos en general, etc.

Además, tienen diversas aplicaciones en otras industrias (Ayarza, 2014), entre las que destacan:

➤ En la industria textil, como agentes espesantes en pastas para teñir textiles. Su gran aplicabilidad en esta industria es debida a que el alginato tiene afinidad por la celulosa y no reacciona con los colorantes, a diferencia de lo que ocurre con el almidón.

➤ En el ámbito de la biotecnología, como inmovilizador de agentes catalíticos para síntesis química de, por ejemplo, penicilina.

➤ En la medicina y en la industria farmacéutica. Algunos medicamentos son encapsulados en alginato, ya que éste permite una liberación paulatina y controlada. También se añade en algunos comprimidos para el reflujo gástrico. Por último, también se emplea en odontología, para realizar moldes dentales.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. PLANTEAMIENTO GENERAL DEL TRABAJO

Este estudio se encuadra en una línea de investigación que el Grupo de Adsorbentes Carbonosos/Adsorción de la Universidad de Extremadura viene desarrollando desde hace más de 20 años. En concreto, se trata de la descontaminación de aguas mediante procesos de adsorción. En este caso se ha empleado el alginato de sodio como material bioadsorbente para eliminar cationes pesados (Cr^{3+} y Pb^{2+}) en disolución acuosa.

En particular, la presente Tesis Doctoral tiene como objetivo estudiar la bioadsorción de ambos cationes tanto desde el punto de vista de la eficiencia de eliminación como de la velocidad del proceso. Además, se pretende analizar la influencia que ejercen sobre dicho proceso distintas variables operativas (temperatura, pH y dosis de alginato) así como establecer las condiciones óptimas de operación.

En este trabajo se decidió investigar la eliminación de los cationes Cr^{3+} y Pb^{2+} por ser dos metales pesados que presentan una elevada toxicidad para las plantas y animales acuáticos y para el ser humano. El estudio se ha llevado a cabo empleando como matrices acuosas agua de calidad Milli-Q y agua del pantano de Alange (Badajoz). Se estimó conveniente analizar el proceso de eliminación de ambos cationes por separado y en sistemas bicomponente. Asimismo, dadas las importantes diferencias entre los resultados obtenidos en ambas matrices acuosas, se llevó a cabo un estudio de la influencia de los diferentes cationes y aniones encontrados en el agua de pantano sobre el proceso global de bioadsorción del cromo y del plomo.

2.2. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta lo que se acaba de exponer, el presente trabajo de investigación tiene como objetivos los siguientes:

- Evaluar, mediante el empleo del diseño estadístico de experimentos, la influencia de las variables temperatura, pH y concentración de alginato sódico sobre el proceso de bioadsorción de Pb^{2+} y Cr^{3+} , tanto en lo que respecta a la eficiencia de eliminación de ambos metales como a la cinética de la bioadsorción y empleando como matriz acuosa agua Milli-Q y agua de pantano.
- Determinar los valores óptimos de las variables influyentes en el proceso, tanto en lo que respecta a la eficiencia como a la velocidad de eliminación, en sistemas mono- y bicomponentes y en las dos matrices acuosas objeto de estudio.
- Analizar la influencia de los iones presentes en el agua de pantano sobre el proceso de bioadsorción de los cationes Cr^{3+} y Pb^{2+} .
- Estudiar, mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR), el modo en que el alginato interacciona con los cationes para dar lugar a su retención.

2.3. PLAN DE TRABAJO

Para alcanzar los objetivos anteriormente expuestos, se ha fijado el siguiente plan de trabajo:

- Selección de los cationes a biosorber y su concentración.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

- Selección de las variables intervinientes en el proceso de biosorción y determinación del intervalo de trabajo para cada una de ellas.
- Realización del diseño estadístico de los experimentos a efectuar.
- Determinación de la biosorción de los cationes para cada experimento.
- Análisis estadístico de los resultados experimentales obtenidos.
- Estudio de la eficiencia y cinética de eliminación de los cationes en cada proceso.
- Caracterización de las perlas de alginato formadas mediante FTIR.
- Discusión de resultados y elaboración de la Memoria de Tesis Doctoral.

CAPÍTULO 3.
MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES

En este apartado se describen los reactivos y disoluciones empleadas en el desarrollo del trabajo, así como los principales equipos de laboratorio utilizados.

3.1.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES

Para la preparación de las muestras se emplean los siguientes reactivos:

- Agua destilada y agua del embalse de Alange (cuya geolocalización es 38° 47' 7" N, 6° 16' 8" W).
- Ácido clorhídrico 37 %. PANREAC.
- Sales
 - Nitrato de cromo (III) 9-hidrato. PANREAC.
 - Nitrato de plomo (II). PANREAC.
 - Alginato de sodio. AGROS.
 - Cloruro de calcio. PANREAC.
 - Cloruro de sodio. PANREAC.
 - Cloruro de magnesio 6-hidrato. PANREAC.
 - Sulfato de sodio anhidro. PANREAC.

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

Las disoluciones preparadas, a partir de los reactivos anteriores, son:

- Disolución de HCl 0,5 M, por dilución de HCl 37 %.
- Disolución de NaOH 0,5 M, por pesada de 10 g de NaOH y enrase con agua Milli-Q.
- Disolución de 10360 ppm de Pb (II) con agua Milli-Q, por pesada de 8,28 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y enrase con agua Milli-Q.
- Disolución de 2607 ppm de Cr (III) con agua Milli-Q, por pesada de 10 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y enrase con agua Milli-Q.
- Disolución conjunta de 10360 ppm de Pb (II) y de 2607 ppm de Cr (III) con agua Milli-Q, por pesada de 8,28 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y de 10 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectivamente y enrase con agua Milli-Q.
- Disolución de 10360 ppm de Pb (II) con agua de embalse por pesada de 8,28 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y enrase hasta 500 mL.
- Disolución de 2607 ppm de Cr (III) con agua de embalse, por pesada de 10 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y enrase hasta 500 mL.
- Disolución conjunta de 10360 ppm de Pb (II) y de 2607 ppm de Cr (III) con agua de embalse por pesada de 8,28 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y de 10 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectivamente y enrase hasta 500 mL.
- Disolución de 150 ppm de Mg (II) con agua Milli-Q, por pesada de 0,64 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y enrase hasta 500 mL.
- Disolución de 250 ppm de Ca (II) con agua Milli-Q, por pesada de 0,35 g de CaCl_2 y enrase hasta 500 mL.

- Disolución de 300 ppm de Na (I) con agua Milli-Q, por pesada de 0,38 g de NaCl y enrase hasta 500 mL.
- Disolución de 45 ppm de SO_4^{2-} con agua Milli-Q, por pesada de 0,033 g de Na_2SO_4 y enrase hasta 500 mL.

3.1.2. EQUIPOS

Para la realización del trabajo del que se da cuenta en esta Memoria se ha empleado el equipamiento que a continuación se relaciona:

- Agitador magnético de control analógico con calefacción. AGIMATIC- N. SELECTA.
- Balanza granataria. VICON. ACCULAB.
- Destilador de agua. Grado Analítico. ECOMATIC. WASSERLAB.
- pH-metro. SEVENEASY. METTLER TOLEDO.
- Espectrómetro. SPECTRUM 100. PERKIN ELMER.
- Prensa hidráulica manual. SPEAC. PERKIN ELMER.
- Espectrofotómetro de absorción atómica. THERMO CORPORATION.

3.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este apartado se describe el diseño experimental empleado para realizar el trabajo. A continuación se expone de forma genérica el proceso de preparación de muestras, se explica con detalle el desarrollo de un experimento típico y, por último, se detallan las técnicas analíticas

empleadas.

3.2.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para poder realizar de forma correcta un estudio sistemático y pormenorizado de cualquier proceso físico es necesaria la aplicación de una metodología que permita identificar todas las variables que influyen en el correcto desarrollo del mismo y de qué manera afectan a la respuesta esperada. Dichas variables se presuponen independientes unas de otras y con una importancia relevante entre sí respecto al valor final de la magnitud a estudiar.

Dentro de las estrategias que emplean esta metodología cabe destacar el Diseño Estadístico de Experimentos (conocido por sus siglas en inglés, DoE). Los objetivos que busca alcanzar el DoE cuando se emplea como metodología investigadora son:

- Establecer la influencia de los diferentes factores a estudiar en la respuesta final del proceso que es objeto de estudio.
- Establecer de forma cualitativa y cuantitativa las posibles interacciones entre los diferentes factores.
- Determinar el punto óptimo ideal dentro de los límites del estudio.

La base teórica del DoE indica que toda respuesta observada por un observador se puede modelizar según la ecuación siguiente (Ec. 3.1):

$$y_{observada} = y_{real} \pm \varepsilon \quad [\text{Ec. 3.1}]$$

En esta ecuación, y_{real} es el valor de respuesta mientras que ε es el error propio de la observación. Conociendo esto, se puede afirmar que el

DoE plantea una serie de procedimientos matemáticos y estadísticos que permiten controlar los parámetros conocidos del error. Esto permite programar de forma óptima el número de experimentos para poder obtener unas conclusiones acertadas sobre el proceso a estudiar.

El tipo de DoE que se sigue en este trabajo es el modelo cuadrático o factorial, cuya ecuación inferida es del tipo:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^n b_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} \cdot X_i^2$$

[Ec. 3.2]

Los diseños factoriales están recomendados para el estudio de aquellos procesos en los que los factores que tienen influencia sobre la respuesta final del proceso están interrelacionados entre sí.

Para la implementación del DoE, es necesario conocer qué variables influyen significativamente en el sistema y cómo se correlacionan (Anderson et. al., 2012).

Las variables estudiadas en el diseño factorial fueron: temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de bioadsorción (T), pH del medio (pH) y concentración, expresada en tanto por ciento en masa, de alginato sódico (% Alg.).

Con el fin de determinar las influencias y correlaciones entre variables, así como el porcentaje de eliminación para los cationes estudiados, se realizó un diseño central compuesto basado en el diseño factorial 2^3 (Figura 3.1).

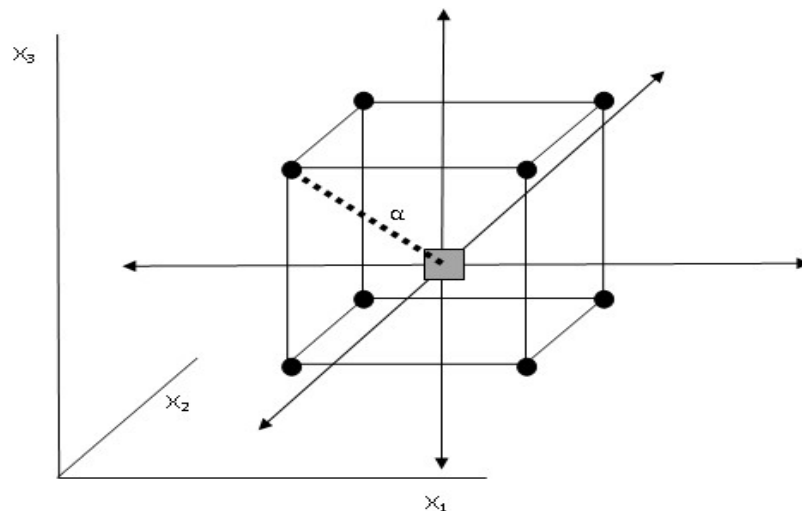


Figura 3.1.- Diseño central compuesto para tres factores.

En la Figura 3.1 se establecen dos tipos de experimentos (círculos y puntas de flecha). Los experimentos axiales (puntas de flecha) se corresponden con las condiciones que se sitúan en los ejes del cubo, mientras que los experimentos factoriales (círculos) son los resultantes de las condiciones en las que todas las variables toman valores diferentes. El valor central (cuadrado) permite estimar el error experimental.

La ortogonalidad y rotabilidad afectan a la codificación de niveles y al número de experimentos centrales a realizar, por lo que contribuyen a minimizar el error experimental del proceso.

Se debe cumplir que la distancia α verifique la ecuación siguiente (Ec. 3.3):

$$\alpha = N_F^{\frac{1}{4}} \quad [\text{Ec. 3.3}]$$

Donde N_F es el número de experimentos debido a los puntos factoriales.

Para $k = 3$; $N_F = 8$; por lo tanto, $\alpha = 1,68179$.

Para un diseño central compuesto de tres factores, el número total de experimentos (N) viene dado por la ecuación (Ec. 3.4):

$$N = 2^k + 2 \cdot k + n \quad [\text{Ec. 3.4}]$$

Donde n es el número de réplicas del valor central.

Por lo tanto, siendo $k = 3$ y $n = 9$, el número total de experimentos a realizar es 23 (sustitución de k y n en Ec. 3.4):

$$N = 2^3 + 2 \cdot 3 + 9 = 23$$

Cada uno de los veintitrés experimentos es representado por tres coordenadas codificadas. La obtención de los valores codificados se lleva a cabo mediante la ecuación (Ec. 3.5):

$$X_{\text{codificada}} = \frac{X_{\text{real}} - X_{\text{central}}}{\text{paso}} \quad [\text{Ec. 3.5}]$$

Para poder aplicar esta metodología, se acotó la región de estudio. Junto a esto, también se estableció el valor del *paso*, que es la diferencia entre los valores cuantitativos que van a definir la región.

Para el establecimiento de la región de estudio para cada variable se siguieron los siguientes criterios:

➤ Variable T: El valor máximo fijado debe ser aquel que permita un correcto desarrollo del proceso sin pérdidas de volumen por evaporación, con el consiguiente aumento de la concentración. Asimismo, el valor

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

mínimo debe ser superior a la temperatura de congelación de la matriz acuosa.

➤ Variable pH: El valor máximo fijado viene dado por el comportamiento ácido-base de ambos cationes (Pb (II) y Cr (III)) (Burriel, Lucena, Arribas, & Hernández, 1998).

- La especie Pb (II) forma un precipitado como hidróxido, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, a un pH próximo a 7.

- La especie Cr (III) forma un precipitado como hidróxido, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, hacia pH 5,5.

➤ Variable % alginato de sodio: Debido a su elevada viscosidad, 0,001 Pa·s en soluciones al 1% en agua destilada (González, 2009), el valor máximo fijado es aquel que permite que se pueda trabajar cómodamente con él, sin ralentizar el desarrollo del proceso.

Una vez acotada la zona de estudio y seleccionado el valor del paso para cada variable, se procedió a calcular los demás valores codificados.

A título de ejemplo, para la variable pH, el proceso se desarrolló en las siguientes etapas:

1. Determinación del valor máximo y mínimo: 1 y 5, respectivamente.
2. Determinación del valor central: 3.
3. Determinación del paso (según Ec. 3.5): 1,2.

$$-1,68179 = \frac{1 - 3}{\text{paso}} ; \text{paso} = 1,2$$

4. Determinación de los valores intermedios: 1,8 y 4,2

$$3 - 1,2 = 1,8$$

$$3 + 1,2 = 4,2$$

De esta manera, los valores codificados para las tres variables y sus correspondientes valores reales quedan reflejados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1.- Valores codificados y reales para las variables seleccionadas.

<i>Variable</i>	Valor codificado				
	-1,68179	-1	0	1	1,68179
	Valor real				
<i>T (°C)</i>	10	16	25	34	40
<i>pH</i>	1	1,8	3	4,2	5
<i>Dosis de alginato</i>	0,01	0,4	1	1,6	2

En esta metodología, un factor importante es la aleatorización de la secuencia del análisis: los experimentos codificados deberán alterar su orden lógico y reordenarse de manera aleatoria para poder eliminar los efectos no controlables u ocultos del proceso sujeto a estudio. Para tal propósito, se estableció una matriz de experimentos donde se especifica, para cada experimento, los valores codificados; y, por consiguiente, los reales (Tabla 3.2).

Tabla 3.2.- Matriz de valores codificados para cada experimento.

Experimento	T	pH	Dosis de alginato
<i>1</i>	-1	1	-1
<i>2</i>	1	-1	1
<i>3</i>	1	1	-1
<i>4</i>	0	1,68179	0

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

Experimento	T	pH	Dosis de alginato
5	0	0	0
6	0	0	0
7	1,68179	0	0
8	1	1	1
9	0	0	1,68179
10	-1,68179	0	0
11	-1	1	1
12	0	0	0
13	0	0	0
14	0	0	0
15	1	-1	-1
16	0	0	0
17	0	-1,68179	0
18	0	0	-1,68179
19	-1	-1	-1
20	0	0	0
21	0	0	0
22	-1	-1	1
23	0	0	0

3.2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Una vez descrito el diseño experimental empleado, se procedió a la preparación de las muestras. Con tal fin se siguieron los siguientes pasos:

1. Preparación de disoluciones de alginato sódico de las concentraciones expuestas en la Tabla 3.1.

El procedimiento seguido fue el mismo para todas las disoluciones de alginato sódico: se pesó la cantidad requerida para cada concentración, se

disolvió en agua Milli-Q y se llevó a un matraz aforado de 500 mL, donde se enrasó con agua Milli-Q.

Ejemplo: disolución al 1% de alginato de sodio.

Para la elaboración de 500 mL de una disolución al 1% de alginato de sodio, en primer lugar, se pesaron $5,00 \pm 0,02$ gramos de alginato sódico. Posteriormente, se añadieron a un vaso de precipitados con 200 mL de agua Milli-Q, con el fin de disolver la cantidad pesada, mediante un agitador magnético. Finalmente, se transfirió a un matraz aforado de 500 mL y se enrasó con agua Milli-Q.

2. Preparación de disoluciones de Pb (II) de 1036 ppm con agua Milli-Q a los pH expuestos en la Tabla 3.2.

Para cada experimento, se prepararon 250 mL de Pb (II) a partir de la disolución de 10360 ppm de Pb (II) con agua Milli-Q. Para ello, se pipetearon 25 mL de la anterior disolución con una pipeta de un solo aforo y se transfirieron a un matraz aforado de 250 mL. Se enrasó con agua Milli-Q y se ajustó el pH con una disolución de HCl 0,5 M o de NaOH 0,5 M, dependiendo de cada caso.

3. Preparación de disoluciones de Cr (III) de 260 ppm con agua Milli-Q.

Al igual que en el caso anterior, se pipetearon 25 mL de la disolución de 2607 ppm de Cr (III) con agua Milli-Q. Se enrasó el matraz aforado de 250 mL con agua Milli-Q y se ajustó el pH con disolución de HCl 0,5 M o NaOH 0,5 M, dependiendo de cada caso.

4. Preparación de disoluciones conjuntas de Pb (II) de 1036 ppm y de Cr (III) de 260 ppm con agua Milli-Q.

En este caso, se prepararon 250 mL de Pb (II) y Cr(III) conjuntamente a

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

partir de la disolución de 10360 ppm de Pb (II) y 2607 ppm de Cr (III) con agua Milli-Q. Para ello se pipetearon 25 mL de dicha disolución y se transfirieron a un matraz de 250 mL, enrasándose con agua Milli-Q.

5. Preparación de disoluciones de Pb (II) de 1036 ppm con agua de embalse a los pH expuestos en la Tabla 3.2.

Para cada experimento, se prepararon 250 mL de Pb (II) a partir de la disolución de 10360 ppm de Pb (II) con agua de embalse. Para ello, se pipetearon 25 mL de la anterior disolución con una pipeta de un solo aforo y se transfirieron a un matraz aforado de 250 mL. Se enrasó con agua de embalse y se ajustó el pH con disolución de HCl 0,5 M o NaOH 0,5 M, dependiendo de cada caso.

6. Preparación de disoluciones de Cr (III) de 260 ppm con agua de embalse.

Al igual que en el caso anterior, se pipetearon 25 mL de la disolución de 2607 ppm de Cr (III) con agua de embalse. Se enrasó el matraz aforado de 250 mL con agua de embalse y se ajustó el pH con disolución de HCl 0,5 M o NaOH 0,5 M, dependiendo de cada caso.

7. Preparación de disoluciones conjuntas de Pb (II) de 1036 ppm y de Cr (III) de 260 ppm con agua de embalse.

En este caso, se prepararon 250 mL de Pb (II) y Cr(III) conjuntamente a partir de la disolución de 10360 ppm de Pb (II) y 2607 ppm de Cr (III) con agua de embalse. Para ello se pipetearon 25 mL de dicha disolución y se transfirieron a un matraz de 250 mL, enrasándose con agua de embalse.

3.2.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo en el laboratorio de un experimento típico fue el siguiente: sobre una placa calefactora con agitador magnético se coloca un matraz de fondo redondo de tres bocas (Figura 3.2), donde se introduce una de las disoluciones del catión en cuestión al pH fijado. Se incorpora una barra agitadora que permita la agitación magnética de la disolución. La velocidad de agitación se mantiene constante en 100 rpm.

En una boca del matraz se instala un termómetro para controlar la temperatura.

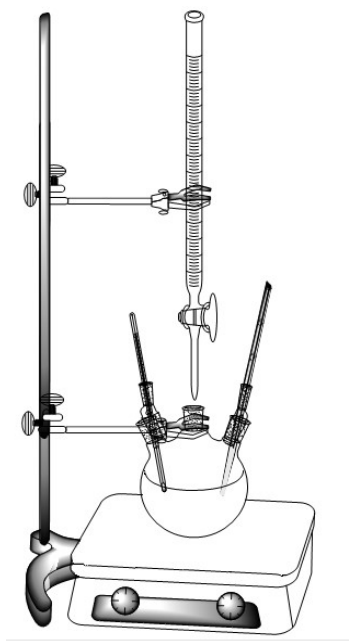


Figura 3.2.- Montaje experimental.

Por la boca central del matraz se dejan caer, gota a gota, 50 mL de la disolución de alginato de una concentración determinada, mediante una bureta graduada de 50 mL. El tiempo seleccionado para el vertido de los

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

50 mL de alginato es de 35 minutos, independientemente de la concentración.

Por la tercera boca del matraz se toman alícuotas de 1 mL a intervalos regulares de tiempo: 0, 3, 10, 15, 20, 30, 35, 45 y 60 minutos; y se llevan a tubos de vidrio con rosca.

Una vez transcurridos los 60 minutos de contacto del alginato con la disolución del catión, se detiene la reacción. Los gránulos obtenidos se filtran a vacío mediante una placa filtrante y un kitasato. Se dejan secar y se analizan mediante la técnica de espectroscopia de IR por FT. De cada alícuota se toma un volumen medido con una pipeta de 0,4 mL en el caso del plomo y 0,5 mL en el caso del cromo, y se lleva a un matraz aforado de 50 mL (factor de dilución de 125 y 100, respectivamente). En el caso de la disolución conjunta de los dos metales, se toman 0,5 mL, siendo su factor de dilución 100. Posteriormente, se analizan las concentraciones del catión por espectroscopía de absorción atómica.

Cuando la temperatura del experimento requiera un enfriamiento de la disolución, sobre la placa agitadora se instalará un baño de agua-hielo.

A título de ejemplo, en las Figuras Figura 3.3 y Figura 3.4 se muestran respectivamente los gránulos de alginato obtenidos después de los procesos de eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q y de Cr (III) en agua Milli-Q.



Figura 3.3.- Gránulos de alginato húmedos obtenidos tras el proceso de biosorción de Pb (II) en agua Milli-Q.



Figura 3.4.- Gránulos de alginato húmedos obtenidos tras el proceso de biosorción de Cr(III) en agua Milli-Q.

3.2.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.2.4.1. Espectrofotometría de absorción atómica

El análisis de los iones Pb (II) y Cr (III) en disolución acuosa se ha efectuado por espectroscopía de absorción atómica. Esta técnica analítica se basa en la absorción de radiación generada en una lámpara, en la que un cátodo de forma cilíndrica contiene el propio metal a estudiar, cuando atraviesa una llama en la que se halla pulverizada la disolución problema. El espectrómetro empleado (Figura 3.5) dispone de un nebulizador pre-quemador para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que genera una llama, que en este caso es oxidante.

La temperatura de la llama es lo bastante baja para no excitar los átomos de la muestra de su estado fundamental. La excitación de los átomos del analito se produce por el uso de lámpara que brilla a través de la llama a diferentes longitudes de onda para cada tipo de analito. La cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito en la muestra. La disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante (aire) mezclado con el gas combustible (acetileno) y se transforma en una llama donde se produce la atomización. Aplicando un potencial de varios cientos de voltios a los electrodos de la lámpara se produce una emisión catódica de radiación característica del material del cátodo. Este haz se hace pasar a través de la muestra vaporizada, interpuesta entre la fuente de radiación y la rendija de un monocromador dispuesto para seleccionar la línea espectral que interese. Así se podrá determinar la fracción de energía de dicha línea absorbida por la muestra. La intensidad de la línea espectral se mide por un tubo fotomultiplicador y un amplificador (primero sin muestra y después con la muestra vaporizada

interpuesta en el camino óptico). El descenso de intensidad observada es proporcional al número de átomos del metal que se encuentra en el camino del haz.

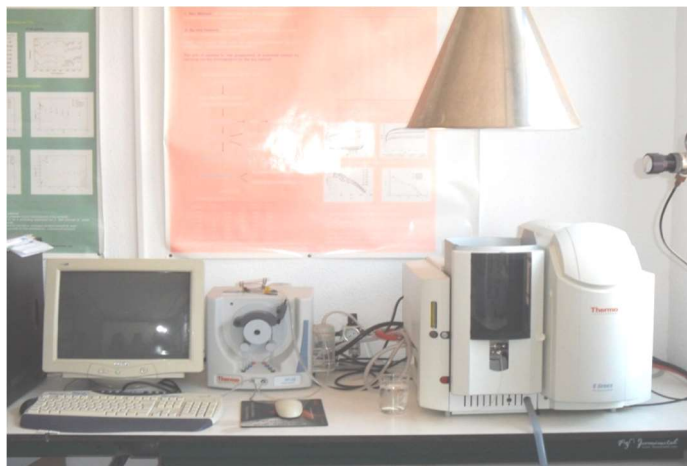


Figura 3.5.- Espectrofotómetro de absorción atómica THERMO CORPORATION.

Para el análisis de los iones Pb (II) y Cr (III) en disolución, según la técnica anterior, se obtuvieron, en primer lugar, las curvas de calibrado para ambos cationes en agua Milli-Q (Figura 3.6 y Figura 3.7) que, posteriormente, fueron utilizadas para conocer la concentración de cualquier disolución problema midiendo su absorbancia y considerando el factor de dilución correspondiente.

Así, una vez preparados los patrones de las curvas de calibrado, se efectuaron las medidas de absorbancia (A) a una determinada longitud de onda, 217 nm para el Pb (II) y 357,9 nm para el Cr (III) en agua Milli-Q.

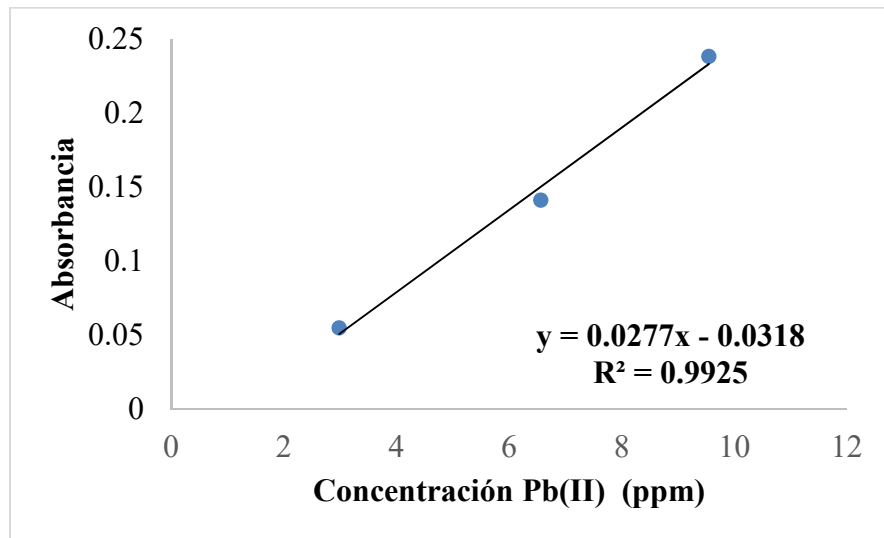


Figura 3.6.- Recta calibrado para el catión Pb (II) en agua Milli-Q.

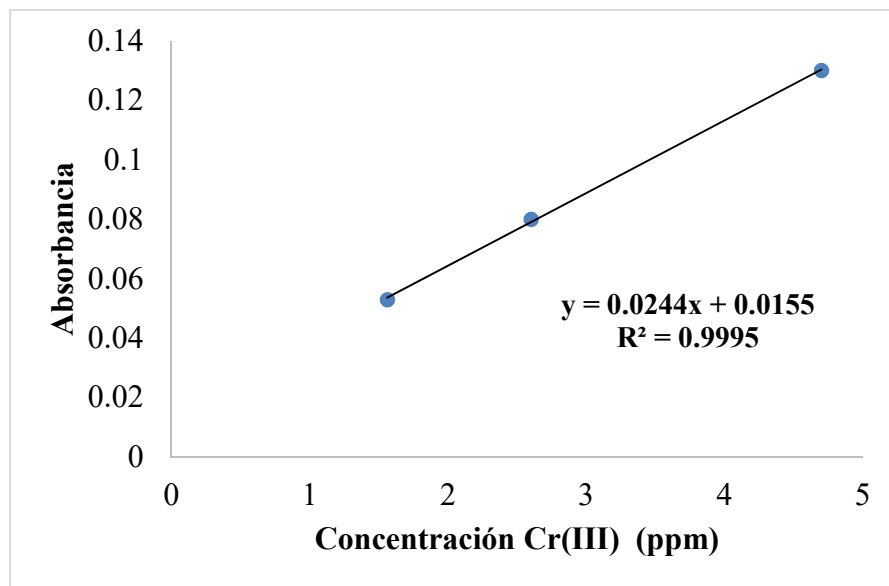


Figura 3.7.- Recta de calibrado para el catión Cr (III) en agua Milli-Q.

Por otra parte, las correspondientes al agua de embalse, son las que se muestran a continuación:

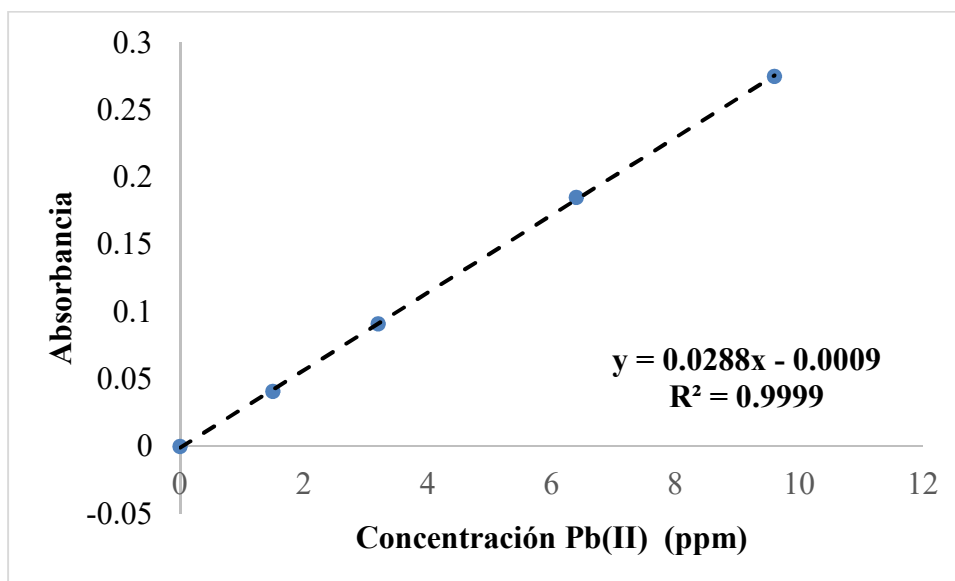


Figura 3.8.- Recta calibrado para el catión Pb (II) en agua de embalse.

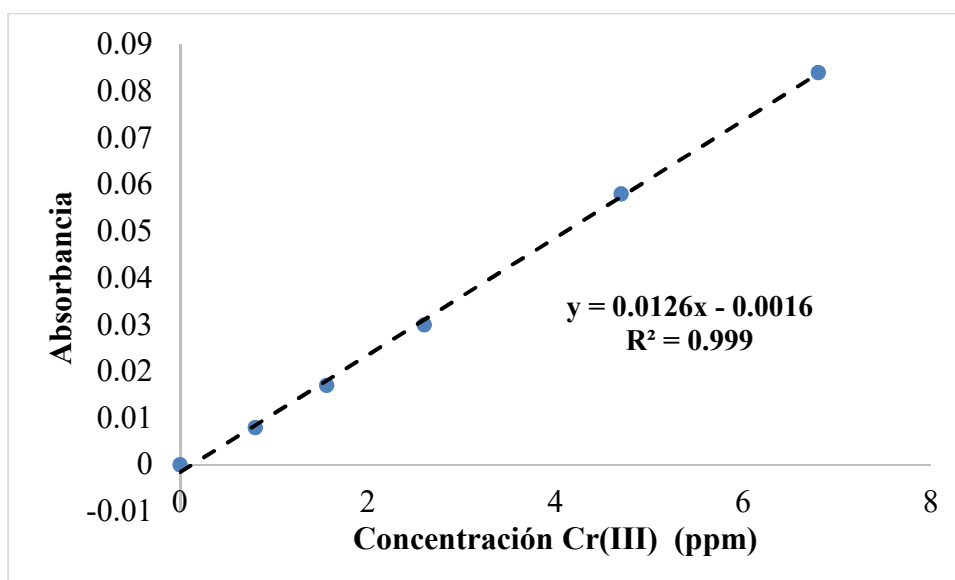


Figura 3.9.- Recta de calibrado para el catión Cr (III) en agua de embalse.

3.2.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR es una técnica instrumental fundamentada en la absorción de radiación Infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

Cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), de tal forma que, analizando el espectro registrado para una sustancia, se puede obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

En este caso, los espectros de absorción en el infrarrojo fueron registrados mediante un espectrofotómetro de infrarrojos (Figura 3.10).



Figura 3.10.- Espectrómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100.

El registro de los espectros de las muestras requiere la preparación previa de las correspondientes pastillas de KBr, el cual actúa como agente aglomerante y dispersante. Para ello, como ya se ha mencionado anteriormente, se secan las perlas obtenidas de un experimento en una estufa a 120 °C durante unos minutos. También se introduce en la estufa el KBr debido a su carácter delicuescente e higroscópico.

Posteriormente, se pesan 10 mg de muestra y la cantidad necesaria de KBr en una balanza analítica y se molturan seguidamente en un pequeño mortero de ágata hasta conseguir una mezcla homogénea de tamaño de partícula muy pequeño, prácticamente de polvo. La proporción muestra:KBr empleada en la preparación de las pastillas fue de aproximadamente 1:475.

Finalmente, una vez preparada, se coloca la mezcla pulverulenta en el sistema de cilindros metálicos especulares y se compacta en una prensa hidráulica manual Perkin Elmer, modelo Specac, durante 4 minutos a una presión de 10 Tm, como se indica en la Figura 3.11.



Figura 3.11.- Prensa hidráulica manual Perkin Elmer, modelo Specac.

Con la pastilla de muestra/KBr se registran los espectros FT-IR de las muestras con un total de 8 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . La corrección del fondo se realiza restando al espectro de cada muestra el espectro registrado inmediatamente antes para una pastilla de KBr sólo de la misma masa que las pastillas de KBr con muestra. Por último, se procede al análisis del espectro empleando el software Perkin Elmer Spectrum para sistema Windows.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este cuarto capítulo de la Memoria se dedica a la discusión de los resultados experimentales obtenidos. En el Anexo I se incluyen las tablas de las diferentes matrices de experimentos junto con los resultados obtenidos tanto en términos de eficiencia de eliminación de los cationes Pb(II) y Cr(III).

En primer lugar se expondrán los resultados obtenidos empleando agua destilada. Se comenzará estudiando la eficiencia de eliminación de ambos cationes por separado y se continuará con el estudio de la eficiencia de eliminación en sistemas bicomponente (es decir, en los que se encuentran presentes a la vez los dos cationes). En todos los casos se realizará en primer lugar el análisis numérico de los resultados y, a continuación, el análisis gráfico. Una vez concluido el estudio de la eficiencia de eliminación se analizará la cinética del proceso.

Una de las mayores potencialidades del empleo del diseño estadístico de experimentos es que permite calcular las condiciones teóricas de trabajo en las que se alcanzará un óptimo para la variable de respuesta. En este caso, se ha pretendido maximizar la eficiencia de eliminación de Cr(III) y de Pb(II) tanto en sistemas monocomponente como bicomponente así como la velocidad de eliminación de Cr(III).

Además de lo ya expuesto, el empleo del diseño estadístico permite determinar las condiciones que permiten optimizar, de forma simultánea, la eficiencia y la cinética del proceso. Una vez calculados los valores óptimos teóricos, se procederá a su corroboración experimental.

En una segunda etapa se consideró de particular interés abordar el

estudio del proceso de bioadsorción de plomo y cromo empleando una matriz acuosa real en lugar de agua destilada. Así, como se indicó anteriormente, se recolectó agua del embalse de Alange (Badajoz) y se procedió a su caracterización para, a continuación, estudiar la influencia que los distintos iones presentes en el agua de embalse ejercían sobre el proceso de eliminación de Cr y Pb. Para ello se prepararon una serie de matrices acuosas sintéticas y se estudió en ellas el proceso de bioadsorción de los cationes objeto de este estudio.

A continuación, y al igual que al emplear agua destilada como matriz acuosa, se analizó la eficiencia de eliminación de los cationes en sistemas mono- y bicomponente.

4.1. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE LOS CATIONES PLOMO (II) Y CROMO (III) EN AGUA MILLI-Q.

4.1.1. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Pb (II)

Con el propósito de establecer la influencia de las variables de operación sobre el proceso de eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q, así como las posibles interacciones existentes entre ellas, y determinar un óptimo dentro de los límites de estudio, se llevó a cabo un análisis, tanto numérico como gráfico, de los porcentajes de eliminación obtenidos para cada experimento. Dichos porcentajes se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Porcentajes de eliminación de Pb(II) en agua Milli-Q.

Experimento	Condiciones			% Eliminación
	T	pH	% Alginato	
1	-1	1	-1	44,40
2	1	-1	1	59,00
3	1	1	-1	58,40
4	0	1,68179	0	86,00
5	0	0	0	81,40
6	0	0	0	81,40
7	1,68179	0	0	85,40
8	1	1	1	97,60
9	0	0	1,68179	99,00
10	-1,68179	0	0	63,60
11	-1	1	1	94,80
12	0	0	0	81,40
13	0	0	0	81,40
14	0	0	0	81,40
15	1	-1	-1	20,80
16	0	0	0	81,60
17	0	-1,68179	0	12,80
18	0	0	-1,68179	21,80
19	-1	-1	-1	23,60
20	0	0	0	81,60
21	0	0	0	81,40
22	-1	-1	1	52,80
23	0	0	0	81,40

4.1.1.1. Análisis numérico

El análisis numérico se puede dividir en tres apartados: análisis de la varianza, deducción de una ecuación de regresión con el correspondiente análisis de sus coeficientes de correlación y determinación de las condiciones experimentales que dan lugar a un óptimo para la variable

objetivo.

Análisis de la varianza

El análisis de la varianza, conocido comúnmente por sus siglas en inglés, ANOVA, permite probar la significatividad de cada uno de los efectos o variables de la matriz del experimento. Para ello se analiza el parámetro *p*; si éste es inferior a 0,05, entonces la variable operativa en cuestión ejerce un efecto estadísticamente significativo sobre la variable objetivo con una probabilidad del 95 %. Si fuera superior a 0,05 entonces dicho efecto no sería estadísticamente significativo a ese nivel de confianza. En la Tabla 4.2 se resume el resultado del análisis de la varianza.

Tabla 4.2.- Análisis de la varianza para la eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q.

Factor	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-p
<i>A:Temperatura</i>	236,761	12,34	0,0038
<i>B:pH</i>	5030,45	262,21	0,0000
<i>C:Dosis de alginato</i>	6024,37	314,01	0,0000
<i>AA</i>	167,008	8,71	0,0113
<i>AB</i>	22,445	1,17	0,2991
<i>AC</i>	0,605	0,03	0,8618
<i>BB</i>	2332,6	121,58	0,0000
<i>BC</i>	61,605	3,21	0,0964
<i>CC</i>	1075,48	56,06	0,0000
<i>Error total</i>	249,406		
<i>Total (corr.)</i>	15164,9		

$R^2 = 98,36 \%$. Estadístico Durbin-Watson = 2,93 (P=0,98).
 Error estándar del estimado = 4,38. Error absoluto medio = 2,08

De acuerdo con los valores mostrados en la Tabla 4.2, seis efectos

tienen un valor p menor que 0,05, indicando que son estadísticamente significativos con un nivel de confianza del 95 %.

El estadístico R^2 indica que el modelo, así ajustado, explica un 98,36 % de la variabilidad en la eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 4,38. El error absoluto medio (MAE) de 2,08 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo.

Puesto que el valor p es mayor del 5,0 %, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significatividad del 5,0%, lo que indica que la aleatorización en el orden de los experimentos ha funcionado de manera satisfactoria.

Ecuación de regresión y coeficientes de correlación

La Ecuación 3.2

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^n b_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} \cdot X_i^2$$

[Ec. 3.2]

se particulariza, en este caso, en la siguiente ecuación cuadrática del tipo de la Ecuación 4.1.

$$\begin{aligned} \text{Eliminación Pb en agua Milli-Q} = & 81,5262 + 4,1637 \cdot \text{Temperatura} + \\ & 19,1924 \cdot \text{pH} + 21,003 \cdot \text{Dosis de alginato} - 3,24203 \cdot \text{Temperatura}^2 + \\ & 1,675 \text{Temperatura} \cdot \text{pH} - 0,275 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Dosis de alginato} - \\ & 12,1162 \cdot \text{pH}^2 + 2,775 \cdot \text{pH} \cdot \text{Dosis de alginato} - 8,22714 \cdot \text{Dosis de alginato}^2 \end{aligned}$$

[Ec. 4.1]

El signo positivo o negativo de cada uno de los diferentes coeficientes señala la influencia favorable o desfavorable, respectivamente, del efecto sobre la variable objetivo (eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q). Por su parte, de forma general se puede afirmar que cuanto mayor es el valor absoluto del coeficiente, mayor será la influencia de dicha variable sobre la variable de respuesta. Según los coeficientes mostrados en la Ecuación 4.1, la temperatura, el pH, la dosis de alginato, el producto de la temperatura y el pH y el producto del pH y la dosis de alginato ejercen una influencia positiva sobre la eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q. Sin embargo, el cuadrado de la temperatura, del pH y de la dosis de alginato y el producto de la temperatura y la dosis de alginato lo hacen de forma negativa.

Además, a partir de los valores de b_i , b_{ij} y b_{ii} de la ecuación 3.2 que se particularizan en la ecuación 4.1, es posible obtener el porcentaje de efecto de cada uno de los factores (P_n) sobre la variable de respuesta (Abdessalem, Bellakhal, Dachraoui, & Oturan, 2008). Para ello es necesario aplicar la ecuación:

$$P_n(\%) = \left(\frac{b_n^2}{\sum b_n^2} \right) \times 100 \quad (n \neq 0) \quad [\text{Ec. 4.2}]$$

Los porcentajes de efecto de cada factor sobre la eficiencia de eliminación de Pb(II) en agua ultrapura se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3.- Porcentajes de efecto de cada factor sobre la eficiencia de eliminación de Pb(II) en agua ultrapura.

Factor	Porcentaje de efecto
<i>A:Temperatura</i>	1,63
<i>B:pH</i>	34,67
<i>C:Dosis de alginato</i>	41,52
<i>AA</i>	0,99
<i>AB</i>	0,26
<i>AC</i>	0,01
<i>BB</i>	13,82
<i>BC</i>	0,72
<i>CC</i>	6,37

Los valores recogidos en esta tabla ponen de manifiesto que las variables operativas que más influyen sobre la eliminación de Pb(II) son la dosis de alginato y el pH (y su término cuadrático, en menor medida).

Optimización de la variable objetivo

El modelo empleado es capaz de predecir, al menos teóricamente, las condiciones experimentales que llevarían a una optimización (en este caso, maximización) de la variable de eliminación de plomo en disolución.

Los valores óptimos, codificados y reales, de las variables operativas se muestran en la Tabla 4.4. En estas condiciones óptimas el modelo predice un valor máximo ideal para la eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q del 100%.

Tabla 4.4.- Valores óptimos de temperatura, pH y dosis de alginato para un máximo de eliminación del 100%.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
<i>Temperatura</i>	-1,68179	1,68179	-0,39431	22 (°C)
<i>pH</i>	-1,68179	1,68179	1,08416	4,3
<i>Dosis de alginato</i>	-1,68179	1,68179	0,87126	1,5 (%)

De acuerdo con los datos contenidos en la Tabla 4.4 se puede concluir que, si se opera en las condiciones experimentales que conducen a la obtención de un óptimo para la eliminación de los iones Pb (II) en agua Milli-Q, es posible retirar del medio acuoso un 100 % del ion Pb (II) o valores bastante próximos.

4.1.1.2. Análisis gráfico

El análisis gráfico de los resultados obtenidos en el diseño estadístico de experimentos se ha llevado a cabo mediante los gráficos siguientes:

- Gráfico de Pareto de factores.
- Gráfico de efectos principales.
- Gráfico de interacciones entre variables.
- Gráfico de superficie de respuesta y curvas de contorno.
- Gráfico de valores pronosticados frente a observados.

Gráfico de Pareto de factores

El gráfico de Pareto de factores muestra la mayor o menor influencia de cada variable de estudio sobre la variable objetivo, así como la significatividad estadística de cada variable. Las barras representan el efecto de cada variable, siendo éstas la temperatura, el pH, dosis de alginato y todas sus combinaciones. Además, se observa en el gráfico el

tipo de influencia que ejerce cada variable considerada, es decir, si su efecto sobre la eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q es positivo o negativo. Así, las variables de trabajo representadas por una barra de color gris ejercen un efecto positivo sobre la variable objetivo, mientras que las que presentan barras de color azul ejercen un efecto negativo sobre dicha variable objetivo. Nótese que las primeras van precedidas de un signo (+) en la Ecuación 4.1, mientras que las segundas siguen a un signo (-) en la citada ecuación.

En la Figura 4.1 se representa el gráfico de Pareto para la eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q. La línea vertical corresponde a un valor p de 0,05. Aquellos efectos cuya barra supera dicha línea se consideran estadísticamente significativos con una probabilidad del 95 %. De nuevo, es de señalar que tales variables aparecen en la tabla del análisis de la varianza (Tabla 4.2) con un valor p inferior a 0,05.

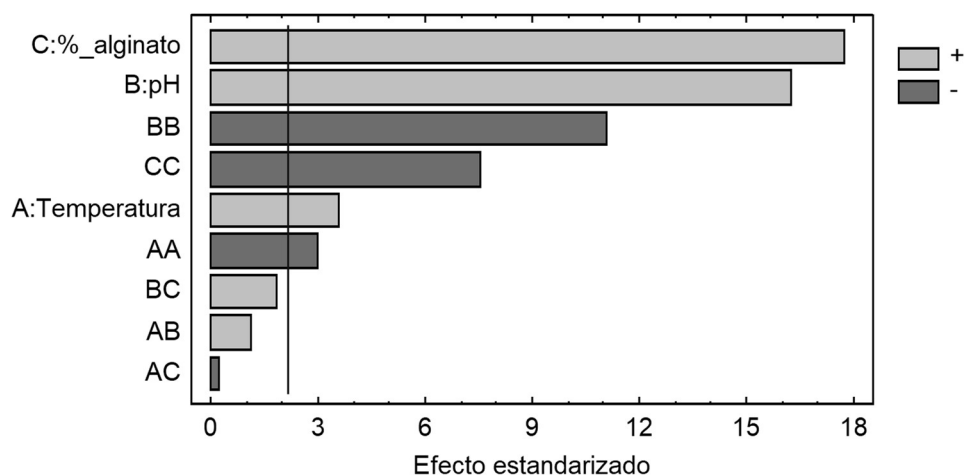


Figura 4.1.- Diagrama de Pareto de factores para la eliminación de Pb(II) en agua Milli-Q.

Gráfico de efectos principales

El análisis de resultados en el diseño de experimentos puede realizarse también mediante el gráfico de efectos principales. En él aparecen tres curvas que representan la variación de la eficiencia de eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q con la modificación de una de las variables manteniendo las otras dos constantes en su valor central. Como se puede observar en la siguiente figura (Figura 4.2), en las curvas correspondientes a la temperatura y al pH se aprecia un máximo dentro de la región de estudio. Además, se aprecia la tendencia hacia un máximo en la eliminación de Pb (II) que se sitúa próximo al valor central (0) para la temperatura y el pH. El porcentaje de alginato tiende a alcanzar el máximo hacia el extremo superior del intervalo de trabajo (+1).

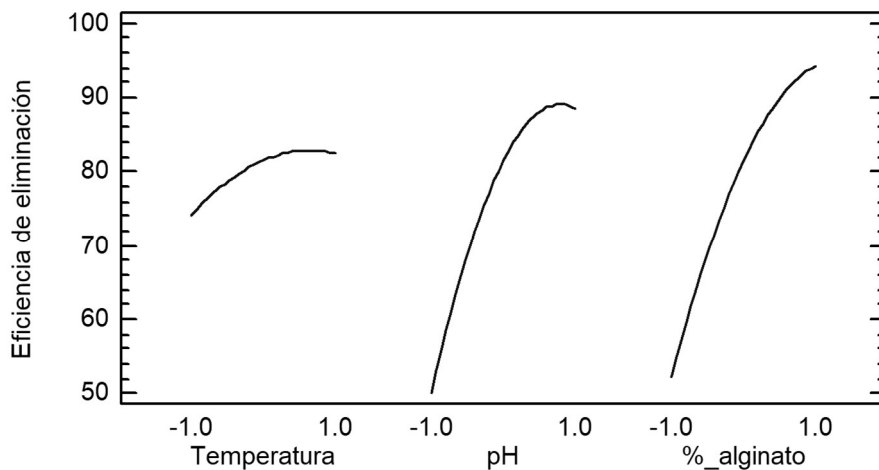


Figura 4.2.- Gráfica de efectos principales para la eliminación de Pb(II) en agua Milli-Q.

Gráfico de interacción entre variables

En la Figura 4.3 se muestra el gráfico de interacción entre las variables

para la eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q. En el caso de que las líneas representadas con signo (+) y (-) sean paralelas, puede afirmarse que no existe interacción entre las variables que se están analizando. Por el contrario, si esas líneas se intersectan, debe concluirse que sí existe interacción entre las variables. En este caso, se aprecia claramente la ausencia de la interacción entre la temperatura y la dosis de alginato además de la temperatura y el pH. Por último, existe cierta interacción entre el pH y la dosis de alginato, aunque no se aprecia dentro del intervalo de trabajo.

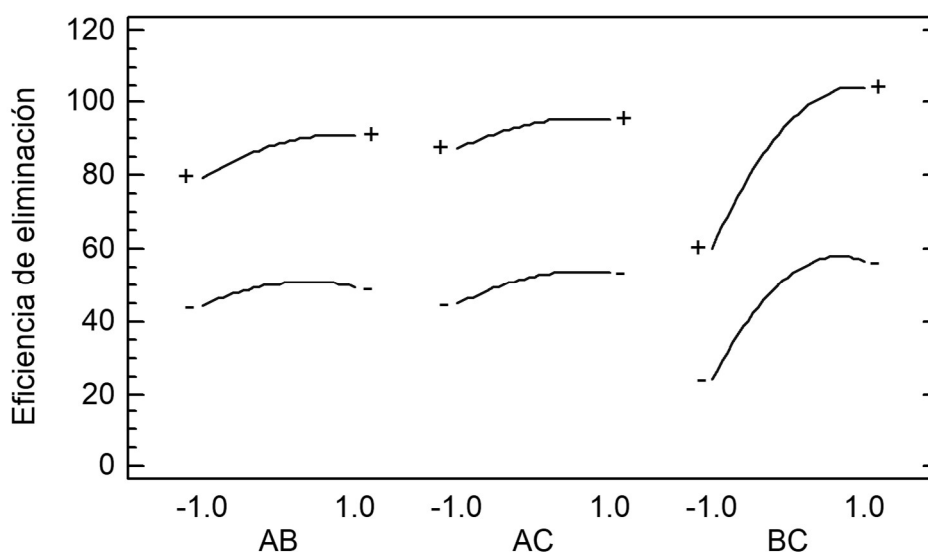


Figura 4.3.- Gráfica de Interacción de variables para la eliminación de Pb(II) en agua Milli-Q. A: Temperatura; B: pH; C: Dosis de alginato.

Gráfico de superficie de respuesta y curvas de contorno

Tal vez, el gráfico de la superficie de respuesta es el más importante de todos los estudiados. En él se representa la Ecuación 4.1 (ecuación de regresión y coeficientes de correlación). Además, puede observarse desde

distintos puntos de vista cómo es el comportamiento del sistema estudiado.

En la Figura 4.4 se muestra la superficie de respuesta y las curvas de contorno para la eficiencia de eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q. Para poder conocer la superficie de respuesta debe fijarse una de las variables que, en este caso, es la temperatura, por ser la menos influyente en el proceso de la bioadsorción. Puede observarse que, para porcentajes bajos de dosis de alginato, la variación del efecto del pH es moderada, mientras que para porcentajes altos, dicha variación es más marcada. Del mismo modo, cuando el pH toma valores bajos, la variación del efecto de la dosis de alginato es suave, pero cuando toma valores altos, es más severa, lo que está de acuerdo con la existencia de interacciones entre ambas variables tal y como se habría apuntado en el apartado anterior.

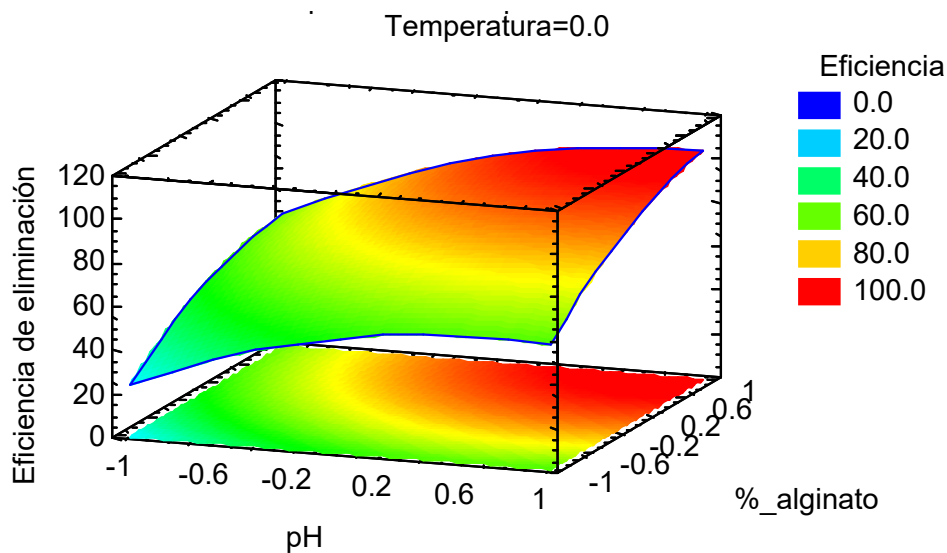


Figura 4.4.- Gráfica para la superficie de respuesta y curvas de contorno pH- Dosis de alginato para la eliminación de Pb(II) en agua Milli-Q. La temperatura se mantiene constante en su valor central.

Mediante las curvas de contorno se puede apreciar que el máximo de

eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q es decir, el 100 % de eliminación, se encuentra en la región donde tanto el pH como la dosis de alginato toman valores altos.

Gráfico de valores pronosticados frente a observados

Para verificar la bondad del método utilizado en el diseño estadístico de experimentos, se hace una representación de los valores predichos para la variable objetivo (eficiencia de eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q) frente a los valores observados experimentalmente.

En la Figura 4.5 se ha representado el gráfico de los valores pronosticados frente a los observados para los experimentos realizados. Puede verse que los puntos representados se acercan a la bisectriz del primer cuadrante, lo cual verifica la bondad de la ecuación que proporciona el método utilizado en el diseño.

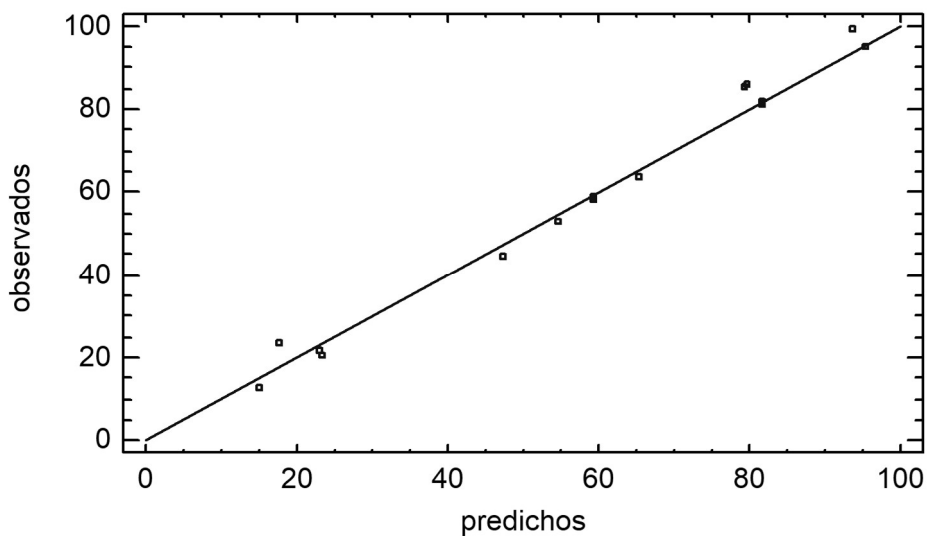


Figura 4.5.- Correlación de eliminación de Pb(II) en agua Milli-Q teórica y experimental.

4.1.1.3. Influencia de las variables operativas

Una revisión bibliográfica pone de manifiesto que la manera más frecuente de expresar la eficiencia de eliminación de catión es como mg de metal por gramo de alginato. Por ello, y a efectos comparativos, se han calculado las eficiencias de eliminación en mg Pb²⁺/g de alginato para esta primera serie de experimentos, teniendo en cuenta las concentraciones inicial y final de Pb²⁺ en disolución y la masa de alginato adicionada a la matriz acuosa. Operando de esta manera se han obtenido valores de eficiencia de eliminación que oscilan entre los 66 (experimento 17) y los 756 mg/g (experimento 3). En la Tabla 4.5 se resumen los mejores resultados obtenidos previamente por diversos autores empleando bioadsorbentes basados en alginato.

Tabla 4.5.- Eficiencia de eliminación de Pb(II) por diversos bioadsorbentes basados en alginato

Eficiencia de eliminación (mg Pb²⁺/g)	Condiciones experimentales	Bioadsorbente	Referencia
120	pH = 5; 25°C	Gránulos de alginato cálcico.	(Kumari, Mahapatra, & Das, 2017)
121	pH = 6.5; 25°C	Microorganismos inmovilizados sobre gránulos de alginato cálcico	(Xiangliang, Jianlong, & Daoyong, 2005)
132	pH=4.5 ; 20°C	Residuo de <i>Fucus spiralis</i>	(Filote, Volf, Santos, & Botelho, 2018)
166	pH = 5; 25°C	Microorganismos inmovilizados sobre gránulos de alginato cálcico	(Li, Wang, Li, Zhou, & Jia, 2011)

Eficiencia de eliminación (mg Pb²⁺/g)	Condiciones experimentales	Bioadsorbente	Referencia
236	pH = 7; temperatura ambiente	Xerogeles de alginato de calcio	(Mohamed, Agili, Asker, & El Shebawy, 2011)
250	pH = 4; temperatura ambiente	Gránulos de alginato cálcico	(Shang, Yu, & Romero-González, 2015)
262	pH = 5; 30°C	Gránulos de alginato cálcico	(Nastaj, Przewłocka, & Rajkowska-Myśliwiec, 2016)
333	pH=4.5 ; 45°C	Gránulos de alginato cálcico	(Geetha, Latha, Pillai, & Koshy, 2019)
339	pH = 5; 25°C	Gránulos de alginato cálcico	(Lagoa & Rodrigues, 2007)
375	pH=4,5; 25°C	Gránulos de alginato cálcico	(Papageorgiou, y otros, 2006)
670	pH=4-5; 25°C;	Gránulos de alginato cálcico	(Chen, Wang, & Zou, 2007)
1560	n.d.	Geles de alginato cálcico	(Park & Chae, 2004)

Como se ha indicado a la hora de realizar el análisis numérico, las variables operativas que más influyen sobre la eliminación de Pb(II) son la dosis de alginato y el pH. El hecho de que al aumentar la dosis de alginato se incremente la cantidad de plomo retenida es, en principio, de fácil justificación, puesto que la captación de este catión desde la disolución se lleva a cabo por un proceso de cesión de electrones desde los grupos carboxilato presentes en la estructura química de los monómeros que forman la cadena de alginato, es decir, el ácido manurónico o el ácido gulurónico. Por consiguiente, cuanto mayor sea el número de restos carboxilato tanto más factible será la formación de enlaces dador-aceptor

desde los grupos carboxilato a los orbitales vacíos del plomo.

La explicación de la notable influencia que ejerce el pH de la disolución radica en que este parámetro influye –o al menos puede influir- tanto sobre las especies químicas de Pb(II) presentes en disolución como sobre la posible disociación o protonación de los grupos funcionales del alginato. Teniendo esto en cuenta, se ha procedido a determinar el diagrama de especiación del catión Pb^{2+} en disolución acuosa a diferentes valores de pH y a tres de las temperaturas de trabajo, en concreto, 10, 25 y 40°C. Tales diagramas de especiación se muestran en la Figura 4.6. A la vista de la misma se puede concluir que, dentro del intervalo de valores de pH empleados en el estudio (es decir, entre 1 y 5), la única especie presente en disolución es el aquo-complejo $[Pb(H_2O)_n]^{2+}$, que se denota en los diagramas de especiación como Pb^{2+} . El número de coordinación, n, y la geometría de este catión complejo no son bien conocidos; no obstante, a los efectos de discusión de la influencia del pH sobre la capacidad de eliminación de Pb(II) en disolución, este es prescindible, puesto que en cualquier caso se trata de la única especie de plomo (II) presente en disolución a lo largo de todo el intervalo de pH.

En cualquier caso, los resultados experimentales y su correspondiente análisis estadístico ponen de manifiesto que el pH del medio ejerce una importante influencia sobre la bioadsorción de Pb(II). Así, en la Tabla 4.1 se puede apreciar que el experimento en el que el valor codificado de pH es de -1,68179 (es decir, el realizado a pH=1) el porcentaje de eliminación de plomo es de tan solo el 12,80%, el más bajo de todos los obtenidos. Además, para valores codificados de pH y de dosis de alginato iguales a -1 (es decir, para los experimentos llevados a cabo a pH=1,8 y con una dosis de alginato del 0,4%) se elimina algo más del 20% del plomo inicialmente

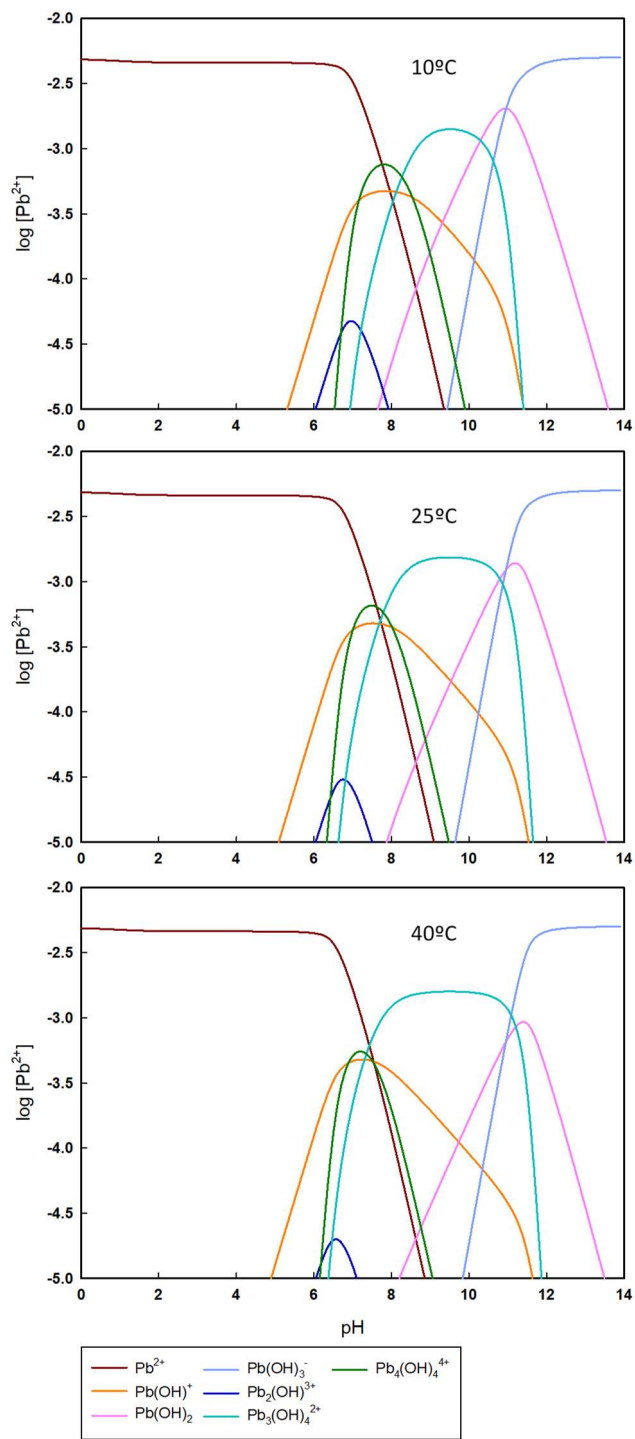


Figura 4.6.- Diagramas de especiación del Pb(II) a diferentes temperaturas.

presente en la disolución. Sólo cuando la dosis de alginato sube al 1,6% (valor codificado 1) la eliminación de Pb(II) alcanza el 50-60%. En cualquier caso, estos valores quedan muy lejos del que se obtiene al aumentar el pH hasta 5 (o su equivalente codificado, 1,68179) que alcanza el 86%.

Por lo tanto, si el pH afecta de forma tan notable a la eficiencia de eliminación pero no a la forma en la que se encuentra el soluto en disolución, esa influencia habrá de atribuirse necesariamente al adsorbente, es decir, al alginato. En este sentido, un parámetro que puede aportar una información relevante sobre la naturaleza química del adsorbente es el denominado “pH del punto de carga cero” (pH_{PZC}). Se entiende por pH del punto de carga cero el pH al cual la densidad de carga eléctrica de una determinada superficie es igual a cero. Dicho de otra forma, el pH_{PZC} es el valor de pH al cual un sólido sumergido en un electrolito (como es el caso de los gránulos de alginato) muestra una carga eléctrica neta igual a cero en su superficie. Para la determinación de este parámetro se siguió un método de trabajo previamente descrito en la bibliografía (Mendoza-Carrasco, Cuerda-Correa, Alexandre-Franco, Fernández-González, & Gómez-Serrano, 2016).

En primer lugar, se prepararon tres disoluciones de NaCl 0,01M, NaOH 0,1M y HCl 0,1M. A continuación, se añadieron 5 mL de la disolución de NaCl en una serie de catorce tubos de ensayo provistos de cierre roscado. Después, a cada tubo se adicionó el volumen de disolución de HCl o NaOH necesario para alcanzar un pH de 1 hasta 14 (pH inicial de la disolución). Por último, se añadió la cantidad de alginato sódico necesaria para obtener una disolución al 1% y se cerraron herméticamente los tubos para evitar cambios de concentración por efectos de evaporación. Entonces

se colocaron los tubos en un baño termostático (modelo Unitronic – OR C de Selecta) a 25°C con agitación continua a 50 rpm, manteniéndose en el mismo durante 48 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se procedió a la extracción de los tubos del baño y a la medida del pH del líquido residual (pH final) y se representó este pH frente al pH de la disolución inicial (Figura 4.7). El punto de corte entre la curva resultante y la línea recta $y=x$ (o, lo que es igual $\text{pH final} = \text{pH inicial}$) se suele tomar como el pH del punto de carga cero.

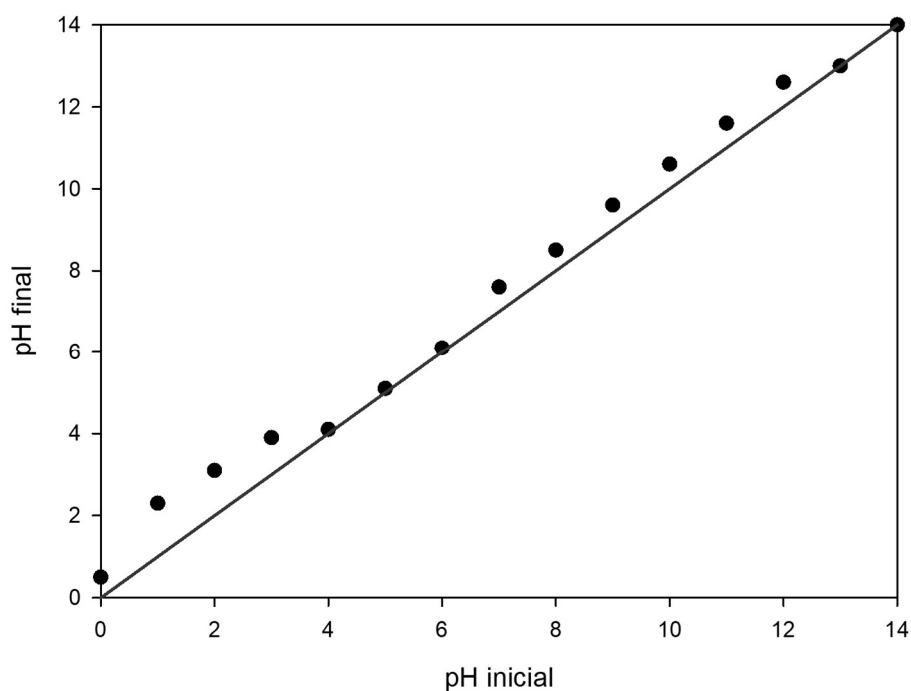


Figura 4.7.- Determinación del pH del punto de carga cero.

A la vista de la figura se puede concluir que el pH del punto de carga cero para el alginato sódico que se emplea como adsorbente (es decir, el punto donde la línea recta correspondiente a la representación gráfica de la función $y = x$ se cruza con la representación de la curva pH final frente a pH inicial) se sitúa en torno a 4. Así, a este valor de pH se puede

considerar que el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del adsorbente es cero. Por consiguiente, y de forma genérica, si el pH del medio es mayor que el pH del punto de carga cero existirá un predominio de las cargas negativas en la superficie del adsorbente; por el contrario, si el pH es inferior al pH_{PZC} se tendrá una superficie cargada positivamente.

Teniendo en cuenta que el alginato sódico es la sal sódica del ácido algínico y que éste está constituido por unidades monoméricas de ácido D-manurónico y L-gulurónico unidos con un enlace $\beta(1,4)$ a valores de $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$ el polímero se encontrará tal como se muestra en la Figura 4.8, es decir, con carga neta igual a cero.

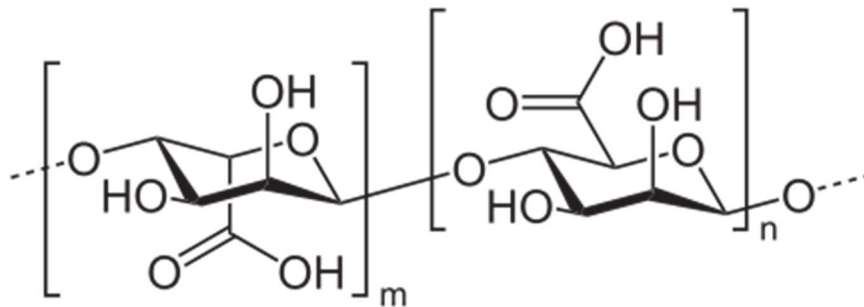


Figura 4.8.- Representación esquemática de la estructura del ácido algínico.

Así, en los experimentos llevados a cabo a pH por debajo de 4, los grupos $-\text{OH}$ del ácido algínico (y, en menor medida, los grupos $\text{C}=\text{O}$ de los ligandos carboxilato) pueden encontrarse protonados y, por tanto, el adsorbente se encontrará con carga neta positiva. Evidentemente, ello incide de forma negativa sobre la adsorción de cationes como el Pb^{2+} debido a las repulsiones electrostáticas entre éste y el alginato. Por el contrario, a valores por encima del pH_{PZC} los grupos carboxilato se

encuentran disociados y con carga neta negativa, lo que se traduce en una muy superior capacidad de eliminación de cationes Pb(II).

4.1.2. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Cr (III)

Una vez estudiada la eliminación de Pb (II) en agua Milli-Q, se exponen los resultados correspondientes a la eliminación de Cr (III) en la misma matriz acuosa.

Al igual que en el caso del Pb(II), se llevará a cabo en primer lugar un análisis numérico de los resultados experimentales. A continuación, se expondrá el análisis gráfico y, por último, se discutirá brevemente la influencia de las variables operativas sobre la eficiencia de eliminación de Cr(III).

Los resultados de los experimentos de eliminación de Cr(III) en disolución acuosa se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6.- Porcentajes de eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q.

Experimento	T	Condiciones pH	% Alginato	% Eliminación
<i>1</i>	-1	1	-1	55,44
<i>2</i>	1	-1	1	23,40
<i>3</i>	1	1	-1	39,67
<i>4</i>	0	1,68179	0	98,97
<i>5</i>	0	0	0	67,40
<i>6</i>	0	0	0	67,40
<i>7</i>	1,68179	0	0	55,80
<i>8</i>	1	1	1	84,97
<i>9</i>	0	0	1,68179	97,98
<i>10</i>	-1,68179	0	0	46,40

Experimento	T	Condiciones pH	% Alginato	% Eliminación
11	-1	1	1	78,66
12	0	0	0	67,00
13	0	0	0	67,80
14	0	0	0	67,40
15	1	-1	-1	31,60
16	0	0	0	67,40
17	0	-1,68179	0	20,80
18	0	0	-1,68179	28,80
19	-1	-1	-1	22,80
20	0	0	0	67,80
21	0	0	0	65,20
22	-1	-1	1	38,40
23	0	0	0	67,00

4.1.2.1. Análisis numérico

El procedimiento seguido es análogo al descrito en el apartado 4.1, por lo que se presentarán aquí los resultados de forma más concisa.

Análisis de la varianza

El análisis de la varianza para la eliminación de Cr (III) se resume en la Tabla 4.7. En ella puede observarse que cuatro efectos tienen un valor p menor que 0,05, indicando que las variables operativas correspondientes a dichos efectos ejercen un resultado estadísticamente significativo sobre la variable objetivo con un nivel de confianza del 95 %. Dichos efectos son el pH y su término cuadrático, la dosis de alginato, el término cuadrático de la temperatura y la interacción entre pH y dosis de alginato.

Tabla 4.7.- Análisis de la varianza para la eliminación de Cr (III) en agua Milli-Q.

Factor	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-p
<i>A:Temperatura</i>	39,035	0,61	0,4495
<i>B:pH</i>	5312,62	82,75	0,0000
<i>C:Dosis de alginato</i>	3499,16	54,50	0,0000
<i>AA</i>	873,494	13,61	0,0027
<i>AB</i>	11,6162	0,18	0,6775
<i>AC</i>	56,286	0,88	0,3662
<i>BB</i>	270,546	4,21	0,0608
<i>BC</i>	374,558	5,83	0,0312
<i>CC</i>	116,878	1,82	0,2003
<i>Error total</i>	834,601		
<i>Total (corr.)</i>	11375,4		

$R^2 = 92,66 \%$. Estadístico Durbin-Watson = 2,33 (P=0,70).

Error estándar del estimado = 8,01. Error absoluto medio = 4,09.

Ecuación de regresión y coeficientes de correlación

La ecuación de regresión resultante del ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto es la que se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \text{Eliminación Cr en agua Milli-Q} = & 67,3361 + 1,69064 \cdot \text{Temperatura} + \\ & 19,7233 \cdot \text{pH} + 16,0069 \cdot \text{Dosis de alginato} - 7,41443 \cdot \text{Temperatura}^2 - \\ & 1,205 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{pH} + 2,6525 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Dosis de alginato} - \\ & 4,12637 \cdot \text{pH}^2 + 6,8425 \cdot \text{pH} \cdot \text{Dosis de alginato} - 2,71215 \cdot \text{Dosis de alginato}^2 \end{aligned}$$

[Ec. 4.3]

Según los coeficientes mostrados en la Ecuación 4.3, la temperatura, el pH, la dosis de alginato, el producto de la temperatura y la dosis de alginato además del producto del pH y la dosis de alginato ejercen una influencia positiva sobre la eliminación de Cr en agua Milli-Q. Sin embargo, el cuadrado de la temperatura, del pH, la dosis de alginato y el

producto de temperatura y pH lo hacen de forma negativa.

Al igual que en el apartado anterior, se ha procedido a calcular los porcentajes de efecto de cada factor sobre la eficiencia de eliminación de Cr(III) en agua ultrapura. Dichos porcentajes se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8.- Porcentajes de efecto de cada factor sobre la eficiencia de eliminación de Cr(III) en agua ultrapura.

Factor	Porcentaje de efecto
<i>A:Temperatura</i>	0,37
<i>B:pH</i>	50,00
<i>C:Dosis de alginato</i>	32,94
<i>AA</i>	7,07
<i>AB</i>	0,19
<i>AC</i>	0,90
<i>BB</i>	2,19
<i>BC</i>	5,40
<i>CC</i>	0,95

Los valores recogidos en esta tabla ponen de manifiesto claramente que la variable que ejerce un efecto más marcado sobre la eliminación de Cr³⁺ es, y con bastante diferencia, es el pH. En apartados posteriores se tratará con más amplitud este hecho.

Optimización de la variable objetivo

Los valores óptimos, codificados y reales, de las variables operativas que llevarían a una maximización de la variable de respuesta se muestran en la Tabla 4.9. En estas condiciones óptimas el modelo predice un valor máximo ideal para la eliminación de Cr (III) en agua Milli-Q del 100%.

Tabla 4.9.- Valores óptimos de temperatura, pH y dosis de alginato para un máximo de eliminación del 100%.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
<i>Temperatura</i>	-1,68179	1,68179	-0,5660	20 (°C)
<i>pH</i>	-1,68179	1,68179	0,9381	4,1
<i>Dosis de alginato</i>	-1,68179	1,68179	1,1507	1,7 (%)

A la vista de los valores de la Tabla 4.9 se puede concluir que para dos de las tres variables operativas el óptimo se encuentra dentro de la región (-1,+1).

4.1.2.2. Análisis gráfico

El análisis gráfico de los resultados obtenidos en el diseño estadístico de experimentos se puede realizar a través de los mismos gráficos que en el apartado 4.1.1.2.

Gráfico de Pareto de factores

El gráfico de Pareto de factores para la eliminación de Cr (III) en agua Milli-Q se muestra en la Figura 4.9.- Diagrama de Pareto de factores para la eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q.. Puede observarse que, tal y como se deduce del análisis de la varianza (Tabla 4.7), los efectos en los que interviene el pH, el cuadrado de la temperatura, la dosis alginato, el producto del pH con la dosis de alginato se considera que son estadísticamente significativos con una probabilidad del 95 %, dado que sus correspondientes de barras superan la línea vertical. Además, se aprecia el efecto positivo o negativo de las variables de trabajo sobre la variable objetivo, indicadas numéricamente en la Ecuación 4.3.

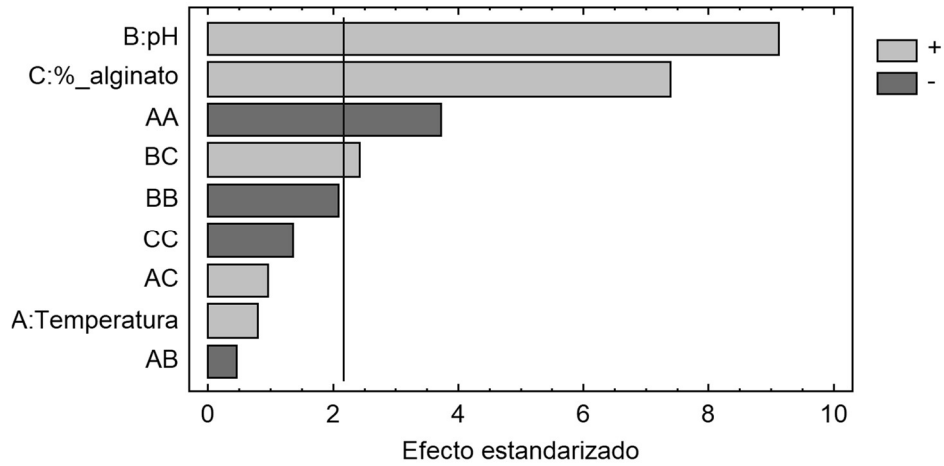


Figura 4.9.- Diagrama de Pareto de factores para la eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q.

Gráfico de efectos principales

En la Figura 4.10 se muestra el gráfico de efectos principales.

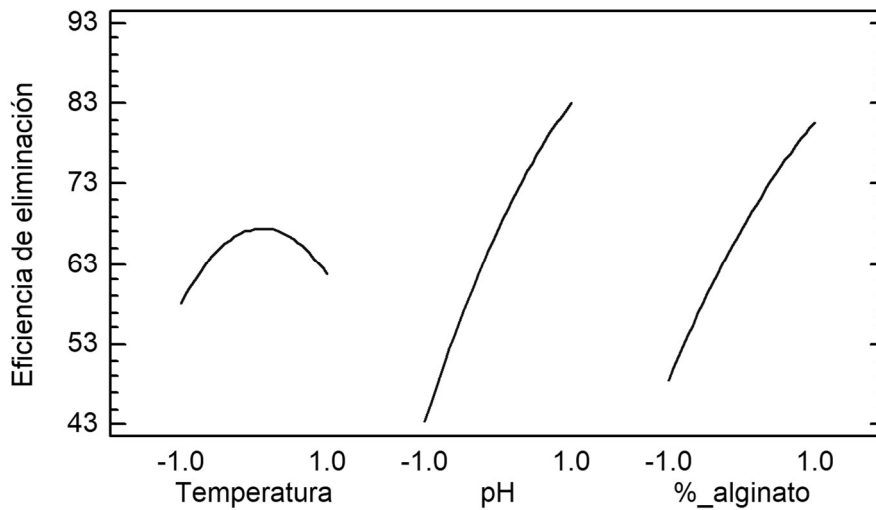


Figura 4.10.- Gráfico de efectos principales para la eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q.

En dicha Figura puede verse que para el pH y la dosis de alginato se aprecia la inexistencia de máximos en la curva dentro de la región de estudio. Así, un aumento en el valor codificado de ambas variables de trabajo se traduce en un incremento del valor de la variable objetivo. En cambio, para la temperatura se observa un máximo en el centro de la gráfica, a valores codificados próximos a 0.

Gráfico de interacción entre variables

En la Figura 4.11 se muestra el gráfico de interacción entre las variables para la eliminación de Cr (III) en agua Milli-Q. En este caso, se aprecia claramente la ausencia de la interacción entre la temperatura y el pH, además de temperatura y dosis de alginato.

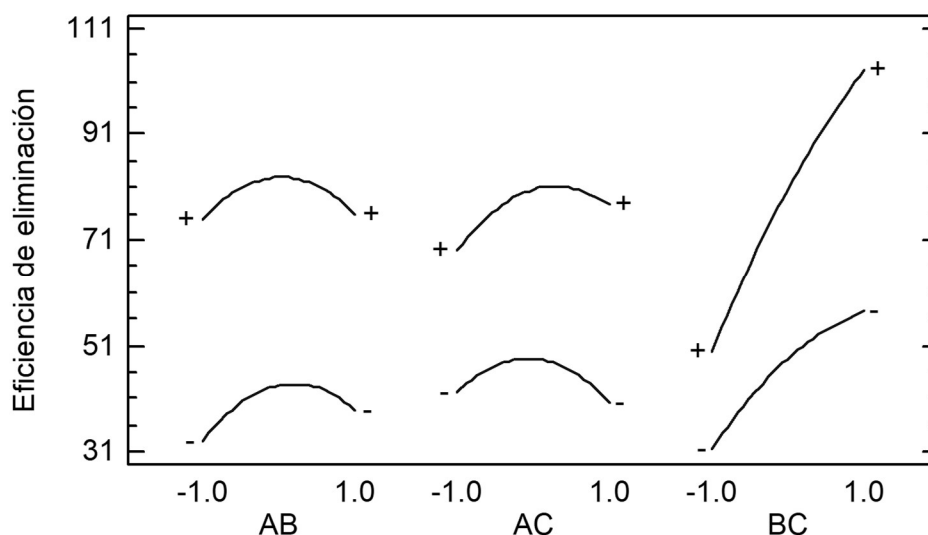


Figura 4.11.- Gráfica de interacción de variables para la eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q. A: Temperatura; B: pH; C: Dosis de alginato.

Del mismo modo, puede afirmarse que existe interacción entre el pH y la dosis de alginato. Para las variables temperatura y dosis de alginato, la

interacción, aunque no se aprecia dentro del intervalo de trabajo, sí apunta claramente hacia la zona inferior, donde las curvas tienden a intersectar.

Gráfico de superficie de respuesta y curvas de contorno

En la Figura 4.12 se muestra la superficie de respuesta y las curvas de contorno para la eliminación de Cr (III) en agua Milli-Q. Fijada la temperatura en su valor central, puede observarse que, para porcentajes bajos de dosis de alginato, la variación del efecto del pH es moderada, mientras que para porcentajes altos, dicha variación es más marcada. Del mismo modo, cuando el pH toma valores bajos, la variación del efecto de la dosis de alginato es suave, pero cuando toma valores altos, es más severa. De nuevo, este hecho corrobora la existencia de interacción entre dichas variables.

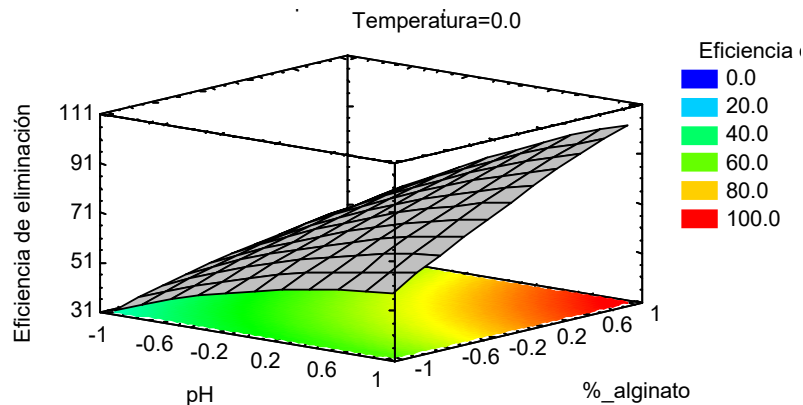


Figura 4.12.- Gráfica para la superficie contorneada pH- Dosis de alginato para la eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q. La temperatura se mantiene constante en su valor central.

Gráfico de valores pronosticados frente a observados

En la Figura 4.13 se representa el gráfico de los valores pronosticados frente a los observados para los experimentos realizados. En ella, los puntos representados están próximos a la bisectriz del primer cuadrante. Por lo tanto, se verifica la bondad de la ecuación que proporciona el método utilizado en el diseño.

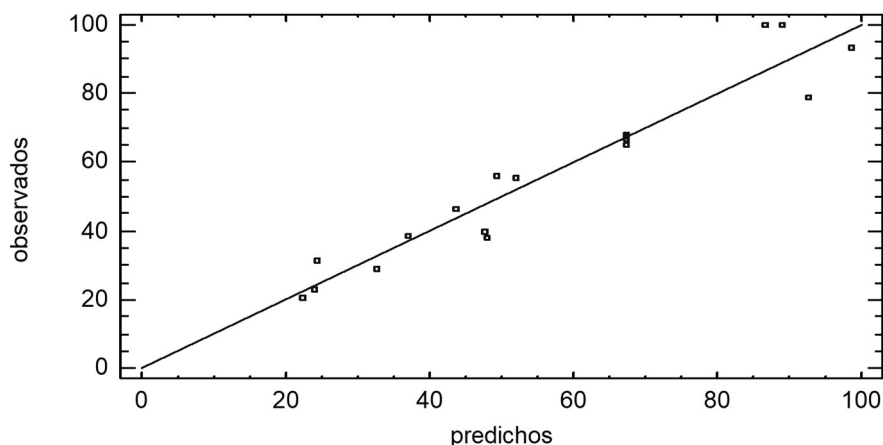


Figura 4.13.- Correlación entre eliminación Cr teórica y experimental.

4.1.2.3. Influencia de las variables operativas

Antes de abordar el estudio de la eliminación de Cr(III) en disolución acuosa mediante procesos de bioadsorción con alginato se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica. Dicha revisión ha permitido comprobar que son mucho menos abundantes los estudios publicados al respecto. Los valores de eficiencia de eliminación obtenidos en este trabajo oscilan entre los 19 y los 180 mg Cr(III)/g. En la Tabla 4.10 se resumen los mejores resultados obtenidos previamente por diversos autores empleando bioadsorbentes basados en alginato.

Tabla 4.10.- Eficiencia de eliminación de Cr(III) por diversos bioadsorbentes basados en alginato

Eficiencia de eliminación (mg Cr ³⁺ /g)	Condiciones experimentales	Bioadsorbente	Referencia
5,7	pH = 3; 25°C	Gránulos de alginato cálcico	(Cardoso, Costa, Nishikawa, da Silva, & Vieira, 2017)
21,4	pH = 3; 20°C	Gránulos de alginato cálcico	(Bertagnolli, y otros, 2014)
49	pH = 5; 27°C	Gránulos de alginato cálcico	(Ting, Rahman, Isa, & Tan, 2013)
32-54	pH = 3; 20-50°C	Gránulos de alginato cálcico	(Bertagnolli, da Silva, & Guibal, 2014)
26-84	pH = 3.5; 20-50°C	Gránulos de alginato cálcico	(Costa, Queiroz, Landers, & da Silva, 2018)

En la tabla se puede apreciar que las cantidades de Cr(III) eliminadas en este estudio son semejantes o mayores a las que se han encontrado referenciadas en la bibliografía.

Al igual que ocurría en el caso de la eliminación de Pb(II), las variables operativas que más influyen sobre la eliminación de Cr(III) son la dosis de alginato y el pH, si bien en este caso el pH ejerce una influencia incluso más marcada. El aumento de la eliminación de Cr(III) al aumentar la dosis de alginato tiene la justificación indicada en el apartado 4.1.1.3.

Por otra parte, se ha determinado el diagrama de especiación del catión Cr³⁺ en disolución acuosa a diferentes valores de pH y a las mismas temperaturas de trabajo ya referidas anteriormente (es decir, 10, 25 y 40°C). Tales diagramas de especiación se muestran en la Figura 4.14.

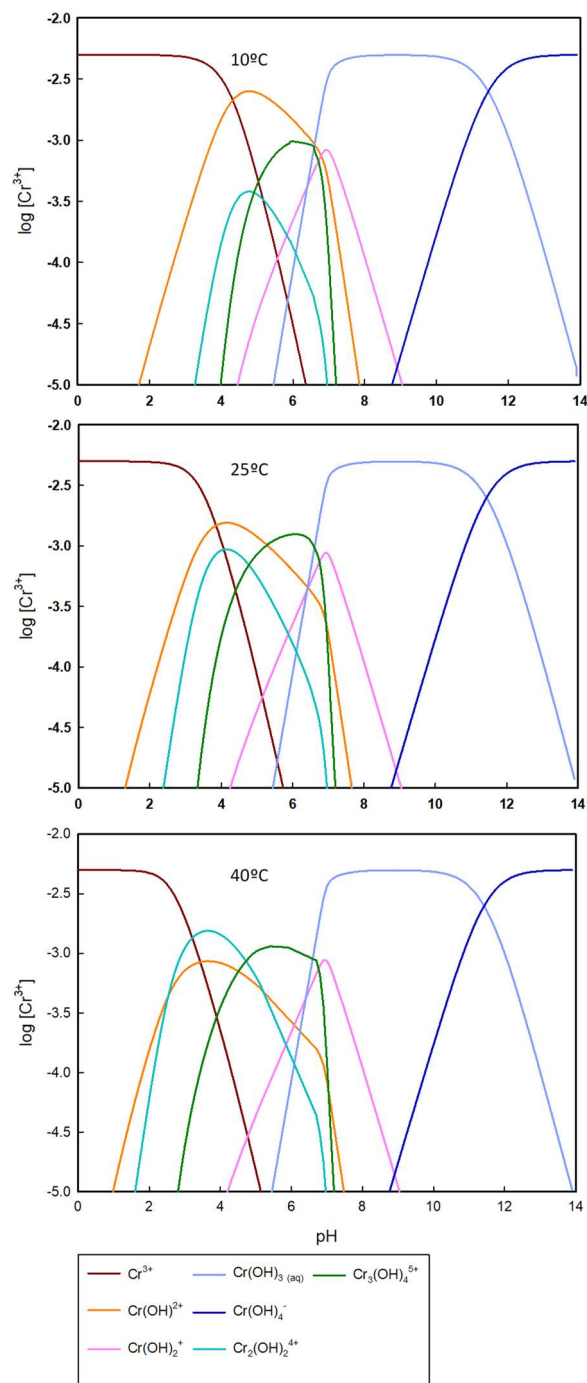
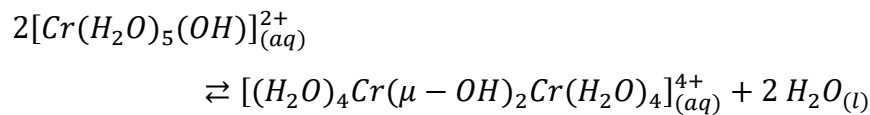


Figura 4.14.-Diagramas de especiación del Cr(III) a diferentes temperaturas.

Los diagramas de especiación mostrados en la Figura 4.14 ponen de manifiesto que, en el intervalo de pH usado en este estudio y a diferencia de lo que ocurría con el Pb^{2+} , el catión Cr^{3+} en disolución acuosa puede estar presente en una amplia variedad de formas, desde el hexaaquocomplejo octaédrico $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ hasta complejos di- o trinucleares pasando por complejos que, siendo mononucleares, presentan diferentes grados de hidrólisis.

En efecto, en el caso del catión Cr(III) en disolución acuosa, la pérdida de protones asociada a los procesos de hidrólisis de los aquo-complejos está, frecuentemente, acompañada por la formación de especies dinucleares o polinucleares. Por ejemplo, después de la primera disociación de un protón a partir de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ el producto experimenta una condensación intermolecular de acuerdo con la ecuación:



[Ec. 4.4]

La especie dicromo resultante contiene grupos hidroxilo puente, tal como se puede apreciar en la Figura 4.15.

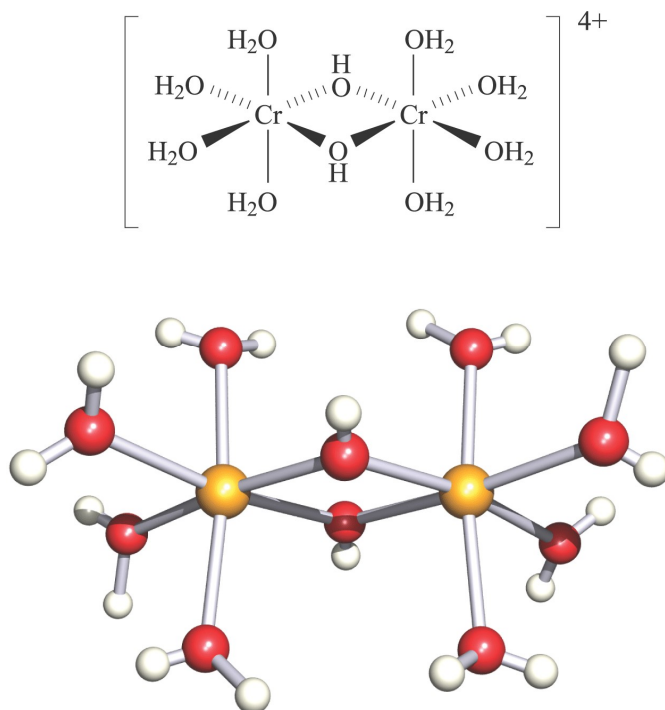
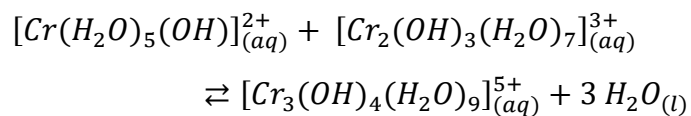


Figura 4.15.- Representación esquemática de la estructura del catión dinuclear $[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$.

Este compuesto es el que aparece en el diagrama de especiación de la Figura 4.14 como $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$. Además, este dímero u octaaquodihidroxo complejo muestra una elevada acidez, de tal forma que tiende a desprotonar y generar un complejo del tipo $[\text{Cr}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ que puede sufrir nuevos procesos de condensación del tipo:



[Ec. 4.5]

Esta especie trimérica presenta 4 ligandos $-\text{OH}$ puente, tal como muestra la Figura 4.16 (Stunzi & Werner, 1983).

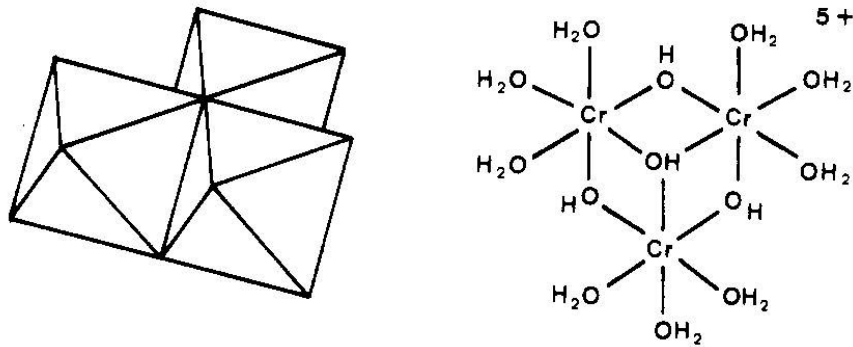


Figura 4.16.- Representación esquemática de la estructura del catión trinuclear $[\text{Cr}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$

La condensación de las diversas especies de Cr(III) en disolución puede progresar hacia la formación de otros polímeros. De forma esquemática se ejemplifican algunas de tales reacciones de condensación en la Figura 4.17.

Volviendo a los diagramas de especiación de Cr(III) mostrados en la Figura 4.14, se puede comprobar que, dentro del intervalo de pH que se ha empleado en este trabajo (es decir, entre 1 y 5) se encuentran presentes en disolución –en mayor o menor proporción– las especies químicas $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (denotada en el diagrama como Cr^{3+}), el producto de la primera disociación de ésta, que es $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (mostrada por mayor brevedad como $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ en el diagrama), el producto de la segunda disociación, $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (denotado como $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$) así como las especies diméricas y triméricas a las que se acaba de hacer referencia y que se denotan en el diagrama como $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$,

respectivamente.

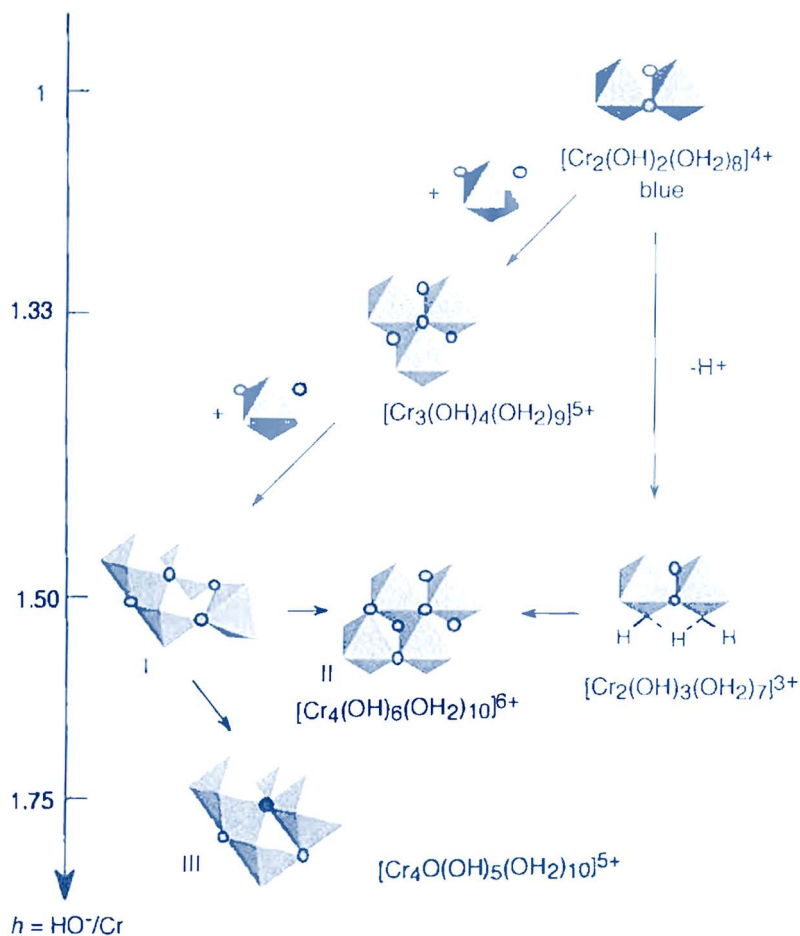


Figura 4.17.- Policationes de Cr(III) en disolución acuosa.

Además de lo ya expuesto, conviene tener presente el valor del pH_{PZC} del alginato al que se hizo referencia en apartados anteriores y que se sitúa alrededor de 4. Por lo tanto, a valores de pH por debajo de 4 la carga neta del alginato será positiva y ello, unido a la presencia de especies catiónicas di-, tri-, tetra- e incluso pentavalentes que además son muy voluminosas (tanto más cuanto mayor es el grado de condensación), condiciona en gran medida la capacidad de adsorción de Cr(III) por parte del alginato. Hasta

tal punto ello es así que, como se ha visto con anterioridad, el pH es la variable operativa que ejerce una mayor influencia sobre la eficiencia del proceso. Así, los datos experimentales que se recogen en la Tabla 4.6 muestran claramente que valores bajos de pH hacen que se alcancen eficiencias de eliminación muy bajas, del orden del 20%, mientras que al aumentar el pH hasta un valor de 5 (cuando el alginato presenta carga neta neutra o incluso ligeramente negativa) se llega a alcanzar una eliminación cercana al 100%.

4.1.3. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE CATIONES EN SISTEMAS BICOMPONENTE

Una vez estudiada la eliminación cada uno de los cationes por separado, se ha estimado de interés el analizar cómo influye la presencia de cada catión en disolución sobre la bioadsorción del otro. Para ello se ha seguido la misma sistemática que ha sido descrita en apartados anteriores.

Los resultados de las dos matrices experimentales se muestran en la Tabla 4.11. A la vista de estos resultados y tras su comparación con los recogidos en las Tabla 4.1 y Tabla 4.6, se puede concluir que la eficiencia de eliminación de ambos cationes se ve reducida cuando el otro se encuentra presente en disolución de forma simultánea. Dicha reducción, sin embargo, no se produce en la misma proporción para Pb(II) y Cr(II).

En efecto, se puede observar como la reducción de la eficiencia de eliminación de Pb(II) en términos relativos ronda el 15-20% aun cuando hay experimentos como el 17 en el que se elimina menos de la mitad de plomo en presencia de cromo (6 frente a 12,8%) e incluso alguno como el 15 o el 19 donde la eficiencia de eliminación de plomo aumenta en presencia de cromo con respecto a la del sistema monocomponente en un

10 y un 20%, respectivamente.

Tabla 4.11.- Eficiencias de eliminación de Pb(II) y Cr(III) en sistemas bicomponente

Experimento	Condiciones			% Eliminación Pb(II)	% Eliminación Cr(III)
	T	pH	% Alginato		
<i>1</i>	-1	1	-1	37,60	28,80
<i>2</i>	1	-1	1	53,40	17,80
<i>3</i>	1	1	-1	37,20	22,40
<i>4</i>	0	1,68179	0	66,00	48,00
<i>5</i>	0	0	0	66,20	24,40
<i>6</i>	0	0	0	66,20	24,80
<i>7</i>	1,68179	0	0	66,80	26,40
<i>8</i>	1	1	1	78,80	49,80
<i>9</i>	0	0	1,68179	82,20	45,00
<i>10</i>	-1,68179	0	0	58,60	20,80
<i>11</i>	-1	1	1	70,60	39,80
<i>12</i>	0	0	0	66,00	24,80
<i>13</i>	0	0	0	66,00	25,00
<i>14</i>	0	0	0	66,20	24,80
<i>15</i>	1	-1	-1	22,80	13,60
<i>16</i>	0	0	0	66,20	24,80
<i>17</i>	0	-1,68179	0	6,00	4,00
<i>18</i>	0	0	-1,68179	18,20	8,60
<i>19</i>	-1	-1	-1	28,20	6,40
<i>20</i>	0	0	0	66,20	24,40
<i>21</i>	0	0	0	66,20	24,80
<i>22</i>	-1	-1	1	45,00	20,20
<i>23</i>	0	0	0	66,10	24,80

En el caso del cromo las diferencias en la eficiencia de eliminación (siempre en términos relativos) son mucho mayores, rondando el 60% de media y alcanzando el 80% para el caso del experimento 17.

4.1.3.1. Análisis numérico

Como ya se ha indicado, el procedimiento seguido es análogo al descrito en el apartado 4.1. Por tanto, y para mayor brevedad, se realizará el estudio conjunto de la eliminación de plomo y cromo.

Análisis de la varianza

El análisis de la varianza para la eficiencia de eliminación de los cationes en sistemas bicomponente se resume en la Tabla 4.12.

En lo que respecta al Pb(II) puede observarse que cuatro efectos (pH, dosis de alginato y sus respectivos términos cuadráticos) tienen un valor p menor que 0,05, indicando que las variables operativas correspondientes a dichos efectos ejercen un resultado estadísticamente significativo sobre la variable objetivo con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 4.12.- Análisis de Varianza para la eficiencia de eliminación en sistemas bicomponente.

Pb(II) en presencia de Cr(III)			
Factor	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-p
<i>A: Temperatura</i>	44,2783	1,89	0,1929
<i>B: pH</i>	2260,63	96,26	0,0000
<i>C: Dosis de alginato</i>	3861,22	164,41	0,0000
<i>AA</i>	41,81	1,78	0,2050
<i>AB</i>	2,88	0,12	0,7318
<i>AC</i>	62,72	2,67	0,1262
<i>BB</i>	1944,35	82,79	0,0000
<i>BC</i>	92,48	3,94	0,0687
<i>CC</i>	579,968	24,69	0,0003
<i>Error total</i>	305,309		
<i>Total (corr.)</i>	9175,26		

$R^2 = 96,67$ %. Estadístico Durbin-Watson = 2,46 (P=0,81).
Error estándar del estimado = 4,84. Error absoluto medio = 2,39

Cr(III) en presencia de Pb(II)			
Factor	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-p
<i>A:Temperatura</i>	23,2471	1,90	0,1917
<i>B:pH</i>	1800,26	146,88	0,0000
<i>C:Dosis de alginato</i>	1012,96	82,65	0,0000
<i>AA</i>	4,5954	0,37	0,5509
<i>AB</i>	0,18	0,01	0,9054
<i>AC</i>	5,78	0,47	0,5043
<i>BB</i>	1,5343	0,13	0,7292
<i>BC</i>	52,02	4,24	0,06
<i>CC</i>	5,5985	0,46	0,511
<i>Error total</i>	159,332		
<i>Total (corr.)</i>	3065,57		

$R^2 = 94,81 \%$. Estadístico Durbin-Watson = 1,94 (P=0,34).
Error estándar del estimado = 3,50. Error absoluto medio = 1,80

Por lo que respecta a la eliminación de Cr (III) en presencia de Pb (II), se puede afirmar que únicamente dos variables (el pH y la concentración de alginato) ejercen un efecto estadísticamente significativo sobre la capacidad de eliminación de Cr(III) con un nivel de confianza del 95 %.

En ambos casos es de destacar que el modelo ajusta de forma muy satisfactoria los datos experimentales.

Ecuación de regresión y coeficientes de correlación

La ecuación cuadrática que relaciona la eficiencia de eliminación de Pb(II) en el sistema bicomponente con las variables operativas es:

$$\begin{aligned} \text{Eliminación Pb} = & 66,1972 + 1,80061 \cdot \text{Temperatura} + 12,8659 \cdot \text{pH} + \\ & 16,8146 \cdot \text{Dosis de alginato} - 1,62214 \cdot \text{Temperatura}^2 + 0,6 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{pH} \\ & + 2,8 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Dosis de alginato} - 11,062 \cdot \text{pH}^2 + 3,4 \cdot \text{pH} \cdot \text{Dosis de} \\ & \text{alginato} - 6,04167 \cdot \text{Dosis de alginato}^2 \end{aligned} \quad [\text{Ec. 4.6}]$$

Según los coeficientes mostrados en la Ecuación 4.6, la temperatura, el pH, la dosis de alginato, el producto de la temperatura y el pH, el producto de la temperatura y la dosis de alginato y el producto del pH y la dosis de alginato ejercen una influencia positiva sobre la eliminación de Pb en presencia de Cr. Sin embargo, el cuadrado de la temperatura, del pH y de la dosis de alginato lo hacen de forma negativa.

Por otra parte, la ecuación correspondiente a la eliminación de Cr(III) es:

$$\begin{aligned} \text{Eliminación Cr} = & 24,7476 + 1,3047 \cdot \text{Temperatura} + 11,4813 \cdot \text{pH} + \\ & 8,61233 \cdot \text{Dosis de alginato} - 0,537789 \cdot \text{Temperatura}^2 - \\ & 0,15 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{pH} + 0,85 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Dosis de alginato} \\ & + 0,310742 \cdot \text{pH}^2 + 2,55 \cdot \text{pH} \cdot \text{Dosis de alginato} + 0,593586 \cdot \text{Dosis de} \\ & \text{alginato}^2 \end{aligned} \quad [\text{Ec. 4.7}]$$

De acuerdo con la Ecuación 4.7, la temperatura, el pH, la dosis de alginato, el producto de la temperatura y la dosis de alginato y el producto del pH y la dosis de alginato, además de los cuadrados del pH y la dosis de alginato ejercen una influencia positiva sobre la eliminación de Cr (III) en presencia de Pb (II). Sin embargo, el cuadrado de la temperatura además del producto de la temperatura y el pH lo hacen de forma negativa.

Para determinar el porcentaje de efecto de cada uno de los factores se ha procedido de forma análoga a lo descrito en apartados anteriores. Dichos porcentajes se muestran en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13.- Porcentajes de efecto de cada factor sobre la eficiencia de eliminación de Pb(II) y Cr(III) en sistemas bicomponente en agua ultrapura

Factor	Porcentaje de efecto Pb(II)	Porcentaje de efecto Cr(III)
<i>A:Temperatura</i>	0,51	0,79
<i>B:pH</i>	26,16	61,12
<i>C:Dosis de alginato</i>	44,68	34,39
<i>AA</i>	0,42	0,13
<i>AB</i>	0,06	0,01
<i>AC</i>	1,24	0,33
<i>BB</i>	19,34	0,04
<i>BC</i>	1,83	3,01
<i>CC</i>	5,77	0,16

A la vista de los valores recogidos en esta tabla, se puede afirmar que, al igual que ocurría en el sistema monocomponente, en el caso del Pb(II) los dos factores que afectan en mayor medida a la eficiencia de eliminación son, por este orden, la dosis de alginato y el pH. Además, el porcentaje de efecto es similar para los sistemas mono- y bicomponente.

En el caso del Cr(III) ocurre algo similar, de forma que es el pH el factor que ejerce un mayor efecto en términos porcentuales, seguido de la dosis de alginato. Sin embargo, respecto al sistema monocomponente, la influencia del pH se hace aún mayor (61,12 frente a 50,00%) mientras que la dosis de alginato afecta en la misma medida a la eficiencia de eliminación de Cr(III) independientemente de que éste se encuentre en un sistema mono- o bicomponente.

Optimización de la variable objetivo

Los valores óptimos, codificados y reales, de las variables operativas que llevarían a una maximización de la eficiencia de eliminación de Pb(II) y Cr(III) en sistemas bicomponente se muestran en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14.- Valores óptimos de temperatura, pH y dosis de alginato para la eliminación de Pb (II) y Cr (III) en sistemas bicomponente.

Eliminación de Pb(II) en presencia de Cr(III)				
Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
<i>Temperatura</i>	-1,68179	1,68179	1,68179	40 °C
<i>pH</i>	-1,68179	1,68179	0,88531	4
<i>Dosis alginato</i>	-1,68179	1,68179	1,68179	2 %

Eliminación de Pb(II) en presencia de Cr(III)				
Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
<i>Temperatura</i>	-1,68179	1,68179	0,68033	31 (°C)
<i>pH</i>	-1,68179	1,68179	1,68179	5
<i>Dosis alginato</i>	-1,68179	1,68179	1,68179	2 (%)

En lo que respecta al Pb(II), en estas condiciones óptimas el modelo predice un valor máximo ideal de un 92,4% para eficiencia de eliminación de Pb (II) en presencia de Cr (III) en agua Milli-Q. No obstante, como se puede observar en la citada tabla, ese valor óptimo se alcanza en el extremo superior (1,69179) de los valores de temperatura y pH. La experiencia previa indica que, en la medida de lo posible, se debe procurar operar en el intervalo de valores (-1, 1) para todas las variables de trabajo, por lo que el valor óptimo predicho en esta tabla puede no ser necesariamente alcanzado en esas condiciones experimentales. Como se indicará más abajo al analizar la curva de superficie de respuesta, que se limita al citado intervalo (-1, 1), el óptimo que cabría esperar para la eficiencia de eliminación de Pb(II) en presencia de Cr(III) puede ser ligeramente inferior.

Por otra parte, en lo relativo a la eliminación de Cr (III) en presencia de Pb (II) cabe destacar que en estas condiciones óptimas se alcanzaría un

valor máximo ideal que se sitúa en un 69,75%. Por lo tanto, puede afirmarse que, como se acaba de indicar, si bien la presencia de Cr(III) en disolución no parece afectar de forma notable a la eficiencia de eliminación de plomo la presencia de Pb(II) en disolución sí afecta apreciablemente a la eficiencia de eliminación de cromo. Además lo indicado al discutir los resultados de la Tabla 4.14 en relación a los intervalos de trabajo de las variables operativas es igualmente válido aquí.

4.1.3.2. Análisis gráfico

El análisis gráfico de los resultados obtenidos en el diseño estadístico de experimentos se puede realizar a través de los mismos gráficos que en el apartado 4.1.2:

Gráfico de Pareto de factores

El gráfico de Pareto de factores para la eliminación de Pb (II) en presencia de Cr (III) se muestra en la parte superior de la Figura 4.18. Puede observarse que, tal y como se deduce del análisis de la varianza (Tabla 4.12), los efectos en los que interviene la variable Temperatura, y el producto de la dosis de alginato y el pH, se consideran que no son estadísticamente significativos con una probabilidad del 95 %, dado que sus correspondientes barras no superan la línea vertical. Además, se aprecia el efecto positivo o negativo de las variables de trabajo sobre la variable objetivo, que ya se indicaba numéricamente en la Ecuación 4.6.

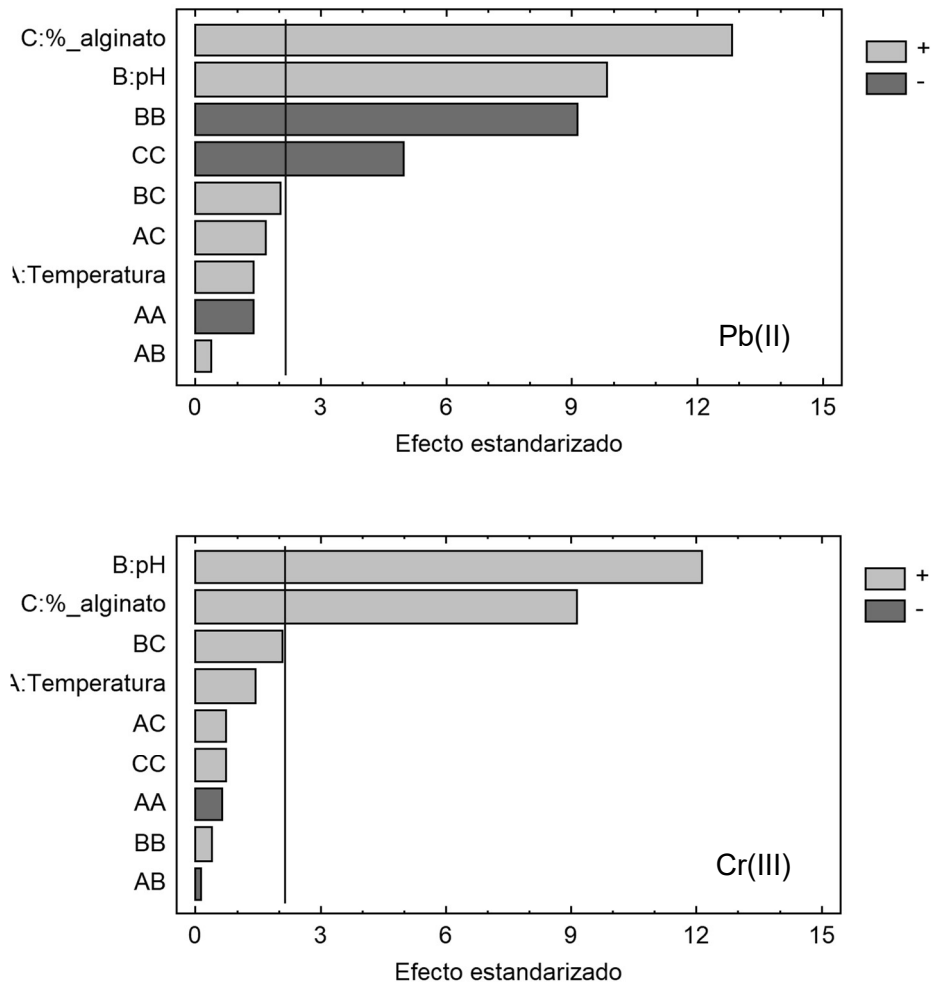


Figura 4.18.- Diagrama de Pareto de factores para la eficiencia de eliminación de Pb (arriba) y Cr (abajo) en sistemas bicomponente.

En la parte inferior de la Figura 4.18 se muestra el gráfico de Pareto de factores para la eliminación de Cr (III) en presencia de Pb (II). Se puede observar que el efecto del pH sobre la variable de respuesta es estadísticamente significativo y ejerce una influencia positiva sobre la eficiencia de eliminación de Cr al igual que la dosis de alginato. Las demás variables no son estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95 %.

Gráfico de efectos principales

En la Figura 4.19 se muestra el gráfico de efectos principales para la eliminación de ambos cationes en sistemas bicomponente.

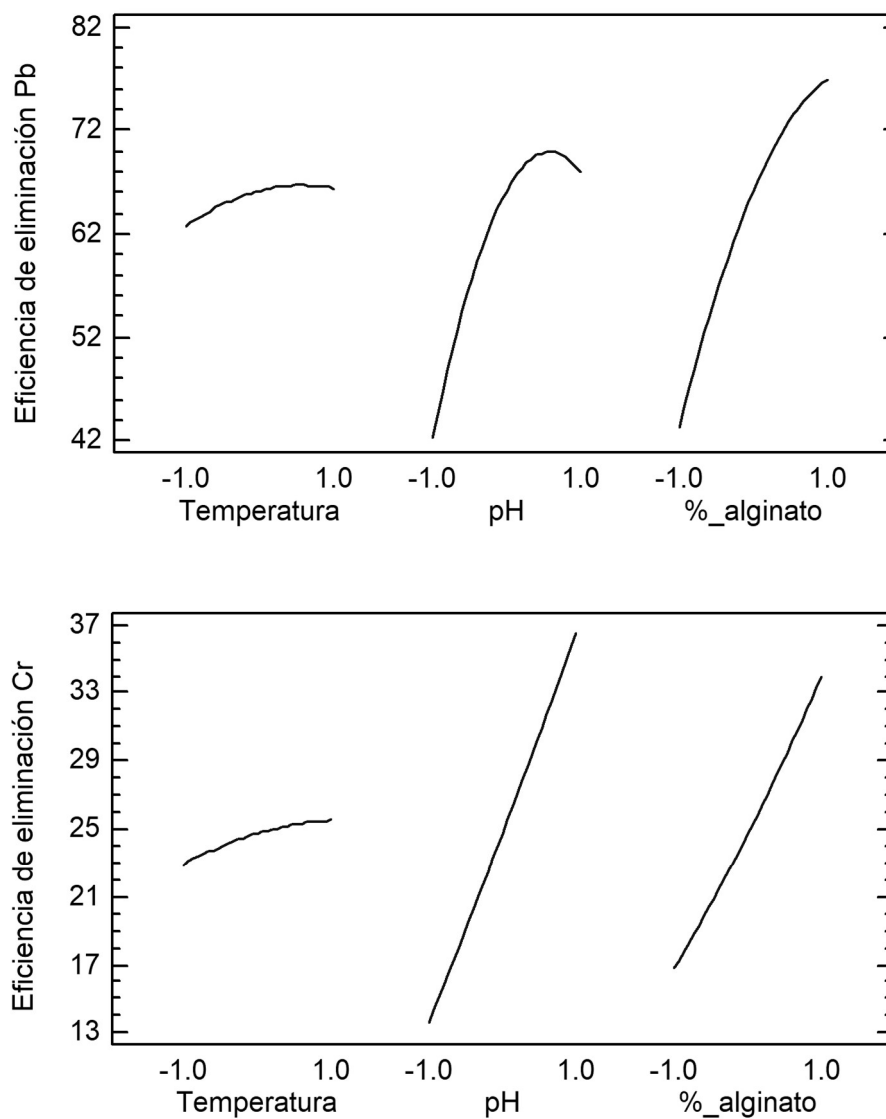


Figura 4.19.- Gráfico de efectos principales para la eliminación de Pb (arriba) y Cr (abajo) en sistemas bicomponente.

En esta Figura se puede apreciar que, en el caso de la eliminación de Pb(II) en el sistema bicomponente, no existen máximos en la curva para la dosis de alginato dentro de la región de estudio. Así, un aumento en el valor codificado de la variable de trabajo se traduce en un incremento del valor de la variable objetivo. En cambio, para el pH y la temperatura se observa un máximo en la parte final de la gráfica, a valores codificados próximos a +1.

Por el contrario, en el caso de la eliminación de Cr(III) en presencia de Pb(II) puede afirmarse que, para la variable Temperatura, existe cierta tendencia a alcanzar un máximo dentro del intervalo de trabajo, en la zona próxima al valor codificado de +1. En cambio, esto no ocurre con el pH, ni con la dosis de alginato cuyas curvas no presentan máximos en el intervalo de trabajo. En dichas variables, un aumento del valor codificado produce siempre un aumento en la eficiencia de eliminación.

Gráfico de interacción entre variables

En la Figura 4.20 se muestra el gráfico de interacción entre las variables para la eliminación de Pb (II) y Cr (III) en sistemas bicomponente. La forma de los gráficos es muy semejante en ambos casos, de tal forma que se aprecia claramente la ausencia de interacción entre la temperatura y el pH, es decir, las líneas denotadas con el signo (+) y con el signo (-) son prácticamente paralelas.

Además, en el caso de las curvas correspondientes al efecto conjunto de la temperatura y la dosis de alginato se puede observar una cierta tendencia a la intersección en la parte inferior del intervalo de trabajo, lo que es indicativo de una cierta interacción entre ambas variables.

Del mismo modo, puede afirmarse que existe un mayor grado de interacción entre el pH y la dosis de alginato, puesto que las líneas tienden claramente a intersectar, aunque fuera del intervalo de trabajo, también en este caso en la zona inferior de la gráfica.

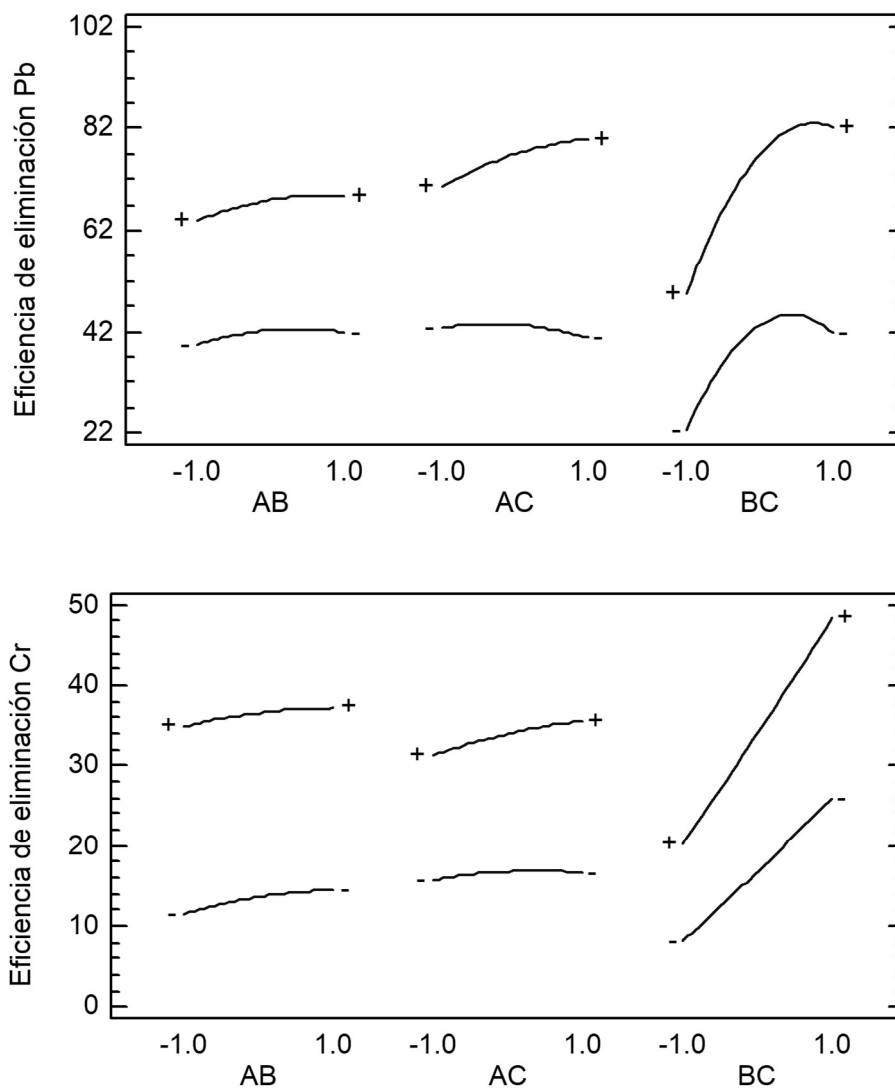


Figura 4.20.- Gráfico de interacción entre variables para la eliminación de Pb (arriba) y Cr (abajo) en sistemas bicomponente. A: Temperatura; B: pH; C: Dosis de alginato.

Gráfico de superficie de respuesta y curvas de contorno

En la Figura 4.21 se muestra la superficie de respuesta y las curvas de contorno para la eliminación de Pb (II) y Cr (III) en agua Milli-Q en sistemas bicomponente.

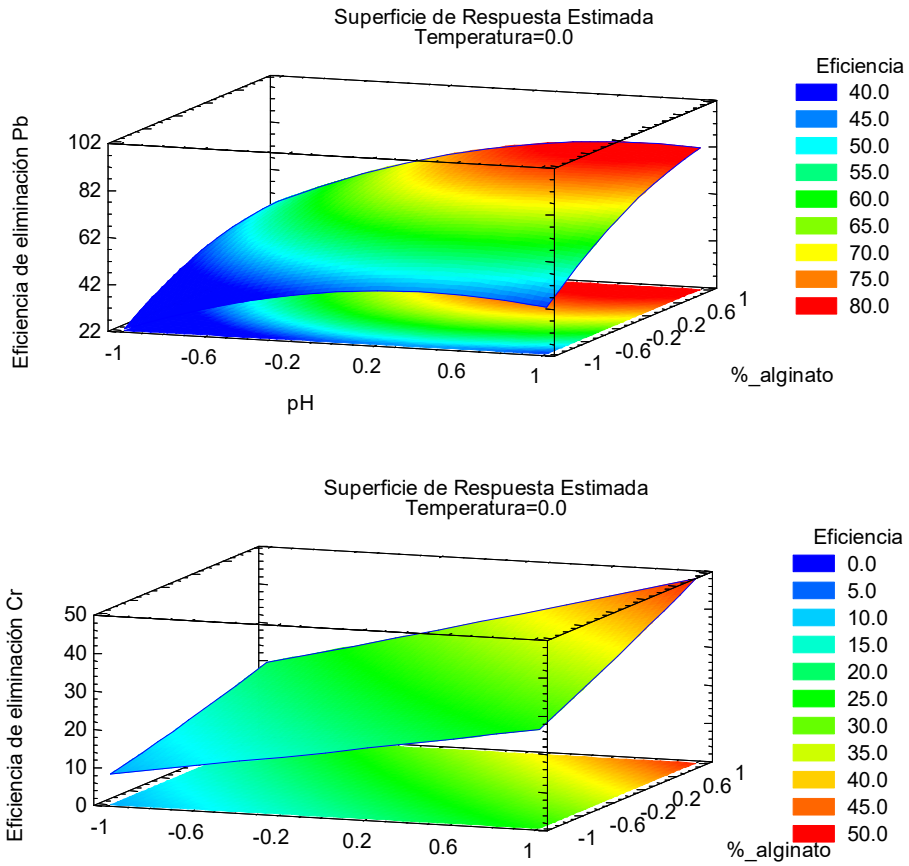


Figura 4.21.- Gráfico de superficie de respuesta y curvas de contorno pH- Dosis de alginato para la eficiencia de eliminación de Pb (arriba) y Cr (abajo) en sistemas bicomponente. La temperatura se mantiene constante en su valor central.

Fijada la temperatura en su valor central, puede observarse que, para la eliminación de Pb(II), el efecto del pH sobre la variable objetivo es escaso a bajos valores de porcentaje de alginato, siendo más marcada en el caso de valores codificados de porcentaje de alginato próximos a 1. Ello corrobora la existencia de interacciones entre ambas variables a la que se ha hecho referencia en el epígrafe anterior. Igualmente, se puede apreciar claramente la tendencia hacia un máximo (que se sitúa en el entorno del 80% de eficiencia de eliminación) para valores codificados de pH y porcentaje de alginato próximos a 1.

Lo indicado al discutir los valores del óptimo teórico predicho por el modelo para la eliminación de Cr(III) en presencia de Pb(II) (véase Tabla 4.14 y su explicación en el texto) es igualmente válido a la vista de la gráfica de superficie de respuesta, con la salvedad de que al restringirse ésta al intervalo de valores codificados de las variables operativas comprendido entre -1 y 1, el valor máximo de eficiencia de eliminación de Cr se sitúa en valores por debajo del 50%. Dicho óptimo se sitúa, al igual que en el caso de la eliminación de Pb en presencia de Cr hacia valores codificados de dosis de alginato y pH próximos a la unidad.

Gráfico de valores pronosticados frente a observados

En la Figura 4.22 se representa el gráfico de los valores pronosticados frente a los observados para los experimentos realizados en sistemas bicomponente.

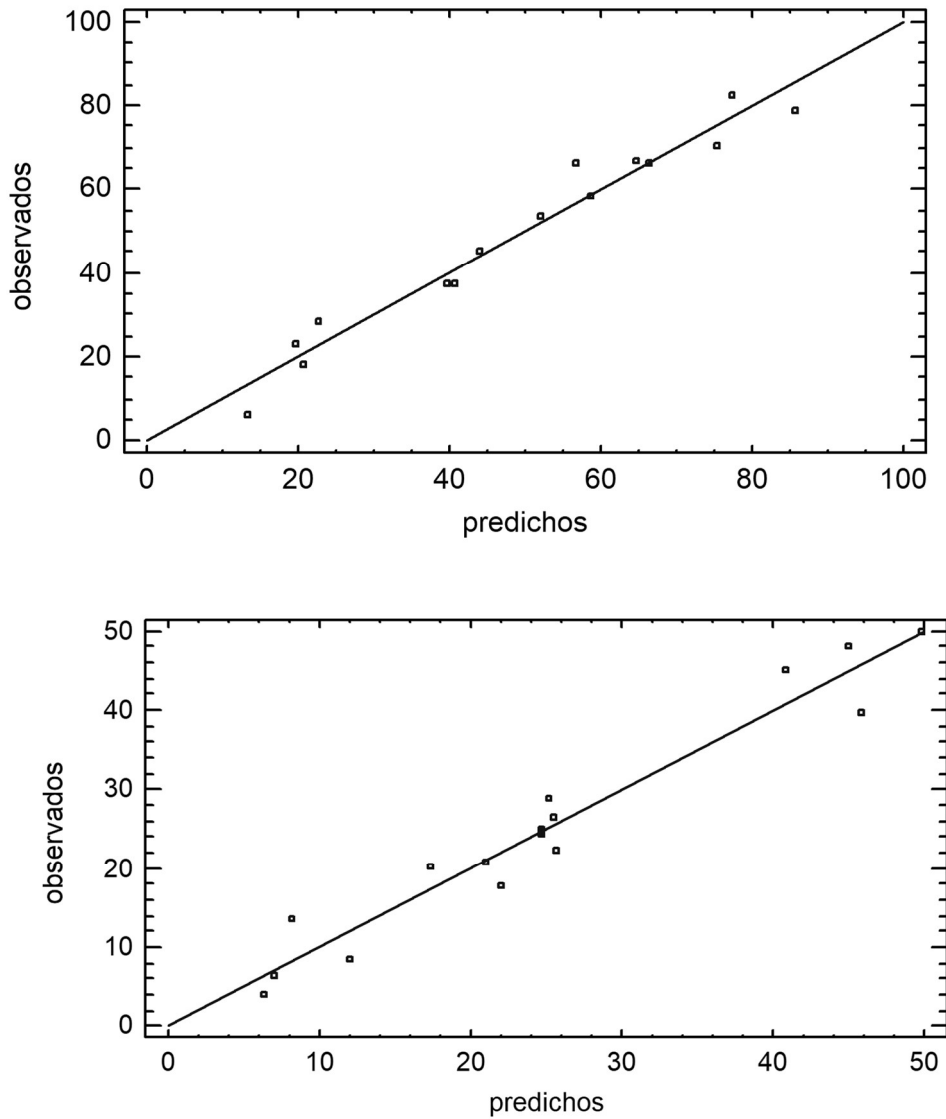


Figura 4.22.- Gráfico de valores observados frente a predichos para la eficiencia de eliminación de Pb (arriba) y Cr (abajo) en sistemas bicomponente.

Para ambos cationes, los puntos que representan los datos experimentales están próximos a la bisectriz del primer cuadrante. Por lo tanto, se verifica la bondad de la ecuación que proporciona el método

utilizado en el diseño.

4.1.3.3. Influencia de las variables operativas

El aspecto más destacable a la hora de analizar la eliminación simultánea de plomo y cromo en sistemas bicomponente es el hecho de que el primero de estos cationes compite de forma muy ventajosa con el segundo. Ello se traduce en una eficiencia de eliminación que, como ya se indicó anteriormente, en el caso del plomo es por término medio un 20% inferior a la que se puede determinar experimentalmente en sistemas monocomponente. Sin embargo, en el caso del cromo la capacidad de eliminación en sistemas bicomponente es aproximadamente un 60% inferior, de media, respecto a los sistemas monocomponente. Por lo tanto, aunque como cabría esperar se produce una competencia entre ambos iones a la hora de ser bioadsorbidos, esa competencia favorece claramente a uno de ellos, el plomo. Se puede afirmar, por tanto, que los iones Pb^{2+} tienen mayor afinidad por los sitios activos del bioadsorbente.

La explicación de este hecho experimental dista mucho de ser sencilla. Así, la afinidad de los iones metálicos por un material bioadsorbente depende de muchas variables, entre otras el pH, la concentración de iones, la electronegatividad de Pauling, el tamaño de la especie química o la dureza-blandura en términos de la teoría ácido-base de Pearson.

La Tabla 4.15 enumera los valores de algunas propiedades físico-químicas de los iones Cr^{3+} y Pb^{2+} que pueden afectar la capacidad de biosorción y la absorción selectiva de dichos iones por parte del alginato.

Tabla 4.15.- Algunas propiedades físico-químicas de los iones Cr^{3+} y Pb^{2+} .

Ion	Electronegatividad	Radio iónico (Å)	Radio hidratado (Å)	Dureza
Cr^{3+}	1,66	0,76	4,61	3,06
Pb^{2+}	2,33	1,32	4,01	3,53

A lo largo de todo este estudio se ha venido indicando que la interacción entre los cationes a adsorber y los centros activos del alginato se produce por cesión de los electrones de los grupos carboxilato de los monómeros de ácido gulurónico y manurónico que constituyen el alginato hacia los orbitales vacíos de los mencionados cationes. Por tanto, cuanto más electronegativos sean los iones, mayor será la interacción de éstos con los grupos activos superficiales del adsorbente. Ello implica que el ion Pb^{2+} se verá adsorbido favorablemente en los sitios activos del bioadsorbente.

Además, si bien el radio iónico del catión $Cr(III)$ es bastante menor que el del $Pb(II)$, el radio hidratado del $Pb(II)$ es menor que el del $Cr(III)$. Ello permite una mejor difusión del primero en los poros del adsorbente y facilita la adsorción. A todo ello cabe añadir el hecho, ya indicado anteriormente, de que el $Pb(II)$ se encuentra -a todos los valores de pH empleados en este estudio- como aquo-catión $[Pb(H_2O)_n]^{2+}$, mientras que el catión $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ sufre procesos de condensación parcial que le llevan a generar complejos de coordinación di-, tri- e incluso tetranucleares, con el consiguiente aumento del tamaño de la especie química en cuestión, lo que se traduce en una difusión más dificultada en el interior de los poros del bioadsorbente.

Por último, los valores de dureza de Pearson permiten afirmar que el Pb^{2+} formará enlaces más fuertes con los ligandos carboxilato de la cadena

polimérica del ácido algínico.

Para corroborar todo lo que hasta aquí se ha afirmado en lo relativo al mecanismo por el cual se produce la bioadsorción de Pb(II) y Cr(III) por parte del alginato de sodio se estimó de particular interés proceder a un estudio de las muestras de alginato obtenidas en algunos de los experimentos a los que se acaba de hacer alusión. Así, una vez obtenidos los gránulos húmedos al final de cada experimento, se sometieron a un secado en estufa a 80°C hasta su total deshidratación (comprobada mediante pesada constante). A continuación, los gránulos así preparados se caracterizaron mediante la técnica de espectroscopía de FTIR descrita en el apartado 3.2.4.2.

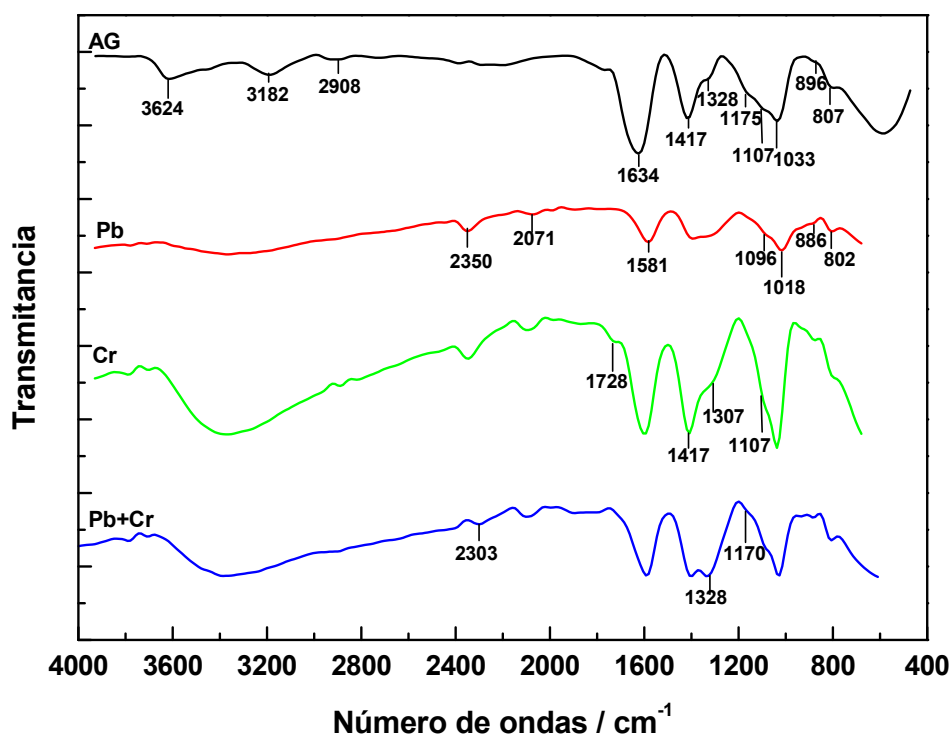


Figura 4.23.- Espectros FTIR del alginato sódico y de los gránulos formados en presencia de Pb(II) y/o Cr(III) en agua Milli-Q.

La Figura 4.23 muestra los espectros FTIR del alginato sódico (AG) y de tres muestras de gránulos de alginato generadas tras el proceso de bioadsorción de Pb(II), Cr(III) y ambos cationes simultáneamente.

El espectro FT-IR registrado para el alginato de sodio (AG) muestra la presencia de un número bastante elevado de bandas que, de acuerdo con la bibliografía (Chandia, Matsuhira, & Vázquez, 2001) (Mackie, 1971)(Papageorgiou, y otros, 2010; (Leal, Matsuhira, Rossi, & Caruso, 2008); Mathlouthi & Koenig, 1987) han sido asignadas como se indica en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16.- Asignación de bandas en el espectro FTIR del alginato sódico.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Asignación
3466	$\nu(\text{OH})$ (enlace de H intermolecular)
2913	ν_{asym} (CH)
1624	ν_{asym} (COO ⁻)
1420	ν_{sym} (COO ⁻)
1334	δ (CCH) + δ (OCH)
1170	ν (CO)
1033	ν (C-O) Ácidos Urónicos
812	ν (C-H) Residuo de ácido manurónico

Para el alginato sódico las bandas más características son las asociadas a la vibración de tensión O-H (3466 cm⁻¹), la vibración de tensión asimétrica del COO⁻ (1617 cm⁻¹), y la vibración simétrica del COO⁻ (1417 cm⁻¹) (Van Hoogmoed, Busscher, & De Vos, 2003).

Las interacciones carboxilato-metal para diferentes cationes divalentes y otros cationes de elementos de transición han sido ampliamente estudiadas mediante espectroscopía infrarroja (Fuks, Filipiuk, & Majdan, 2006) (Papageorgiou, y otros, 2010). El modo en el que los cationes metálicos pueden coordinar con los ligandos carboxilato de los ácidos urónicos se muestran en la Figura 4.24.

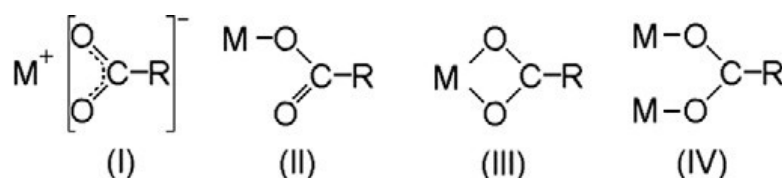


Figura 4.24.- Diferentes tipos de coordinación metal-carboxilato.

La estructura (I) representa una interacción iónica sin que exista formación de enlace de coordinación; la estructura (II) corresponde a un comportamiento de los grupos carboxilato como ligando monodentado; la estructura (III) ilustra la formación de un complejo con un ligando bidentado y la estructura (IV) corresponden a la formación de un puente coordinado bidentado. La frecuencia de las bandas $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ son sensibles al tipo de asociación metal-carboxilato, al tipo de metal y al entorno químico y se pueden utilizar para estimar el tipo de enlace de coordinación formado. Así, por ejemplo, el desplazamiento a altas frecuencias de la banda $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y el desplazamiento a bajas frecuencias de $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ suele ser indicativo de formación de complejos monodentados tipo (II) (Colthup, Daly, & Wiberley, 1990). También se ha sugerido que la separación de las bandas ($\Delta\nu = \text{CO}_{\text{asim}} - \text{CO}_{\text{sim}}$) es indicativa del tipo de enlace metal-carboxilato (Nakamoto, 2009). Existen entonces tres posibilidades:

- a) Si $\Delta v_{\text{complejo}} \ll \Delta v_{\text{Alginato Na}}$ puede afirmarse que el grupo carboxilato actúa como ligando bidentado.
- b) Si $\Delta v_{\text{complejo}} \sim \Delta v_{\text{Alginato Na}}$ entonces el complejo formado es de tipo bidentado puente y,
- c) Si $\Delta v_{\text{complejo}} \gg \Delta v_{\text{Alginato Na}}$ entonces el ligando carboxilato actuará con carácter monodentado.

Puesto que para la determinación del posible mecanismo de bioadsorción de los cationes metálicos por parte del alginato la zona de mayor interés del espectro FTIR es la comprendida entre 1650 y 1350 cm^{-1} aproximadamente, se ha ampliado el citado espectro en ese intervalo de longitudes de onda como se muestra en la Figura 4.25.

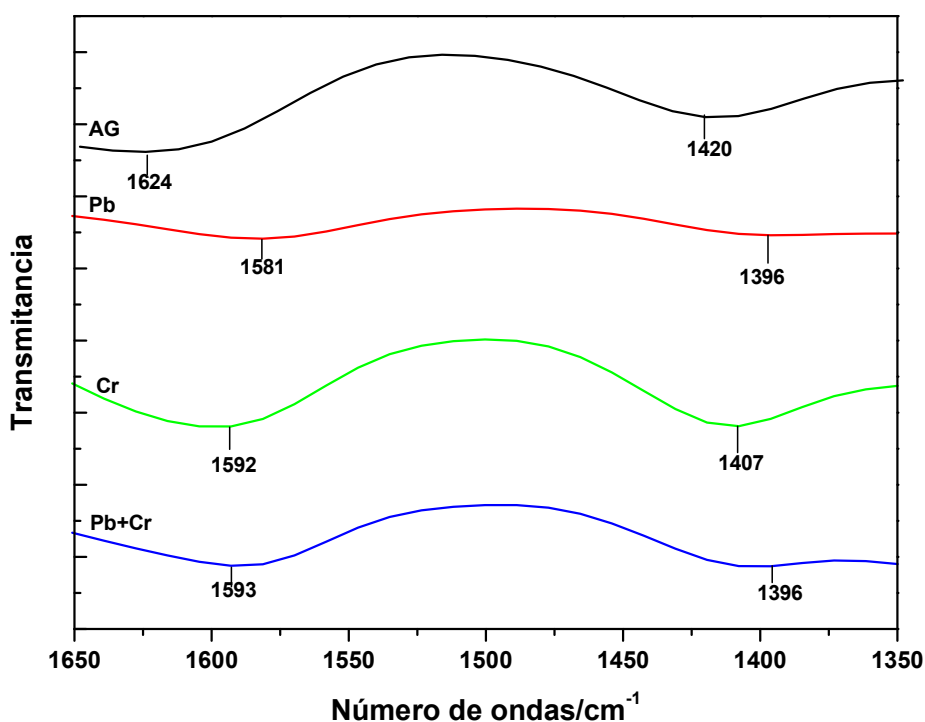


Figura 4.25.- Espectros FTIR del alginato sódico y de los gránulos formados en presencia de Pb(II) y/o Cr(III) en agua Milli-Q en el intervalo $1650 \text{ cm}^{-1} > \nu > 1350 \text{ cm}^{-1}$.

Los espectros mostrados en esta Figura ponen de manifiesto que, cuando se produce la interacción de los grupos carboxilato con cualquiera de los dos cationes metálicos las bandas correspondientes a $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ se desplazan a menores valores de número de ondas. La Tabla 4.17 recoge los valores de $\Delta\nu$ obtenidos.

Tabla 4.17.- Valores de $\Delta\nu$ obtenidos para el alginato sódico y para los gránulos formados en presencia de Pb(II) y/o Cr(III) en agua Milli-Q.

Muestra	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{COO}^-) (\text{cm}^{-1})$
<i>AG</i>	1624	1420	204
<i>Pb</i>	1581	1396	185
<i>Cr</i>	1592	1407	185
<i>Pb + Cr</i>	1593	1396	197

A la vista de los valores mostrados en la Tabla 4.17 se puede afirmar que, puesto que $\Delta\nu_{\text{complejo}} \sim \Delta\nu_{\text{Alginato Na}}$ entonces el complejo formado entre el Pb(II) y/o el Cr(III) y los ligandos carboxilato de los ácidos urónicos es del tipo bidentado puente, que corresponde a la estructura (IV) de la Figura 4.24.

4.1.4. OPTIMIZACIÓN SIMULTÁNEA DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Cr(III) Y Pb(II) EN SISTEMAS BICOMPONENTE

Una vez que cada respuesta es optimizada por separado es posible la optimización simultánea de múltiples respuestas. Para combinar las respuestas múltiples en una única función que pueda ser maximizada, es preciso definir en primer lugar una función de deseabilidad para cada respuesta. Este proceso permite determinar las condiciones de trabajo que dan lugar a respuestas que maximizan la función de deseabilidad.

De acuerdo con la bibliografía consultada (Khasawneh, Bowling, Kaewkuekool, & Rae Cho, 2002) para cada respuesta $Y_i(x)$, la función de deseabilidad $d_i(Y_i)$ asigna valores entre 0 y 1 a los posibles valores de Y_i , siendo $d_i(Y_i) = 0$ para un valor completamente no deseable y $d_i(Y_i) = 1$ para una valor de la respuesta completamente deseable o, en otras palabras, ideal.

Las deseabilidades individuales se combinan a continuación empleando la media geométrica, lo que da la deseabilidad total, D:

$$D = (d_1(Y_1) \cdot d_2(Y_2) \cdot d_3(Y_3) \dots \cdot d_k(Y_k))^{1/k} \quad [\text{Ec. 4.8}]$$

donde k representa el número de respuestas. Debe tenerse en cuenta que si alguna de las respuestas Y_i es completamente no deseable, entonces $d_i(Y_i)$ se hace cero y lo mismo ocurre con la deseabilidad total, D.

La función de deseabilidad puede adoptar diferentes expresiones dependiendo de si una determinada respuesta Y_i debe alcanzar un máximo, un mínimo o un valor específico (Costa, Lourenço, & Pereira, 2011).

De acuerdo con lo que se acaba de indicar, se ha procedido a analizar la optimización simultánea de la eficiencia de eliminación de Pb (II) y Cr (III) presentes en disolución acuosa, con el objetivo de determinar las condiciones experimentales que, al menos teóricamente, permiten maximizar la eliminación de ambos metales de forma conjunta.

En primer lugar, se ha analizado la función de deseabilidad que se representa en la Figura 4.26.

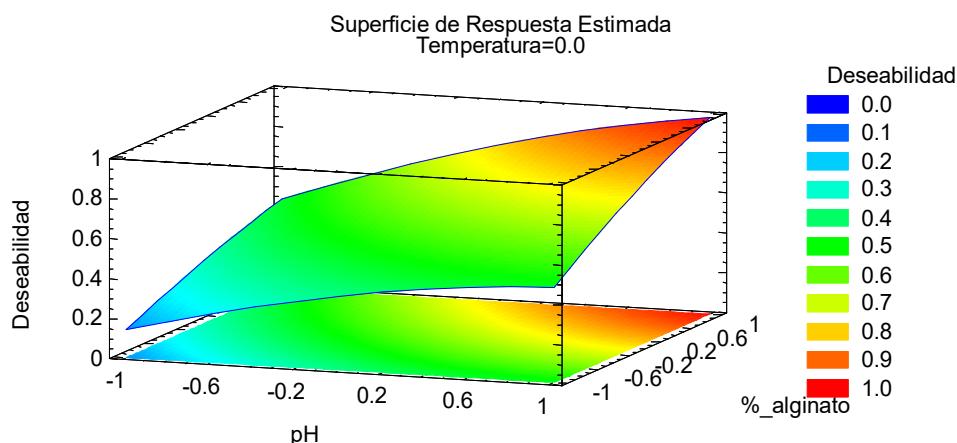


Figura 4.26.- Gráfico de superficie de respuesta de la función de deseabilidad dosis de alginato-pH. La temperatura se mantiene constante en su valor central.

En esta figura se puede apreciar claramente la tendencia a alcanzar un máximo en la función de deseabilidad a valores codificados de pH y dosis de alginato próximos a la unidad. En esas condiciones experimentales el modelo predice un valor de disponibilidad muy próximo a su máximo (0,97734). Por su parte, los valores de las variables operativas que conducen a un máximo de eficiencia de eliminación simultánea de Pb (II) y Cr (III) que predice el modelo son los que se muestran en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18.- Valores óptimos de temperatura, pH y dosis de alginato para una eliminación simultánea de Cr(III) y Pb(II) en matriz conjunta.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
<i>Temperatura</i>	-1,68179	1,68179	-0,19398	23 °C
<i>pH</i>	-1,68179	1,68179	0,87979	4
<i>Dosis alginato</i>	-1,68179	1,68179	1,4851	1,9 %

Operando en estas condiciones experimentales el modelo predice una

eficiencia de eliminación máxima de Pb (II) de un 83,72% y de Cr (III) de un 52,03%.

A la vista de estos valores se confirma que la presencia de Pb (II) en disolución interfiere de forma importante con la eliminación de Cr (III).

4.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ELIMINACIÓN DE LOS CATIONES METÁLICOS

A la hora de abordar de forma integral la eliminación de Cr(III) y Pb(II) en disolución acuosa mediante procesos de bioadsorción no cabe duda de que es de la mayor importancia estudiar la eficiencia de eliminación en diferentes condiciones experimentales tal como se acaba de describir en el apartado anterior de esta Memoria. Ahora bien, no menos importante es el estudio de los aspectos cinéticos del mencionado proceso, habida cuenta de que, aunque bajo unas determinadas condiciones experimentales se puedan lograr buenos resultados en términos de eficiencia de eliminación, la viabilidad del proceso puede verse comprometida si éste es excesivamente lento.

Por tanto, con el fin de llevar a cabo el estudio cinético de la biosorción de cromo y plomo se ha analizado la velocidad de eliminación de ambos metales en agua Milli-Q.

En primer lugar, se ha tratado de determinar el modelo cinético que mejor ajusta los datos experimentales. Entre los diversos modelos propuestos en la bibliografía, sin lugar a duda los más ampliamente utilizados son los de pseudo primer y pseudo segundo orden.

La ecuación del modelo de pseudo-primer orden (también conocida como ecuación de Lagergren) puede expresarse de la siguiente forma (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [\text{Ec. 4.9}]$$

donde k_1 es la constante de velocidad de eliminación (1/min), q_t es la cantidad de soluto retenida por unidad de masa de alginato (mg/g) a un tiempo determinado, t , y q_e es el valor de q (mg/g) que se alcanza una vez transcurrido el tiempo de equilibrio, t_e . La ecuación anterior puede integrarse como:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad [\text{Ec. 4.10}]$$

En consecuencia, si los datos cinéticos se ajustan al modelo de pseudo-primer orden, una representación gráfica de $\log(q_e - q_t)$ frente a t debería dar lugar a una recta a partir de cuya pendiente y ordenada en el origen se pueden calcular los valores de k_1 y q_e , respectivamente.

Por otra parte, Blanchard y cols. (1984) propusieron en los años 80 del pasado siglo el denominado modelo de pseudo-segundo orden. Aproximadamente 15 años después Ho y MacKay (1998) publicaron una ecuación modificada para este modelo, que ha sido ampliamente utilizada en los últimos años. La expresión matemática de este modelo es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [\text{Ec. 4.11}]$$

Siendo k_2 la constante de velocidad de eliminación de pseudo-segundo orden (g/mg min). La forma integrada de esta ecuación es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [\text{Ec. 4.12}]$$

De forma análoga al modelo de pseudo-primer orden a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la representación de los datos en la forma t/q frente a t se pueden determinar los valores de q_e y k_2 .

En este trabajo se han ensayado ambos modelos, apreciándose siempre una buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo. No obstante, el modelo de pseudo-primer orden proporciona un mejor ajuste de los datos experimentales. Por este motivo, y para mayor brevedad, en lo que sigue se expondrán únicamente los datos obtenidos para el ajuste a dicho modelo.

En lo que respecta a los datos experimentales correspondientes a la eliminación del plomo, los resultados del test de ANOVA pusieron de manifiesto que ninguna de las variables de trabajo (a saber, temperatura, pH y dosis de alginato) ejercía una influencia estadísticamente significativa sobre la constante de velocidad específica de eliminación de Pb(II)- Por lo tanto, y por razones de brevedad, el análisis de dichos resultados se ha omitido en esta Memoria y en lo sucesivo se tratará exclusivamente de lo relativo a la cinética de eliminación de Cr(III).

4.2.1. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ELIMINACIÓN DE Cr (III) MEDIANTE BIOADSORCIÓN CON ALGINATO

Los resultados experimentales de los experimentos cinéticos se muestran en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19.- Valores de la constante de velocidad específica (k_1) para la eliminación de cromo en agua Milli-Q.

Experimento	Condiciones			k_1 (min^{-1})
	T	pH	% Alginato	
1	-1	1	-1	0,041
2	1	-1	1	0,012
3	1	1	-1	0,121
4	0	1,68179	0	0,064
5	0	0	0	0,191
6	0	0	0	0,156
7	1,68179	0	0	0,075
8	1	1	1	0,131
9	0	0	1,68179	0,018
10	-1,68179	0	0	0,049
11	-1	1	1	0,149
12	0	0	0	0,162
13	0	0	0	0,118
14	0	0	0	0,165
15	1	-1	-1	0,057
16	0	0	0	0,041
17	0	-1,68179	0	0,050
18	0	0	-1,68179	0,062
19	-1	-1	-1	0,077
20	0	0	0	0,096
21	0	0	0	0,120
22	-1	-1	1	0,023
23	0	0	0	0,117

A continuación se detallan los resultados del análisis numérico y gráfico de dichos resultados experimentales.

4.2.1.1. Análisis numérico

Análisis de la varianza

El resultado del análisis de la varianza para la velocidad de eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q se muestra en la Tabla 4.20. De acuerdo con los valores recogidos en la citada tabla, cinco factores ejercen un efecto estadísticamente significativo sobre la velocidad de eliminación de Cr(III) con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 4.20.- Análisis de Varianza para la velocidad de eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q.

Factor	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-p
<i>A:Temperatura</i>	0,0004036	0,49	0,4972
<i>B:pH</i>	0,0064887	7,84	0,0150
<i>C:Dosis de alginato</i>	0,0002511	0,30	0,5910
<i>AA</i>	0,0069662	8,42	0,0124
<i>AB</i>	0,0010741	1,30	0,2756
<i>AC</i>	0,0009980	1,21	0,2919
<i>BB</i>	0,0081212	9,82	0,0079
<i>BC</i>	0,0058580	7,08	0,0196
<i>CC</i>	0,0129899	15,70	0,0016
<i>Error total</i>	0,0107531		
<i>Total (corr.)</i>	0,0535290		

$R^2 = 79,92\%$. Estadístico Durbin-Watson = 2,36 (P=0,73).

Error estándar del estimado = 0,03. Error absoluto medio = 0,018.

A la vista del valor de R^2 recogido en la tabla anterior se puede concluir que el modelo proporciona un ajuste razonablemente bueno de los datos experimentales, si bien lejos de los valores de este parámetro obtenidos para los ajustes de los experimentos de eficiencia de eliminación descritos en el apartado anterior. En concreto, el modelo explica el 72,92 % de la variabilidad en la cinética de eliminación de Cr (III) en agua Milli-Q.

Ecuación de regresión y coeficientes de correlación

Los resultados experimentales del diseño para el cálculo de la constante de velocidad específica de pseudo primer orden de eliminación de Cr (III) en agua Milli-Q se han ajustado a la Ecuación 3.2, obteniéndose como resultado la ecuación 4.13:

$$k_1 \text{ Cr en agua Milli-Q} = 0,137042 + 0,00543608 \cdot \text{Temperatura} + 0,0217974 \cdot \text{pH} - 0,0042878 \cdot \text{Dosis de alginato} - 0,0209385 \cdot \text{Temperatura}^2 + 0,0115726 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{pH} - 0,0111695 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Dosis de alginato} - 0,0226077 \cdot \text{pH}^2 + 0,0270603 \cdot \text{pH} \cdot \text{Dosis de alginato} - 0,0285924 \cdot \text{Dosis de alginato}^2$$

[Ec. 4.13]

Según los coeficientes que acompañan a las variables en la Ecuación 4.5, la temperatura, el pH, el producto de la temperatura y el pH, además del producto del pH y la dosis de alginato, ejercen un efecto positivo en la constante de velocidad específica k_1 . Sin embargo, la dosis de alginato, el cuadrado de la temperatura, el cuadrado del pH, el cuadrado de la dosis de alginato, además del producto de la temperatura y la dosis de alginato ejercen una influencia negativa sobre la constante de velocidad k_1 de Cr (III) en agua Milli-Q.

Al igual que se hizo con los resultados del ajuste a la ecuación cuadrática de regresión para los datos de eficiencia de eliminación, a partir de los valores de los coeficientes de la Ec. 4.13 se ha procedido a determinar el porcentaje de efecto que ejerce cada factor sobre el valor de la constante de velocidad específica k_1 de eliminación de Cr(III). Tales valores se resumen en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21.- Porcentajes de efecto de cada factor sobre la constante de velocidad específica de eliminación de Cr(III) en agua ultrapura.

Factor	Porcentaje de efecto
<i>A:Temperatura</i>	0,9
<i>B:pH</i>	14,5
<i>C:Dosis de alginato</i>	0,6
<i>AA</i>	13,4
<i>AB</i>	4,1
<i>AC</i>	3,8
<i>BB</i>	15,6
<i>BC</i>	22,3
<i>CC</i>	24,9

Como puede apreciarse en la tabla, el pH y su término cuadrático ejercen una importante influencia sobre k_1 , al igual que los términos cuadráticos de la temperatura y de la dosis de alginato, pero ninguno de ellos alcanza el 25%. Cabe destacar la notable diferencia con lo expuesto para la eficiencia de eliminación, donde tanto el pH como la dosis de alginato ejercían un efecto mucho más relevante. Ello da idea de la complejidad del proceso de eliminación de Cr(III) en disolución acuosa, lo que no debe extrañar habida cuenta de la amplia variedad de especies químicas implicadas en el mismo en el caso del Cr(III). Además, conviene tener presente también el hecho de que la bondad del ajuste de los datos experimentales que proporciona el modelo estadístico tomado es notablemente inferior a la obtenida al estudiar la eficiencia de eliminación. Por todo lo expuesto, cualquier conclusión que pueda extraerse de este análisis ha de tomarse con las debidas precauciones.

Optimización de la variable objetivo

En la Tabla 4.22 se muestran los valores óptimos codificados para las variables operativas. En estas condiciones óptimas se alcanzaría un valor

máximo ideal para la constante de velocidad k_1 de Cr (III) en agua Milli-Q de $0,1446 \text{ min}^{-1}$.

Tabla 4.22.- Valores óptimos de temperatura, pH y dosis de alginato para alcanzar el óptimo valor de la constante de velocidad k_1 .

Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
Temperatura	-1,68179	1,68179	0,262691	27°C
pH	-1,68179	1,68179	0,660828	3,8
Dosis alginato	-1,68179	1,68179	0,186303	1,1 %

De acuerdo con los valores recogidos en la Tabla 4.22, el óptimo se encuentra, para todas las variables de trabajo, dentro del intervalo (-1,+1).

4.2.1.2. Análisis gráfico

El análisis gráfico de los resultados obtenidos en el diseño estadístico de experimentos se lleva a cabo de forma análoga a lo descrito en apartados anteriores.

Gráfico de Pareto de factores

El gráfico de Pareto de factores para la cinética de eliminación de Cr (III) en agua Milli-Q se muestra en la Figura 4.27.

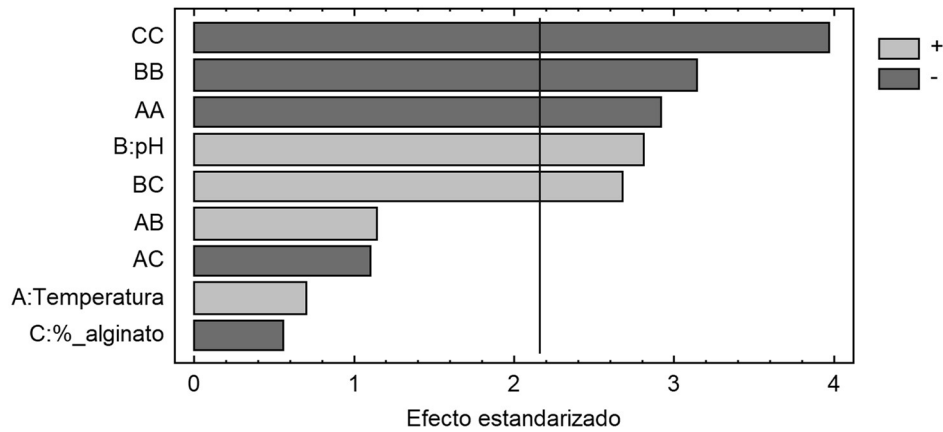


Figura 4.27.- Diagrama de Pareto de factores para la constante de velocidad específica (k_1) de eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q.

En este gráfico se puede observar que, como ya se indicó al tratar sobre el análisis numérico, son los términos cuadráticos de las diferentes variables de trabajo las que afectan en mayor medida a la constante de velocidad específica. La única variable operativa que ejerce un efecto estadísticamente significativo sobre el valor de k_1 es el pH, lo que vuelve a poner de manifiesto la importancia que este factor tiene a la hora de condicionar el proceso de eliminación de Cr(III), no sólo en sus aspectos de eficiencia de eliminación (como se indicó en el apartado 4.1.2) sino también en lo relativo a la cinética del mismo.

Gráfico de efectos principales

El gráfico de efectos principales para la constante de velocidad específica de eliminación de Cr (III) en agua Milli-Q se muestra en la Figura 4.28, a la vista de la cual puede concluirse que existe un máximo para k_1 que puede alcanzarse en la zona central del intervalo de trabajo para la temperatura, el pH y la dosis de alginato, es decir, para valores codificados de las tres variables operativas próximos a cero.

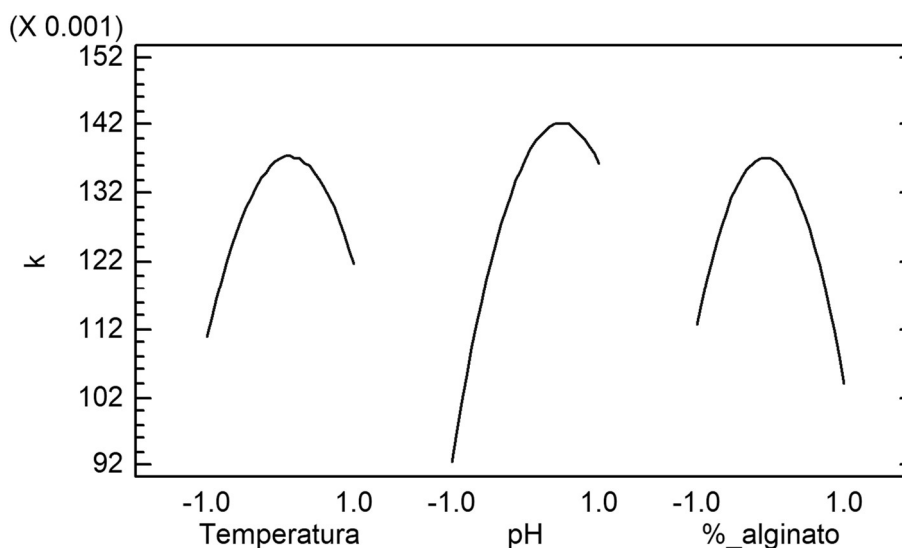


Figura 4.28.- Gráfico de efectos principales para la constante de velocidad específica (k_1) de eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q.

Este hecho es coherente con los valores del óptimo teórico recogidos en la Tabla 4.22.

Interacción entre variables

En la Figura 4.29 se muestra el gráfico de interacción entre las variables para la constante de velocidad específica (k_1) de eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q. A la vista de esta Figura puede concluirse que, al contrario de lo que sucedía para la eficiencia de eliminación, en este caso las interacciones entre variables son mucho más marcadas, principalmente entre las variables temperatura y dosis de alginato, así como entre el pH y la dosis de alginato.

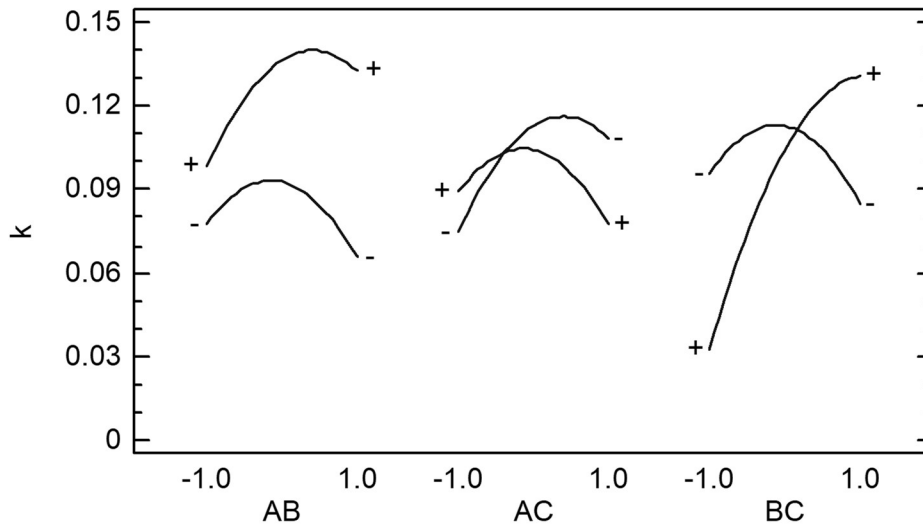


Figura 4.29.- Gráfico de interacción entre variables para la constante de velocidad específica (k_1) de eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q.

A: Temperatura; B: pH; C: Dosis de alginato.

En el extremo inferior de la gráfica de las curvas de la temperatura y el pH, las curvas tienden a intersectar, apuntando también a la presencia de interacción.

Gráfica de superficie de respuesta y curvas de contorno

En la Figura 4.30 se muestra la superficie de respuesta para la constante de velocidad específica (k_1) de eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q.

En dicha figura se observa claramente la tendencia hacia un máximo en la constante de velocidad específica de eliminación de Cr(III) que se sitúa en la parte central de la curva de superficie de respuesta, tal como se apuntaba ya en el análisis numérico.

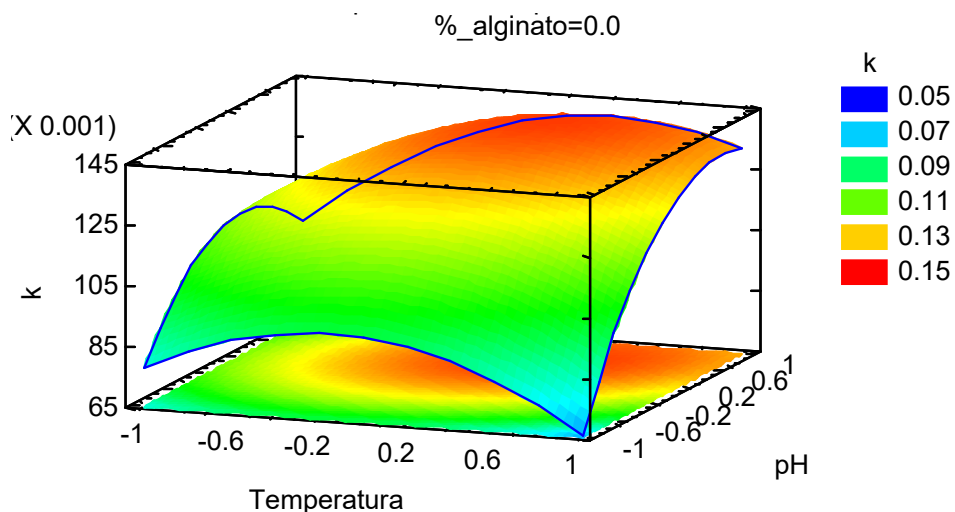


Figura 4.30.- Gráfico de superficie de respuesta temperatura-pH para la constante de velocidad específica (k_1) de eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q. La dosis de alginato se mantiene constante en su valor central.

Además, el hecho de que la superficie de respuesta se encuentre marcadamente torsionada pone de relieve la existencia de interacciones entre las variables representadas.

Gráfica de valores pronosticados

Para comprobar la bondad del ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto se emplea el gráfico de valores pronosticados frente a los observados (Figura 4.31).

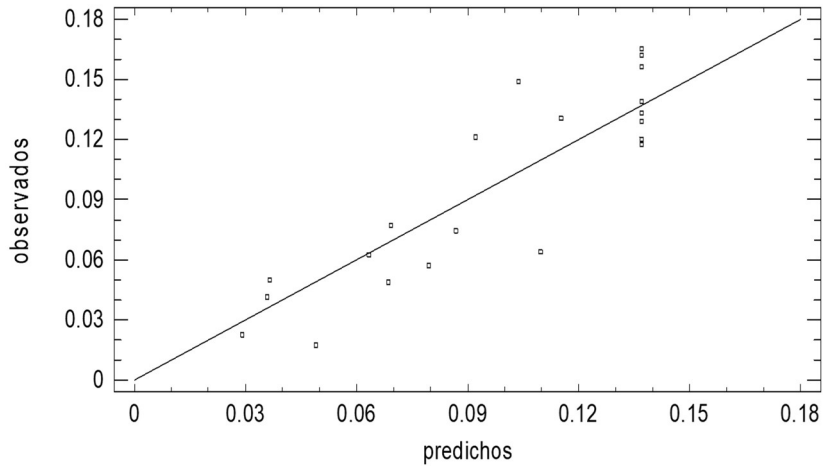


Figura 4.31.- Gráfico de valores observados frente a predichos para la constante de velocidad específica (k_1) de eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q.

En este caso, si bien los datos experimentales se acercan a la bisectriz del primer cuadrante, existe una mayor dispersión de éstos, lo que indica que el modelo no es tan eficiente a la hora de predecir los resultados experimentales.

4.2.1.3. Influencia de las variables operativas

Como ya se ha venido indicando, la presencia de una relativamente amplia variedad de especies de Cr(III) presentes en disolución a los diferentes valores de pH a los que se realizan los experimentos de bioadsorción dificulta en gran medida el estudio del proceso.

A manera de ejemplo, la Figura 4.32 muestra las curvas cinéticas de concentración de Cr(III) en disolución frente al tiempo para alguno de los sistemas objeto de estudio, en concreto los denotados con los números 1, 3, 5 y 11 en la Tabla 4.19.

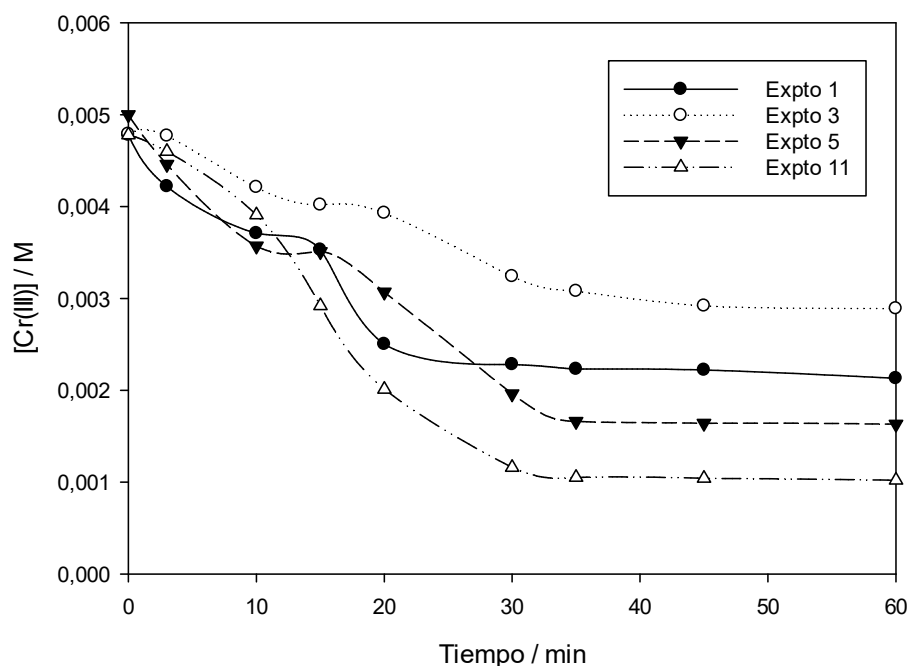


Figura 4.32.- Curvas C vs. t para algunos de los sistemas estudiados.

A la vista de esta Figura se puede concluir que, en la mayoría de los casos, el proceso de eliminación de Cr(III) consta, al menos, de dos etapas. Este tipo de comportamiento se ha visto reflejado con anterioridad en la bibliografía (Chen, y otros, 2013) (Cazón, Benítez, Donati, & Viera, 2012) (Chen, y otros, 2010) (Shashirekha, Sridharan, & Swamy, 2008). De acuerdo con estos autores, la elevada velocidad del proceso en los instantes iniciales (entre 0 y 10-15 minutos) es atribuible a la existencia de un gran número de sitios activos del alginato disponibles para que se produzca la bioadsorción del catión (o, dicho con más propiedad, de la mezcla de especies catiónicas con diferente grado de condensación).

Una vez que esos sitios activos se llenan gradualmente por las especies que se ven implicadas en el proceso de bioadsorción, éste se vuelve progresivamente más lento y dependiente de la velocidad a la que los

aquohidroxo-complejos de Cr(III) difunden a través de los poros del adsorbente hasta alcanzar sitios activos menos accesibles donde esas especies al menos parcialmente condensadas se adsorben.

A la hora de llevar a cabo los correspondientes ajustes a una ley cinética de pseudo-primer orden como la que se ha empleado en este trabajo, este tipo de comportamientos se traducen en una pérdida de linealidad de la representación gráfica de $\log (q_e - q_t)$ frente a t y la aparición de dos (o más) tramos lineales que confirman la presencia de múltiples etapas en el proceso de bioadsorción.

4.2.2. OPTIMIZACIÓN SIMULTÁNEA DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN Y DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD ESPECÍFICA DE ELIMINACIÓN DE Cr (III) MEDIANTE BIOADSORCIÓN CON ALGINATO

Como ya se indicó en el apartado anterior de esta Memoria, una de las mayores potencialidades del diseño estadístico de experimentos es la posibilidad de optimizar de forma simultánea dos variables objetivo. En este caso se consideró de particular interés optimizar simultáneamente la eficiencia de eliminación y la velocidad específica del proceso, con el objetivo de eliminar la mayor cantidad posible de Cr(III) en el menor tiempo.

Para ello se empleó, al igual que en el apartado anterior, la función de deseabilidad, que se representa en la Figura 4.33.

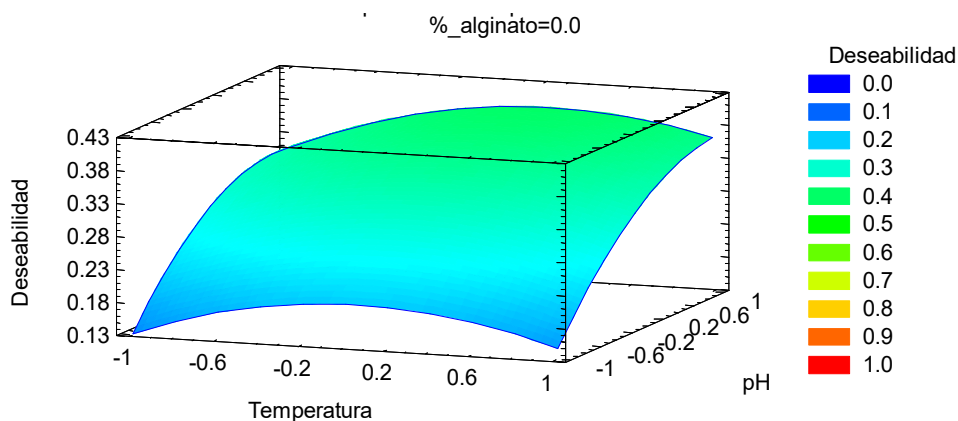


Figura 4.33.- Gráfico de superficie de respuesta de la función de deseabilidad temperatura-pH. La dosis de alginato se mantiene constante en su valor central

Como se puede observar a la vista de la Figura 4.33, en este caso los valores máximos de la función de deseabilidad se aproximan a 0,4-0,5. Ello no debe extrañar si se tiene en cuenta que el ajuste proporcionado por el modelo para los datos experimentales de constante de velocidad específica (k_1) de eliminación era sensiblemente peor que en los casos anteriores.

Aún así, se ha procedido a la determinación de los valores de temperatura, pH y dosis de alginato que darían lugar a una optimización simultánea de la capacidad de eliminación de Cr(III) y de la velocidad de este proceso. Los valores óptimos predichos por el modelo se recogen en la Tabla 4.23.

Tabla 4.23.- Valores óptimos de temperatura, pH y dosis de alginato para la maximización de la capacidad de eliminación y la constante de velocidad específica (k_1) para Cr(III) en agua Milli-Q.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
Temperatura	-1,68179	1,68179	0,24617	27°C
pH	-1,68179	1,68179	1,17215	4,4
Dosis alginato	-1,68179	1,68179	0,683187	1,4 %

Operando en esas condiciones, el modelo predice una eliminación de Cr(III) del 100%, siendo el valor de la constante de velocidad específica de eliminación (k_1) igual a $0,1385 \text{ min}^{-1}$.

Se puede apreciar, a la vista de los valores recogidos en la citada tabla, que a excepción del pH, que sobrepasa muy ligeramente el intervalo de trabajo (-1,+1), las demás variables están dentro de dicho intervalo.

4.2.3. CONFIRMACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ÓPTIMOS TEÓRICOS

El principal objetivo del presente estudio es analizar las condiciones experimentales que darían lugar a una mejor eliminación de Cr(III) y Pb(II) en disolución acuosa mediante un proceso de bioadsorción con alginato sódico.

A lo largo del estudio se han determinado, de forma teórica y con la ayuda del diseño estadístico de experimentos, las condiciones óptimas de eliminación de ambos cationes. Evidentemente, se hace necesario confirmar desde el punto de vista experimental la validez del modelo empleado. Por lo tanto, se han planteado una serie de experimentos en las condiciones predichas por el modelo a fin de optimizar el proceso objeto

de estudio tanto en lo que respecta a la eficiencia de eliminación como a la velocidad de eliminación.

La Tabla 4.24 recoge, de forma resumida, las condiciones experimentales que dan lugar a cada uno de los óptimos, el óptimo predicho y su correspondiente confirmación (o no) experimental.

Tabla 4.24.- Óptimos predichos por el modelo y confirmación experimental de los mismos.

Condiciones experimentales			Óptimo	
Temperatura (°C)	pH	Dosis de Alginato (%)	Predicho	Experimental
22	4,3	1,5	100% eliminación Pb(II)	99,2% eliminación Pb(II)
20	4,1	1,7	100% eliminación Cr(III)	100% eliminación Cr(III)
40	4,0	2,0	92,4% eliminación Pb(II)*	90,6% eliminación Pb(II)*
31	5,0	2,0	69,8% eliminación Cr(III)**	70,6% eliminación Cr(III)**
23	4,0	2,0	83,72% eliminación Pb(II)***	83,40% eliminación Pb(II)***
23	4,0	2,0	52,03% eliminación Cr(III)***	52,60% eliminación Cr(III)***
27	4,4	1,4	100% eliminación Cr(III) $k_1 = 0,1385 \text{ min}^{-1}$	68,60% eliminación Cr(III) $k_1 = 0,1100 \text{ min}^{-1}$

* Eliminación de Pb(II) en presencia de Cr(III); ** Eliminación de Cr(III) en presencia de Pb(II); *** Eliminación simultánea de ambos cationes

Los resultados de la Tabla 4.24 ponen claramente de manifiesto que, en general, el modelo empleado proporciona unas condiciones óptimas teóricas que se corresponden de manera más que notable con sus respectivas confirmaciones experimentales. La única excepción digna de mención es el proceso en el que se pretende optimizar de forma simultánea

la eliminación de Cr(III) y la velocidad de dicho proceso. En este caso, las condiciones óptimas teóricas proporcionan un valor de la constante de velocidad muy próximo al experimental pero la eficiencia de eliminación es sensiblemente menor. Por lo tanto, una posible continuación de este trabajo iría encaminada a tratar de encontrar unas condiciones experimentales que realmente conduzcan de forma eficaz a un valor más elevado (idealmente del 100%) de la eficiencia de eliminación de Cr(III) en disolución acuosa.

Otro reto pendiente para futuras investigaciones sería tratar de soslayar, en la medida de lo posible, el efecto competitivo que presenta el Pb(II) frente al Cr(III) cuando ambos se encuentran simultáneamente en disolución, de tal forma que se mantengan altos valores de eficiencia de eliminación de Pb(II), en el entorno del 80%, pero aumentando la eficiencia de eliminación de Cr(III) que en este momento alcanza apenas el 50%.

4.3. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE LOS CATIONES PLOMO (II) Y CROMO (III) EN AGUA DE EMBALSE

Una vez concluido el estudio de la eliminación de los cationes Pb(II) y Cr(III) en agua Milli-Q se procedió a estudiar el mismo proceso empleando como matriz acuosa un agua de embalse. En concreto, se empleó un agua procedente del embalse de Alange, en la provincia de Badajoz (Figura 4.34). Este embalse pertenece a la Confederación Hidrográfica del Guadiana y se encuentra en las proximidades de esta localidad pacense, a unos 20 km de Mérida.

La presa se sitúa sobre el río Matachel, en las proximidades de su desembocadura en el Río Guadiana. Concretamente, las coordenadas de la

geolocalización del punto de muestreo fueron $38^{\circ} 47' 7''$ N, $6^{\circ} 16' 8''$ W.

Se trata de una enorme presa de hormigón que tiene 67 metros de altura. El embalse tiene una capacidad de 825 hm^3 y ocupa una superficie de 5144 ha. Su construcción finalizó en 1992 y desde entonces se ha destinado a abastecer de agua los cultivos cercanos de la comarca de las Vegas del Guadiana. Actualmente también suministra agua a Mérida y a varias localidades de la comarca y tiene fines hidroeléctricos.



Figura 4.34.- Toma de muestra del agua del embalse de Alange.

4.3.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE EMBALSE

Una vez realizada la toma de muestras de agua se procedió a su caracterización. En primer lugar se realizó una caracterización físico-química, para lo cual se determinó el contenido de sólidos en suspensión, la demanda química de oxígeno (DQO), la conductividad eléctrica, el pH y

la el contenido de nitrógeno y fósforo total. De especial interés se consideró determinar el contenido de diversos cationes metálicos, por la posible influencia que éstos pudieran tener en el proceso de biosorción de Pb(II) y Cr(III). Para ello se empleó la técnica de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS). El análisis se llevó a cabo en las instalaciones del Servicio de Análisis Elemental y Molecular, adscrito a los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEx). Los resultados proporcionados se recogen en la Tabla 4.17. Por último, se determinaron los aniones más comunes presentes en esta matriz acuosa.

Tabla 4.25.- Caracterización del agua del embalse de Alange.

Caracterización general	
Parámetro	Resultado
Sólidos en suspensión (mg/L)	5
DQO (mg/L)	13
Conductividad (μ S/cm)	997
pH	7,3
NT (mg/L)	3,9
PT (mg/L)	1
Cationes	
Catión	Resultado
Ca (mg/L)	25,1
Na (mg/L)	29,8
Mg (mg/L)	14,9
K (mg/L)	4,2
Zn (μ g/L)	ND
Fe (μ g/L)	5,85
Ni (μ g/L)	ND
Cr (μ g/L)	ND
Cd (μ g/L)	ND
Hg (μ g/L)	ND
Pb (μ g/L)	ND

ND: no detectable

Aniones	
Anión	Resultado
Fluoruro (mg/L)	0,259
Cloruro(mg/L)	55,937
Nitrito (mg/ L)	0,173
Bromuro (mg/L)	0,672
Nitrato (mg/L)	1,728
Sulfato (mg/L)	44,966

Atendiendo a los resultados de la Tabla 4.25, se puede indicar que los parámetros químico-físicos generales entran dentro de los normales que cabría esperar para un agua de embalse e, incluso, alguno de ellos es más bajo de lo habitual. Por su parte, las concentraciones de cationes Pb(II) y Cr(III) presentes en el agua del embalse de Alange son inferiores al límite de detección de la técnica analítica, situado en 1 µg/L. Es necesario destacar aquí que la presencia, en cantidades relativamente altas, de otros cationes divalentes como Ca(II) y Mg(II) en el agua de embalse puede suponer la existencia de una cierta competencia entre éstos y los cationes objeto de estudio, Pb (II) y Cr (III). Por todo lo expuesto, se ha considerado de interés realizar un estudio de la posible influencia de la matriz acuosa sobre el proceso de bioadsorción, tal como se expone en el siguiente epígrafe.

4.3.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MATRIZ ACUOSA SOBRE EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN DE Pb(II) Y Cr(III).

Al objeto de determinar si existe o no competencia por los sitios activos del bioadsorbente entre los cationes divalentes Ca(II) y Mg(II) y el Pb(II) y el Cr(III) se ha procedido a estudiar las cantidades de estos últimos que se

retienen, en función del tiempo, en una serie de matrices acuosas sintéticas, comparándolas con las alcanzadas en agua Milli-Q y en agua del embalse de Alange.

En concreto, se preparó una matriz acuosa que contenía la misma concentración de iones Ca^{2+} que el agua de embalse (introducidos en disolución en forma de CaCl_2 por ser el cloruro el anión más abundante como se aprecia en la Tabla 4.25). Se empleó también una segunda matriz acuosa que contenía la misma concentración de iones Mg^{2+} , igualmente introducidos en forma de MgCl_2 . Por último, se preparó una tercera matriz acuosa que contenía tanto Ca^{2+} como Mg^{2+} , ambas en las mismas concentraciones arriba indicadas.

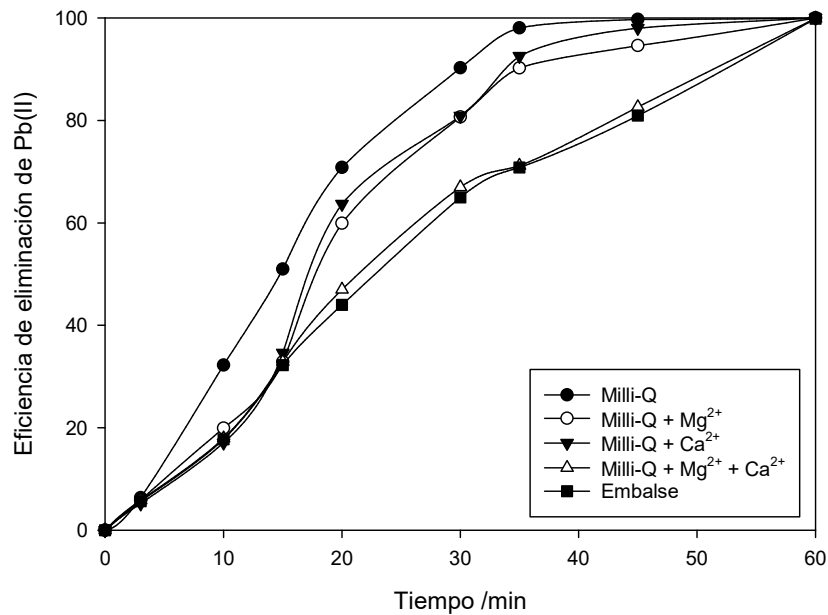


Figura 4.35.- Curva de eficiencia de eliminación vs. tiempo para el catión Pb(II) en sistema monocomponente y diversas matrices acuosas.

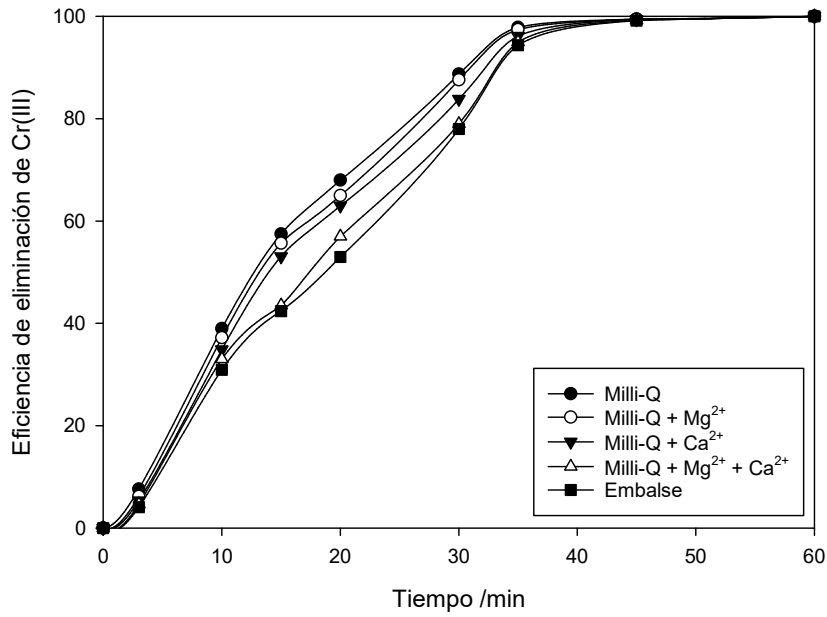


Figura 4.36.- Curva de eficiencia de eliminación vs. tiempo para el catión Cr(III) en sistema monocomponente y diversas matrices acuosas.

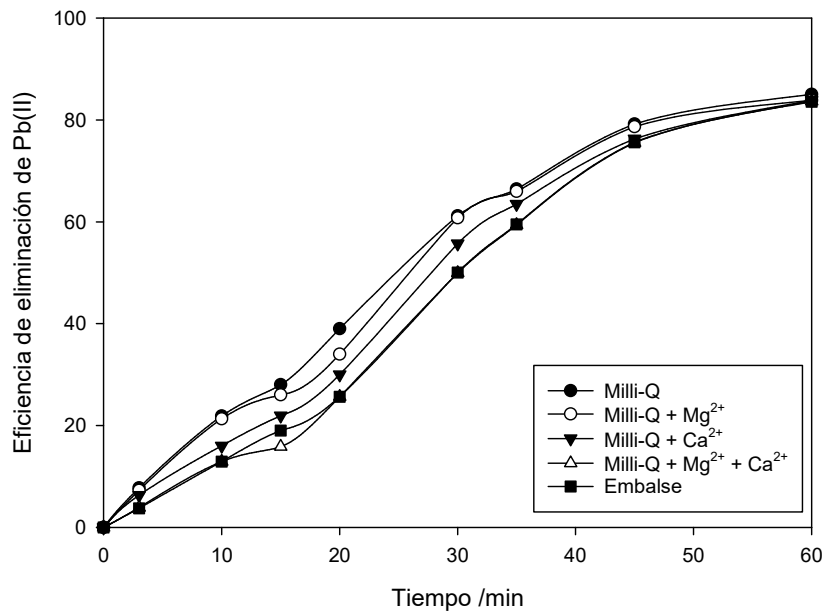


Figura 4.37.- Curva de eficiencia de eliminación vs. tiempo para el catión Pb(II) en sistema bicomponente y diversas matrices acuosas.

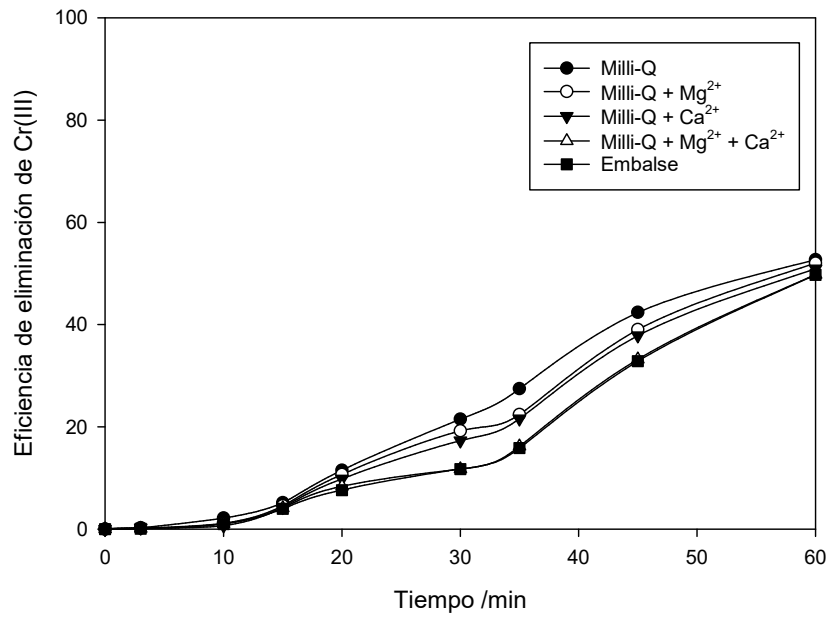


Figura 4.38.- Curva de eficiencia de eliminación vs. tiempo para el catión Cr(III) en sistema bicomponente y diversas matrices acuosas.

Los resultados de los experimentos cinéticos de bioadsorción realizados empleando las matrices acuosas que se acaban de describir (además de agua Milli-Q y la propia agua del embalse de Alange) se muestran en las Figura 4.35 aFigura 4.38, tanto para sistemas monocomponente como bicomponente. A partir de estas figuras se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- i. Para los sistemas monocomponente en agua de pantano se produce un retraso en la adsorción de Pb(II) o Cr(III), si bien la eficiencia de eliminación de ambos iones al cabo de 60 minutos no se ve afectada respecto a la correspondiente en agua Milli-Q. Para los sistemas bicomponente, además del retraso en la adsorción, se da una disminución en la

eficiencia de eliminación del catión en cuestión, que es más marcada para el caso del Cr(III) que para el del Pb(II)

- ii. La introducción en la matriz acuosa únicamente de Ca^{2+} o de Mg^{2+} produce también, en todos los sistemas, un cierto retraso en la adsorción, si bien menor que el observado para el agua de embalse.
- iii. La introducción simultánea de Ca^{2+} y Mg^{2+} da lugar a una curva cinética que en la práctica se superpone con la obtenida empleando agua de embalse.

Conviene tener presente que se ha realizado una serie de experimentos en los que se han introducido los aniones mayoritarios en el agua de embalse (es decir, cloruros y sulfatos) para analizar su posible efecto sobre la eficiencia y la cinética de eliminación de Pb(II) y Cr(III). Ambos aniones se han introducido en forma de su sal sódica, por ser el sodio el catión más abundante y, además, el que forma la sal del ácido algínico empleada como precursor de la síntesis de los gránulos de alginato. Los resultados de esta segunda serie de experimentos eran completamente superponibles con los obtenidos en agua Milli-Q, lo que es indicativo de que los aniones no afectan prácticamente en nada al proceso de bioadsorción de los cationes objeto de estudio.

Puede afirmarse, por tanto, que la presencia de otros cationes en disolución (como es el caso de Ca^{2+} y Mg^{2+}) afecta a la bioadsorción de plomo y cromo, tanto en sus aspectos cinéticos como (en el caso de sistemas bicomponente) a la eficiencia de eliminación.

Con el objeto de establecer si, además, dicha presencia afecta al modo

en el que los cationes Pb(II) y Cr(III) interactúan con los centros activos del adsorbente (es decir, con los grupos carboxilato) se han registrado los espectros FTIR de gránulos de alginato previamente desecados procedentes de experimentos mono- y bicomponente en las diferentes matrices acuosas sintéticas a las que se acaba de hacer referencia, así como en agua Milli-Q y en agua de embalse.

La Figura 4.39 muestra la primera de las series, donde se representan los espectros FTIR de los gránulos de alginato puestos en contacto con la sal de plomo disuelta en las distintas matrices.

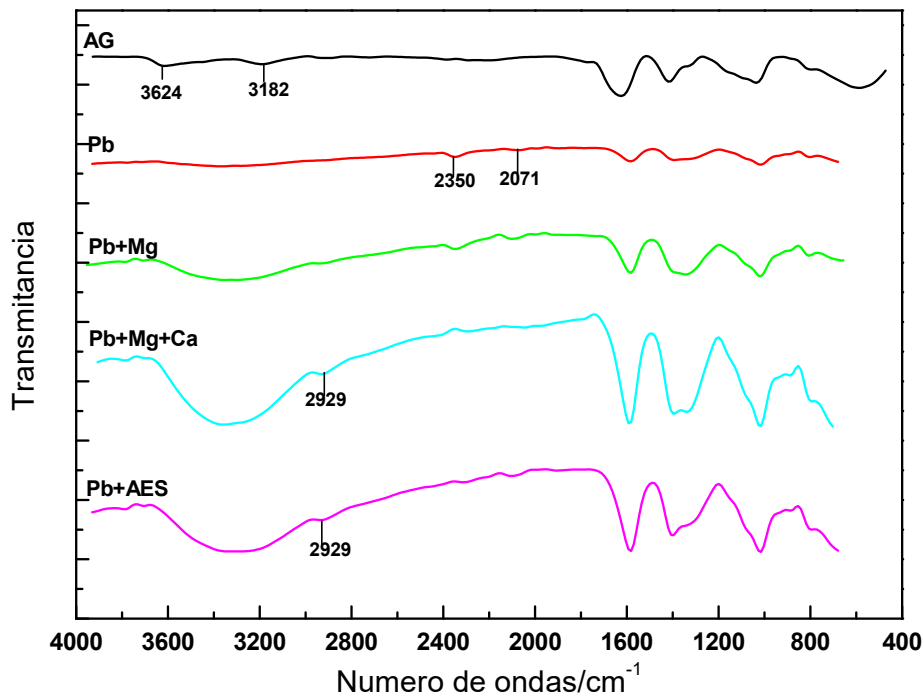


Figura 4.39.-Espectros FTIR de gránulos de alginato-plomo en distintas matrices acuosas

Las leyendas de la Figura hacen referencia a los cationes metálicos divalentes que contienen las matrices sintéticas además del Pb(II), siempre

en las mismas concentraciones que el agua de embalse, como se recoge en la Tabla 4.25. La muestra “AES” hará referencia en lo sucesivo a un agua de embalse sintética que contiene los mismos cationes y aniones que el agua de embalse real.

A partir de los espectros incluidos en esta Figura se han determinado los desplazamientos de las bandas correspondientes a $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ que se resumen en la Tabla 4.26.

Tabla 4.26.- Valores de $\Delta\nu$ obtenidos para el alginato sódico y para los gránulos formados en presencia de Pb(II) en diversas matrices acuosas sintéticas.

Muestra	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{COO}^-) (\text{cm}^{-1})$
<i>AG</i>	1624	1420	204
<i>Pb</i>	1581	1396	185
<i>Pb + Mg</i>	1581	1338	243
<i>Pb + Mg + Ca</i>	1581	1396	197
<i>AES</i>	1581	1396	185

A partir de los valores que se presentan en la Tabla se puede concluir que ni la presencia de los cationes Ca^{2+} y/o Mg^{2+} ni la de aniones Cl^- y SO_4^{2-} en disolución provocan cambios de importancia en el modo en el que los ligandos carboxilato coordinan con el catión Pb^{2+} . En todos los casos se forma un puente coordinado bidentado.

Se ha procedido también a registrar los espectros de FTIR de los gránulos de alginato generados en presencia de Cr(III) y de los iones descritos anteriormente y que se encuentran presentes en las matrices acuosas sintéticas. Tales espectros se muestran en la Figura 4.40.

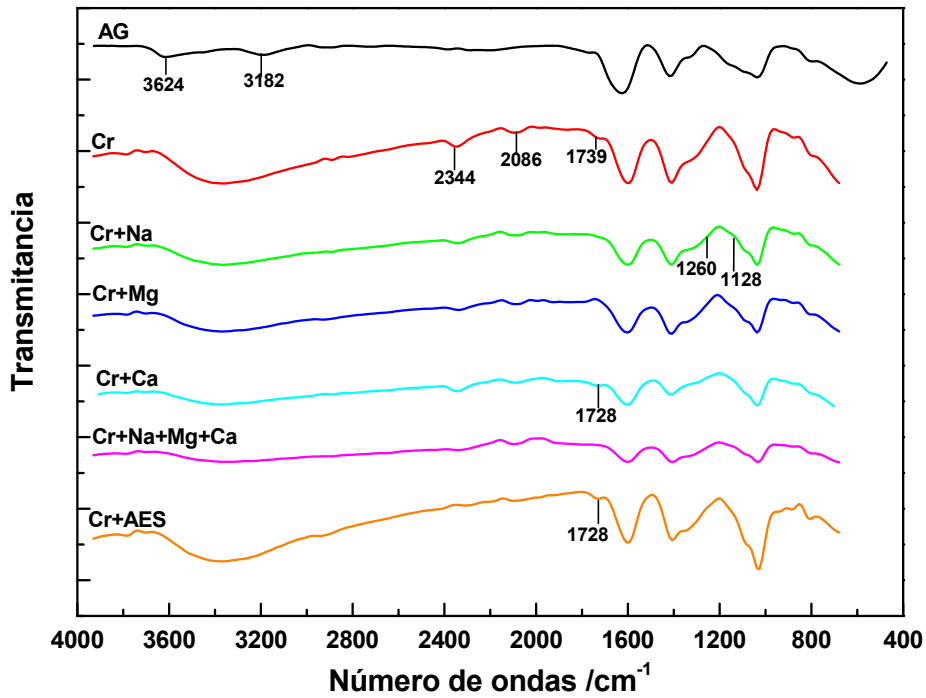


Figura 4.40.- Espectros FTIR de gránulos de alginato-cromo en distintas matrices acuosas

Al igual que en los casos anteriores, con el fin de analizar el tipo de interacción metal-carboxilato, se han calculado los desplazamientos de las bandas centradas aproximadamente a 1600 y 1400 cm^{-1} . Tales valores se resumen en la Tabla 4.27.

Tabla 4.27.- Valores de $\Delta\nu$ obtenidos para el alginato sódico y para los gránulos formados en presencia de Cr(III) en diversas matrices acuosas sintéticas.

Muestra	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{COO}^-) (\text{cm}^{-1})$
<i>AG</i>	1624	1420	204
<i>Cr</i>	1593	1407	186
<i>Cr+Na</i>	1604	1407	197
<i>Cr+Mg</i>	1604	1407	197
<i>Cr+Ca</i>	1604	1407	197
<i>Cr+Na+Mg+Ca</i>	1604	1407	197
<i>AES</i>	1604	1407	197

Todo lo expuesto para las series anteriores de espectros FTIR es de aplicación para el proceso de biosorción de Cr(III) en las diferentes matrices sintéticas. Por tanto, al igual que en el caso del Pb(II) se puede afirmar que la presencia de cationes o de aniones no condiciona la interacción Cr(III)-carboxilato, formándose en todos los casos un puente coordinado bidentado.

Para completar el estudio de la influencia de la matriz acuosa sobre la bioadsorción de Pb(II) y Cr(III) se ha llevado a cabo una serie de experimentos análoga a las dos que se acaban de describir, pero analizando los gránulos de alginato generados en sistemas bicomponente que se prepararon empleando las diferentes matrices acuosas sintéticas. Los espectros FTIR de dichos gránulos se muestran en la Figura 4.41

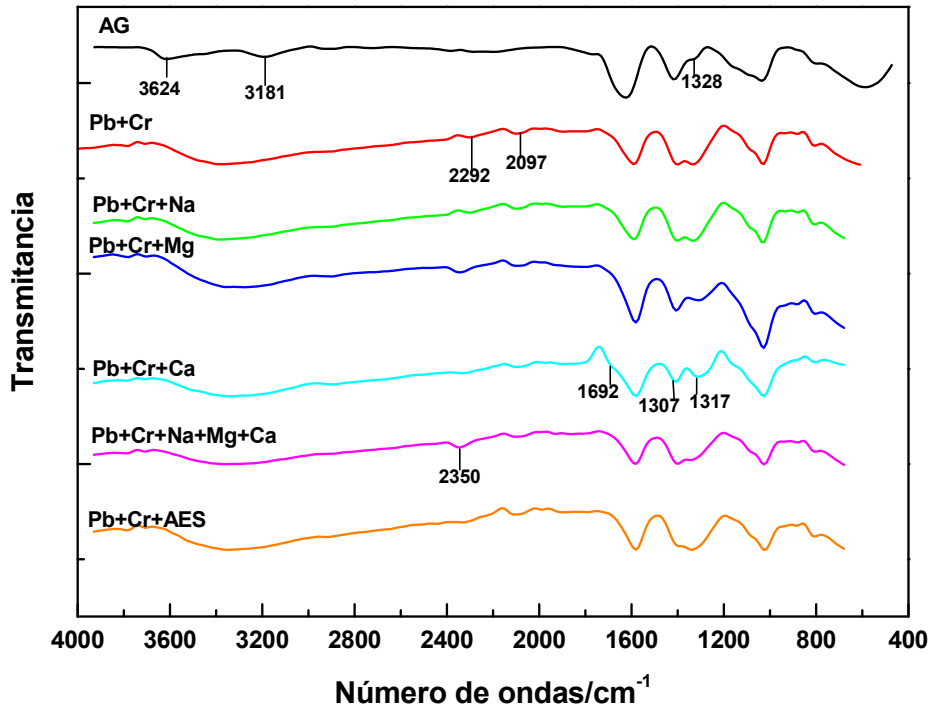


Figura 4.41.- Espectros FTIR de gránulos de alginato-plomo-cromo en distintas matrices acuosas

Los desplazamientos de las bandas correspondientes a $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ se resumen en la Tabla 4.28.

Tabla 4.28.- Valores de $\Delta\nu$ obtenidos para el alginato sódico y para los gránulos formados en presencia de Cr(III) en diversas matrices acuosas sintéticas.

Muestra	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}}$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (COO ⁻) (cm ⁻¹)
<i>AG</i>	1624	1420	204
<i>Pb+Cr</i>	1592	1396	196
<i>Pb+Cr+Na</i>	1592	1396	196
<i>Pb+Cr+Mg</i>	1581	1407	174

Muestra	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{COO}^-) (\text{cm}^{-1})$
<i>Pb+Cr+Ca</i>	1581	1407	174
<i>Pb+Cr+Na+Mg+Ca</i>	1581	1396	185
<i>AES</i>	1581	1338	243

De nuevo, los valores de $\Delta\nu (\text{COO}^-)$ permiten afirmar que la unión metal-carboxilato es tipo puente coordinado bidentado, con independencia de la matriz acuosa empleada en el estudio.

4.3.3. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE *Pb(II)*

De forma análoga a lo expuesto para los sistemas en los que se empleaba agua destilada como matriz acuosa se ha pretendido establecer la influencia de las variables de operación sobre el proceso de eliminación de *Pb (II)* en agua de embalse, así como las posibles interacciones existentes entre ellas, y determinar un óptimo dentro de los límites de estudio. Para ello se llevó a cabo un análisis, tanto numérico como gráfico, de los porcentajes de eliminación obtenidos para cada experimento y que se recogen en la Tabla 4.29.

Tabla 4.29.- Porcentajes de eliminación de Pb(II) en agua de embalse.

Experimento	Condiciones			% Eliminación
	T	pH	% Alginato	
1	-1	1	-1	28,00
2	1	-1	1	48,20
3	1	1	-1	45,00
4	0	1,68179	0	81,40
5	0	0	0	77,20
6	0	0	0	77,00
7	1,68179	0	0	82,40
8	1	1	1	97,20
9	0	0	1,68179	98,00
10	-1,68179	0	0	52,80
11	-1	1	1	92,40
12	0	0	0	77,00
13	0	0	0	77,20
14	0	0	0	77,20
15	1	-1	-1	14,00
16	0	0	0	77,20
17	0	-1,68179	0	8,20
18	0	0	-1,68179	16,40
19	-1	-1	-1	22,40
20	0	0	0	77,00
21	0	0	0	77,00
22	-1	-1	1	39,60
23	0	0	0	77,20

4.3.3.1. Análisis numérico

Como ya se ha indicado con anterioridad, el análisis numérico se puede dividir en tres apartados: análisis de la varianza, deducción de una ecuación de regresión con el correspondiente análisis de sus coeficientes de correlación y determinación de las condiciones experimentales que dan

lugar a un óptimo para la variable objetivo.

Análisis de la varianza

El resultado del análisis de la varianza para la matriz experimental de eficiencia de eliminación de Pb(II) en agua de embalse se resume en la Tabla 4.30.

Tabla 4.30.- Análisis de la varianza para la eliminación de Pb (II) en agua de embalse.

Factor	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-p
<i>A:Temperatura</i>	377,284	10,16	0,0071
<i>B:pH</i>	5007,45	134,81	0,0000
<i>C:Dosis de alginato</i>	6822,07	183,67	0,0000
<i>AA</i>	366,197	9,87	0,0078
<i>AB</i>	58,32	1,57	0,2323
<i>AC</i>	2,88	0,08	0,7850
<i>BB</i>	2628,48	70,77	0,0000
<i>BC</i>	531,38	14,31	0,0023
<i>CC</i>	1141,98	30,74	0,0001
<i>Error total</i>	842,868		
<i>Total (corr.)</i>	17373,2		

$R^2 = 97,22 \%$. Estadístico Durbin-Watson = 2,91 (P=0,98).

Error estándar del estimado = 6,09. Error absoluto medio = 2,85.

De acuerdo con los valores mostrados en la Tabla 4.19, siete de los nueve efectos tienen un valor p menor que 0,05, indicando que son estadísticamente significativos con un nivel de confianza del 95 %.

El estadístico R^2 indica que el modelo, así ajustado, explica un 97,22 % de la variabilidad en la eliminación de Pb (II) en agua de embalse. El error

estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 6,09. El error absoluto medio (MAE) de 2,85 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo.

Puesto que el valor p es mayor del 5,0 %, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significatividad del 5,0%, lo que indica que la aleatorización en el orden de los experimentos ha funcionado de manera satisfactoria.

Ecuación de regresión y coeficientes de correlación

La ecuación cuadrática de regresión que ajusta los valores experimentales se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \text{Eliminación Pb en agua de embalse} = & 77,2605 + \\ & 5,25605 \cdot \text{Temperatura} + 19,1484 \cdot \text{pH} + 22,3503 \cdot \text{Dosis de alginato} - \\ & 4,80071 \cdot \text{Temperatura}^2 + 2,7 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{pH} + 0,6 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Dosis de} \\ & \text{alginato} - 12,8618 \cdot \text{pH}^2 + 8,15 \cdot \text{pH} \cdot \text{Dosis de alginato} - 8,47767 \cdot \text{Dosis de} \\ & \text{alginato}^2 \end{aligned} \quad [\text{Ec. 4.14}]$$

Según los coeficientes mostrados en la Ecuación 4.14, la temperatura, el pH, la dosis de alginato, el producto de la temperatura y el pH, el producto de la temperatura y la dosis de alginato y el producto del pH y la dosis de alginato ejercen una influencia positiva sobre la eliminación de Pb (II) en agua de embalse. Sin embargo, el cuadrado de la temperatura, del pH y de la dosis de alginato lo hacen de forma negativa.

Para determinar el porcentaje de efecto que ejerce cada uno de los factores sobre la variable de respuesta se hace uso de la Ec. 4.2, obteniéndose los valores que se muestran en la Tabla 4.31.

Tabla 4.31.- Porcentajes de efecto de cada factor sobre la eficiencia de eliminación de Pb(II) en agua de embalse.

Factor	Porcentaje de efecto
<i>A:Temperatura</i>	2,01
<i>B:pH</i>	26,74
<i>C:Dosis de alginato</i>	46,86
<i>AA</i>	1,68
<i>AB</i>	0,53
<i>AC</i>	0,03
<i>BB</i>	12,06
<i>BC</i>	4,84
<i>CC</i>	5,24

A la vista de estos valores se puede concluir que, al igual que ocurría en el caso de la biosorción de Pb(II) en agua Milli-Q, cuando la matriz acuosa empleada es el agua de embalse las variables que afectan en mayor medida al sistema son, por este orden, la dosis de alginato, el pH y su término cuadrático.

Optimización de la variable objetivo

Los valores óptimos, codificados y reales, de las variables operativas se muestran en la Tabla 4.32. En estas condiciones óptimas el modelo predice un valor máximo ideal para la eliminación de Pb (II) en agua de embalse del 100%.

Tabla 4.32.- Valores óptimos de temperatura, pH y dosis de alginato para un máximo de eliminación del 100%.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
<i>Temperatura</i>	-1,68179	1,68179	-0,48029	21 °C
<i>pH</i>	-1,68179	1,68179	0,54610	3,7
<i>Dosis de alginato</i>	-1,68179	1,68179	1,38460	1,9 %

De acuerdo con los datos contenidos en la Tabla 4.20 el modelo predice que, si se opera en las condiciones experimentales que conducen a la obtención de un óptimo para la eliminación de los iones Pb (II) en agua de embalse, es posible retirar del medio acuoso un 100 % del ion Pb (II) o valores bastante próximos a éste.

4.3.3.2. Análisis gráfico

Gráfico de Pareto de factores

En la Figura 4.42 se representa el gráfico de Pareto para la eliminación de Pb (II) en agua de embalse. La línea vertical corresponde a un valor p de 0,05. Aquellos efectos cuya barra supera dicha línea se consideran estadísticamente significativos con una probabilidad del 95 %. De nuevo, es de señalar que tales variables aparecen en la tabla del análisis de la varianza (Tabla 4.30) con un valor p inferior a 0,05.

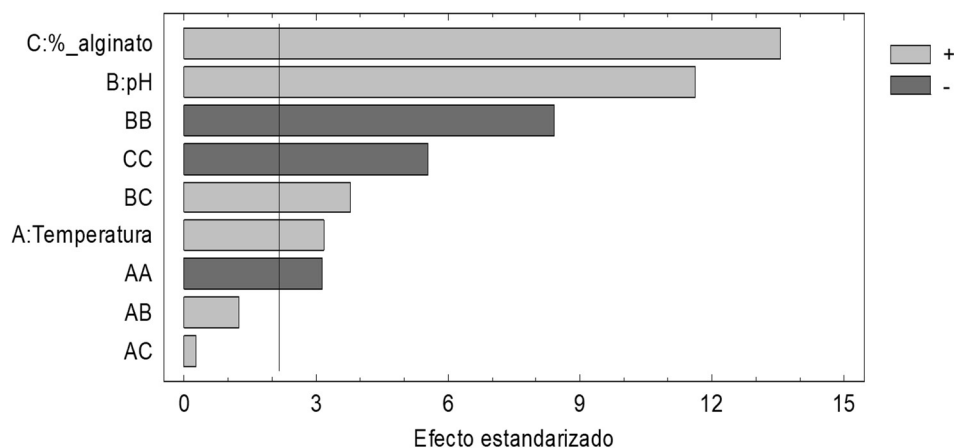


Figura 4.42.- Diagrama de Pareto de factores para la eliminación de Pb(II) en agua de embalse.

Gráfico de efectos principales

Como se puede observar en la Figura 4.43, en las curvas correspondientes a la temperatura y al pH se aprecia un máximo dentro de la región de estudio, que se sitúa próximo al valor central (0) para la temperatura y el pH. También se aprecia cierta tendencia a alcanzar un máximo para el porcentaje de alginato, si bien en este caso dicho máximo se sitúa hacia el extremo superior del intervalo de trabajo (+1).

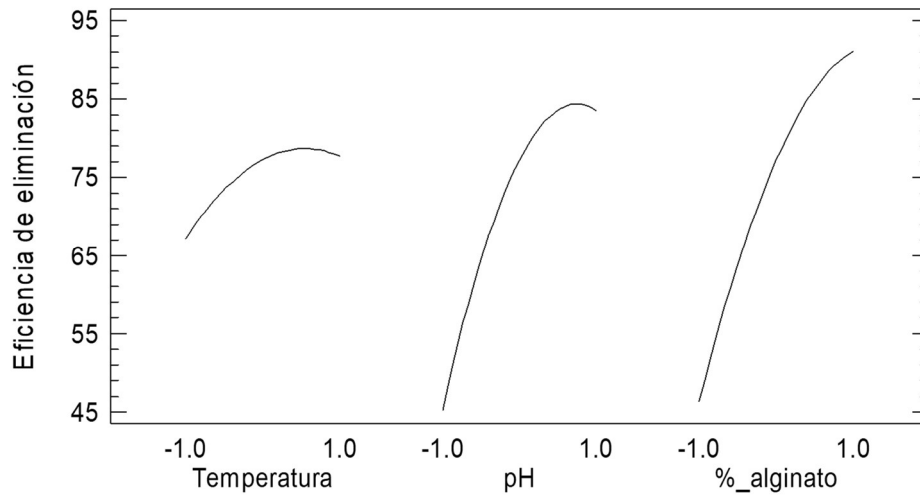


Figura 4.43.- Gráfico de efectos principales para la eliminación de Pb(II) en agua de embalse.

Gráfico de interacción entre variables

En la Figura 4.44 se muestra el gráfico de interacción entre las variables para la eliminación de Pb (II) en agua de embalse. Al igual que ocurría al emplear agua Mill-Q como matriz acuosa, se puede afirmar que no existe (o es muy débil) la interacción entre la temperatura y la dosis de alginato ni entre la temperatura y el pH. En cambio, se aprecia la existencia de cierta interacción entre el pH y la dosis de alginato, aunque no se llega a producir la intersección de las curvas (+) y (-) dentro del intervalo de trabajo.

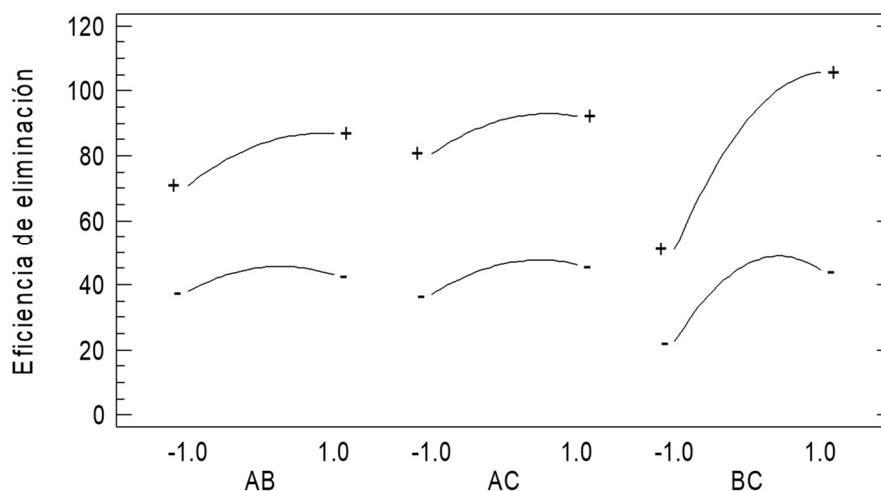


Figura 4.44.- Gráfico de interacción entre variables para la eliminación de Pb(II) en agua de embalse. A: Temperatura; B: pH; C: Dosis de alginato.

Gráfico de superficie de respuesta y curvas de contorno

La Figura 4.45 muestra la superficie de respuesta y las curvas de contorno para la eficiencia de eliminación de Pb (II) en agua de embalse. Se aprecia que, para porcentajes bajos de dosis de alginato, la variación del efecto del pH es moderada, mientras que para porcentajes altos, dicha variación es más marcada. Del mismo modo, cuando el pH toma valores bajos, la variación del efecto de la dosis de alginato es suave, pero cuando toma valores altos, es más severa, lo que está de acuerdo con la existencia de interacciones entre ambas variables tal y como se habría apuntado en el apartado anterior.

Mediante las curvas de contorno se puede apreciar que el máximo de eliminación de Pb (II) en agua de embalse, es decir, el 100 % de eliminación, se encuentra en la región donde tanto el pH como la dosis de

alginato toman valores altos.

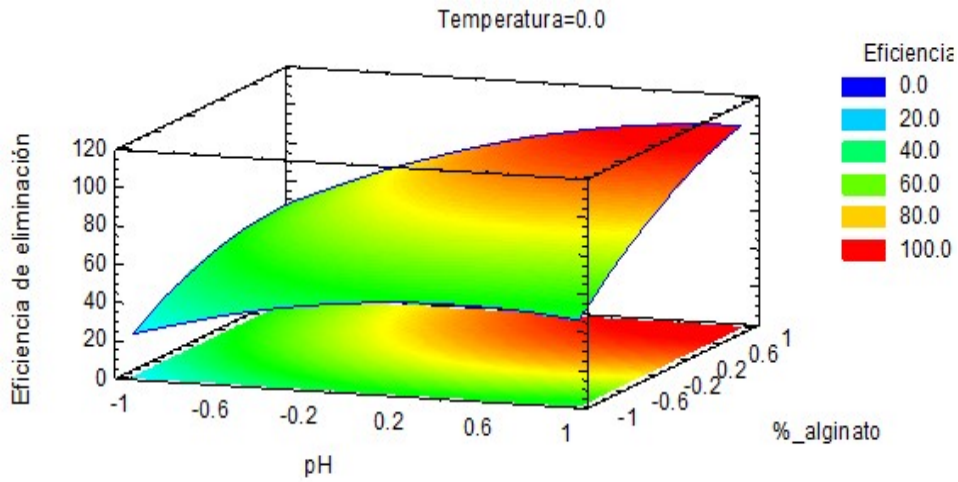


Figura 4.45.- Gráfico de superficie de respuesta y curvas de contorno pH- Dosis de alginato. La temperatura se mantiene constante en su valor central.

Gráfico de valores pronosticados frente a observados

En la Figura 4.46 se ha representado el gráfico de los valores pronosticados frente a los observados para los experimentos realizados. Puede verse que los puntos representados se acercan a la bisectriz del primer cuadrante, lo cual verifica la bondad de la ecuación que proporciona el método utilizado en el diseño.

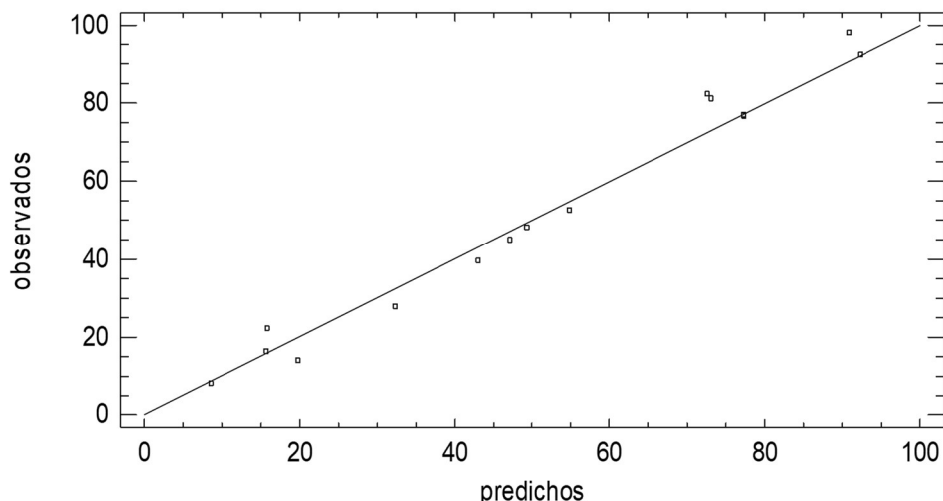


Figura 4.46.- Gráfico de valores observados frente a predichos para la eficiencia de eliminación de Pb(II) en agua de embalse.

4.3.3.3. Influencia de las variables operativas

Como ya se indicó en el apartado 4.3.2 y también se ha podido comprobar a la vista de los análisis numérico y gráfico que acaban de describirse, la presencia de diversos cationes y aniones (sin olvidar la materia orgánica) contenidos en el agua de embalse no supone cambios importantes en el proceso de bioadsorción de Pb(II) por alginato sódico, más allá de un ligero retraso en la adsorción (véase la Figura 4.35). La eficiencia de eliminación, no obstante, permanece prácticamente inalterada. Además, la presencia de cationes divalentes como Ca(II) y Mg(II) no afecta al modo en el que se produce la interacción entre los grupos carboxilato del alginato y el Pb(II).

Una posible explicación a este hecho se puede deducir a la vista de la Figura 4.47, que muestra el diagrama de especiación de Pb(II) en presencia de esos cationes en disolución acuosa.

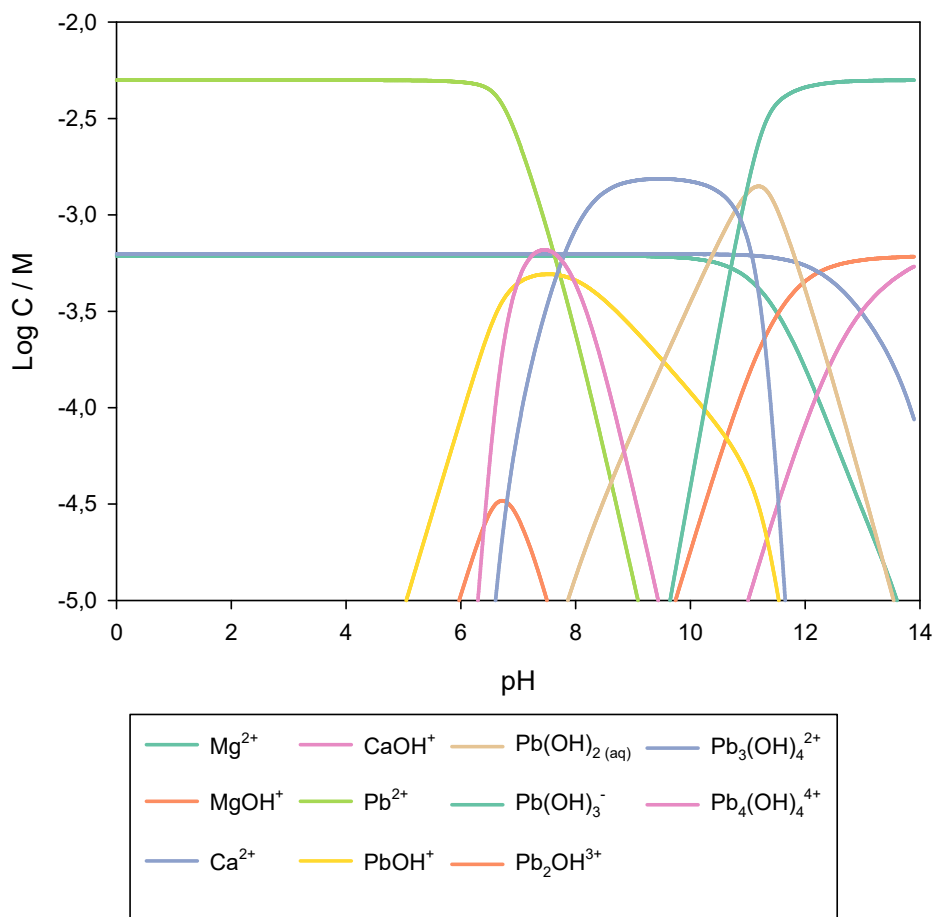


Figura 4.47.- Diagrama de especiación para el sistema Pb(II)-Ca(II)-Mg(II)*.

*Los iones calcio y magnesio se encuentran en la concentración molar mostrada en la Tabla 4.25.

La notable complejidad que a primera vista presenta el diagrama de especiación de la Figura 4.47 no debe llevar a confusión, puesto que en el intervalo de valores pH empleados en este estudio se puede apreciar que en disolución únicamente se encuentran presentes los aquo-complejos de Pb^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} y, por consiguiente, esa complejidad no es tal en las condiciones en que se llevan a cabo los experimentos de bioadsorción de Pb(II) en sistemas monocomponente. Además, conviene tener presente (tal como muestra la Figura) que Ca(II) y Mg(II) se encuentran en

concentraciones ($6,28 \cdot 10^{-4}$ y $6,14 \cdot 10^{-4}$ M, respectivamente) que son del orden de 8 veces inferiores a la del Pb(II) -que se sitúa en $5 \cdot 10^{-3}$ M- por lo que este último compite en condiciones muy favorables por los centros activos del alginato y lo dicho al tratar la influencia de las variables operativas sobre la bioadsorción de Pb(II) en agua Milli-Q (apartado 4.1.1.3) es, en líneas generales, igualmente aplicable al proceso que tiene lugar en agua de embalse.

4.3.4. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Cr (III)

Una vez estudiada la eliminación de Pb (II) en agua de embalse, se procede al estudio de la eliminación de Cr (III) en la misma matriz acuosa. Como se viene haciendo a lo largo de toda la Memoria, en primer lugar se expondrán los resultados del análisis gráfico del diseño de experimentos, a continuación los del análisis gráfico y, por último, se discutirá brevemente el modo en el que las variables operativas afectan al proceso. Los resultados de la matriz de experimentos correspondiente se muestran en la Tabla 4.33.

Los valores de eficiencia de eliminación de Cr(III) son, en general, algo inferiores a los obtenidos cuando la matriz acuosa es agua Milli-Q (véase Tabla 4.6), pero se puede afirmar que, en general, es posible eliminar de la disolución la práctica totalidad del Cr(III) inicialmente presente.

Tabla 4.33.- Porcentajes de eliminación de Cr(III) en agua de embalse.

Experimento	Condiciones			% Eliminación
	T	pH	% Alginato	
1	-1	1	-1	45,00
2	1	-1	1	9,80
3	1	1	-1	27,60
4	0	1,68179	0	100,00
5	0	0	0	62,00
6	0	0	0	62,00
7	1,68179	0	0	42,40
8	1	1	1	83,40
9	0	0	1,68179	100,00
10	-1,68179	0	0	33,60
11	-1	1	1	73,80
12	0	0	0	61,60
13	0	0	0	62,40
14	0	0	0	62,00
15	1	-1	-1	22,80
16	0	0	0	62,80
17	0	-1,68179	0	8,00
18	0	0	-1,68179	17,20
19	-1	-1	-1	3,80
20	0	0	0	62,20
21	0	0	0	62,00
22	-1	-1	1	29,80
23	0	0	0	62,40

4.3.4.1. Análisis numérico

Análisis de la varianza

Los resultados del análisis de la varianza para la eliminación de Cr (III)

en agua de embalse se resumen en la Tabla 4.34. En ella puede observarse que cuatro efectos tienen un valor p menor que 0,05, indicando que las variables operativas correspondientes a dichos efectos ejercen un resultado estadísticamente significativo sobre la variable objetivo con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 4.34.- Análisis de la varianza para la eliminación de Cr (III) en agua de embalse.

Factor	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-p
<i>A:Temperatura</i>	2,6358	0,02	0,8911
<i>B:pH</i>	7418,77	54,89	0,0000
<i>C:Dosis de alginato</i>	4107,76	30,39	0,0001
<i>AA</i>	1967,26	14,55	0,0021
<i>AB</i>	5,78	0,04	0,8394
<i>AC</i>	18,0	0,13	0,7210
<i>BB</i>	475,445	3,52	0,0834
<i>BC</i>	640,82	4,74	0,0485
<i>CC</i>	234,759	1,74	0,2103
<i>Error total</i>	1757,26		
<i>Total (corr.)</i>	16602,5		

$R^2 = 89,42\%$. Estadístico Durbin-Watson = 2,25 (P=0,64).

Error estándar del estimado = 11,63. Error absoluto medio = 5,84.

Ecuación de regresión y coeficientes de correlación

La ecuación cuadrática que ajusta los datos experimentales de eliminación de Cr(III) en agua de embalse es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 \text{Eliminación Cr en agua de embalse} = & 62,4243 + \\
 & 0,439322 \cdot \text{Temperatura} + 23,73088 \cdot \text{pH} + 17,3431 \cdot \text{Dosis de alginato} - \\
 & 11,127 \cdot \text{Temperatura}^2 - 1,85 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{pH} - 1,5 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Dosis de} \\
 & \text{alginato} - 5,47013 \cdot \text{pH}^2 + 8,95 \cdot \text{pH} \cdot \text{Dosis de alginato} - 3,84378 \cdot \text{Dosis de} \\
 & \text{alginato}^2
 \end{aligned}$$

[Ec. 4.15]

Según los coeficientes mostrados en esta ecuación, la temperatura, el pH, la dosis de alginato, además del producto del pH y la dosis de alginato ejercen una influencia positiva sobre la eliminación de Cr en agua de embalse. Sin embargo, el cuadrado de la temperatura, del pH, la dosis de alginato, el producto de la temperatura y la dosis de alginato y el producto de temperatura y pH lo hacen de forma negativa.

El porcentaje de efecto que ejercen cada uno de los factores se recoge en la

Tabla 4.35.- Porcentajes de efecto de cada factor sobre la eficiencia de eliminación de Cr(III) en agua de embalse.

Factor	Porcentaje de efecto
<i>A:Temperatura</i>	0,02
<i>B:pH</i>	50,35
<i>C:Dosis de alginato</i>	26,89
<i>AA</i>	11,07
<i>AB</i>	0,31
<i>AC</i>	0,20
<i>BB</i>	2,68
<i>BC</i>	7,16
<i>CC</i>	1,32

Se puede apreciar que, al igual que en el caso de la eliminación de Cr(III) en agua Milli-Q, el factor que influye en mayor medida sobre la bioadsorción es el pH, seguido por la dosis de alginato. Entre ambos son reponsables de más del 75% de la variabilidad en la eliminación de Cr(III) en agua de embalse.

Optimización de la variable objetivo

Los valores óptimos, codificados y reales, de las variables operativas

que llevarían a una maximización de la variable de respuesta se muestran en la Tabla 4.22. En estas condiciones óptimas el modelo predice un valor máximo ideal para la eliminación de Cr (III) en agua de embalse del 100%.

Tabla 4.36.- Valores óptimos de temperatura, pH y dosis de alginato para un máximo de eliminación de Cr(III) en agua de embalse.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
<i>Temperatura</i>	-1,68179	1,68179	- 0,5364	20 °C
<i>pH</i>	-1,68179	1,68179	0,8866	4
<i>Dosis de alginato</i>	-1,68179	1,68179	1,1115	1,7 %

A la vista de los valores de la Tabla 4.22 se puede concluir que para dos de las tres variables operativas el óptimo se encuentra dentro de la región (-1,+1) y la tercera -la dosis de alginato- ligeramente por encima de +1 (1,1115), lo que da idea de que el intervalo de trabajo ha sido elegido de forma bastante acertada para tratarse de una primera aproximación.

4.3.4.2. Análisis gráfico

Gráfico de Pareto de factores

El gráfico de Pareto de factores para la eliminación de Cr (III) en agua de embalse se muestra en la Figura 4.48. Puede observarse que, tal y como se deduce del análisis de la varianza (Tabla 4.34), los efectos del pH, el cuadrado de la temperatura, la dosis de alginato y el producto del pH con la dosis de alginato se considera que son estadísticamente significativos con una probabilidad del 95 %, dado que sus correspondientes de barras superan la línea vertical. Además, se aprecia el efecto positivo o negativo de las variables de trabajo sobre la variable objetivo, indicadas numéricamente en la Ecuación 4.15.

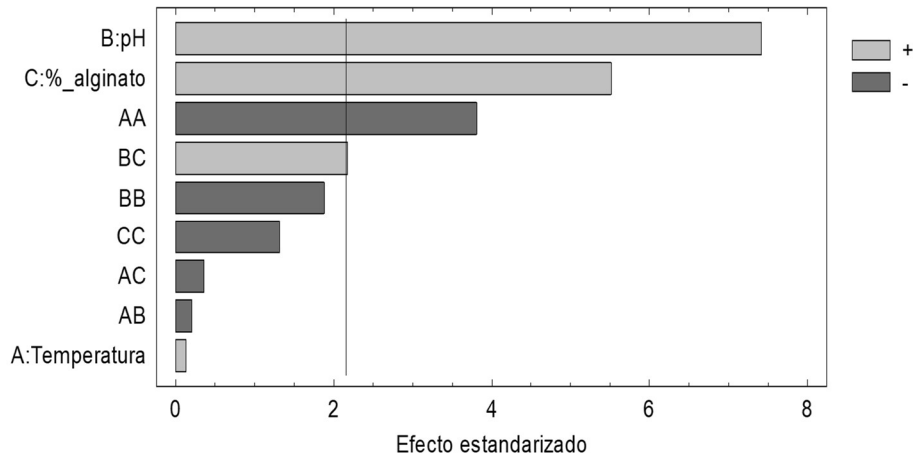


Figura 4.48.- Diagrama de Pareto de factores para la eliminación de Cr(III) en agua de embalse.

Gráfico de efectos principales

En la Figura 4.49 se muestra el gráfico de efectos principales. En él, puede verse que para el pH y la dosis de alginato se aprecia la inexistencia de máximos en la curva dentro de la región de estudio. Así, un aumento en el valor codificado de ambas variables de trabajo se traduce en un incremento del valor de la variable objetivo. En cambio, para la temperatura se observa un máximo en el centro de la gráfica, a valores codificados próximos a 0.

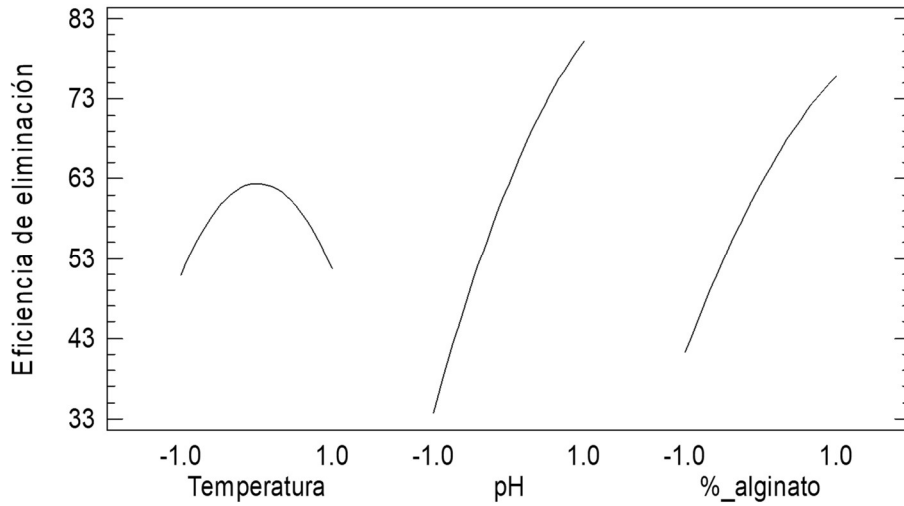


Figura 4.49.- Gráfico de efectos principales para la eliminación de Cr(III) en agua de embalse.

Gráfico de interacción entre variables

En la Figura 4.50 se muestra el gráfico de interacción entre las variables para la eliminación de Cr (III) en agua de embalse.

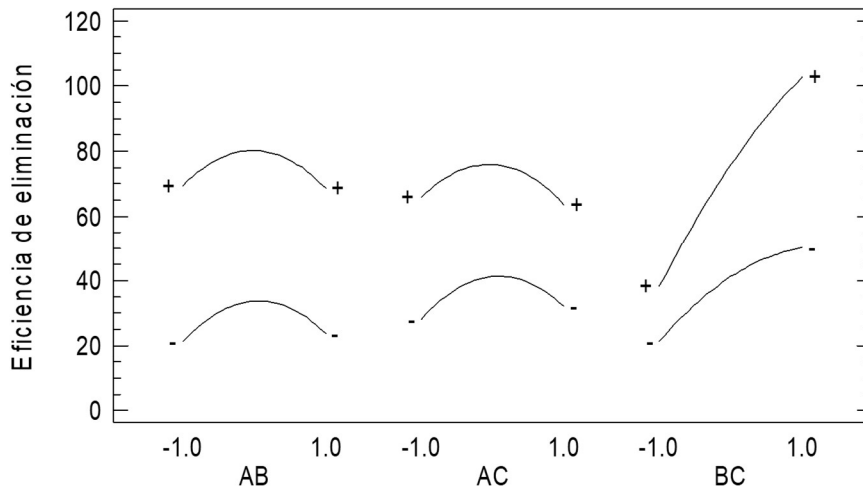


Figura 4.50.- Gráfico de interacción de variables para la eliminación de Cr(III) en agua de embalse. A: Temperatura; B: pH; C: Dosis de alginato.

En este caso, se aprecia claramente la ausencia de la interacción entre la temperatura y el pH, además de entre temperatura y dosis de alginato. Sin embargo, puede afirmarse que se apunta la existencia de interacción entre el pH y la dosis de alginato.

Gráfico de superficie de respuesta y curvas de contorno

En la Figura 4.51 se muestra la superficie de respuesta y las curvas de contorno para la eliminación de Cr (III) en agua embalse.

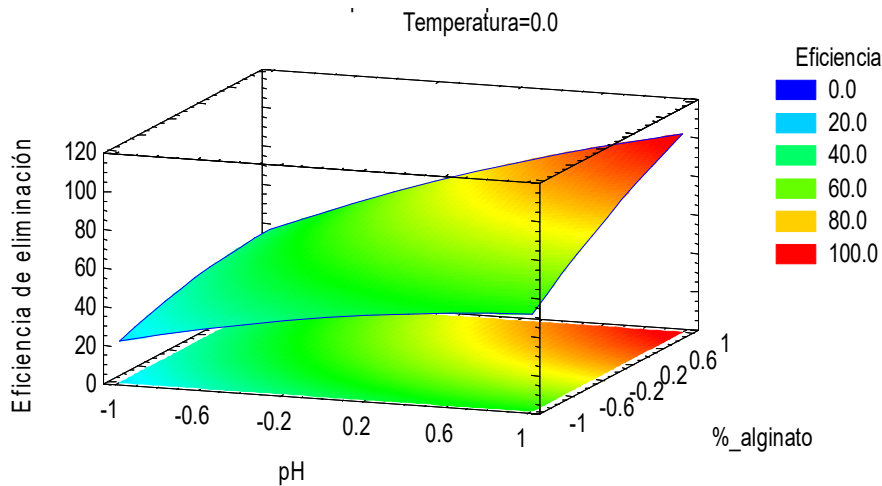


Figura 4.51.- Gráfico de superficie de respuesta pH- Dosis de alginato para la eliminación de Cr(III) en agua de embalse. La temperatura se mantiene constante en su valor central.

Puede observarse que, para porcentajes bajos de dosis de alginato, la variación del efecto del pH es moderada, mientras que para porcentajes altos, dicha variación es más acusada. Cuando el pH toma valores bajos, la variación del efecto de la dosis de alginato es suave, pero cuando toma valores altos, es más severa, lo que está de acuerdo con la existencia de interacciones entre ambas variables tal y como se había apuntado en el

apartado anterior.

Mediante las curvas de contorno se puede apreciar que el máximo de eliminación de Cr (III) en agua de embalse es decir, el 100 % de eliminación, se encuentra en la región donde tanto el pH como la dosis de alginato toman valores altos, próximos a +1.

Gráfico de valores pronosticados frente a observados

En la Figura 4.52 se representa el gráfico de los valores pronosticados frente a los observados para los experimentos realizados. En ella, los puntos representados están relativamente próximos a la bisectriz del primer cuadrante.

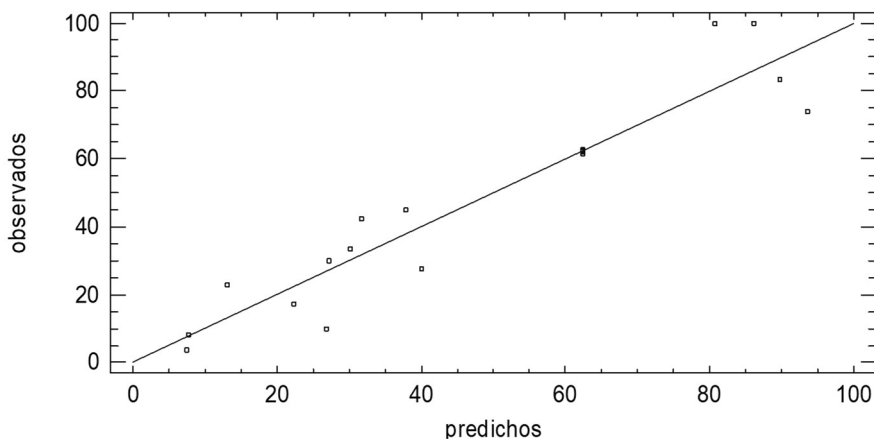


Figura 4.52.- Correlación entre eliminación Cr(III) teórica y experimental.

4.3.4.3. Influencia de las variables operativas

La mayor parte de lo indicado en los apartados 4.1.2 y 4.3.3.3 es igualmente válido aquí, por lo que únicamente se estudiará cómo influye (si es que lo hace) la presencia de cationes, aniones y materia orgánica en

la eficiencia de eliminación de Cr(III) en agua de pantano, que resulta ser muy semejante a la obtenida empleando agua Milli-Q como matriz acuosa.

Si el diagrama de especiación correspondiente al Pb(II) en presencia de Ca(II) y Mg(II) (véase Figura 4.47, apartado 4.3.3.3) ya incluía un importante número de especies químicas en disolución, el diagrama correspondiente al Cr(III) en esas mismas condiciones experimentales es aun más complejo.

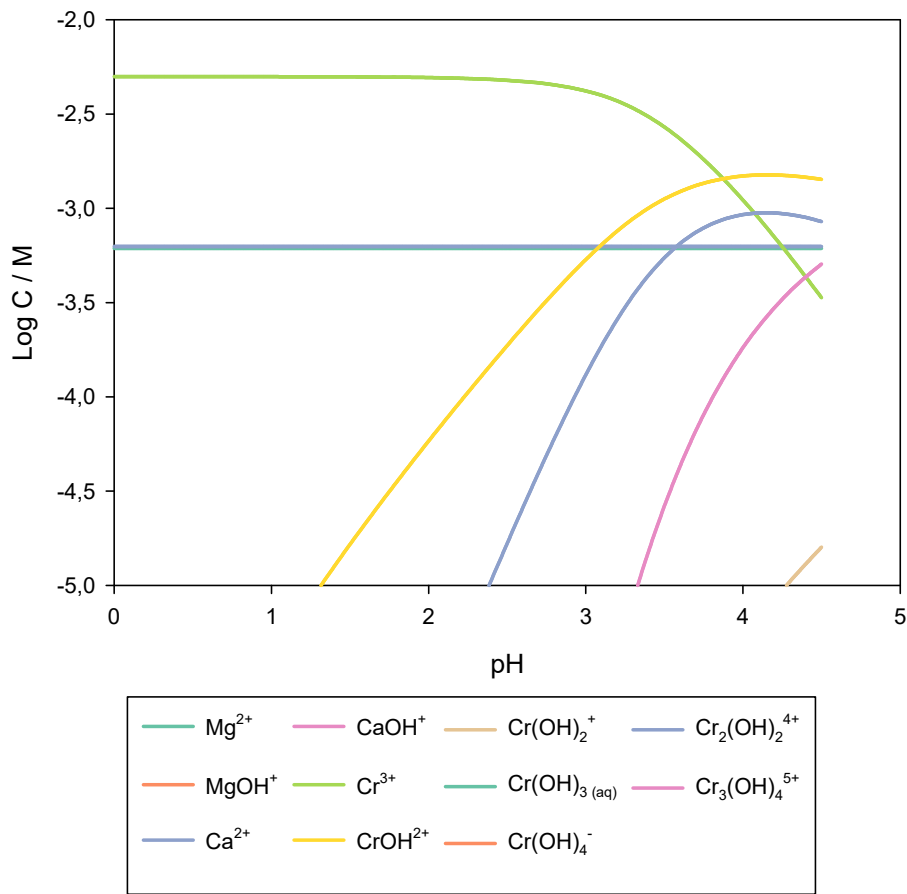


Figura 4.53.- Diagrama de especiación para el sistema Cr(III)-Ca(II)-Mg(II) en el intervalo de pH comprendido entre 1 y 4,5*.

*Los iones calcio y magnesio se encuentran en la concentración molar mostrada en la Tabla 4.25.

Por lo tanto, y para mayor claridad, la Figura 4.53 se ha representado ajustándose exclusivamente al intervalo de pH de interés en este estudio, que es el comprendido entre 1 y 4,5 ó 5.

Así, por ejemplo, a un pH de 4,2 (es decir, en su valor codificado +1) y a una temperatura de 25°C (valor central, 0) el porcentaje de distribución de cada una de las especies de Cr(III) presentes en disolución es el que se muestra en la Tabla 4.37.

Tabla 4.37.- Porcentaje de especies presentes en disolución para el sistema Cr(III)-Mg(II)-Ca(II) a pH = 4,2 y T = 25°C

Especie	Porcentaje en disolución
Cr^{3+}	14,105
$CrOH^{2+}$	30,063
$Cr(OH)_2^+$	0,169
$Cr_2(OH)_2^{4+}$	37,818
$Cr_3(OH)_4^{5+}$	17,845
Mg^{2+}	100
Ca^{2+}	100

A la vista de los valores contenidos en la Tabla 4.37 se puede concluir que el hexaaquo-catión $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (denotado en la Tabla como Cr^{3+}), que es la especie química que presenta una mayor tendencia a ser retenido mediante su interacción con los grupos carboxilato del alginato, representa únicamente el 14% del total de Cr(III) presente en el medio acuoso. Puesto que la concentración total de Cr(III) en disolución es de $5 \cdot 10^{-3}$ M, la concentración del hexaaquo-catión será de $7 \cdot 10^{-4}$ M. Esa concentración es ahora del mismo orden que la de Mg(II) y Ca(III), que se encuentran presentes íntegramente como $Mg^{2+}_{(aq)}$ y $Ca^{2+}_{(aq)}$ y en concentraciones de 6,1 y $6,2 \cdot 10^{-4}$ M. Por lo tanto, la competencia entre las tres especies es marcada y el porcentaje de eliminación de Cr(III) debería ser al bastante

más bajo que en agua Milli-Q. Sin embargo, esa diferencia, que a priori debería ser importante, no lo es tanto habida cuenta de que otra especie que también tiene una marcada afinidad por los ligandos carboxilato, como es el pentaacuomonohidroxo-catión $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (denotado en la Tabla como CrOH^{2+}) y que es el producto de la primera hidrólisis de hexaaquocación, supone el 30% del Cr(III) presente en disolución. Ello implica que un total del 44% del Cr(III) (que supone una concentración de $2,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$) está en forma de especies con alta tendencia a ser adsorbidas y en proporción casi 4 veces superior a las especies $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ y $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ que estarían en condiciones de competir con el Cr(III) por los sitios activos del bioadsorbente. Más aún, de acuerdo con la Tabla 4.36 el modelo predice (y como se verá más adelante se ha podido corroborar) que, operando en condiciones de $\text{pH} = 4$ y a 20°C , se puede alcanzar una eliminación total del Cr(III) presente en disolución. Una explicación a este hecho se puede deducir a partir de los datos de la Tabla 4.38 que representa la distribución porcentual de las distintas especies químicas presentes en disolución en esas condiciones de pH y temperatura.

Tabla 4.38.- Porcentaje de especies presentes en disolución para el sistema Cr(III)-Mg(II)-Ca(II) en las condiciones del óptimo teórico ($\text{pH} = 4$ y $T = 20^\circ\text{C}$)

Especie	Porcentaje en disolución
Cr^{3+}	34,985
CrOH^{2+}	33,088
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	0,088
$\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$	25,580
$\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$	6,259
Mg^{2+}	100
Ca^{2+}	100

A la vista de los valores recogidos en esta Tabla se puede apreciar que casi el 70% del Cr(III) presente en disolución (es decir, una concentración de aproximadamente $3,4 \cdot 10^{-3}$ M) se encuentra en forma de especies con alta tendencia a coordinar con los ligandos carboxilato que compiten favorablemente con el $Mg^{2+}_{(aq)}$ y el $Ca^{2+}_{(aq)}$ que, además, se encuentran en menor concentración ($6,1$ y $6,2 \cdot 10^{-4}$ M, es decir, unas 3 veces inferior si se toman conjuntamente). Todo ello hace posible que se eliminen cantidades de Cr(III) cercanas al 100% presente en disolución.

4.3.5. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE CATIONES EN SISTEMAS BICOMPONENTE

Para concluir el estudio de la eliminación de Pb(II) y Cr(III) en agua de embalse se ha llevado a cabo una matriz experimental correspondiente a un sistema bicomponente en el que ambos cationes se encuentran presentes en disolución en cantidades equimolares, como se hizo al estudiar la bioadsorción de estos metales en agua Milli-Q.

Los resultados de esa matriz experimental se muestran en la Tabla 4.39. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para sistemas monocomponente en la misma matriz acuosa (Tablas Tabla 4.29 y Tabla 4.33), se puede apreciar que, tal como ocurría en el caso de la bioadsorción de ambos metales en agua Milli-Q, los resultados de eficiencia de eliminación en el sistema bicomponente son menores que en los respectivos sistemas monocomponente. En el caso del Pb(II), concretamente, son de media -en términos relativos- un 25% inferiores. Para el Cr(III) esta diferencia es aun mayor, alcanzando el 50% por término medio.

Tabla 4.39.- Eficiencias de eliminación de Pb(II) y Cr(III) en agua de embalse en sistemas bicomponente

Expto	Condiciones			% Eliminación Pb(II)	% Eliminación Cr(III)
	T	pH	% Alginato		
<i>1</i>	-1	1	-1	37,60	28,80
<i>2</i>	1	-1	1	53,40	17,80
<i>3</i>	1	1	-1	37,20	22,40
<i>4</i>	0	1,68179	0	66,00	48,00
<i>5</i>	0	0	0	66,20	24,40
<i>6</i>	0	0	0	66,20	24,80
<i>7</i>	1,68179	0	0	66,80	26,40
<i>8</i>	1	1	1	78,80	49,80
<i>9</i>	0	0	1,68179	82,20	45,00
<i>10</i>	-1,68179	0	0	58,60	20,80
<i>11</i>	-1	1	1	70,60	39,80
<i>12</i>	0	0	0	66,00	24,80
<i>13</i>	0	0	0	66,00	25,00
<i>14</i>	0	0	0	66,20	24,80
<i>15</i>	1	-1	-1	22,80	13,60
<i>16</i>	0	0	0	66,20	24,80
<i>17</i>	0	-1,68179	0	6,00	4,00
<i>18</i>	0	0	-1,68179	18,20	8,60
<i>19</i>	-1	-1	-1	28,20	6,40
<i>20</i>	0	0	0	66,20	24,40
<i>21</i>	0	0	0	66,20	24,80
<i>22</i>	-1	-1	1	45,00	20,20
<i>23</i>	0	0	0	66,10	24,80

Como ha venido haciéndose hasta aquí, se procederá en primer lugar al análisis numérico del diseño de experimentos, a continuación al análisis gráfico y, por último, se harán algunas consideraciones al respecto de la influencia de las variables operativas sobre la eficiencia de eliminación de ambos cationes.

4.3.5.1. Análisis numérico

Análisis de la varianza

El análisis de la varianza para la eliminación de Pb (II) y Cr(III) en sistemas bicomponente se resume en la Tabla 4.40.

Tabla 4.40.- Análisis de Varianza para la eficiencia de eliminación en agua de embalse en sistemas bicomponente.

Pb(II) en presencia de Cr(III)			
Factor	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-p
<i>A:Temperatura</i>	70,4902	2,69	0,1250
<i>B:pH</i>	2430,26	92,70	0,0000
<i>C:Dosis de alginato</i>	5331,8	203,37	0,0000
<i>AA</i>	154,534	5,89	0,0305
<i>AB</i>	8,0	0,31	0,5901
<i>AC</i>	81,92	3,12	0,1006
<i>BB</i>	2100,57	80,12	0,0000
<i>BC</i>	228,98	8,73	0,0112
<i>CC</i>	877,632	33,47	0,0001

$R^2 = 97,06 \%$. Estadístico Durbin-Watson = 2,67 (P=0,92).
Error estándar del estimado = 5,12. Error absoluto medio = 2,53.

Cr(III) en presencia de Pb(II)			
Factor	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-p
<i>A:Temperatura</i>	33,1915	2,20	0,1619
<i>B:pH</i>	1837,4	121,78	0,0000
<i>C:Dosis de alginato</i>	857,662	56,84	0,0000
<i>AA</i>	7,14011	0,47	0,5036
<i>AB</i>	0,605	0,04	0,8444
<i>AC</i>	31,205	2,07	0,1740
<i>BB</i>	0,3115	0,02	0,8880
<i>BC</i>	32,805	2,17	0,1641
<i>CC</i>	1,2586	0,08	0,7773

$R^2 = 93,46 \%$. Estadístico Durbin-Watson = 2,00 (P=0,39).
Error estándar del estimado = 3,88. Error absoluto medio = 2,16.

En esta tabla puede observarse que, en el caso del Pb(II), seis efectos tienen un valor p menor que 0,05, indicando que las variables operativas correspondientes a dichos efectos ejercen un resultado estadísticamente significativo sobre la variable objetivo con un nivel de confianza del 95 %. Por su parte, para la eficiencia de eliminación del Cr(III), únicamente dos efectos son estadísticamente significativos con un nivel de confianza del 95 %. Además, el ajuste de los datos experimentales al modelo es muy bueno.

Ecuación de regresión y coeficientes de correlación

Las ecuaciones cuadráticas que definen la eficiencia de eliminación de Pb(II) y Cr(III) en sistemas bicomponente en función de las variables operativas se muestran a continuación:

$$\text{Eliminación Pb} = 60,8657 + 2,2719 \cdot \text{Temperatura} + 13,3399 \cdot \text{pH} + 19,7589 \cdot \text{Dosis de alginato} - 3,1186 \cdot \text{Temperatura}^2 + 1 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{pH} + 3,2 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Dosis de alginato} - 11,4978 \cdot \text{pH}^2 + 5,35 \cdot \text{pH} \cdot \text{Dosis de alginato} - 7,43197 \cdot \text{Dosis de alginato}^2$$

[Ec. 4.16]

Según los coeficientes mostrados en la Ecuación 4.16, la temperatura, el pH, la dosis de alginato, el producto de la temperatura y el pH, el producto de la temperatura y la dosis de alginato y el producto del pH y la dosis de alginato ejercen una influencia positiva sobre la eliminación de Pb en presencia de Cr. Sin embargo, el cuadrado de la temperatura, del pH y de la dosis de alginato lo hacen de forma negativa.

$$\text{Eliminación Cr} = 23,2831 + 1,55897 \cdot \text{Temperatura} + 11,5992 \cdot \text{pH} + 7,9247 \cdot \text{Dosis de alginato} - 0,670348 \cdot \text{Temperatura}^2 - 0,275 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{pH} + 1,975 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Dosis de alginato} - 0,140016 \cdot \text{pH}^2 + 2,025 \cdot \text{pH} \cdot \text{Dosis de alginato} - 0,281438 \cdot \text{Dosis de alginato}^2$$

[Ec. 4.17]

Por su parte, la temperatura, el pH, la dosis de alginato, el producto de la temperatura y la dosis de alginato y el producto del pH y la dosis de alginato, ejercen una influencia positiva sobre la eliminación de Cr (III) en presencia de Pb (II). Sin embargo, el cuadrado de la temperatura además del producto de la temperatura y el pH y los cuadrados del pH y la dosis de alginato lo hacen de forma negativa.

Los porcentajes de efecto de cada uno de los factores sobre la eliminación de Pb(II) y Cr(III) se recogen en la Tabla 4.41.

Tabla 4.41.- Porcentajes de efecto de cada factor sobre la eficiencia de eliminación de Pb(II) y Cr(III) en sistemas bicomponente en agua de embalse

Factor	Porcentaje de efecto Pb(II)	Porcentaje de efecto Cr(III)
<i>A:Temperatura</i>	0,64	1,17
<i>B:pH</i>	21,95	64,56
<i>C:Dosis de alginato</i>	48,17	30,14
<i>AA</i>	1,20	0,22
<i>AB</i>	0,12	0,04
<i>AC</i>	1,26	1,87
<i>BB</i>	16,31	0,01
<i>BC</i>	3,53	1,97
<i>CC</i>	6,81	0,04

Los valores de la Tabla están en concordancia con los obtenidos para ambos cationes en agua Milli-Q y de embalse. Es digno de mención el hecho de que, para el caso del Cr(III) en sistema multicomponente, casi el 95% del efecto de las variables lo ejercen el pH y la dosis de alginato, de tal modo que el resto influyen sobre la eliminación de Cr(III) en muy poca medida.

Optimización de la variable objetivo

Los valores óptimos, codificados y reales, que llevarían a una maximización de la variable de respuesta de las variables operativas se muestran en la Tabla 4.42.

Tabla 4.42.- Valores óptimos de temperatura, pH y dosis de alginato para la eliminación de Pb (II) y Cr (III) en sistemas bicomponente.

Eliminación de Pb(II) en presencia de Cr(III)				
Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
<i>Temperatura</i>	-1,68179	1,68179	1,3915	37,5°C
<i>pH</i>	-1,68179	1,68179	1,03176	4,2
<i>Dosis alginato</i>	-1,68179	1,68179	1,68179	2 %
Eliminación de Pb(II) en presencia de Cr(III)				
Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
<i>Temperatura</i>	-1,68179	1,68179	1,68179	40 °C
<i>pH</i>	-1,68179	1,68179	1,54945	4,9
<i>Dosis alginato</i>	-1,68179	1,68179	1,68179	2 %

En estas condiciones óptimas el modelo predice un valor máximo ideal de un 89,93% para eficiencia de eliminación de Pb (II) en presencia de Cr (III) en agua de embalse. No obstante, como se puede observar en la citada tabla, ese valor óptimo se alcanza en el extremo superior (1,68179) de la

dosis de alginato y pasado el límite de trabajo (-1, 1) para la temperatura y el pH, aunque para esta última variable el valor es sólo ligeramente superior a 1.

Por otra parte, el óptimo predicho para la eliminación de Cr (III) en presencia de Pb (II) por el modelo empleado se sitúa en un 64,32%. Por lo tanto, puede afirmarse que, si bien la presencia de Cr(III) en disolución no parece afectar de forma notable a la eficiencia de eliminación de plomo la presencia de Pb(II) en disolución sí afecta apreciablemente a la eficiencia de eliminación de cromo.

La experiencia previa indica que, en la medida de lo posible, se debe procurar operar en el intervalo de valores (-1, 1) para todas las variables de trabajo, por lo que el valor óptimo predicho en esta tabla puede no ser necesariamente alcanzado en esas condiciones experimentales. Como se indicará más abajo al analizar la curva de superficie de respuesta, que se limita al citado intervalo (-1, 1), el óptimo que cabría esperar para la eficiencia de eliminación de cada uno de los cationes en el sistema bicomponente puede ser ligeramente inferior.

4.3.5.2. Análisis gráfico

Gráfico de Pareto de factores

El gráfico de Pareto de factores para la eliminación de Pb (II) y Cr (III) en sistemas bicomponente se muestra en la Figura 4.54.

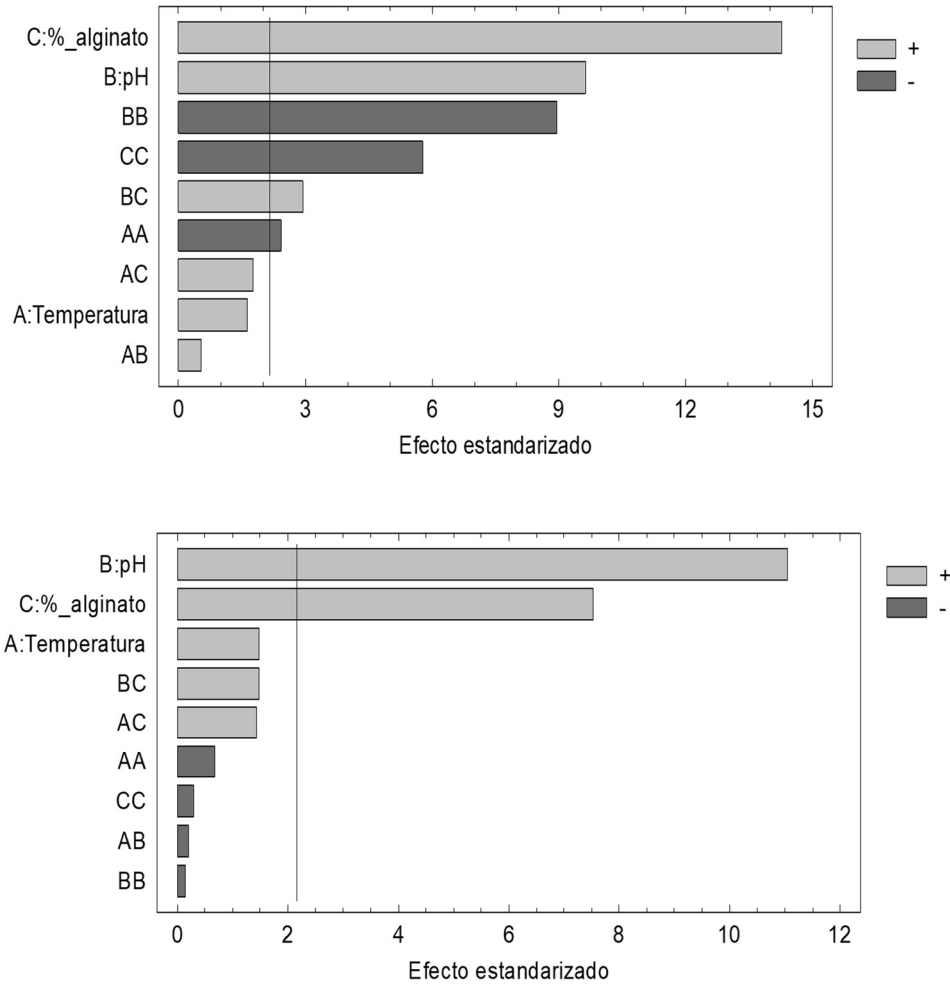


Figura 4.54.- Gráfico de Pareto de factores para la eficiencia de eliminación de Pb (arriba) y Cr (abajo) en agua de embalse y sistema bicomponente.

Puede observarse que, para el caso del Pb(II), tal y como se deduce del análisis de la varianza (Tabla 4.40), los factores en los que interviene la variable Temperatura, el producto de temperatura y dosis de alginato, además del producto de Temperatura y pH, no ejercen un efecto estadísticamente significativo sobre la variable de respuesta con una probabilidad del 95 %, dado que sus correspondientes barras no superan la

línea vertical. Además, se aprecia el efecto positivo o negativo de las variables de trabajo sobre la variable objetivo, que ya se indicaba numéricamente en la Ecuación 4.16.

En el caso de la eficiencia de eliminación de Cr(III), se puede observar que el efecto del pH sobre la variable de respuesta es estadísticamente significativo y ejerce una influencia positiva sobre la variable de respuesta, al igual que la dosis de alginato. Las demás variables no son estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95%.

Gráfico de efectos principales

En la Figura 4.55 se muestra el gráfico de efectos principales. En él, puede verse que para la dosis de alginato no hay un máximo en la curva dentro de la región de estudio. Así, un aumento en el valor codificado de la variable de trabajo se traduce en un incremento del valor de la variable objetivo. En cambio, para el pH y la temperatura se observa un máximo en la parte final de la gráfica, a valores codificados próximos a +1.

A partir del gráfico de efectos principales para la eliminación de Cr (III) en presencia de Pb (II), mostrado igualmente en la Figura 4.55, puede concluirse que la influencia de la temperatura en la variable de respuesta alcanza el máximo dentro del intervalo de trabajo, en la zona próxima al valor codificado de +1. En cambio, esto no ocurre con el pH, ni con la dosis de alginato cuyas curvas no presentan máximos en el intervalo de trabajo. En dichas variables, un aumento del valor codificado, produce un aumento en la eficiencia de eliminación.

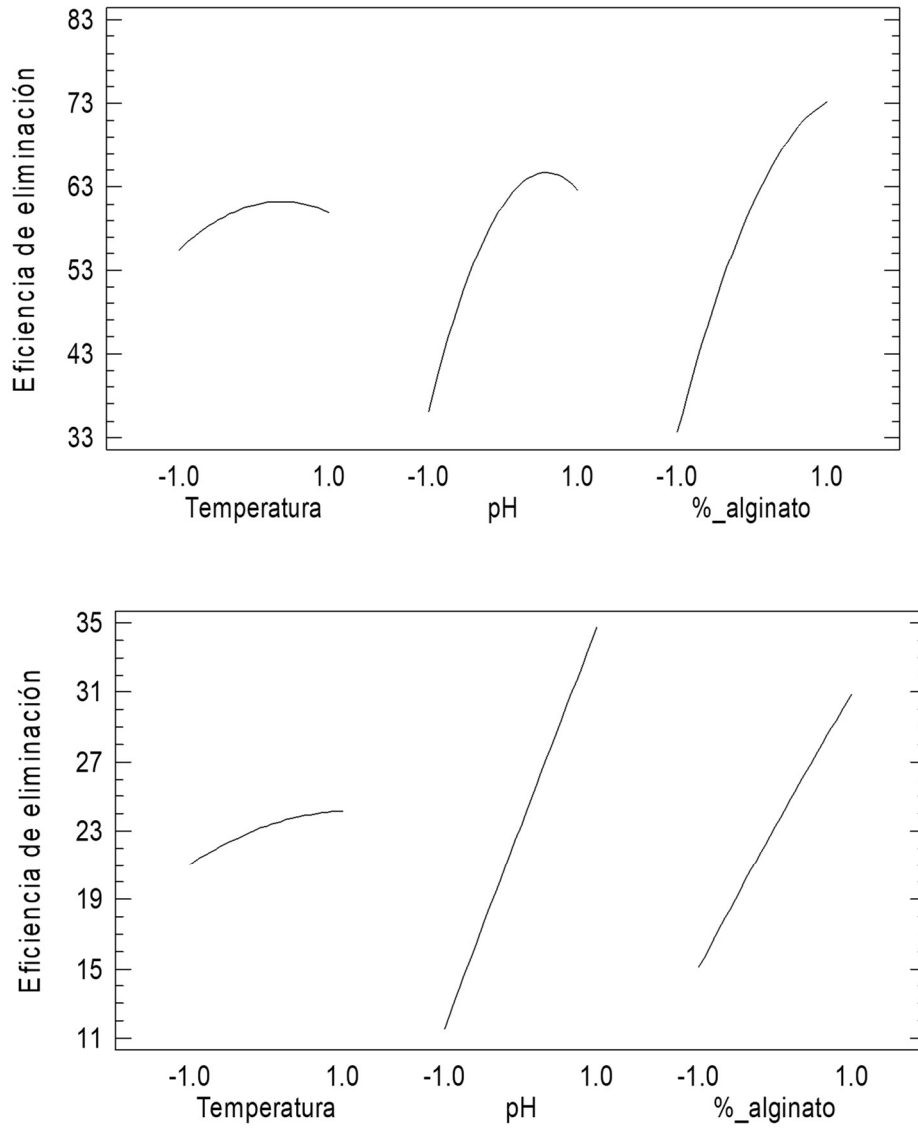


Figura 4.55.- Gráfico de efectos principales para la eficiencia de eliminación de Pb (arriba) y Cr (abajo) en agua de embalse y sistema bicomponente.

Gráfico de interacción entre variables

En la Figura 4.46 se muestra el gráfico de interacción entre las variables para la eliminación de cationes en sistemas bicomponente en agua de embalse.

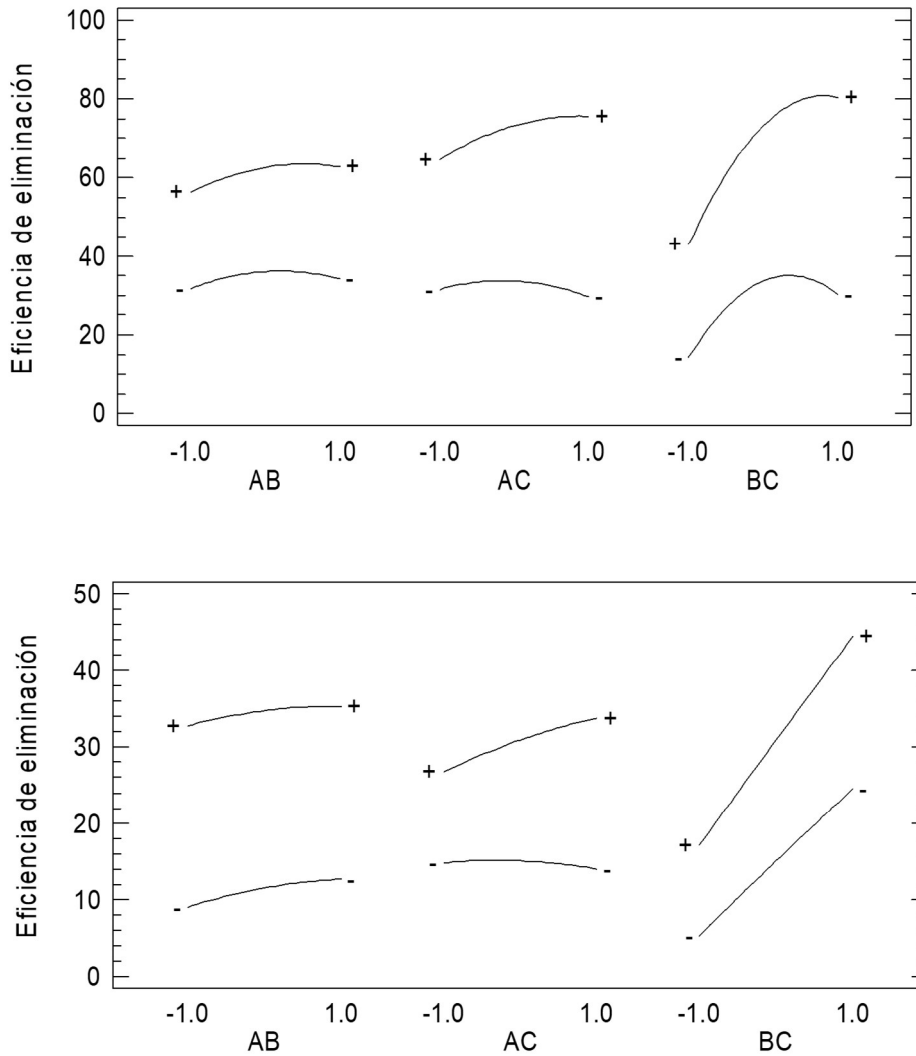


Figura 4.56.- Gráfico de interacción entre variables para la eficiencia de eliminación de Pb (arriba) y Cr (abajo) en agua de embalse y sistema bicomponente.

En el caso de la eliminación de Pb(II), se aprecia claramente la ausencia de la interacción entre la temperatura y el pH además de la temperatura y la dosis de alginato. Del mismo modo, puede afirmarse que se apunta la interacción entre el pH y la dosis de alginato, aunque fuera del intervalo de trabajo, en la zona inferior de la gráfica, donde las curvas tienden a intersectar.

En lo relativo al Cr(III), puede observarse que, dentro del intervalo de trabajo, no hay interacción entre las variables; no obstante, en el extremo inferior de la gráfica de las curvas de la dosis de alginato y el pH, tienden a intersectar, poniendo de manifiesto la presencia de interacciones.

Gráfico de superficie de respuesta y curvas de contorno

En la parte superior de la Figura 4.47 se muestra la superficie de respuesta y las curvas de contorno para la eliminación de Pb (II) en sistemas bicomponente en agua de embalse. Fijada la temperatura en su valor central, puede observarse que para bajos valores de pH y de dosis de alginato se establece un bajo porcentaje de eliminación del citado metal en disolución. En cambio, a medida que aumenta el pH la variación de la dosis de alginato es más pronunciada, lo cual pone de manifiesta la existencia de interacción entre variables, alcanzándose un máximo de eliminación alrededor del 80%.

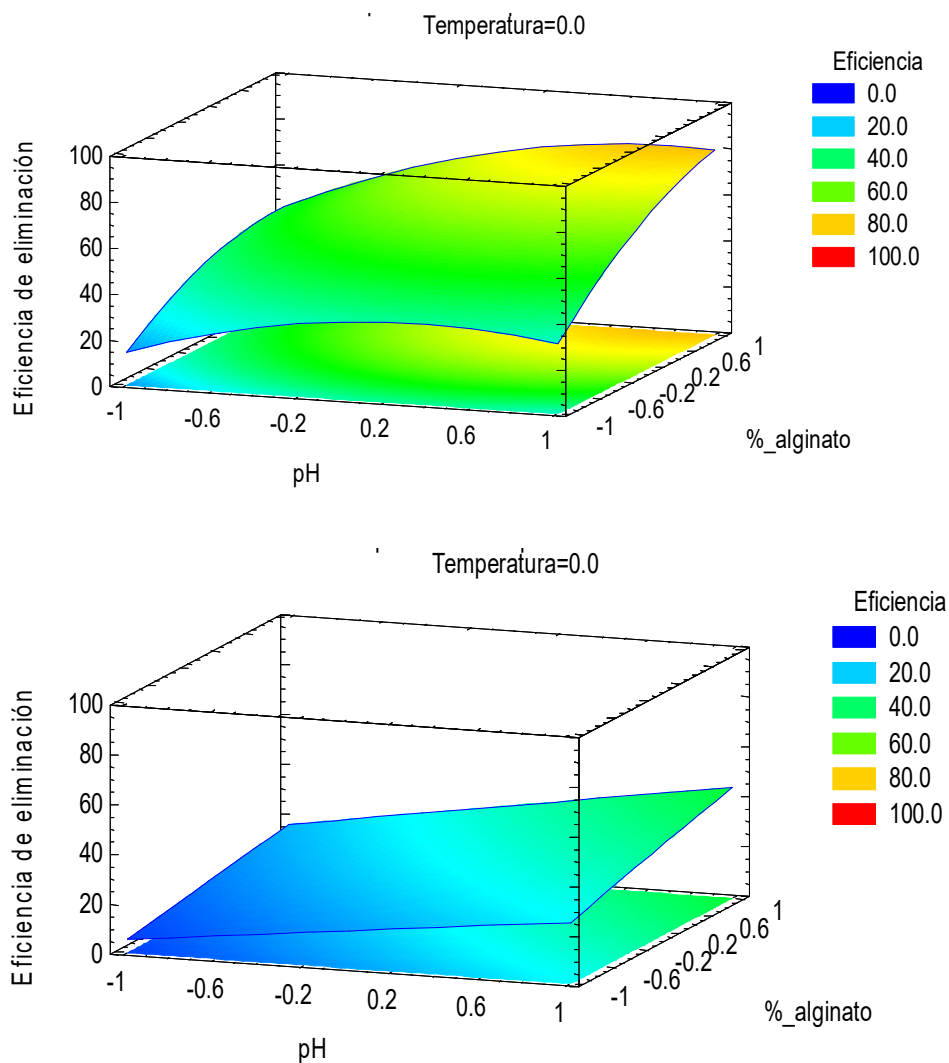


Figura 4.57.- Gráfico de superficie de respuesta y curvas de contorno pH- Dosis de alginato para la eficiencia de eliminación de Pb (arriba) y Cr (abajo) en agua de embalse y sistemas bicomponente. La temperatura se mantiene constante en su valor central.

Para el caso de la eliminación de Cr(III) en sistemas bicomponente, como puede apreciarse, para dosis bajas de alginato y pH, los porcentajes de eliminación son muy bajos. Sin embargo, a medida que aumenta el valor del pH, se observa una variación moderada de la dosis de alginato,

alcanzando el valor máximo del porcentaje de eliminación alrededor del 60%.

Gráfico de valores pronosticados frente a observados

En la Figura 4.48 se representa el gráfico de los valores pronosticados frente a los observados para los experimentos realizados.

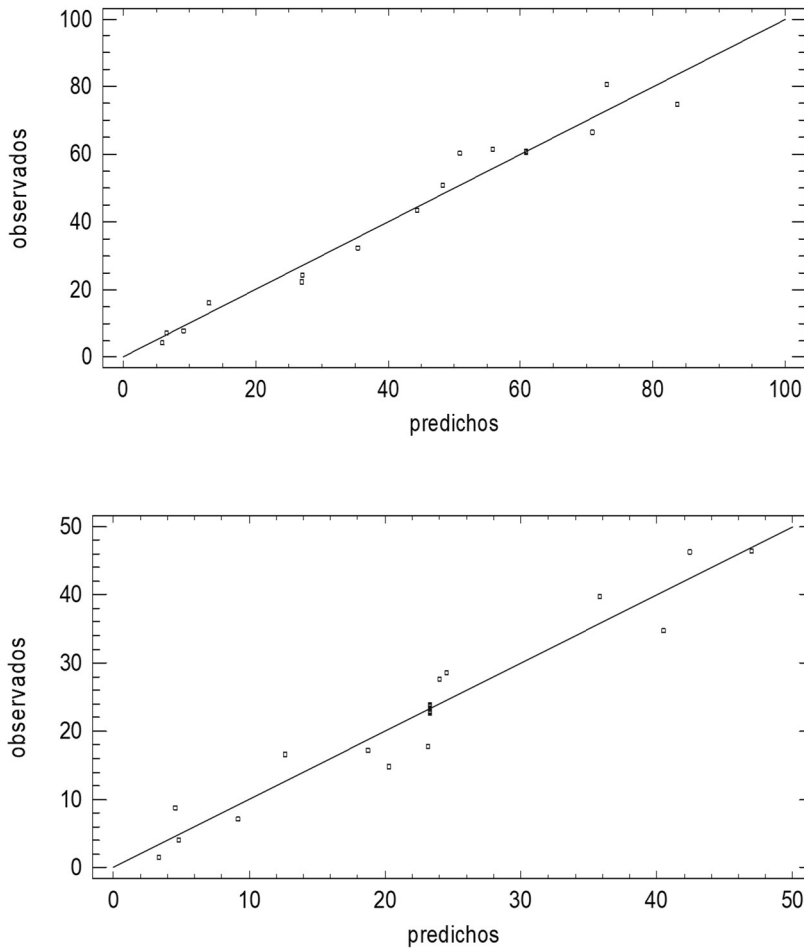


Figura 4.58.- Gráfico de valores observados frente a predichos para la eficiencia de eliminación de Pb (arriba) y Cr (abajo) en agua de embalse y sistemas bicomponente.

En ambos casos, los puntos representados están muy próximos a la bisectriz del primer cuadrante. Por lo tanto, se verifica la bondad de la ecuación que proporciona el método utilizado en el diseño.

4.3.5.3. Influencia de las variables operativas

Al igual que en casos anteriores, la dosis de alginato y el pH son las dos variables operativas que afectan en mayor medida a la eficiencia de eliminación de los cationes metálicos presentes en disolución. La razón por la que la dosis de alginato afecta a la cantidad retenida de Pb(II) y/o Cr(III) ya ha sido discutida antes y no se volverá a tratar aquí. La otra variable que ejerce un marcado efecto sobre la eficiencia de eliminación es el pH, como se acaba de indicar.

Para analizar con más detalle el modo en que el pH condiciona la bioadsorción de los cationes metálicos, se ha representado el diagrama de especiación de la Figura 4.59. Para el cálculo de dicho diagrama se ha empleado la temperatura correspondiente al óptimo de eliminación de Pb(II), es decir, 37.5°C (véase Tabla 4.42). Por razones de brevedad no se muestra el diagrama resultante a 40°C (óptimo para la eliminación de cromo), pero sí se han calculado -y se indican más adelante- el porcentaje de cada especie química a esa temperatura.

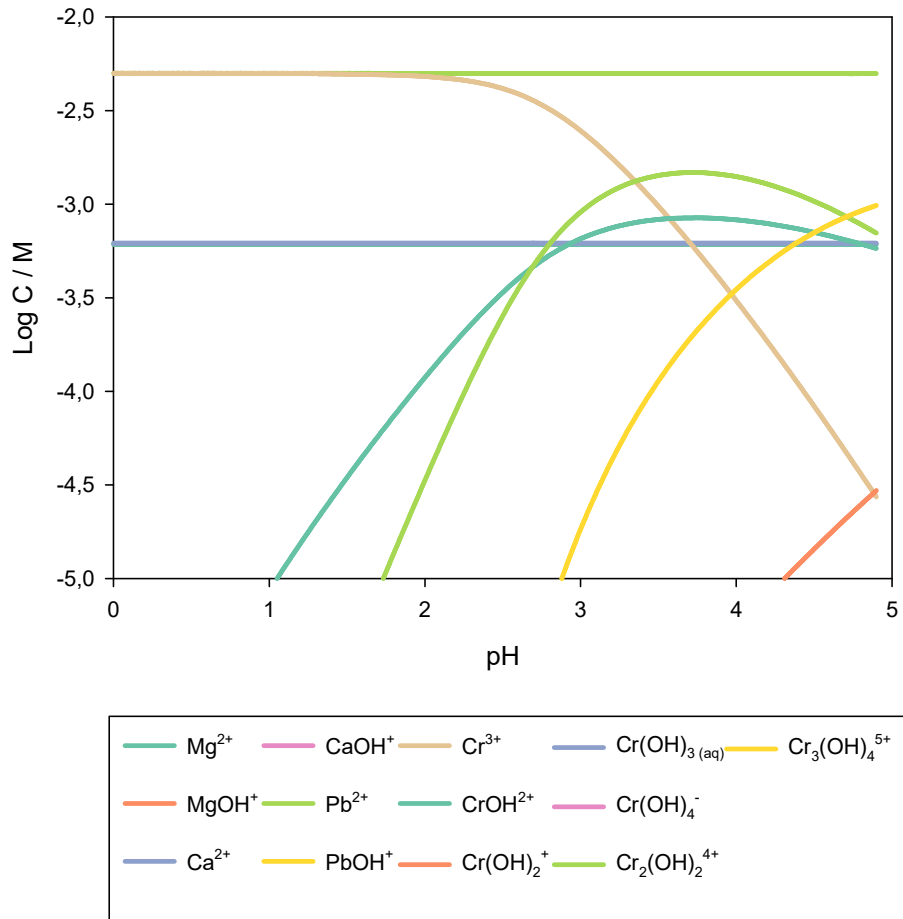


Figura 4.59.- Diagrama de especiación para el sistema Pb(II)-Cr(III)-Ca(II)-Mg(II) a 37,5°C en el intervalo de pH comprendido entre 0 y 5*.

*Los iones calcio y magnesio se encuentran en la concentración molar mostrada en la Tabla 4.25

Como ocurre siempre que está presente el ion Cr(III) en disolución, el diagrama de especiación es bastante complejo, apareciendo ya a valores relativamente bajos de pH al menos tres especies más aparte del hexaaquocación $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Tales especies son el pentaquomonohidroxo-cation, la especie dinuclear denotada en el gráfico como $Cr_2(OH)_2^{4+}$ (en la que conviene recordar que los dos ligandos hidroxilo actúan como puentes entre

los dos átomos de cromo) y la especie trinuclear resultante de la condensación que tiene lugar entre la especie trinuclear que se acaba de mencionar y el pentaquomonohidroxo catión complejo.

Por su parte, tanto Ca(II) como Mg(II) se encuentran presentes exclusivamente como cationes divalentes hidratados y más del 99,9% del Pb(II) se encuentra como $[Pb(H_2O)_n]^{2+}$. Los valores de los porcentajes de cada una de las especies presentes en disolución se detallan en la Tabla 4.43.

Tabla 4.43.- Porcentaje de especies presentes en disolución para el sistema Pb(II)-Cr(III)-Mg(II)-Ca(II) en las condiciones de los óptimos de eliminación de Pb(II) y Cr(III)

Especie	Porcentaje en disolución (T= 37,5°C; pH=4,2)	Porcentaje en disolución (T= 40°C; pH=4,9)
Pb^{2+}	99,957	99,784
$PbOH^+$	0,036	0,178
$Pb_2(OH)^+$	0,007	0,178
Cr^{3+}	3,693	0,546
$CrOH^{2+}$	15,772	11,625
$Cr(OH)_2^+$	0,16	0,591
$Cr_2(OH)_2^{4+}$	51,291	28,089
$Cr_3(OH)_4^{5+}$	29,083	59,149
Mg^{2+}	100	100
Ca^{2+}	100	100

A la vista de los valores que se muestran en la Tabla, se puede concluir que, a 37,5°C y pH 4,2, la adsorción de Pb(II) está claramente favorecida respecto a la de Ca(II) y Mg(II), puesto que se encuentra en una concentración aproximadamente 8 veces mayor que la de estos iones. Igualmente, la adsorción de Cr(III) se ve dificultada por la presencia, exclusivamente, de un 19% aproximadamente de especies con alta tendencia a la unión a ligandos carboxilato (es decir, Cr^{3+} y $CrOH^{2+}$)

mientras que el 80% restante del Cr(III) se encuentra en forma de productos iniciales de la condensación (dímero o trímero) cuyo tamaño y afinidad por los ligandos carboxilato del alginato dificultan su bioadsorción.

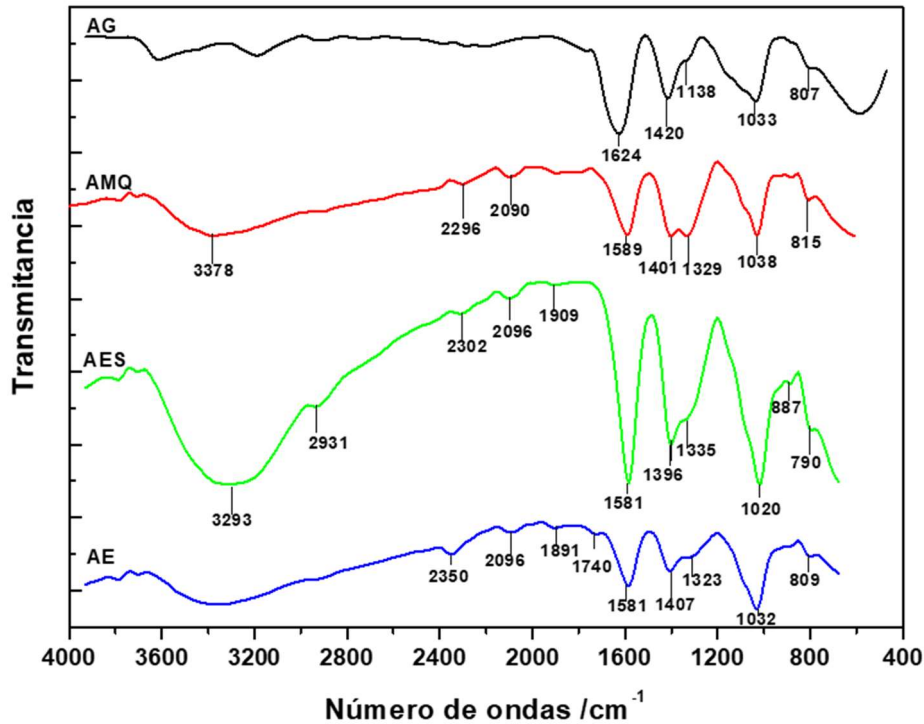


Figura 4.60.- Espectros FTIR de gránulos de alginato-plomo-cromo en distintas matrices acuosas.

Por otra parte, con el objetivo de analizar, en las condiciones de trabajo que dan lugar a los óptimos de eliminación que acaban de ser descritos, el tipo de interacción que se produce entre el catión metálico y los ligandos carboxilato del alginato, se han representado en la Figura 4.60 los espectros FTIR de los gránulos obtenidos en las condiciones experimentales que dan lugar, al menos teóricamente, a un máximo de eliminación de los cationes metálicos.

Como ya se ha indicado con anterioridad, para ello se recurre a calcular la distancia entre las bandas correspondientes a $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$. Esas distancias se resumen en la Tabla 4.44

Tabla 4.44.- Valores de $\Delta\nu$ obtenidos para el alginato sódico y para los gránulos formados en presencia de Pb(II) y Cr(III) en diversas matrices acuosas sintéticas.

Muestra	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{COO}^-) (\text{cm}^{-1})$
AG	1624	1420	204
AMQ	1589	1401	188
AES	1581	1396	185
AE	1581	1407	174

A partir de los valores que se presentan en la Tabla se puede concluir que, habida cuenta de que los desplazamientos de las bandas son similares entre sí y al obtenido para el alginato, el mecanismo por el cual interaccionan los ligandos carboxilato con el catión metálico es de tipo puente coordinado bidentado.

4.3.6. OPTIMIZACIÓN SIMULTÁNEA DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE Cr(III) Y Pb(II) EN SISTEMAS BICOMPONENTE

Además de la optimización de cada respuesta por separado, es de particular interés la optimización simultánea de múltiples respuestas, en este caso de la eficiencia de eliminación de Pb(II) y Cr(III).

Para ello se ha procedido como ya se expuso en los apartados 4.1.4 y 4.2.2. Por consiguiente, se procedió a analizar la optimización simultánea de la eficiencia de eliminación de Pb(II) y Cr(III) presentes en disolución acuosa, con el objetivo de determinar las condiciones experimentales que,

al menos teóricamente, permiten maximizar la eliminación de ambos metales de forma conjunta.

En primer lugar, se ha analizado la función de deseabilidad que se representa en la Figura 4.61. En ella se aprecia que a medida que aumentan tanto el pH como la dosis de alginato se tiende a maximizar el valor de la deseabilidad total, lo que implica que -al menos teóricamente- es posible alcanzar elevados porcentajes de eliminación de ambos cationes simultáneamente.

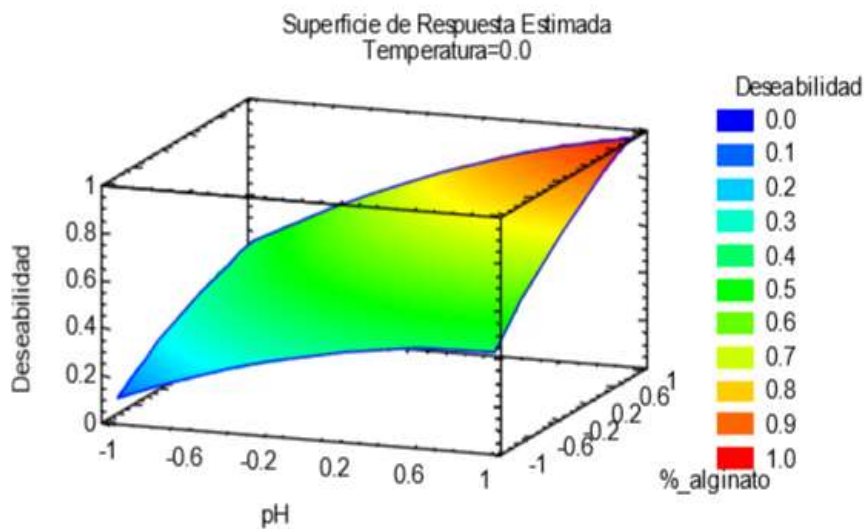


Figura 4.61.- Gráfico de superficie de respuesta de la función de deseabilidad dosis de alginato-pH para la optimización simultánea de la eliminación de Pb(II) y Cr(III) en agua de embalse.

Por su parte, los valores de las variables operativas que conducen a un máximo de eficiencia de eliminación de Pb (II) y Cr (III) que predice el modelo son los que se muestran en la Tabla 4.45.

Tabla 4.45.- Valores óptimos de temperatura, pH y dosis de alginato para un máximo de eliminación simultánea de Pb(II) y Cr(III) en agua de embalse.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo codificado	Óptimo real
<i>Temperatura</i>	-1,68179	1,68179	-0,297878	22 °C
<i>pH</i>	-1,68179	1,68179	0,99669	4
<i>Dosis alginato</i>	-1,68179	1,68179	1,43583	1,9%

Operando en las condiciones experimentales que se recogen en la Tabla 4.45 el modelo predice una eficiencia de eliminación máxima de Pb (II) de un 80,83% y de un 47,11% para el Cr(III).

El valor tan bajo de eficiencia de eliminación de Cr(III) pone de manifiesto que este catión compite de forma muy desfavorable frente a otras especies químicas presentes en disolución en esas condiciones de pH y temperatura.

Para tratar de explicar este comportamiento, se ha procedido a calcular el diagrama de especiación de Mg(II), Ca(II), Pb(II) y Cr(III) en las condiciones experimentales que dan lugar al óptimo, es decir, a 22°C. Dicho diagrama de especiación se muestra en la Figura 4.62. En esta figura se puede observar que mientras Pb(II), Ca(II) y Mg(II) permanecen en forma de aquo-catión a lo largo de todo el intervalo de pH en el que se ha realizado el estudio (y, por consiguiente, al pH óptimo de 4) el Cr(III) presenta una amplia variedad de especies.

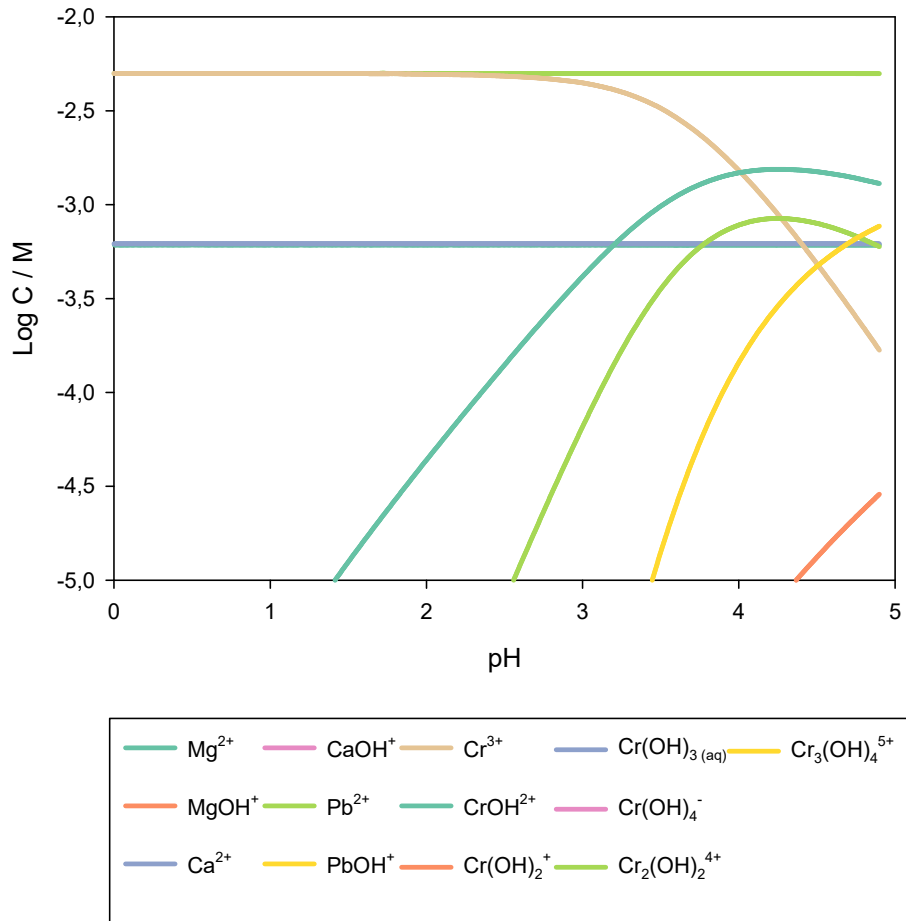


Figura 4.62.- Diagrama de especiación para el sistema Pb(II)-Cr(III)-Ca(II)-Mg(II) en agua de embalse y a T=22°C en el intervalo de pH comprendido entre 0 y 5*.

*Los iones calcio y magnesio se encuentran en la concentración molar mostrada en la Tabla 4.25.

A partir del diagrama de la Figura 4.62 es posible calcular entonces los porcentajes de cada una de las especies químicas presentes en disolución. Dichos porcentajes se recogen en la Tabla 4.46.

Tabla 4.46.- Porcentaje de especies presentes en disolución para el sistema Cr(III)-Mg(II)-Ca(II) a pH = 4,2 y T = 25°C

Especie	Porcentaje en disolución
Pb^{2+}	99,981
$PbOH^+$	0,019
$Pb_2(OH)^+$	0
Cr^{3+}	30,453
$CrOH^{2+}$	29,577
$Cr(OH)_2^+$	0,082
$Cr_2(OH)_2^{4+}$	31,226
$Cr_3(OH)_4^{5+}$	8,662
Mg^{2+}	100
Ca^{2+}	100

Los datos incluidos en la Tabla indican que el Cr(III) se encuentra, en proporciones prácticamente idénticas, en tres formas diferentes y que la cantidad de Cr(III) presente en la disolución como hexaaquo-complejo (que es la forma más favorable para la bioadsorción) es únicamente del 30%. Puesto que, como se ha indicado anteriormente y puede corroborarse a la vista de la Tabla, tanto Ca(II) como Mg(II) y Pb(II) se encuentran en alta concentración (iguales a 6,2 y $6,1 \cdot 10^{-4}$ M para Ca^{2+} y Mg^{2+} , respectivamente y $5 \cdot 10^{-3}$ M para el Pb^{2+}) si se compara con el $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ($1,5 \cdot 10^{-3}$ M), la adsorción de cromo se ve desfavorecida frente a la del resto de cationes metálicos presentes en disolución.

4.3.7. CONFIRMACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ÓPTIMOS TEÓRICOS

El principal objetivo del presente estudio es analizar las condiciones experimentales que darían lugar a una mejor eliminación de Cr(III) y Pb(II) en disolución acuosa mediante un proceso de bioadsorción con

alginato sódico.

A lo largo del estudio se han determinado, de forma teórica y con la ayuda del diseño estadístico de experimentos, las condiciones óptimas de eliminación de ambos cationes. Evidentemente, se hace necesario confirmar desde el punto de vista experimental la validez del modelo empleado. Por lo tanto, se han planteado una serie de experimentos en las condiciones predichas por el modelo a fin de optimizar el proceso objeto de estudio en lo que respecta a la eficiencia de eliminación.

La Tabla 4.47 recoge, de forma resumida, las condiciones experimentales que dan lugar a cada uno de los óptimos, el óptimo predicho y su correspondiente confirmación (o no) experimental.

Tabla 4.47.- Óptimos predichos por el modelo para la eliminación de Pb(II) y Cr(III) en agua de embalse y confirmación experimental

Condiciones experimentales			Óptimo	
Temperatura (°C)	pH	Dosis de Alginato (%)	Predicho	Experimental
21	3,7	1,9	100% eliminación Pb(II)	99,8% eliminación Pb(II)
20	4,0	1,7	100% eliminación Cr(III)	100% eliminación Cr(III)
37,5	4,2	2,0	89,9% eliminación Pb(II)*	85,6% eliminación Pb(II)*
40	4,9	2,0	64,3% eliminación Cr(III)**	61,2% eliminación Cr(III)**
22	4,0	1,9	80,8% eliminación Pb(II)***	83,6% eliminación Pb(II)***
			47,1% eliminación Cr(III)***	49,0% eliminación Cr(III)***

* Eliminación de Pb(II) en sistema bicomponente; ** Eliminación de Cr(III) en sistema bicomponente; *** Eliminación simultánea de ambos cationes

Los resultados de la Tabla 4.47 ponen claramente de manifiesto que, en general, el modelo empleado proporciona unas condiciones óptimas teóricas que se corresponden de manera más que notable con sus respectivas confirmaciones experimentales.

Un reto pendiente para futuras investigaciones sería tratar de soslayar, en la medida de lo posible, el efecto competitivo que presenta el Pb(II) frente al Cr(III) cuando ambos se encuentran simultáneamente en disolución, de tal forma que se mantengan altos valores de eficiencia de eliminación de Pb(II), en el entorno del 80%, pero aumentando la eficiencia de eliminación de Cr(III) que en este momento alcanza apenas el 50%.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha llevado a cabo el estudio de la eliminación de Pb (II) y Cr (III) en sistemas mono- y bicomponente en agua Milli-Q y en agua de embalse, mediante el uso de alginato sódico como bioadsorbente. Se ha planteado un diseño estadístico de experimentos con el objetivo de estudiar la influencia de tres variables de trabajo (temperatura, pH y dosis de alginato) sobre la eliminación de los mencionados iones. A partir de los resultados experimentales obtenidos se han podido extraer las siguientes conclusiones:

Primera.- El proceso de biosorción de Pb (II) y Cr(III) en sistemas monocomponente en agua Milli-Q ha conducido a resultados experimentales que son ajustados satisfactoriamente por el modelo matemático propuesto.

Segunda.- En la mayoría de los sistemas estudiados, el pH y la dosis de alginato son las dos variables operativas que ejercen una mayor influencia sobre la eficiencia de eliminación de los cationes metálicos en disolución. El efecto de la temperatura es mucho menos marcado.

Tercera.- En todos los sistemas objeto de estudio en este trabajo se apunta la presencia de interacciones entre, al menos, un par de variables operativas (generalmente el pH y la dosis de alginato), lo que justifica el empleo del diseño estadístico de experimentos como metodología de trabajo.

Cuarta.- Mediante la aplicación del diseño estadístico de experimentos y de la metodología de superficie de respuesta se han podido determinar las condiciones experimentales que perminten alcanzar valores de

eliminación de Pb(II) y Cr(III) en sistemas monocomponente en agua Milli-Q cercanos al 100%.

Quinta.- En la bioadsorción de Pb(II) en sistemas monocomponente el pH afecta en gran medida a la eficiencia de eliminación pero no a la especie de Pb(II) que se encuentra en disolución, que es, invariablemente, la del aquo-cation $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. Por tanto, la influencia del pH debe atribuirse exclusivamente a la forma en que se encuentra el adsorbente. Atendiendo al valor del pH del punto de carga cero del alginato, que es aproximadamente igual a 4, se puede afirmar que en los experimentos llevados a cabo a pH por debajo de 4 el adsorbente se encontrará con carga neta positiva, lo que incide de forma negativa sobre la adsorción de cationes. A valores por encima del pH_{PCC} los grupos carboxilato se encuentran disociados y con carga neta negativa, lo que se traduce en una muy superior capacidad de eliminación de cationes.

Sexta.- En la bioadsorción de Cr(III) en sistemas monocomponente el pH afecta tanto a la forma en que éste se encuentra en disolución como a la carga neta superficial del alginato. Por consiguiente, la influencia del pH sobre los procesos en los que se ve involucrado el cromo es mayor y más compleja.

Séptima.- Para los procesos llevados a cabo en sistemas bicomponente empleando el agua Milli-Q como matriz acuosa el Pb(II) compite siempre de forma ventajosa con el Cr(III) para ocupar los sitios activos de la superficie del adsorbente. Tales sitios activos se identifican con los restos carboxilato del alginato, un polímero constituido por unidades monoméricas de ácido D-manurónico y L-gulurónico unidos con un enlace $\beta(1,4)$ y, por tanto, la bioadsorción de Pb(II) o Cr(III) puede considerarse

como la consecuencia del establecimiento de un enlace dador-aceptor en el que el catión metálico alberga en sus orbitales libres los pares electrónicos no compartidos de los grupos carboxilato presentes en el alginato.

Octava.- En el caso de la eliminación de Cr(III) en presencia de Pb(II) en agua Milli-Q la formación de productos de condensación incipiente del catión $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tales como complejos di-, tri- o tetranucleares, mucho más voluminosos que el catión $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ se traduce en una menor capacidad de bioadsorción de cromo.

Novena.- Tras el estudio de la cinética de eliminación de Pb (II) y Cr (III) en sistemas monocomponente en agua Milli-Q, se pudo comprobar que ninguna de las variables de trabajo (temperatura, pH y dosis de alginato) ejercía una influencia estadísticamente significativa sobre la velocidad de eliminación de Pb (II).

Décima.- La presencia de una relativamente amplia variedad de especies de Cr(III) en disolución a los diferentes valores de pH a los que se realizan los experimentos de bioadsorción afecta también a la cinética del proceso de bioadsorción. Los experimentos cinéticos pusieron de manifiesto que dicho proceso se da en dos etapas, una inicial (entre 0 y 10-15 minutos), rápida, en la que un gran número de sitios activos del alginato se encuentran disponibles para la bioadsorción y una segunda más lenta, dependiente de la velocidad a la que los aquohidroxo-complejos de Cr(III) difunden a través de los poros del adsorbente hasta alcanzar sitios activos menos accesibles donde se produce la adsorción de esas especies al menos parcialmente condensadas.

Undécima.- La aplicación de la técnica de espectrofotometría de infrarrojo por transformada de Fourier pone de manifiesto que el mecanismo de la biosorción de iones Pb(II) y Cr (III) en disolución acuosa es compatible con la formación de complejos carboxilato bidentados puente entre estos iones y los grupos $-\text{COO}^-$ de las cadenas de alginato.

Duodécima.- El proceso de biosorción de Pb (II) y Cr(III) en sistemas monocomponente en agua de embalse también se ajusta satisfactoriamente al modelo matemático propuesto. La presencia de diversos cationes y aniones (sin olvidar la materia orgánica) contenidos en el agua de embalse no supone cambios importantes en el proceso de bioadsorción de Pb(II) por alginato sódico, más allá de un ligero retraso en la adsorción. La eficiencia de eliminación permanece prácticamente inalterada. Además, la presencia de cationes divalentes como Ca(II) y Mg(II) no afecta al modo en el que se produce la interacción entre los grupos carboxilato del alginato y el Pb(II) y el Cr(III).

Decimotercera.- Los resultados de eficiencia de eliminación de Pb(II) y Cr(III) en agua de embalse en sistemas bicomponente son menores que en los respectivos sistemas monocomponente. En el caso del Pb(II), son de media -en términos relativos- un 25% inferiores. Para el Cr(III) esta diferencia es aun mayor, alcanzando el 50% por término medio. Ello parece deberse a la escasa presencia en disolución de especies con alta tendencia a la unión a ligandos carboxilato (Cr^{3+} y CrOH^{2+}) así como a la existencia de altas concentraciones de productos iniciales de la condensación (complejos di-o trinucleares, principalmente) cuyo mayor tamaño y menor afinidad por los ligandos carboxilato del alginato dificultan su bioadsorción.

Decimocuarta.- El efecto competitivo entre el plomo y el cromo es particularmente notable en el caso de la eliminación simultánea de Cr (III) y Pb (II) en la matriz de agua de embalse, posiblemente debido a que la cantidad de Cr(III) presente en la disolución como hexaaquo-complejo (que es la forma más favorable para la bioadsorción) es muy baja en comparación con la de $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ y, sobre todo, $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ de tal modo que la adsorción de cromo se ve desfavorecida frente a la del resto de cationes metálicos presentes en disolución.

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

- Abdessalem, A. N., Bellakhal, N., Dachraoui, M., & Oturan, M. (2008). Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, 334–341.
- Alguacil, F. J., & Merino, Y. (1998). Biotratamiento de contaminantes de origen inorgánico. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 34, 428-436.
- Allen, S. J., & Brown, P. A. (1995). Isotherm analyses for single component and multicomponent metal sorption onto lignite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 62, 17-24.
- Almendros Molina, A. I. (2016). *Biosorción de níquel con residuos vegetales. Valorización del biosorbente agotado mediante tratamientos termoquímicos*. Tesis Doctoral: Universidad de Granada.
- Arias Charry, A. E., Sánchez Quintero, L. E., & Osorio, R. (2008). *Efectos por exposición al cromo en trabajadores de talleres de cromado en la ciudad de Neiva*. Convenio USCO – Universidad Del Tolima, Neiva.
- Ayarza, J. L. (2014). Los alginatos: 20000 usos de las algas submarinas. *Revista de Química PUCP*, 28, 19-23.
- Barceló, L., & López de Alda, M. (2011). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel científico- técnico de seguimiento de la política de aguas*.

(págs. 1-26). Barcelona: Fundación nueva cultura del agua.

Barros, M., Silva, E., Arroyo, P., Tavares, C., Schneider, M., Suszek, M., & Sousa-Aguiar, E. (2004). Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chemical Engineering Science*, 59, 5959-5966.

Beolchini, F., Pagnanelli, F., Toro, L., & Vegliò, F. (2006). Ionic strength effect on copper biosorption by *Sphaerotilus natans*: equilibrium study and dynamic modelling in membrane reactor. *Water Research*, 40, 144-152.

Bermejo Campos, D. F. (2016). *Remoción de plomo y cadmio presente en aguas residuales mineras mediante biosorción en columnas con bagazo de caña y cáscara de cacao*. Proyecto Fin de Carrera: Universidad de Cuenca, Ecuador.

Bertagnolli, C., da Silva, M., & Guibal, E. (2014). Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. *Chemical Engineering Journal*, 237, 362-371.

Bertagnolli, C., Uhart, A., Dupin, J., da Silva, M., Guibal, E., & Desbrieres, J. (2014). Biosorption of chromium by alginate extraction products from *Sargassum filipendula*: Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *Bioresource Technology*, 164, 264-269.

Bhattacharyya, D., & Cheng, C. Y. (1987). Activated carbon adsorption of heavy metal chelates from single and multicomponent systems. *AIChE Environmental Progress and Sustainable Energy*, 6, 110-

118.

- Blanchard, G., Maunaye, M., & Martin, G. (1984). Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites. *Water Research*, 18(12), 1501-1507.
- Brillas, E., Baños, M., Skoumal, M., Cabot, P., Garrido, J., & Rodríguez, R. (2007). Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, 68, 199-209.
- Burriel, F., Lucena, F., Arribas, S., & Hernández, J. (1998). *Química Analítica Cualitativa. 16ª edición*. Madrid: Ed. Paraninfo.
- Canadell Estrada, A. (2010). *Comparación de la adsorción del boro en perlas de alginato y alginato/alúmina*. Proyecto Fin de Carrera: Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona.
- Cardoso, S., Costa, C., Nishikawa, E., da Silva, M., & Vieira, M. (2017). Biosorption of toxic metals using the alginate extraction residue from the brown algae *Sargassum filipendula* as a natural ion-exchanger. *Journal of Cleaner Production*, 165, 491-499.
- Cazón, J., Benítez, L., Donati, E., & Viera, M. (2012). Biosorption of chromium(III) by two brown algae *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida*: Equilibrium and kinetic study. *Engineering in Life Sciences*, 12(1), 95-103.
- Chandia, N. P., Matsuhira, B., & Vázquez, A. E. (2001). Alginic acids in *Lessonia trobeculate*: Characterization by formic acid hydrolysis

and FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 46, 81-87.

Chen, J. ..., & Wang, L. (2004). Characterization of metal adsorption kinetics properties in batch and fixed-bed reactors. *Chemosphere*, 54, 397-404.

Chen, J. P., & Lin, M. S. (2001). Equilibrium and kinetic of metal on ion adsorption onto a commercial h-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *Water Research*, 35, 2385-2394.

Chen, J., Li, G., Liu, Q., Ni, J., Wu, W., & Lin, J. (2010). Cr(III) ionic imprinted polyvinyl alcohol/sodium alginate (PVA/SA) porous composite membranes for selective adsorption of Cr(III) ions. *Chemical Engineering Journal*, 165, 465-473.

Chen, J., Wang, L., & Zou, S. (2007). Determination of lead biosorption properties by experimental and modeling simulation study. *Chemical Engineering Journal*, 131, 209–215.

Chen, J., Xing, H., Guo, H., Li, G., Weng, W., & Hu, S. (2013). Preparation, characterization and adsorption properties of a novel 3-aminopropyltriethoxysilane functionalized sodium alginate porous membrane adsorbent for Cr(III) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 248-249, 285-294.

Chu, K. H., & Hashim, M. A. (2000). Adsorption of copper(II) and EDTA-chelated copper(II) onto granular activated carbons. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 75, 1054-1060.

- Coaquira Paucar, M. P., & Quispe Diaz, N. C. (2014). *Obtención de arcilla modificada apilarada y su aplicación como material adsorbente en efluentes industriales contaminados con metales pesados (Pb, Cu y Cd)*. Arequipa: Universidad Nacional San Agustín.
- Colthup, N., Daly, L., & Wiberley, S. (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed.* Londres: Academic Press.
- Corapcioglu, M. O., & Huang, C. P. (1987). The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. *Water Research*, 9, 1031-1044.
- Costa, C., Queiroz, B., Landers, R., & da Silva, M. (2018). Equilibrium study of binary mixture biosorption of Cr(III) and Zn(II) by dealginated seaweed waste: investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, en prensa.
- Costa, N., Lourenço, J., & Pereira, Z. (2011). Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 107(2), 234-244.
- Cox, J. S., Smith, D. S., Warren, L. A., & Ferris, F. G. (1999). Characterizing heterogeneous bacterial surface functional groups using discrete affinity spectra for proton binding. *Environmental Science & Technology*, 33, 4514-4521.
- Damià Barceló, L., & López de Alda, M. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. En

Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas.
Barcelona: Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-
CSIC.

Delgado, A., Anselmo, A. M., & Novais, J. M. (1998). Heavy metal biosorption by dried powdered mycelium of *Fusarium flocciferum*. *Water Environment Research*, 70, 370-375.

Doménech, X. (1998). *Química de la hidrosfera: origen y efectos de la contaminación.* Madrid: Miraguano Ediciones.

Dzombak, D., & Morel, F. M. (1990). *Surface complexation modelling, Hydrous ferric oxide.* Londres: Wiley-Interscience Publications.

Eggen, T., Moeder, M., & Arukwe, A. (2010). Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants. *Science of The Total Environment*, 408, 5147-5157.

Escudero, C., Gabaldón, C., Marzal, P., & Villaescusa, I. (2008). Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 476–485.

Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 27, 991-1007.

Filote, C., Volf, I., Santos, S., & Botelho, C. (2018). Bioadsorptive removal of Pb(II) from aqueous solution by the biorefinery. *Science of the Total Environment*, 648, 1201–1209.

- Fiol, N., Escudero, C., Poch, J., & Villaescusa, I. (2006). Preliminary studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column. *Reactive and Functional Polymers*, 66, 795-807.
- Fuks, L., Filipiuk, D., & Majdan, M. (2006). Transition metal complexes with alginate biosorbent. *Journal of Molecular Structure*, 792-793, 104-109.
- Gabaldón, C., Marzal, P., & Alvarez-Hornos, F. (2006). Modelling Cd(II) removal from aqueous solutions by adsorption on a highly mineralized peat. Batch and fixed-bed column experiments. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1107-1112.
- Gabaldón, C., Marzal, P., Ferrer, J., & Seco, A. (1996). Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon. *Water Research*, 30, 3050-3060.
- Gabaldón, C., Marzal, P., Seco, A., & González, J. A. (2000). Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. *Separation Science and Technology*, 35, 1039-1053.
- García Peña, I. (2012). *Evaluación de metales pesados en plantas de acelga (Beta vulgaris, L) regadas con agua residual tratada*. Tesis Doctoral: Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Saltillo, México.
- Geetha, P., Latha, M., Pillai, S., & Koshy, M. (2019). Nanoalginate based

- biosorbent for the removal of lead ions from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies. *Science of the Total Environment*, 122, 17–23.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73.
- González, G. (2009). *Intercambio iónico en geles de alginato de calcio*. Tesis Doctoral: Instituto Tecnológico de Durango, México.
- Guo, X., Zhang, S., & Shan, X. Q. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 134-142.
- Gupta, B., Curran, M., Hasan, S., & Ghosh, T. K. (2009). Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 954-960.
- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H., & Jorgensen, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*, 36, 357-393.
- Hernández, G. (2012). Avances tecnológicos en la producción de alginatos en México. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 13, 155-168.
- Herrero, O., Martín, J. P., Freire, P. F., López, L. C., Peropadre, A., & Hazen, M. (2012). Toxicological evaluation of three contaminants of emerging concern by use of the *Allium cepa* test. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*,

743, 20-24.

Hidalgo López, A. (2012). *Valoración de residuos de biomasa en la industria de la construcción*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Hintermeyer, B. A., Lacour, N. A., Pérez Padilla, A., & Tavani, E. L. (2004). Análisis comparativo de la separación de Cromo(III) de un líquido curtiente residual por precipitación, ósmosis inversa y adsorción. *XVI Congreso Latinoamericano de Químicos y técnicos de la Industria del Cuero*. Buenos Aires: AAQTIC-Asociación Argentina de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero.

Hintermeyer, B. H., Lacour, N. A., & Tavani, E. L. (2013). Reutilización del Cromo (III) contenido en el líquido residual de curtido. *Segundas Jornadas de Investigación y Transferencia*. Buenos Aires: Universidad Nacional La Plata.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332-340.

<http://estrucplan.com.ar>. (16 de Noviembre de 2018). Obtenido de <http://estrucplan.com.ar/producciones/contenido-tecnico/p-efluentes-liquidos-y-gaseosos/fuentes-de-contaminacion-del-agua/>

<https://laaditiqigrupoc.wordpress.com>. (16 de Noviembre de 2018). Obtenido de <https://laaditiqigrupoc.wordpress.com/2009/11/04/intercambio-ionico/>

- Huber, M., Gobel, A., Joss, A., Nadine Hermann, N., Löffler, D., Mc Ardell, C. S., . . . von Gunten, U. (2005). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environmental Science & Technology*, 39, 4290–4299.
- Iqbal, M., Schiewer, S., & Cameron, R. (2009). Mechanistic elucidation and evaluation of biosorption of metal ions by grapefruit peel using FTIR spectroscopy, kinetics, and isotherms modeling, cations displacement and EDX analysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 1516 - 1526.
- Izquierdo Sanchis, M. (2010). *Eliminación del metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso*. Tesis Doctoral: Universidad de Valencia.
- Jardim, W. F., Montagner, C. C., Pescara, I. C., Umbuzeiro, G. A., Di Dea-Bergamasco, A., Eldridge, M. L., & Sodr , F. F. (2012). An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Separation and Purification Technology*, 84, 3-8.
- Jevtitch, M., & Bhattacharyya, D. (1983). Separation of heavy metal chelates by activated carbon: effect of surface and species charge. *Chemical Engineering Communications*, 23, 191-213.
- Kastelan-Macan, M., Ahel, M., Horvat, A. J., Jabucar, D., & Jovancic, P. (2007). Water resources and waste water management in Bosnia and Herzegovina, Croatia and the State Union of Serbia and Montenegro. *Water Policy*, 9, 319-343.

- Khasawneh, M., Bowling, S. R., Kaewkuekool, S., & Rae Cho, B. (2002). A Cost-Effective Strength-Stress Reliability Modeling and Optimization in Engineering Design. *Proceedings of the Industrial Engineering Research Conference*.
- Ko, D. C., Porter, J. F., & McKay, G. (2000). Optimised correlations for the fixed-bed adsorption ions on bone char. *Chemical Engineering Science*, 55, 5819-5829.
- Kolpin, D., Schnoebelen, D., & Thurman, M. (2004). Degradates Provide Insight to Spatial and Temporal Trends of Herbicides in Ground Water. *Ground Water*, 42, 601-608.
- Kumari, S., Mahapatra, S., & Das, S. (2017). Ca-alginate as a support matrix for Pb(II) biosorption with immobilized biofilm associated extracellular polymeric substances of *Pseudomonas aeruginosa* N6P6. *Chemical Engineering Journal*, 328.
- Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption geloster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Lagoa, R., & Rodrigues, J. (2007). Evaluation of Dry Protonated Calcium Alginate Beads for Biosorption Applications and Studies of Lead Uptake. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 143, 115-128.
- Lapworth, D., Baran, N., Stuart, M., & Ward, R. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287-303.

- Le Van, M. D., Yon, C. M., & Carta, G. (2018). Adsorption and ion Exchange. En J. H. Perry (Ed.), *Perry's Chemical Engineers Handbook, 8ª Ed.* Nueva York: McGraw-Hill.
- Leal, D., Matsuhiro, B., Rossi, M., & Caruso, F. (2008). FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. *Carbohydrate Research, 343*(2), 308-316.
- Li, X., Wang, Y., Li, Y., Zhou, L., & Jia, X. (2011). Biosorption Behaviors of Biosorbents Based on Microorganisms Immobilized by Calcium alginate for Removing Lead (II) from Aqueous Solution. *Biotechnology and Bioprocess Engineering, 16*, 808-820.
- Luján Calap, D. (2015). *Nuevas tecnologías para el análisis de contaminantes emergentes*. Trabajo Fin de Máster Universitario en Gestión Sostenible y Tecnologías del Agua: Universidad de Alicante.
- Mackie, W. (1971). Semi-quantitative estimation of the composition of alginates by infra-red spectroscopy. *Carbohydrate Research, 20*, 413-415.
- Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2005). Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials, 127*, 120-128.
- Marín Martínez, A. J. (2011). *Estudio de adsorción de boro con amberlite IRA 743*. Proyecto Fin de Carrera: Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona.

- Mata, Y. N., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., & Muñoz, J. A. (2009). Sugarbeet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chemical Engineering Journal*, *150*, 289-301.
- Mathlouthi, M., & Koenig, J. (1987). Vibrational Spectra of Carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, *44*, 7-89.
- Mendoza-Carrasco, R., Cuerda-Correa, E., Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., & Gómez-Serrano, V. (2016). Preparation of high-quality activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, *181*, 522-535.
- Miranda, A., Peralta, L., González, A., García, M., & Sánchez, M. (2008). Diseño de una planta productora de ácido algínico y alginatos a partir de *Azotobacter vinelandii*. *Tecnología, Ciencia, Educación*, *23*, 91-98.
- Mohamed, S., Agili, F., Asker, M., & El Shebawy, K. (2011). Characterization of the biosorption of lead with calcium alginate xerogels and immobilized *Turbinaria decurrens*. *Monatshefte für Chemie*, *142*, 225–232.
- Mohan, D., & Singh, K. (2002). Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Research*, *36*, 2304-2318.
- Molina, M. J. (1992). *Estudio de la estabilidad térmica del ácido algínico*

- y derivados en diversas atmósferas*. Tesis Doctoral: Universidad Politécnica de Madrid.
- Murray, K. E., Thomas, S. M., & Bodour, A. A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, 158, 3462-3471.
- Naja, G., & Volesky, B. (2006). Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 281, 194-201.
- Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 6th Edition*. Londres: Wiley.
- Nastaj, J., Przewłocka, A., & Rajkowska-Myśliwiec, M. (2016). Biosorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on calcium alginate beads: equilibrium, kinetic and mechanism studies. *Polish Journal of Chemical Technology*, 18, 81-87.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B., & Seffen, M. (2008). Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis. *Bioresource Technology*, 99, 5582-5589.
- OMS. (16 de Noviembre de 2018). <http://www.who.int/es/>. Obtenido de <http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>
- OMS, & UNICEF. (2015). *Progresos en materia de saneamiento y agua*

- potable: informe de actualización 2015 y evaluación del ODM.* (A. Grojec, Ed.) Ginebra, Suiza.
- ONU. (2003). *Primer informe sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo. Agua para Todos, Agua para la Vida.* Madrid: Mundi-Prensa Libros.
- ONU. (2006). *Segundo Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo. El agua, una responsabilidad compartida.* Madrid: Mundi-Prensa Libros.
- ONU. (2009). *Tercer Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos. El agua en un mundo en cambio.* Madrid: Mundi-Prensa Libros.
- ONU. (2016). *Informe de las Naciones Unidas Sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo 2016. Agua y empleo.* Nueva York: Naciones Unidas.
- Özcan, A., Safa Özcan, A., Tunali, S., Akar, T., & I., K. (2005). Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamics parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annum*. *Journal of Hazardous Materials*, 124, 200-208.
- Pal, A., Gin, K., Lin, A., & Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of The Total Environment*, 408, 6062-6069.
- Palma, G., Freer, J., & Baeza, J. (2003). Removal of metal ions by

- modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water Research*, 37, 4974-4980.
- Papageorgiou, S., Katsaros, F., Kouvelos, E., Nolan, J., Le Deit, H., & Kanellopoulos, N. (2006). Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1765–1772.
- Papageorgiou, S., Kouvelos, E., Favvas, E., Sapalidis, A., Romanos, G., & Katsaros, F. (2010). Metal–carboxylate interactions in metal–alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 345(4), 469-473.
- Park, H., & Chae, M. (2004). Novel type of alginate gel-based adsorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1080–1083.
- Pérez Gómez, J. (2010). *Gestión de residuos industriales*. Madrid: Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud (ISTAS).
- Plette, C. C., Benedetti, M. F., & Van Riemsdijl, W. H. (1996). Competitive binding of protons, calcium, cadmium and zinc to isolated cell walls of a Gram-positive soil bacterium. *Environmental Science & Technology*, 30, 1902-1909.
- Prieto-Rodriguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Puma, G. L., & Malato, S. (2012). Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 131-137.

- Qi, B. C., & Aldrich, C. (2008). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust. *Bioresource Technology*, 99, 5595-5601.
- Relyea, R. (2012). New effects of Roundup on amphibians: Predators reduce herbicide mortality; herbicides induce antipredator morphology. *Ecological Applications*, 22, 634-647.
- Rios Elizalde, P. E. (2014). *Cinética de bioadsorción de arsénico utilizando cáscara de banano maduro en polvo*. Proyecto Fin de Carrera: Universidad Técnica De Machala, Ecuador.
- Rodríguez del Río, S. (2015). *Estudio de adsorción en aguas contaminadas que contienen níquel mediante experimentos en continuo utilizando residuos agrícolas*. Proyecto Fin de Carrera: Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona.
- Rodríguez Morales, J. (2010). *Estudio comparativo de diferentes tecnologías de higienización de lodos de depuradora con fines para su reutilización*. Tesis Doctoral: Universidad Politécnica de Madrid.
- Roig Marino, B. (2006). *Evaluación de las tecnologías de tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con Cromo*. Madrid: Universidad Politécnica.
- Ruza Rodríguez, J., Bordas Martínez, M., Espinosa Expósito, G., & Puig Infante, A. (2007). *Manual para la gestión de vertidos*. Madrid: Dirección General del Agua. Ministerio de Medio Ambiente.

Sánchez Pina, J. (2014). *Eliminación de metales pesados de efluentes líquidos por adsorción en materiales naturales residuales de bajo coste (Acículas de pino)*. Tesis Doctoral: Universidad de Murcia.

Sánchez Salamea, N. A. (2016). *Biosorción en tanque agitado de Cd(II) y Pb(II) con cáscara de cacao*. Proyecto Fin de Carrera: Universidad de Cuenca, Ecuador.

Santacruz, I., Nieto, M. I., & Moreno, R. (2005). Nuevas aplicaciones de los alginatos en el conformado cerámico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 44, 45-52.

Santos, J., Araujo, A., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., & Montenegro, M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 45-95.

Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., & Soylak, M. (2007). Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 387-394.

Seco, A., Marzal, P., & Gabaldón, C. (1997). Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbón in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 68, 23-30.

Senthilkumaar, S., Bharathi, S., Nithyanandhi, D., & Subburam, V. (2000). Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 75, 163-165.

- Seo, D. C., Yu, K., & DeLaune, R. D. (2008). Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments. *Chemosphere*, 73, 1757-1764.
- Shang, Y., Yu, X., & Romero-González, M. (2015). Screening of algae material as a filter for heavymetals in drinking water. *Algal Research*, 12, 258-261.
- Shashirekha, V., Sridharan, M., & Swamy, M. (2008). Biosorption of trivalent chromium by free and immobilized blue green algae: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43(4), 390-401.
- Shiklomanov, I. (1993). World fresh water resource. En P. H. Gleick (Ed.), *Water in Crisis: A Guide to the Word's Fres Water Resources*. New York : Oxford University Press.
- Smital, T. (2008). Acute and Chronic Effects of Emerging Contaminants. En D. Barceló, & M. Petrovic (Edits.), *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste. Occurrence, Analysis and Effects* (págs. 105-142). Berlín: Springer Verlag.
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., & Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of The Total Environment*, 416, 1-21.
- Stunzi, H., & Werner, M. (1983). Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solution.1. Characterization of a Tetrameric Species. *Inorganic Chemistry*, 22, 2145-2150.

- Swartz, C. H., Reddy, S., Benotti, M. J., Yin, H., Barber, L. B., Brownawell, B. J., & Rudel, R. A. (2006). Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on cape cod, MA. *Environmental Science & Technology*, *40*, 4894–4902.
- Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., & Fernández-Alba, A. (2010). Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of The Total Environment*, *408*, 3584-3595.
- Ting, A., Rahman, N., Isa, M., & Tan, W. (2013). Investigating metal removal potential by Effective Microorganisms (EM) in alginate-immobilized and free-cell forms. *Bioresource Technology*, *147*, 636-639.
- Tunali, S., Çabuk, A., & Akar, T. (2006). Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chemical Engineering Journal*, *115*, 203-211.
- Van Hoogmoed, C., Busscher, H., & De Vos, P. (2003). Fourier transform infrared spectroscopy studies of alginate-PLL capsules with varying compositions. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, *67*(1), 172-178.
- Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (1997). Thermodynamics. En D. W. Green, & J. O'Hara Maloney (Edits.), *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 7ª Edición. Nueva York: McGraw-Hill.

- Vargas Soriano, N., Cremades, L., Villareal, J., & Medina, D. (2013). Determinación de la máxima capacidad de adsorción de la tierra de arriera en la eliminación de fosfatos en soluciones acuosas. *Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente*, 12, 43-48.
- Vilar, V. J., Botelho, C. M., & Boaventura, R. (2008). Lead uptake by algae *Gelidium* and composite material particles in a packed bed column. *Chemical Engineering Journal*, 144, 420-430.
- Vilar, V. J., Botelho, C. M., Loureiro, J. M., & Boaventura, R. A. (2008). Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column. *Bioresource Technology*, 99, 5830-5838.
- Vilar, V. J., Santos, S. C., Martins, R. J., Botelho, C. M., & Boaventura, R. A. (2008). Cadmium uptake by algal biomass in batch and continuous (CSTR and packed bed column) adsorbers. *Biochemical Engineering Journal*, 42, 276-289.
- Volesky, B. (2003). *Sorption and biosorption*. Montreal: BV Sorbex, Inc.
- Xiangliang, P., Jianlong, W., & Daoyong, Z. (2005). Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel. *Process Biochemistry*, 40, 2799–2803.
- Yao, C., Li, T., Twu, P., Pitner, W. R., & Anderson, J. L. (2011). Selective extraction of emerging contaminants from water samples by dispersive liquid–liquid microextraction using functionalized ionic liquids. *Journal of Chromatography A*, 1218, 1556-1566.

Zhang, Y., & Banks, C. (2006). A comparison of the properties of polyurethane immobilised Sphagnum moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns. *Water Research*, 40, 788-798.

ANEXO

Tabla 1.- Eficiencia de eliminación y cinética del plomo en agua Milli-Q.

Experimento	Condiciones			% Eliminación	K1 (min ⁻¹)
	T	pH	% Alginato		
1	-1	1	-1	44,40	0,0543508
2	1	-1	1	59,00	0,0375389
3	1	1	-1	58,40	0,0407631
4	0	1,68179	0	86,00	0,0591871
5	0	0	0	81,40	0,0981078
6	0	0	0	81,40	0,1011017
7	1,68179	0	0	85,40	0,0352359
8	1	1	1	97,60	0,0663264
9	0	0	1,68179	99,00	0,0274057
10	-1,68179	0	0	63,60	0,0548114
11	-1	1	1	94,80	0,0198058
12	0	0	0	81,40	0,0605689
13	0	0	0	81,40	0,094423
14	0	0	0	81,40	0,094423
15	1	-1	-1	20,80	0,050666
16	0	0	0	81,60	0,0911988
17	0	-1,68179	0	12,80	0,0488236
18	0	0	-1,68179	21,80	0,0237209
19	-1	-1	-1	23,60	0,0548114
20	0	0	0	81,60	0,0914291
21	0	0	0	81,40	0,0981078
22	-1	-1	1	52,80	0,0405328
23	0	0	0	81,40	0,1011017

Tabla 2.- Eficiencia de eliminación y cinética del cromo en agua Milli-Q.

Experimento	Condiciones			% Eliminación	K1 (min ⁻¹)
	T	pH	% Alginato		
1	-1	1	-1	55,44	0,041454
2	1	-1	1	23,40	0,011515
3	1	1	-1	39,67	0,1213681
4	0	1,68179	0	100,00	0,0640234
5	0	0	0	67,40	0,1909187
6	0	0	0	67,40	0,1561434
7	1,68179	0	0	55,80	0,0746172
8	1	1	1	84,97	0,1305801
9	0	0	1,68179	100,00	0,0177331
10	-1,68179	0	0	46,40	0,0488236
11	-1	1	1	78,66	0,1487738
12	0	0	0	67,00	0,1621312
13	0	0	0	67,80	0,1176833
14	0	0	0	67,40	0,1648948
15	1	-1	-1	31,60	0,0571144
16	0	0	0	67,40	0,0405328
17	0	-1,68179	0	20,80	0,0499751
18	0	0	-1,68179	28,80	0,0624113
19	-1	-1	-1	22,80	0,0769202
20	0	0	0	67,80	0,0960351
21	0	0	0	65,20	0,1202166
22	-1	-1	1	38,40	0,0225694
23	0	0	0	67,00	0,1172227

Tabla 3.- Eficiencia de eliminación y cinética de la serie conjunta del plomo en agua Milli-Q.

Experimento	Condiciones			% Eliminación	K1 (min ⁻¹)
	T	pH	% Alginato		
1	-1	1	-1	37,60	0,0812959
2	1	-1	1	53,40	0,0612598
3	1	1	-1	37,20	0,0951139
4	0	1,68179	0	66,00	0,0610295
5	0	0	0	66,20	0,0518175
6	0	0	0	66,20	0,0518175
7	1,68179	0	0	66,80	0,0520478
8	1	1	1	78,80	0,0654052
9	0	0	1,68179	82,20	0,0594174
10	-1,68179	0	0	58,60	0,0389207
11	-1	1	1	70,60	0,0467509
12	0	0	0	66,00	0,0522781
13	0	0	0	66,00	0,0531993
14	0	0	0	66,20	0,0518175
15	1	-1	-1	22,80	0,0423752
16	0	0	0	66,20	0,0518175
17	0	-1,68179	0	6,00	0,0361571
18	0	0	-1,68179	18,20	0,108241
19	-1	-1	-1	28,20	0,0596477
20	0	0	0	66,20	0,0525084
21	0	0	0	66,20	0,0525084
22	-1	-1	1	45,00	0,0467509
23	0	0	0	37,60	0,0439873

Tabla 4.- Eficiencia de eliminación y cinética de la serie conjunta del cromo en agua Milli-Q.

Experimento	Condiciones			% Eliminación	K1 (min ⁻¹)
	T	pH	% Alginato		
1	-1	1	-1	28,80	0,0587265
2	1	-1	1	17,80	0,0548114
3	1	1	-1	22,40	0,066787
4	0	1,68179	0	48,00	0,0333935
5	0	0	0	24,40	0,0449085
6	0	0	0	24,80	0,039151
7	1,68179	0	0	26,40	0,0373086
8	1	1	1	49,80	0,0405328
9	0	0	1,68179	45,00	0,0633325
10	-1,68179	0	0	20,80	0,06909
11	-1	1	1	39,80	0,0347753
12	0	0	0	24,80	0,0428358
13	0	0	0	25,00	0,0423752
14	0	0	0	24,80	0,0375389
15	1	-1	-1	13,60	0,0435267
16	0	0	0	24,80	0,0428358
17	0	-1,68179	0	4,00	0,0269451
18	0	0	-1,68179	8,60	0,0398419
19	-1	-1	-1	6,40	0,0624113
20	0	0	0	24,40	0,0400722
21	0	0	0	24,80	0,0416843
22	-1	-1	1	20,20	0,0347753
23	0	0	0	24,80	0,0426055

Tabla 5.- Datos de temperatura, pH y dosis de Alginato para los experimentos óptimos.

Óptimo		Temperatura (°C)	pH	Dosis de Alginato (%)
<i>Pb (II)</i>	<i>1</i>	22	4,3	1,5
<i>Cr (III)</i>	<i>2</i>	20	4,1	1,7
<i>Pb (II) en Cr (III)</i>	<i>3</i>	40	4,0	2,0
<i>Cr (III) en Pb (II)</i>	<i>4</i>	31	5,0	2,0
<i>Pb (II) simultáneo</i>	<i>5(Pb)</i>	23	4,0	1,9
<i>Cr (III) simultáneo</i>	<i>5(Cr)</i>	23	4,0	1,9
<i>Cr(III) cinética</i>	<i>6</i>	27	4,4	1,4

Tabla 6.- Eficiencia de eliminación y cinética de los óptimos en agua Milli-Q.

Óptimo		Eficiencia de Eliminación (%)	K1 (min ⁻¹)
<i>Pb (II)</i>	<i>1</i>	99,20	-
<i>Cr (III)</i>	<i>2</i>	100,00	-
<i>Pb (II) en Cr (III)</i>	<i>3</i>	90,60	-
<i>Cr (III) en Pb (II)</i>	<i>4</i>	70,60	-
<i>Pb (II) simultáneo</i>	<i>5(Pb)</i>	83,40	-
<i>Cr (III) simultáneo</i>	<i>5(Cr)</i>	52,60	-
<i>Cr(III) cinética</i>	<i>6</i>	68,60	0,11

Tabla 7.- Eficiencia de eliminación y cinética del plomo en agua de embalse.

Experimento	Condiciones			% Eliminación	k2
	T	pH	% Alginato		
1	-1	1	-1	28,00	0,0317791
2	1	-1	1	48,20	0,0297111
3	1	1	-1	45,00	0,012657
4	0	1,68179	0	81,40	0,0089296
5	0	0	0	77,20	0,0355765
6	0	0	0	77,00	0,0121778
7	1,68179	0	0	82,40	0,0083745
8	1	1	1	97,20	0,0685165
9	0	0	1,68179	98,00	0,0818177
10	-1,68179	0	0	52,80	0,0180683
11	-1	1	1	92,40	0,0191803
12	0	0	0	77,00	0,0121144
13	0	0	0	77,20	0,0134501
14	0	0	0	77,20	0,0120188
15	1	-1	-1	14,00	0,036661
16	0	0	0	77,20	0,0120517
17	0	-1,68179	0	8,20	0,1459838
18	0	0	-1,68179	16,40	0,0009044
19	-1	-1	-1	22,40	0,0266036
20	0	0	0	77,00	0,0125481
21	0	0	0	77,00	0,0129157
22	-1	-1	1	39,60	0,0904237
23	0	0	0	77,20	0,0125515

Tabla 8.- Eficiencia de eliminación y cinética del cromo en agua de embalse

Experimento	Condiciones			% Eliminación	k2
	T	pH	% Alginato		
1	-1	1	-1	45,00	0,1705609
2	1	-1	1	9,80	0,5119117
3	1	1	-1	27,60	0,0324104
4	0	1,68179	0	100,00	0,2079272
5	0	0	0	62,00	0,0815104
6	0	0	0	62,00	0,0791784
7	1,68179	0	0	42,40	0,057408
8	1	1	1	83,40	0,3664021
9	0	0	1,68179	100,00	0,1950803
10	-1,68179	0	0	33,60	0,0073607
11	-1	1	1	73,80	0,2635653
12	0	0	0	61,60	0,0859155
13	0	0	0	62,40	0,3246791
14	0	0	0	62,00	0,0839637
15	1	-1	-1	22,80	0,0161425
16	0	0	0	62,80	0,07031
17	0	-1,68179	0	8,00	0,1610929
18	0	0	-1,68179	17,20	0,0031926
19	-1	-1	-1	3,80	0,0961991
20	0	0	0	62,20	0,3003782
21	0	0	0	62,00	0,0834369
22	-1	-1	1	29,80	0,0446938
23	0	0	0	62,40	0,0835106

Tabla 9.- Eficiencia de eliminación y cinética de la serie conjunta del plomo en agua de embalse.

Experimento	Condiciones			% Eliminación	k2
	T	pH	% Alginato		
<i>1</i>	-1	1	-1	22,20	0,026159
<i>2</i>	1	-1	1	43,40	0,044699
<i>3</i>	1	1	-1	24,40	0,0467027
<i>4</i>	0	1,68179	0	60,40	0,0252273
<i>5</i>	0	0	0	60,80	0,0213498
<i>6</i>	0	0	0	60,60	0,0161713
<i>7</i>	1,68179	0	0	61,40	0,0233242
<i>8</i>	1	1	1	74,80	0,016617
<i>9</i>	0	0	1,68179	80,60	0,0177048
<i>10</i>	-1,68179	0	0	50,80	0,0146441
<i>11</i>	-1	1	1	66,40	0,0148001
<i>12</i>	0	0	0	60,60	0,0178217
<i>13</i>	0	0	0	60,80	0,0162472
<i>14</i>	0	0	0	60,80	0,0173616
<i>15</i>	1	-1	-1	7,80	0,1613342
<i>16</i>	0	0	0	60,60	0,0173636
<i>17</i>	0	-1,68179	0	4,40	0,012922
<i>18</i>	0	0	-1,68179	7,20	0,0105087
<i>19</i>	-1	-1	-1	16,20	0,1463316
<i>20</i>	0	0	0	60,80	0,0189694
<i>21</i>	0	0	0	60,60	0,0174764
<i>22</i>	-1	-1	1	32,40	0,0399476
<i>23</i>	0	0	0	60,80	0,0173616

Tabla 10.- Eficiencia de eliminación y cinética de la serie conjunta del cromo en agua de embalse.

Experimento	Condiciones			% Eliminación	k2
	T	pH	% Alginato		
1	-1	1	-1	28,60	0,0258592
2	1	-1	1	14,80	0,0759629
3	1	1	-1	17,80	0,0291143
4	0	1,68179	0	46,20	0,0191013
5	0	0	0	23,20	0,0683415
6	0	0	0	23,00	0,0458491
7	1,68179	0	0	27,60	0,0319433
8	1	1	1	46,40	0,0327413
9	0	0	1,68179	39,80	0,1053451
10	-1,68179	0	0	17,20	0,0423419
11	-1	1	1	34,80	0,0102863
12	0	0	0	22,60	0,0487532
13	0	0	0	23,40	0,0454398
14	0	0	0	23,60	0,0188748
15	1	-1	-1	8,80	0,0279843
16	0	0	0	23,60	0,0418035
17	0	-1,68179	0	1,60	0,027650
18	0	0	-1,68179	7,20	0,0034938
19	-1	-1	-1	4,00	0,1070234
20	0	0	0	23,80	0,0576238
21	0	0	0	22,80	0,0605546
22	-1	-1	1	16,60	0,2466363
23	0	0	0	23,20	0,0606639

Tabla 11.- Datos de temperatura, pH y dosis de Alginato para los experimentos óptimos.

Óptimo		Temperatura (°C)	pH	Dosis de Alginato (%)
<i>Pb (II)</i>	<i>1</i>	21	3,7	1,9
<i>Cr (III)</i>	<i>2</i>	20	4,0	1,7
<i>Pb (II) en Cr (III)</i>	<i>3</i>	37,5	4,2	2,0
<i>Cr (III) en Pb (II)</i>	<i>4</i>	40	4,9	2,0
<i>Pb (II) simultáneo</i>	<i>5(Pb)</i>	22	4,0	1,9
<i>Cr (III) simultáneo</i>	<i>5(Cr)</i>	22	4,0	1,9
<i>Pb (II) cinética</i>	<i>6</i>	29	1,3	1,5
<i>Cr (III) cinética</i>	<i>7</i>	26	3,0	1,1
<i>Pb (II) en Cr (III) cinética</i>	<i>8</i>	33	1,4	0,7
<i>Cr (III) en Pb (II) cinética</i>	<i>9</i>	24	2,0	1,4

Tabla 12.- Eficiencia de eliminación y cinética de los óptimos en agua de embalse.

Óptimo		Eficiencia de Eliminación (%)	k2
<i>Pb (II)</i>	1	99,80	-
<i>Cr (III)</i>	2	100,00	-
<i>Pb (II) en Cr (III)</i>	3	85,60	-
<i>Cr (III) en Pb (II)</i>	4	61,20	-
<i>Pb (II) simultáneo</i>	5(Pb)	83,60	-
<i>Cr (III) simultáneo</i>	5(Cr)	49,00	-
<i>Pb(II) cinética</i>	6	40,00	0,094
<i>Cr (III) cinética</i>	7	66,00	0,075
<i>Pb (II) en Cr (III) cinética</i>	8	17,00	0,139
<i>Cr(III) en Pb (II) cinética</i>	9	40,00	0,071

Tabla 13.- Influencia de la matriz acuosa: porcentaje de eliminación del plomo.

Agua de embalse		% Eliminación					
Agua de embalse		Agua Destilada					
Tiempo (min)	Pb(II)	Pb(II)	Pb (II) + Na (I)	Pb (II) +Mg (II)	Pb(II) + Ca (II)	Pb (II) + Ca(II) + Mg(II)	Pb(II) + cationes + Aniones
0	0	0	0	0	0	0	0
3	5,67	6,34	6,33	5,87	5,19	5,86	5,84
10	17,75	32,22	32,23	19,91	17,07	17,93	17,9
15	32,21	46,33	46,33	32,85	34,59	32,88	32,87
20	36,99	70,82	70,82	59,93	63,69	37,46	37,44
30	46,70	90,27	90,26	80,69	80,88	46,89	46,9
35	70,84	98,06	98,07	90,26	92,55	71,19	71,22
45	80,95	99,72	99,71	94,61	98,03	82,64	82,64
60	99,88	100	100	100	100	99,93	99,93

Tabla 14.- Influencia de la matriz acuosa: porcentaje de eliminación del cromo.

Agua de embalse		% Eliminación					
Agua de embalse		Agua Destilada					
Tiempo (min)	Cr (III)	Cr (III)	Cr (III) + Na (I)	Cr(III) + Mg (II)	Cr (III) + Ca (II)	Cr (III) + Ca (II) + Mg(II)	Cr (III) + cationes + Aniones
0	0	0	0	0	0	0	0
3	4,07	7,62	7,62	6,16	5,35	4,64	4,63
10	30,93	38,97	38,92	37,20	34,86	33,00	33
15	42,39	57,49	57,43	55,67	53,09	43,50	43,49
20	49,77	62,54	62,51	61,65	60,44	54,32	54,29
30	74,00	88,72	88,69	87,60	83,83	74,70	74,72
35	94,37	97,84	97,84	97,41	96,16	94,99	95
45	99,18	99,47	99,47	99,43	99,42	99,23	99,21
60	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 15.- Influencia de la matriz acuosa: porcentaje de eliminación del plomo en cromo.

Agua de embalse		% Eliminación					
Agua de embalse		Agua Destilada					
Tiempo (min)	Pb(II)	Pb(II)	Pb (II) + Na (I)	Pb (II) + Mg (II)	Pb (II) + Ca (II)	Pb (II) + Ca(II) + Mg(II)	Pb (II) + cationes + Aniones
0	0	0	0	0	0	0	0
3	3,75	7,75	7,74	7,26	6,31	3,89	3,87
10	12,91	21,87	21,86	21,30	16,00	12,90	12,91
15	15,82	26,13	26,1	22,79	21,91	15,84	15,82
20	25,65	33,49	33,45	31,88	27,04	25,64	25,66
30	50,06	61,18	61,15	60,78	55,73	49,97	49,95
35	59,51	66,45	66,42	65,98	63,49	59,41	59,41
45	75,64	79,20	79,18	78,69	76,30	75,55	75,56
60	83,60	85,04	85,01	83,88	83,86	83,68	83,69

Tabla 16.- Influencia de la matriz acuosa: porcentaje de eliminación del cromo en plomo.

% Eliminación							
Agua de embalse		Agua Destilada					
Tiempo (min)	Cr (III)	Cr (III) + Na (I)		Cr (III) + Mg (II)		Cr (III) + Ca(II) + Mg(II)	Cr (III) + cationes + Aniones
		Cr (III)	+ Na (I)	Cr (III) + Mg (II)	Cr (III) + Ca (II)	Ca(II) + Mg(II)	
0	0	0	0	0	0	0	0
3	0,06	0,24	0,25	0,19	0,24	0,10	0,11
10	0,97	2,15	2,13	1,11	0,66	1,04	1,05
15	3,97	5,16	5,16	4,56	4,28	4,12	4,11
20	7,62	11,51	11,49	10,67	9,81	8,35	8,33
30	11,73	21,50	21,51	19,21	17,30	11,73	11,72
35	15,85	27,44	27,43	22,40	21,58	16,18	16,2
45	32,85	42,37	42,38	39,02	37,84	33,22	32,21
60	49,75	52,72	52,71	52,04	50,94	49,80	49,78