

RESUMEN

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan cierta toxicidad y que, a diferencia de otros contaminantes, resultan ser no biodegradables y su bioacumulación en organismos vivos provoca trastornos, llegando a ocasionar la muerte. Debido a su presencia en las aguas residuales de la mayoría de industrias, la eliminación y/o disminución de su concentración en el agua resulta de vital importancia.

El presente estudio se centrará en dos de los metales pesados tóxicos más importantes, el Cobre y el Níquel. Los métodos tradicionales empleados para disminuir la concentración de estos metales son la precipitación química, el intercambio iónico, la sorción y procesos basados en tecnología de membrana. Dichos métodos, al presentar, en general, altos costes de compra y regeneración, obligan al desarrollo de nuevas tecnologías de separación. En este sentido, la biosorción, basada en la capacidad de retención de iones metálicos mediante el uso de materiales de origen biológico, se presenta como una alternativa eficiente y de bajo coste, ya que emplea residuos vegetales procedentes de procesos industriales y agrícolas.

Así pues, el objetivo de este proyecto es el estudio experimental de la reutilización de un residuo vegetal de la industria vinícola, el raspo de uva, como biosorbente. Se ha estudiado la capacidad de retención del raspo de uva para el Cu(II) y el Ni(II) y la capacidad de desorción del material para su posterior reutilización. Todos los experimentos han sido realizados a escala de laboratorio, a temperatura ambiente y mediante ensayos en continuo (columna). También se ha hecho un estudio bibliográfico previo a la experimentación sobre los metales pesados y sus métodos de tratamiento, así como un estudio comparativo de los resultados obtenidos en trabajos anteriores sobre biosorción de Cu(II) y Ni(II) con raspo de uva.

Los resultados obtenidos en el presente estudio experimental indican que:

- El residuo de raspo de uva presenta buena capacidad de biosorción para el Cobre y para el Níquel, dando mejores resultados para el Cu(II).
- Los resultados de elución del metal, mediante HCl 0'1 mol.dm⁻³ demuestran que la elución de Cobre es mayor que para el Níquel, en ningún caso ha sido posible la elución total del metal como se esperaba. Los porcentajes han sido de aproximadamente un 50% para el Cobre y alrededor de un 5% para el Níquel.





SUMARIO

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. PREFACIO	6
1.1. Origen del proyecto	6
1.2. Motivación	6
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1. Objetivos del proyecto	7
2.2. Alcance del proyecto	7
3. CONTAMINACIÓN DE LOS METALES PESADOS	8
3.1. Introducción	8
3.2. Metales pesados estudiados: Cobre (Cu) y Níquel (Ni)	11
3.2.1 El Cobre (Cu)	11
3.2.2 El Níquel (Ni)	12
4. TRATAMIENTOS DE ELIMINACIÓN DE METALES TÓXICOS EN AGUAS RESIDUALES	13
4.1. Precipitación química	13
4.2. Intercambio iónico	14
4.3. Osmosis Inversa	15
4.4. Electrodialisis	16
4.5. Sorción con Carbón activo	16
4.6. Floculación - Coagulación	17
5. UTILIZACIÓN DE BIOMATERIALES COMO ALTERNATIVA A LOS SÓLIDOS CONVENCIONALES	19
5.1. Introducción	19
5.2. El fenómeno de la biosorción	19
5.2.1 Biomasa	19
5.2.2 Residuos de la Industria	20
I. Madera de Papaya	20
II. Cáscara de arroz	20
III. Desechos de la Industria del Té	21
IV. Poso del café	21
V. Serrín de Pinus Sylvestris	21
VI. Corteza de Yohimba	21
VII. Corteza de Secoya	21
VIII. Residuos del molido de garbanzo	21
IX. Cáscara de nuez	21
X. Cáscara de cereal	21
XI. Hueso de oliva	22
XII. Corcho	22
5.2.3 Aspectos relevantes a tener en cuenta	22
5.3. La alternativa de los biomateriales	22
5.4. Implantación del proceso de biosorción	23
5.4.1 Estructura de un proyecto de biosorción	24
5.4.2 El mecanismo de biosorción de metales	25
5.4.3 La desorción del metal	25



5.5.	Líneas a seguir en el futuro	26
6.	PARTE EXPERIMENTAL	27
6.1.	Objetivos de la experimentación	27
6.2.	Estudios previos realizados	27
6.2.1	Biosorción de cobre y níquel en discontinuo	27
	Ión metálico	28
6.3.	Origen y tratamiento previo del residuo vegetal estudiado	28
6.3.1	Desbrozado a mano	29
6.3.2	Lavado.....	29
	I. Lavado a mano.....	29
	II. Lavado con ultrasonidos.....	29
6.3.3	Secado	30
6.3.4	Molido/tamizado	30
6.4.	Caracterización del residuo	30
6.5.	Metodología general	31
6.5.1	Reactivos, disoluciones, material y equipos	31
6.5.2	Metodología de la experimentación.....	32
	I. Recolector de muestras.....	33
	II. Columna	33
	III. Bomba peristáltica	34
	IV. Preparación de las disoluciones de metal	35
6.5.3	Experimentos de sorción del metal.....	36
6.5.4	Experimentos de elución del metal.....	37
6.6.	Resultados de los experimentos	38
6.6.1	Efecto de la concentración del metal.....	38
	I. Resultados de los experimentos con Cu(II).....	38
	II. Resultados de los experimentos con Ni(II)	45
6.6.2	Tratamiento de resultados.....	51
	I. Conceptos previos.....	51
	II. Tratamiento de resultados para el Cu(II)	52
	III. Tratamiento de resultados para el Ni(II)	58
6.6.3	Experimentos de elución del metal.....	63
	I. Resultados Cu (II).....	63
	II. Resultados Ni (II).....	65
	III. Tratamiento de resultados Cu (II).....	67
	IV. Tratamiento de resultados Ni(II).....	68
7.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS	70
7.1.	Experimentos de sorción de metal.....	70
7.1.1	Curvas de ruptura del metal	70
	I. Experimentos de Cobre.....	70
	II. Experimentos de Níquel	71
	III. Experimentos de Cobre y Níquel.....	71
7.1.2	Gráficas de cantidad de metal acumulado en la columna	73
	I. Experimentos de Cobre.....	73
	II. Experimentos de Níquel	74
7.1.3	Gráficas de la evolución del pH en los experimentos	76
7.2.	Experimentos de elución de metal.....	77
8.	COMPARACIÓN DE RASPO DE UVA CON OTROS BIOSORBENTES	79
9.	PRESUPUESTO	81
10.	TRATAMIENTO DE RESIDUOS.....	82



CONCLUSIONES	84
AGRADECIMIENTOS	85
BIBLIOGRAFÍA	88
Bibliografía complementaria	91



1. PREFACIO

1.1. Origen del proyecto

El presente proyecto se enmarca como uno de los objetivos del proyecto "Valorización de residuos vegetales procedentes de procesos industriales como adsorbentes para la eliminación de iones metálicos de efluentes acuosos - VALÓRAME", con referencia CTM2005-07342-C02-02, financiado por el Ministerio de Educación y Cultura de España. Dicho proyecto es continuación del proyecto APROVECHAME, en el marco del cual ya se realizaron estudios de sorción con residuo de raspo de uva.

Dentro del proyecto VALÓRAME el departamento de Ingeniería Química de la E.T.S.E.I.B. (U.P.C.) lleva a cabo diversos estudios en colaboración con la Universitat de Girona (UdG). El objetivo de estos estudios es la valorización de residuos vegetales procedentes de procesos industriales tales como hueso de oliva, raspo de uva, marro de café, etc, como adsorbentes para la eliminación de distintos iones metálicos como arsénico, plomo, cadmio, cobre, níquel, etc. de efluentes acuosos.

1.2. Motivación

Mediante los estudios en continuo, se pretende comprobar si los satisfactorios resultados obtenidos al utilizar este residuo vegetal (raspo de uva), como sorbente de bajo coste, en la eliminación o recuperación de metales contaminantes de efluentes acuosos, se pueden ampliar a procesos a mayor escala en continuo o a escala industrial.

Por tanto, lo que motiva este proyecto es plantear como finalidad la posible aplicación industrial de residuos vegetales desechables como alternativa a otros tratamientos convencionales, pudiendo ser de especial interés en comunidades o países con escasos recursos económicos y abundantes residuos vegetales, tanto de origen industrial como agrícola.



2. INTRODUCCIÓN

2.1. Objetivos del proyecto

El objetivo principal de este proyecto es estudiar la valorización del raspo de uva, un residuo agrícola, como biosorbente para la recuperación de Cu (II) y Ni (II) de efluentes acuosos. Para ello se ha estudiado la influencia de la concentración inicial de cada uno de los metales. A continuación, se ha estudiado la posibilidad de elución de ambos metales para la reutilización del raspo de uva. Los resultados obtenidos en dichos experimentos se han comparado con estudios anteriores de sorción de Cu(II) y Ni(II) con raspo de uva, con el fin de estudiar si existen diferentes mecanismos para la biosorción en continuo y en discontinuo.

Finalmente, se ha realizado un estudio bibliográfico sobre las capacidades de sorción de otros materiales que, junto con los resultados obtenidos en el presente estudio, nos llevarán a concluir si la reutilización del residuo de raspo de uva como biosorbente es un método eficaz para la recuperación de Cu(II) y Ni(II).

2.2. Alcance del proyecto

En este trabajo se realiza inicialmente una revisión bibliográfica sobre los efectos de la presencia de los metales pesados en el entorno, haciendo especial énfasis en los metales objeto de estudio: Cu(II) y Ni(II). También se revisan los tratamientos actuales de eliminación de metales pesados procedentes de efluentes industriales, proponiendo la biosorción como alternativa a dichos tratamientos.

Posteriormente se estudia, a escala de laboratorio, la utilización del residuo de raspo de uva en la recuperación de Cu(II) y Ni(II) de disoluciones acuosas. Los ensayos se realizan mediante experimentos en continuo, con el fin de determinar la influencia de diferentes variables.



3. CONTAMINACIÓN DE LOS METALES PESADOS

3.1. Introducción

La contaminación causada por los metales pesados en el agua constituye un problema grave para el medio ambiente que no tiene una fácil solución. Nos encontramos en una situación donde los agentes contaminantes son variados, las fuentes de procedencia son diversas, y las vías seguidas por los distintos contaminantes escapan con frecuencia al control necesario para evitar los efectos nocivos sobre el medio ambiente.

Los metales pesados siempre han estado presentes en el agua de forma natural, pero ha sido la acción del hombre la que ha provocado el aumento de la concentración de éstos en los ecosistemas acuáticos y terrestres. Para ver cuales son los orígenes antropogénicos de los metales pesados, tenemos la tabla 3.1, donde podemos ver la acción contaminante del hombre generada por su actividad a todos los niveles.

Origen	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Baterías eléctricas			*	*			*	*	
Cementos y amiantos					*				
Chapados metálicos					*				
Curtidos de pieles				*	*				
Eléctrica y electrónica			*	*	*		*	*	*
Farmacéuticas		*		*	*				*
Fertilizantes		*	*	*	*	*	*	*	*
Fotografía			*	*	*			*	
Fundiciones		*	*	*	*		*	*	*
Galvanizados, electrochapados			*	*	*		*	*	*
Minería	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Motores de vehículos, chapados de aviones			*	*	*				*
Municiones y explosivos				*	*			*	
Papeleras y similares				*	*		*	*	*
Pesticidas		*		*	*	*		*	*
Pigmentos, tintes, tintas, pinturas	*		*	*	*		*	*	*



Origen	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Plásticos	*		*		*				*
Químicas, petroquímica	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Textiles	*			*	*				*
Vitrocerámica			*				*	*	

Tabla 3.1 Principales orígenes antropogénicos de los metales pesados [1]

Pero el hombre no se limita a incrementar los niveles de metales pesados en el medio ambiente, las deforestaciones, acidificaciones de suelos y de aguas continentales, lluvia ácida, etc., están alterando de manera sustancial el comportamiento de dichos metales y ocasionando profundas perturbaciones en su distribución natural en la hidrografía del planeta.

En efecto, las corrientes de agua han sido desde tiempo inmemorial los receptores, directos o indirectos, de los desechos líquidos que el hombre ha generado debido a su propia actividad. En un principio, eran capaces de soportar las cargas contaminantes que a los ríos se vertían merced a su carácter autodepurador. Posteriormente, al crearse grandes asentamientos urbanos, se incrementó notablemente la cuantía de los vertidos. En consecuencia, los cursos fluviales perdieron su capacidad auto depuradora y se produjeron graves alteraciones en la calidad de sus aguas, con los subsiguientes peligros para la salud.

Desde entonces, los esfuerzos para lograr la eliminación de los contaminantes generados por el hombre no han sido capaces de ajustarse ni al ritmo de incremento en la cantidad de desechos industriales, ni al crecimiento demográfico. Esto ha provocado a menudo la transformación de las aguas de ríos, lagos y costas en depósitos de residuos en los que el equilibrio natural está severamente perturbado y en muchos casos totalmente roto. [2]

Al contrario que muchos contaminantes orgánicos los metales pesados, generalmente, no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables. [3]

Asimismo los metales pesados tienen tendencia a formar compuestos, con minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, sorción, quelación, formación de combinaciones químicas, etc., por lo que se acumulan en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares. [4]

Estos elementos por otra parte, pueden pasar fácilmente de fases sólida y líquida de los sistemas acuáticos y viceversa, debido tanto a variaciones de los componentes bióticos como abióticos, lo que hace que los sedimentos no sean compartimentos estancos de metales. Pueden resolubilizarse por distintos



fenómenos y así (generalmente en formas químicas diferentes) son directamente incorporados por el hombre, o bien llegan indirectamente hasta él a través de la cadena trófica.

Por todas estas razones, es fundamental controlar los vertidos industriales en las aguas, estableciendo unos límites de vertido que pueden verse en la tabla 3.2.

Temperatura	40°C
pH	6-10 Uds
Sólidos en suspensión	500 mg/l
D.Q.O. decantada	1500mg/l
D.Q.O. no decantada	2000 mg/l
Olis i greixos	150 mg/l
Clorurs	2000 mg/l
Cianurs lliures	1 mg/l
Cianurs totals	5 mg/l
Diòxid de sofre	15 mg/l
Fenols totals	2 mg/l
Fluorurs	12 mg/l
Sulfats	1000 mg/l
Sulfurs totals	2 mg/l
Sulfurs lliures	0'3mg/l
Alumini	20 mg/l
Arsènic	1 mg/l
Bari	10mg/l
Bor	3 mg/l
Cadmi	0'5 mg/l
Coure	3 mg/l
Crom hexavalent	0'5 mg/l
Crom total	3 mg/l
Zinc	10 mg/l
Estany	5 mg/l
Fòsfor total	50 mg/l
Ferro	5 mg/l
Manganès	2 mg/l



Mercuri	0'1 mg/l
Níquel	5 mg/l
Plom	1 mg/l
Seleni	0'5 mg/l
Detergents	8 mg/l
Pesticides	0'1 mg/l

Tabla 3.2 Límites de vertido de aguas residuales [5].

3.2. Metales pesados estudiados: Cobre (Cu) y Níquel (Ni)

3.2.1 El Cobre (Cu)

El cobre, de color rojizo pardo y opaco de brillo metálico, es uno de los metales pesados más utilizados debido a sus propiedades físico-químicas. Se pueden ver las propiedades químicas del cobre en la tabla adjunta (tabla 3.3).

Temperatura de fusión (°C)	1083
Temperatura de ebullición (°C)	2567
Densidad relativa (g/cm ³)	8'9
Masa atómica (g/mol)	63'54

Tabla 3.3 propiedades físico-químicas del cobre

Como propiedades físicas hay que destacar su maleabilidad y ductilidad, dureza (De 2.5 a 3.0), su elevada conductividad del calor y de la electricidad y su resistencia a la corrosión, factores todos ellos que lo convierten en un elemento interesante estructuralmente para el hombre, que lo utiliza para todo tipo de aplicaciones.

Su gran ductilidad permite usos tan variados como hacer hilos para la conducción de electricidad (es un elemento muy utilizado en este sector). Con el también se pueden hacer platos, adornos etc. A demás tiene poderes curativos por eso algunas personas tienen anillos, collares, pulseras de cobre.

Con algunos ácidos forma la sal correspondiente que se extiende en superficie por lo que debe evitarse colocar los alimentos en recipientes de cobre ya que las sales son venenosas, unas en tanto que otras sirven como antídotos, como ocurre con el sulfato de cobre en los casos de intoxicación por fósforo.



El cobre existe en dos estados de oxidación, como Cu(I) y Cu(II). El Cu (I), de poca importancia en la industria, se convierte fácilmente en Cu(II), que es un elemento estable, mediante la oxidación por simple contacto con el oxígeno del aire.

Cabe recordar que el cobre, en su condición de micronutriente, es un elemento necesario en todo organismo, si bien concentraciones superiores a los niveles adecuados le convierten en altamente tóxico.

3.2.2 El Níquel (Ni)

El níquel, de color blanco plateado y de brillo intenso, es duro (dureza = 3'5) y con una porosidad insignificante, inoxidable, tenaz y resistente a la corrosión.

Es además un elemento maleable, dúctil, y buen conductor del calor y la electricidad, que se utiliza principalmente en aleaciones duras, aceros inoxidables, aleaciones que soportan el desgaste y las altas temperaturas (motores de aviones), válvulas, cableado (níquelado), monedas, procesado químico y de alimentos, vasijas y acumuladores.

Hay que añadir a estas propiedades físicas, sus propiedades magnéticas por debajo de los 345°C. Sus propiedades químicas se muestran en la tabla 3.4.

El níquel puede encontrarse en cinco formas isotrópicas distintas. El níquel metálico no presenta mucha actividad química. La mayoría de sales de níquel (cloruro de níquel NiCl_2 , sulfato de níquel NiSO_4 y nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) son de color verde o azul y están hidratadas.

Temperatura de fusión (°C)	1455
Temperatura de ebullición (°C)	2730
Densidad relativa (g/cm^3)	8'9
Masa atómica (g/mol)	58'70

Tabla 3.4 propiedades físico-químicas del Níquel



4. TRATAMIENTOS DE ELIMINACIÓN DE METALES TÓXICOS EN AGUAS RESIDUALES

Como resultado de toda la problemática anteriormente comentada, se ha incrementado el interés hacia el estudio de la eliminación y recuperación de los metales pesados contenidos en los efluentes industriales.

Cabe reseñar que las tecnologías tradicionales como el intercambio iónico o la precipitación con cal son frecuentemente ineficientes i/o demasiado caras cuando se utilizan para reducir la concentración de iones metálicos pesados. [6]. Se requieren pues nuevas tecnologías que puedan disminuir la concentración de los metales pesados hasta niveles aceptables desde el punto de vista medioambiental y rentables económicamente. Pero antes de centrarnos en estas nuevas tecnologías, se comentan a continuación de forma resumida los principales tratamientos convencionales para la eliminación de los metales pesados de los efluentes líquidos. Éstos son: la precipitación química, el intercambio iónico, la osmósis inversa, la electrodiálisis, la sorción con carbón activo y la floculación-coagulación.

4.1. Precipitación química

Las reacciones de precipitación son el tratamiento más utilizado para disminuir los sólidos en suspensión y para eliminar los metales pesados de las aguas residuales.

La mayor parte de los metales pesados precipitan en medio básico en forma de hidróxidos. Esto, junto con el hecho de que la cal es un hidróxido barato, convierte a ésta en el agente precipitador más utilizado para eliminar metales pesados. Otros iones como los carbonatos, fosfatos y sulfuros también son utilizados ya que a veces resultan menos solubles que el hidróxido. Criterios económicos recomiendan precipitar con cal en primera instancia, para posteriormente precipitar con sulfuros o fosfatos.

Otra consideración a tener presente es el estado de oxidación del metal. Algunos metales como el Cromo y el Cobre, tienen varios estados distintos, por lo que es necesaria una oxidación para cambiar su estado de oxidación.

También cabe comentar que los metales pesados pueden formar complejos, iones disociados, en agua. Este fenómeno puede resultar beneficioso y perjudicial a la vez, usándose en ocasiones para precipitar los metales pesados, aunque a veces no resulta efectivo.



Cuando la precipitación es poco efectiva, en muchos casos suele utilizarse un tratamiento de coprecipitación. Así se aumenta la estabilidad del precipitado formado y se puede recuperar fácilmente de la disolución. La coprecipitación consiste en añadir hidróxido de hierro o de aluminio con el agente precipitante, actuando de coagulantes o bien adsorbiendo los metales que no hayan precipitado, en las voluminosas estructuras que forman los hidróxidos metálicos.

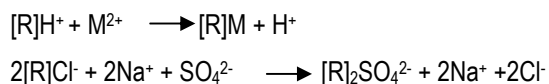
El Sulfuro Ferroso también forma complejos en condiciones anaeróbicas, y podrá ser utilizado para eliminar metales pesados aunque a menor nivel que la precipitación con hidróxido. En efecto, a bajas concentraciones de metal (0.005 ppm) y operando a un pH entre 8 y 9, éste método, menos sensible al pH que la precipitación con hidróxido, permite eliminar cualquier metal pesado incluyendo el Cobre, el Níquel, el Cadmio y el Cromo. Éste método no está exento de limitaciones, ya que puede conllevar la formación del Sulfuro de Hidrógeno, gas tóxico, si el agua residual contiene ácidos.

Si los procesos químicos de precipitación no son capaces de reducir la concentración de los metales pesados hasta los límites estándares permitidos en los efluentes, existen otros procesos, como el intercambio iónico, la osmósis inversa o la electrodiálisis entre otros, que deben ser considerados como tratamientos secundarios o incluso como únicos tratamientos.

4.2. Intercambio Iónico

El intercambio iónico elimina los iones indeseables de un agua contaminada, transfiriéndolos a un material sólido, llamado intercambiador iónico, el cual los acepta cediendo un número equivalente de iones presentes en el esqueleto del intercambiador de iones.

La reacción química de intercambio iónico es la siguiente:



Los intercambiadores iónicos acostumbran a ser resinas, con frecuencia zeolitas (resinas naturales), con grupos activos en forma de cargas eléctricas. Éstas resinas pueden ser catiónicas, aniónicas o especiales, dependiendo de las características del elemento que se quiere depurar, así como del proceso que se utilice. El intercambiador de iones tiene una capacidad limitada para almacenar iones en su estructura, llamada capacidad de intercambio; en virtud de esto, llegará finalmente a saturarse con iones indeseables.



Existen dos factores clave que determinan la efectividad de una resina de intercambio iónico: lo favorable que sea el ion intercambiador (dependiendo de su concentración relativa y de su afinidad con las cargas de las resinas) y el número de cargas activas disponibles para este intercambio. A este respecto puede consultarse la tabla 4.1 donde se muestra, en orden de mayor a menor, la selectividad de la gran mayoría de las resinas para con los aniones y cationes que se desea intercambiar.

Cationes [7]	Pb ²⁺ > Cd ²⁺ > Cu ²⁺ > CO ²⁺ > Cr ³⁺ > Zn ²⁺ > Ni ²⁺ > Hg ²⁺
Aniones [8]	CrO ₄ ²⁻ > SO ₄ ²⁻ > SO ₃ ²⁻ > HPO ₄ ²⁻ > CNS > CNO > NO ₃ > NO ₂ > Br > Cl > CN > HCO ₃ > HSiO ₃ > OH ⁻ > F ⁻

Tabla 4.1: Selectividad iónica de las resinas

El tamaño de las partículas también juega un rol importante en la utilidad de la resina. Las partículas pequeñas son habitualmente mas efectivas debido a una mayor área superficial, aunque provocan pérdidas de calor que derivan en deterioro de equipos y costes energéticos. La temperatura y el pH también afectan la efectividad del intercambio iónico, ya que el pH está ligado de manera inherente al número de iones disponibles para el intercambio, y la temperatura controla la cinética del proceso. El factor limitante no es siempre el mismo y el rol de la temperatura no está totalmente comprendido todavía.

Otra característica esencial del intercambio iónico es la regeneración de las resinas. Ésta consiste en lavar las resinas con una solución fuertemente regeneradora que contiene la especie deseable de iones, los que sustituyen a los iones indeseables acumulados, dejando al material de intercambio en condición útil para su reutilización. La regeneración se inicia una vez ya no existe posibilidad de intercambio por haberse agotado las cargas de la resina.

Gracias a esta regeneración, las resinas pueden ser reutilizadas una y otra vez. Después de esta regeneración, los iones intercambiados que se desean eliminar se concentran en el efluente del proceso, que a su vez es utilizado como parte del proceso de regeneración para el intercambiador iónico.

4.3. Osmosis Inversa

En términos simples, ósmosis inversa es la filtración de dos soluciones de concentración distinta, bajo presión, a través de una membrana semipermeable que hace las funciones de pared divisoria, cuyos poros son pequeños. Los poros de la membrana están concebidos de manera que la mayoría de las sales, de los inorgánicos y de los iones son eliminadas (90-99%). Esta membrana tiene una estructura tal que



permite la difusión preferencial del agua y la retención de los elementos minerales disueltos, de los coloides y bacterias.

Existen actualmente unos sistemas que utilizan los principios de la osmosis inversa, llamados sistemas HMD de osmosis inversa. El sistema HMD es una excelente elección para el tratamiento de aguas de uso en todo tipo de laboratorios, su alta capacidad de filtración y selección de la membrana de Osmosis lo convierte en un diseño de bajo mantenimiento aplicable en todo tipo aguas de suministro público e industrial.

El equipo HMD, se basa en el sistema de OSMOSIS INVERSA, consistente en hacer pasar el agua con alto contenido salino a través de una membrana semipermeable, la cual permite únicamente el paso del agua pero no de sales. Dicho sistema funciona únicamente mediante la presión de red no necesitándose energía eléctrica ni consumo de reactivos.

La tecnología del proceso de ósmosis inversa es bien conocida por su efectividad para reducir el total de sólidos disueltos y también contaminantes iónicos específicos.

4.4. Electrodiálisis

El método de electrodiálisis es muy atractivo por la aparente sencillez del fenómeno físico en que se basa: al crea un potencial eléctrico en el seno del agua salada, los cationes y aniones de la misma emigran hacia los respectivos electrodos. Si se coloca una membrana semipermeable en su camino, ésta los retendrá o los dejará pasar, dependiendo del tipo que sea.

En teoría, mediante la electrodiálisis, prácticamente todos los iones de una agua salina pueden ser eliminados (del orden del 90%). Se obtiene entonces una agua pura con muy pocas sales, si bien esto provoca la aparición de fenómenos secundarios que consumen energía y no ayudan a la eliminación de las sales.

4.5. Sorción con Carbón activo

La filtración consiste en separar sólidos de un líquido haciéndolo pasar por un lecho filtrante. Dicho lecho puede ser de distintos tipos. El que nos ocupa en este apartado, por ser el más adecuado y el que presenta un coste menor, es el de carbón activo.

La preparación del carbón activo, con el objetivo de obtener una superficie específica para la sorción lo más grande posible, suele realizarse en dos etapas. La primera consiste en una pirólisis (carbonización en un medio pobre en oxígeno a 500°C) para transformarlo en carbón vegetal.



La segunda fase de activación puede ser efectuada por medios físicos (oxidación controlada a 1000°C en atmósfera pobre en oxígeno) o químicos, consistiendo estos últimos en una carbonización de los productos volátiles residuales del carbón vegetal por calentamiento en presencia de reactivos tales como el ácido fosfórico o el cloruro de Zinc, obteniendo unos rendimientos superiores respecto al tratamiento físico.

La aplicación práctica del carbón activo suele efectuarse en forma granular en lechos filtrantes. Así, a medida que la concentración de productos a adsorber del agua disminuye, ésta se va poniendo en contacto con capas de carbón más puro. La eficacia de un carbón activo es función tanto de su origen como de su forma de activación.

Cabe indicar que la sorción, al tratarse de un proceso superficial, depende del pH del medio, y que por tanto es interesante encontrar el pH óptimo para cada metal. Generalmente, los medios ácidos (pH bajo) favorecen la sorción de aniones y los medios básicos (pH alto) la de cationes. [9]

4.6. Floculación - Coagulación

Antes de explicar el proceso de floculación / coagulación, es conveniente definir los tamaños de partícula.

Tamaño coloidal: 1 micra (en suspensión) > coloidal > 0'001 micras (en solución)

En estos tamaños de partícula, las propiedades superficiales y las cargas eléctricas tienen efectos más importantes que el peso de la partícula en el agua e impiden su sedimentación. Las partículas coloidales presentan cargas superficiales electrostáticas, que hacen que existan fuerzas de repulsión entre ellas y les impide aglomerarse para sedimentar. Estas cargas son, en general, negativas, aunque los hidróxidos precipitados con cal suelen tener cargas positivas.

La coagulación consiste en la neutralización de las cargas superficiales mediante adición de electrólitos. La precipitación de un coloide se provoca mediante la adición de un electrólito de carga opuesta a la de las partículas coloidales, y además el efecto aumenta marcadamente con el número de cargas que lleva el electrólito.

Ejemplo: cuando se añade Al^{3+} como coagulante en forma de sulfato, parte de los iones trivalentes se dirigen a la neutralización de las cargas negativas del coloide, mientras que, simultáneamente, la mayor parte reacciona con agua formando hidróxido insoluble, según la reacción:



Por un mecanismo independiente, el hidróxido insoluble formado atrapa los coloides neutralizados y facilita su decantación.

La selección del reactivo más conveniente dependerá de los resultados de los ensayos de coagulación que previamente se realicen. El pH es un factor crítico en el proceso de coagulación / floculación. Siempre existe un intervalo de pH en que un coagulante específico trabaja mejor. Algunos de los coagulantes y floculantes más utilizados son:

Coagulantes: sulfato de aluminio, sulfato férrico, sulfato ferroso, cloruro férrico, cal, policloruro de aluminio.

Floculantes: polielctrolitos catiónicos (copolímeros a base de acrilamidas), poli(acrilamidas) (no iónicos), poli(acrilatos) (aniónicos), sílice activa diluida al 0'5-1% como SiO₂, almidones, alginatos.

Las partículas formadas en la coagulación pueden ser aún más pequeñas y de baja densidad. Si se quieren obtener partículas de mayor tamaño, se pueden añadir polímeros de moléculas de alto peso molecular y solubles en agua que, por disociación electrolítica en el agua, dan formas iónicas múltiples. Estas formas iónicas, a su vez, son capaces de actuar de puentes de unión entre las partículas coaguladas.

El proceso de coagulación / floculación puede realizarse a parte del proceso de decantación, mediante turbinas o agitadores de palas, o en un equipo conjuntamente con el decantador.



5. UTILIZACIÓN DE BIOMATERIALES COMO ALTERNATIVA A LOS SÓLIDOS CONVENCIONALES

5.1. Introducción

Como se ha podido ver con anterioridad, la contaminación del medio ambiente por parte de los metales pesados es un problema mundial significativo. El problema específico al que hay que hacer frente es su acumulación en la cadena alimenticia y su persistencia en la naturaleza. Como resultado, se ha incrementado el interés hacia el estudio de la eliminación y recuperación de los metales pesados contenidos en los efluentes industriales. Las tecnologías tradicionales, vistas en el apartado anterior, son frecuentemente ineficientes i/o demasiado caras cuando se utilizan para reducir la concentración de iones metálicos pesados. [10] Se requieren pues nuevas tecnologías que puedan reducir la concentración de los metales pesados hasta niveles aceptables medioambiental y económicamente hablando.

Se conoce que los iones metálicos pesados son acumulados por microorganismos, y un buen número de investigadores han demostrado que los microorganismos han resultado ser herramientas valiosas en la eliminación y recuperación de metales en aguas residuales. [11] Dichos microorganismos, al ser difíciles de mantener activos ante la variabilidad de las aguas residuales, demuestran ser con frecuencia ineficaces. Así pues, habiendo descartado la utilización de los métodos tradicionales así como el de los microorganismos, se estudiarán a continuación las posibilidades de la biosorción como método de eliminación de metales pesados en las aguas contaminadas.

5.2. El fenómeno de la biosorción

En este apartado se presentarán tanto los sorbentes provenientes de biomasa microbiana como los de procesos industriales.

5.2.1 Biomasa

La biosorción es una propiedad de cierto tipo de biomasa inactiva, muerta y microbiana, que permite la fijación y concentración de metales pesados provenientes de soluciones acuosas. Esta propiedad de la biomasa, proporcionada por la estructura de la pared de sus células, consiste en que ésta actúa como un intercambiador iónico de origen biológico.



Han sido identificados un buen número de tipos de biomasa microbiana ideal para la biosorción. Se muestran seguidamente los dos orígenes más frecuentes de dicha biomasa:

- residuos de procesos industriales de fermentación (el hongo *Rhizopus* o la bacteria *Bacillus Subtilis*)
- recolección directa en los océanos de ciertas algas marinas (en particular algas marrones como *Sargassum*, *Ecklonia*).

Estos tipos de biomasa pueden acumular, en un exceso de hasta 25% de su peso en seco, metales pesados tales como Plomo, Cadmio, Uranio, Cobre, Niquel y Zinc, entre otros. Ésta biomasa sirve pues de base para los procesos de sorción de metales. Éste es un fenómeno complejo donde las especies metálicas se depositan en el bioadsorbente sólido mediante diferentes procesos de sorción (intercambio iónico, complejación, quelación, microprecipitación...).

5.2.2 Residuos de la Industria

Los residuos de la Industria son fuente de numerosos sorbentes de bajo coste como se verá seguidamente. Estos materiales han demostrado ser buenos sorbentes de metales tóxicos, reutilizando de esta manera estos residuos que de otra forma serían desechados. Sus mayores ventajas son su abundancia y que requieren de poco procesado previo.

Véanse unos cuantos ejemplos a continuación:

I. Madera de Papaya

La Papaya es una planta relevante en el mercado debido a la comercialización de sus frutos. Su madera, no obstante, no tiene ninguna utilidad. Aplicándole un tratamiento, se obtienen fácilmente fibras, que serán objeto de estudio como biosorbente para metales pesados. Estudios realizados en batch [12] demuestran su alta efectividad como sorbente, demostrando una mayor afinidad para con el Cu(II) y el Cd(II).

II. Cáscara de arroz

Las cáscaras de arroz son un excelente candidato como biosorbente, debido a la producción anual de arroz. Este co-producto del procesado del arroz representa un 23% del grano de arroz, resultando así un problema para su disposición como residuo. Tradicionalmente, las cáscaras de arroz han sido utilizadas en el sector de la construcción y en el propio procesado del arroz como fuente de energía.

Recientemente [13] se ha estado estudiando una posible aplicación como sorbente natural de bajo coste para metales, en particular para el Cd(II) y el Pb(II).



III. Desechos de la Industria del Té

Estos residuos, de muy bajo coste económico, pueden ser utilizados para la eliminación efectiva de metales pesados en efluentes acuosos. En particular, se ha estudiado la capacidad de porción de los residuos del Té para el Cu(II) y el Cd(II). [14]

IV. Poso del café

Este es otro desecho de la industria que ha sido motivo de estudio, en particular, comparándolo con el carbón activo, para la eliminación de Cd(II) y Cr(VI). [15].

V. Serrín de Pinus Sylvestris

El serrín de pino es un co-producto de la industria maderera y su efectividad como sorbente de metales pesados, en particular Pb(II) y Cd(II), ha sido motivo de estudio [16].

VI. Corteza de Yohimba

La corteza de Yohimba, un árbol tropical, contiene un alcaloide con propiedades farmacológicas. Durante la extracción de dicho componente, se genera residuo de corteza. Dicha corteza ha probado ser un biosorbente de garantías para la eliminación de Cu(II) y Ni(II). [17]

VII. Corteza de Secoya

La corteza de árbol es un co-producto de la industria maderera muy abundante. En particular, la corteza de Secoya ha demostrado ser un buen sorbente para el Cd(II), el Hg(II) y el Pb(II). [15].

VIII. Residuos del molido de garbanzo

Durante el proceso de partido-molido de la semilla de una variedad concreta de garbanzo (*C. arietinum*), se genera un residuo sin utilidad a priori. Este residuo es la cáscara de la semilla del garbanzo, y con ella se han realizado distintos estudios como sorbente para metales pesados. En particular con el Cd(II) [18] y el Pb(II) [13].

IX. Cáscara de nuez

Al igual que el poso del café, este residuo ha sido motivo de estudio para la eliminación de Cd(II) y Cr(VI), comparándolo con la efectividad del carbón activo. [15].

X. Cáscara de cereal

La cáscara de cereal (spent grain) resulta del proceso de fabricación de la cerveza. Este material ha sido objeto de estudio como sorbente en la eliminación de Cd(II) y Pb(II) [19].



XI. Hueso de oliva

Durante la producción de aceite de oliva se genera este residuo que, una vez molido y lavado, puede ser utilizado como sorbente de bajo coste para la eliminación de Cu(II), Pb(II) y Cd(II) [20]

XII. Corcho

El corcho es la corteza exterior del roble y tiene numerosos usos como por ejemplo la fabricación de los corchos de las botellas de vino. Durante este tipo de proceso industrial, se generan cantidades considerables de desecho de corcho. Estudios han demostrado sus propiedades para la sorción de metales pesados, en particular Cu(II) y Ni(II). [17]

5.2.3 Aspectos relevantes a tener en cuenta

El modo más efectivo de eliminación de metales o de desintoxicación de efluentes industriales que contengan metales, es la sorción en continuo mediante columna rellena de biosorbente. Este proceso permite además una fácil recuperación de los metales depositados en el biosorbente saturado. Mediante una disolución concentrada de ácido clorhídrico (por ejemplo), los metales pueden ser eluidos del material biosorbente, además de ser éste regenerado para múltiples reutilizaciones sucesivas.

Ésta posibilidad de reutilización, combinada con los extremadamente bajos costes de los biosorbentes, convierten este proceso en altamente competitivo y rentable económicamente, en particular para aplicaciones medioambientales en la desintoxicación de efluentes originados en los procesos enumerados a continuación:

- operaciones de chapado y acabado de metales.
- operaciones de procesos de minería y minerales.
- centrales térmicas (en especial las de carbón)
- centrales nucleares, etc

5.3. La alternativa de los biomateriales

Para la eliminación de metales pesados de aguas residuales, es necesario el empleo de un pretratamiento que presente unos costes bajos para que sea rentable su utilización. Así pues, la investigación científica debe buscar métodos eficientes que presenten un bajo coste, y ahí es donde la utilización de biomateriales cobra mucha importancia, dadas sus características.



Puesto que la biosorción, como se ha visto anteriormente, utiliza biomasa marina o proveniente de desechos de procesos industriales de fermentación, su coste demuestra, ya de por sí, estar muy por debajo del de otros materiales empleados para la eliminación de metales pesados, como la osmosis inversa o el intercambio iónico, donde las resinas empleadas son muy caras comparadas con el de estos biomateriales (hasta 10 veces más caras). [21]

Mientras que el intercambio iónico puede ser considerado como un tratamiento con una larga trayectoria en la eliminación de metales, y de ese modo resultar maduro en el sentido de que se antoja complicado un abaratamiento de sus costes y efectividad a corto plazo, esto no ocurre así con la biosorción. Al tratarse de un método que se encuentra en su etapa inicial de desarrollo, es de esperar que la biosorción alcance mejoras en efectividad y costes que le conviertan en el método más efectivo a todos los niveles. Si bien es cierto que el proceso de biosorción puede ser utilizado incluso con un bajo nivel de comprensión con respecto a los mecanismos internos que permiten la sorción del metal, un mejor entendimiento de estos procesos biológicos lo convertirían en un método más efectivo. Es por esto que actualmente la investigación a este respecto resulta imprescindible para optimizar el proceso.

Hasta ahora, las principales ventajas de los bioadsorbentes son:

- actuación contrastada frente a los métodos tradicionales.
- bajos costes.
- posibilidad de una fácil y rápida regeneración para su posterior reutilización.
- proceso experimental conocido.
- no generación de lodos.
- recuperación del metal en el proceso de regeneración.

Cabe comentar que la sorción de los diferentes tipos de biomasa con respecto a diferentes metales depende de[21]:

- el tipo de biomasa
- la mezcla en la solución
- el tipo de preparación de la biomasa
- el entorno físico-químico

5.4. Implantación del proceso de biosorción

Los escollos potenciales al introducir la nueva alternativa de la biosorción no dejan de ser similares a los que aparecen con cualquier tecnología nueva cuando ésta se encuentra cerca de su aplicación.



Paralelamente, resulta bastante evidente que las presiones medioambientales (legislación española y europea) en aumento proporcionan un empujón al desarrollo de nuevas tecnologías.

Cuando se habla de la biosorción hay 2 aspectos fundamentales a tener en cuenta, los productos y los servicios que se ven involucrados.

a) productos

Los productos han sido comentados en el apartado 5.2.2 de este capítulo.

b) servicios

- evaluación del efluente.
- evaluación de la aplicabilidad del proceso de biosorción.
- desarrollo de un tratamiento.
- diseño y construcción de la planta de tratamiento.
- recuperación de metales para su reutilización o venta.

5.4.1 Estructura de un proyecto de biosorción

La introducción de toda una nueva familia de productos de biosorción resulta posible gracias a los nuevos descubrimientos de tipos de biomasa con un alto nivel de sorción de metales. Estos productos serán, con toda probabilidad, muy competitivos, y su relación coste / eficacia en la sorción de metales resultará igualmente buena. [21]

Para que la biosorción pueda resultar una competencia para métodos más tradicionales como el intercambio iónico, los costes de los bioadsorbentes deberán seguir siendo bajos. En efecto, las resinas sintéticas para el intercambio iónico realizan el mismo trabajo que los bioadsorbentes, y por tanto, al ser su precio elevado, debe mantenerse bajo el de los bioadsorbentes. Esto podría garantizarse mediante un material de partida barato y de mínimo procesado. Este material de bajo coste puede conseguirse fácilmente de los residuos de biomasa generados en los procesos industriales de fermentación. Dichos residuos son excelentes sorbentes para los metales, aunque hay que tener en cuenta que algunos de estos residuos de biomasa sí que tienen un valor en el mercado. Algunos de ellos, por ejemplo, se venden como pienso para animales. También es posible utilizar la biomasa de las algas marinas, por tener éstas excelentes propiedades de sorción de metales. Las economías locales podrían obtener beneficio al convertir las algas marinas en un recurso para la industria.



5.4.2 El mecanismo de biosorción de metales

Una de las cuestiones más importantes, sino la que más, en todo el proceso de biosorción es saber cómo el metal queda adherido al bioadsorbente. Este conocimiento es esencial para poder entender el proceso. Hay una serie de mecanismos de adhesión del metal activos en la biosorción:

- sorción química: por intercambio iónico, complejación, quelación.
- sorción física: microprecipitación.

También pueden llevarse a cabo reacciones de oxidación / reducción en el bioadsorbente. Debido a la complejidad de los biomateriales utilizados, es bastante probable que al menos algunos de estos mecanismos actúen simultáneamente, a diferentes grados, dependiendo del bioadsorbente y del entorno de la solución.

Recientes estudios con biomasa “fungal” y algas marinas indican un rol dominante del intercambio iónico como principal mecanismo de adhesión del metal. [21]

Esto sucede ya que la biomasa contiene numerosos grupos (carboxilos, sulfatos, fosfatos, aminas...) que favorecen dicho intercambio iónico.

Entender los mecanismos de interacción entre el metal y el bioadsorbente abre toda un abanico de posibilidades muy interesantes:

- optimizar el proceso de biosorción a nivel molecular.
- manipular las propiedades de la biomasa cuando está creciendo.
- desarrollar sorbentes análogos interesantes desde un punto de vista económico.
- “activar” el comportamiento adsorbente de bajo nivel de los biomateriales.

Basándose en el entendimiento de estos mecanismos, es necesario el desarrollo de pre-tratamientos para los biomateriales, que favorezcan el rendimiento de éstos. Estos pre-tratamientos deben ser simples y de bajo coste en la medida de lo posible.

5.4.3 La desorción del metal

La posibilidad de regeneración del bioadsorbente una vez cargado de metal, es crucial para el abaratamiento de los costes y para recuperar los metales eluidos. Cuando se lleva a cabo la desorción, los metales depositados son desorbidos y el bioadsorbente se regenera para futuras aplicaciones. Así, el proceso de desorción nos permitirá obtener:

- un efluente de metal altamente concentrado.



- la posibilidad de reutilización del metal.
- un biosorbente que no ha sufrido ningún daño físico-químico.
- la posible reutilización del biosorbente

Para poder evaluar la efectividad de todo el proceso de sorción / desorción, se puede utilizar el ratio de concentración (concentración de metal eluido / concentración de metal inicial sorbido).

Obviamente, cuanto mayor sea este ratio, mejor resulta el proceso de sorción, y cuanto mayores sean las concentraciones de metal eluido, más factible será su recuperación. La recuperación del metal de estas disoluciones de desorción concentradas es llevada a cabo en una planta diferente. Después de la desorción, se le aplica a la columna un pretratamiento (por ejemplo, presaturada con protones Ca, K...) para optimizar su rendimiento en el siguiente ciclo de sorción / desorción del metal. Los tipos de pretratamiento pueden variar según las condiciones del proceso (metal del efluente, biosorbente escogido...). [21]

5.5. Líneas a seguir en el futuro

Resulta obvio que se pueden realizar diferentes contribuciones al desarrollo de la biosorción, para que ésta pase de ser una curiosidad científica a ser una aplicación útil.

Los 2 campos que más deben contribuir a la base científica de la biosorción para su aplicación son la bioquímica y la ingeniería de química de procesos. Además, la microbiología aplicada debe proporcionar la composición de las paredes de las células microbianas y de las algas, ya que éstas son responsables, de forma predominante, de la captura de los metales.

Las plantas piloto de proceso necesarias para el desarrollo de esta nueva tecnología, serían las de proceso de la biomasa y la propia del proceso de biosorción. También es necesario asegurarse el suministro de biomasa para poder plantearse el proceso de biosorción. De este modo, los países en desarrollo con recursos en biomasa encontrarían interesante poder participar en la realización de esta nueva tecnología que es la biosorción.



6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. Objetivos de la experimentación

El objetivo principal de la experimentación es el de estudiar la viabilidad de la utilización del raspo de uva como biosorbente de bajo coste, para la eliminación o recuperación en continuo, de Cobre y Níquel de efluentes acuosos. Para ello se han diseñado la experimentación con el fin de estudiar la influencia en el proceso de sorción entre el metal y el residuo vegetal, de la concentración inicial del metal en el efluente. Dicha experimentación se ha realizado mediante una columna cromatográfica de sorción empaquetada con el biomaterial utilizado, manteniendo constante el caudal de la bomba peristáltica, a través de la cual se hace circular la disolución de metal a pH constante.

Para cada experimento, se determinará el tiempo necesario para la saturación del biomaterial, mediante la representación de curvas de ruptura (cociente entre la concentración del metal a la salida respecto al de entrada, en función del tiempo de funcionamiento de la columna o del volumen tratado). También, se determinará la cantidad máxima retenida de metal en cada caso.

En algunos experimentos se intentará la posibilidad de elución del metal para evaluar la posibilidad de la reutilización del residuo, así como la recuperación del metal para su correcta disposición a posteriori.

6.2. Estudios previos realizados

Este proyecto es continuación de otro con título *“Aprovechamiento de residuos vegetales procedentes de procesos industriales para la concentración y separación de iones metálicos”*- APROVECHAME- PPQ202-04131-C02-01/02, también financiado por el Ministerio de Educación y Cultura de España. Los residuos vegetales que se estudiaron fueron: hueso de oliva, corcho, corteza de yohimba y raspo de uva y los metales, cromo(VI), cobre(II), níquel(II), plomo(II) y cadmio(II) y el tipo de experimentación en discontinuo (batch). Los resultados demostraron que los mejores resultado se obtuvieron con la corteza de yohimba y raspo de uva y que son comparables a otros obtenidos en la bibliografía con biosorbentes similares. [22, 23 y 24]

6.2.1 Biosorción de cobre y níquel en discontinuo

Como los metales objeto de este estudio son cobre y níquel y el biosorbente es el raspo de uva, sólo se mostrarán los resultados obtenidos, con estos sistemas, en los estudios previos en discontinuo realizados



por el grupo de investigación del Departamento de Ingeniería Química de la E.T.S.E.I.B. [25]. Dicho estudio, al igual que otros realizados anteriormente, pone de manifiesto una fuerte dependencia del pH del proceso de sorción del metal, debido principalmente a la competencia de los H^+ con los cationes metálicos por los sitios de sorción.

A pH bajos no existe sorción mientras que el máximo se alcanza a valores de pH entre 5,5 y 6,0. Los resultados se ajustaron mediante los modelos teóricos de las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Los mejores ajustes se obtuvieron con la isoterma de Langmuir y los valores de capacidades máximas de sorción obtenidos para ambos metales se presentan en la siguiente tabla:

Ión metálico	Q_{max} (mmol·g ⁻¹)	Q_{max} (mg·g ⁻¹)
Cu (II)	0,159	10,10
Ni (II)	0,182	10,68

Tabla 6.1 Valores de capacidad máxima de sorción (Q_{max}) para la sorción de Cu (II) y Ni (II) a pH 6,0 sobre residuo de raspo de uva

Puede verse que aunque son similares los resultados, la capacidad de sorción del níquel es ligeramente superior a la del cobre.

6.3. Origen y tratamiento previo del residuo vegetal estudiado

De entre los posibles biomateriales procedentes de residuos de procesos industriales vistos en el capítulo 5, se ha escogido el raspo de uva (ver Figura 6.1). Éste es un residuo abundante de la industria vinícola que se genera en el despalillado de los racimos. Las cooperativas vinícolas generalmente queman este residuo y aunque en algunas ocasiones se destina a la producción de abonos, no es lo habitual. El raspo de uva utilizado en la experimentación proviene de una cooperativa vinícola de la comarca del Empordà, en la provincia de Girona.



Figura 6.1 Residuo de rapa de uva triturada.

El tratamiento del residuo vegetal ha constado de cuatro partes: desbrozado a mano, lavado, secado y molido/tamizado. A continuación se verán cada uno de ellos por separado.



6.3.1 Desbrozado a mano

Se han cogido porciones de raspo de uva y se han desmenuzado utilizando las manos desnudas. Se han intentado obtener trozos lo más pequeños posible con la intención de poder moler mejor el material. Debido a la heterogeneidad de los distintos trozos de raspo de uva, los tamaños obtenidos han sido muy variados, siendo todos ellos lo más pequeños que permitía el uso de las manos.

6.3.2 Lavado

El lavado con agua ha sido llevado a cabo de 2 maneras distintas, una a mano y la otra mediante ultrasonidos. Las características de ambos procedimientos se exponen seguidamente.

I. Lavado a mano

Para el lavado del raspo de uva se han utilizado 3 cristalizadores de vidrio como recipientes. Se ha puesto todo el raspo de uva repartido entre los 3 cristalizadores y se han llenado con agua destilada hasta que el raspo de uva flotase. A continuación se le han aplicado 3 baños con agua destilada a cada recipiente con diferentes tiempos de remoción y reposo:

- *Primer baño*: remover durante 3 minutos y dejar reposar 6 minutos.
- *Segundo baño*: remover durante 2 minutos y dejar reposar 4 minutos.
- *Tercer baño*: remover durante 1 minuto y dejar reposar 2 minutos.

Para remover correctamente el raspo de uva, se ha utilizado una varilla de cristal de 3 milímetros de diámetro. Después de este primer lavado, se ha vaciado el agua de los recipientes y se ha dejado reposar el residuo vegetal 24 horas dentro de un armario del laboratorio. Pasadas las 24 horas se ha vuelto a lavar el raspo de uva siguiendo el mismo procedimiento pero esta vez aplicando únicamente un baño, con las características del tercer baño del día anterior.

II. Lavado con ultrasonidos

Se ha utilizado el aparato de ultrasonidos durante 5 minutos para cada cristalizador conteniendo éste el raspo de uva y agua destilada.

Después de seguir estos dos procedimientos se ha dado por terminado el lavado del raspo de uva.



6.3.3 Secado

El secado a sido realizado utilizando una de las estufas del laboratorio programada a 110°C. Se ha dejado el raspo de uva 24 horas dentro de la estufa, y pasadas éstas se ha comprobado que todo el agua contenida en el raspo de uva se había evaporado satisfactoriamente.

6.3.4 Molido/tamizado

Para moler el material se ha utilizado un molinillo eléctrico de café, introduciendo porciones de raspo de uva en el receptáculo del aparato. El tamizado ha sido realizado utilizando 4 tamices de diferentes tamaños: 2, 1'2, 0'89 y 0'75 mm.

Para obtener el tamaño de grano deseado, se han ido combinando el molido y el tamizado con el fin de obtener la mayor cantidad posible de material entre 1'2 y 0'89 mm. El procedimiento ha sido el de ir triturando el material y pasarlo por los diferentes tamices, obteniendo primero mucha cantidad comprendida entre 2 y 1'2 mm, y posteriormente, triturando el tamaño entre 2 y 1'2 mm, se han ido obteniendo sucesivamente los otros tamaños. El problema principal encontrado ha sido el de tener mucho material más pequeño de 0'75 mm, por resultar difícil controlar el molido con el aparato utilizado. Poco a poco y moliendo cada vez durante menos rato, se ha conseguido ajustar el molido y se ha obtenido una cantidad considerable del tamaño de grano deseado, para realizar todos los experimentos con el mismo sólido.

Una vez acabado el tamizado, se han guardado por separado los diferentes tamaños de grano obtenidos en bolsas de plástico transparente.

6.4. Caracterización del residuo

El sólido objeto del presente estudio, ha sido caracterizado para determinar tanto su área superficial, el contenido catiónico y los principales grupos funcionales implicados en el proceso de interacción entre metal y residuo.[25, 26]

El área superficial fue determinada por el método BET, que se basa en la determinación de la cantidad de nitrógeno gas adsorbido en la superficie del sólido formando una monocapa y el resultado para el tamaño utilizado en esta experimentación resultó ser de 1,34 m² g⁻¹.

La medida de capacidad de intercambio del residuo, se determinó midiendo la concentración de metales alcalinos y alcalinotérreos (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺) liberados cuando el residuo de raspo de uva se lavó con ácido HCl (1 M). El resultado fue de 0.36 mmol g⁻¹ sólido seco.



El análisis de espectroscopia FTIR, se utilizó para conocer de forma cualitativa los grupos funcionales implicados en el proceso. A partir de estos análisis se observó que cuando tiene lugar el proceso de sorción entre el metal y el residuo, en la región entre 16010 y 1500 cm^{-1} tiene lugar un desplazamiento de la banda hacia frecuencias menores. Esta zona es la asociada a la vibración del doble enlace C=C de los anillos aromáticos (en este caso a la lignina), es decir que cuando el residuo se carga de metal la estructura del núcleo aromático se ve influenciada. Además la deformación observada en la banda C-O a 1028 cm^{-1} confirma la estructura de la lignina. [27]

6.5. Metodología general

6.5.1 Reactivos, disoluciones, material y equipos

Reactivos de la marca MERCK (E. Merck; Darmstadt, Alemania); calidad para análisis

- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{s})$
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$
- Disolución patrón Cu, 1000ppm
- Disolución patrón Ni, 2000ppm

Reactivos de la marca PANREAC QUÍMICA S.A. (Montcada i Reixac, España)

- HCl 37% Químicamente Puro
- Tampón, disolución pH $7 \pm 0'002$
- Tampón, disolución pH $4 \pm 0'002$

Disoluciones de metal:

Para cada uno de los experimentos de sorción realizados se ha preparado un volumen suficiente de disolución metálica para asegurar una concentración constante durante todo el experimento. Cada una de las disoluciones se ha preparado a partir de una disolución de 1000ppm Cu (II) y una de 2000ppm Ni (II); éstas han sido preparadas por pesada de la cantidad adecuada de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{s})$ y de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$ respectivamente (ver apartado 6.5.2 para los cálculos de las disoluciones).

Para los experimentos de elución se ha preparado disolución de HCl 0,1M por dilución de HCl 37% Químicamente Puro. La cantidad de disolución preparada es también suficiente para garantizar una concentración constante durante todo el experimento. Para la elaboración de todas las disoluciones se ha utilizado agua bidestilada milliQ (18 \cdot 2M.cm).



Material y equipos:

- Material volumétrico general de laboratorio químico
- Micropipetas (100-1000 μ l, 0'5-5ml)
- Tubos de ensayo de 10cm x 1cm
- Columna de cromatografía Omnifit
- Filtros para columna Omnifit
- Tubos flexibles de teflón .int= 0'8mm
- Tubos para bomba peristáltica
- Tamices
- Baño de ultrasonidos SELECTA modelo ULTRASONS-H
- Horno P-SELECTA
- Colector de fracciones ISCO modelo Cygnet
- Bomba peristáltica WILSON modelo MINIPULS de 4 canales
- CRISON pH-meter Basic 20, Barcelona
- Balanza de precisión METTLER modelo AE240
- Sistema de purificación de agua Millipore modelo milliQ-Plus
- Espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN modelo SPECTRAA.640

6.5.2 Metodología de la experimentación

En el presente estudio se han realizado todos los experimentos en continuo según el modelo mostrado a continuación en la Figura 6.2. Esta forma de experimentación, el paso siguiente a una experimentación en discontinuo (batch), refleja de forma fidedigna las condiciones reales, por lo que su realización resulta indispensable para el estudio de la biosorción. No obstante, esta metodología presenta una serie de problemas de operatividad y puesta en marcha, así como una preparación y mantenimiento más complejos, la dificultad de llegar al equilibrio total del sistema y el desconocimiento del área superficial del sólido que realmente entra en contacto con el fluido.

El procedimiento experimental consiste en hacer circular, mediante una bomba peristáltica la correspondiente disolución acuosa, a pH constante, ya sea de metal o eluyente, contenida en un recipiente de plástico de 1l de capacidad a través del relleno de residuo vegetal de raspo de uva, empaquetado en la columna cromatográfica. Posteriormente se recogen diferentes fracciones a la salida mediante el colector de muestras para su posterior análisis, es decir, la determinación de la cantidad de Cu y Ni (mediante Espectroscopia de Absorción Atómica) y valor de pH. Las longitudes de onda utilizadas para el análisis son 228,5nm y 222,6nm para el cobre y el níquel, respectivamente.





Figura 6.2. Montaje experimental

A continuación se verá cada una de las partes del montaje experimental por separado, explicando todas sus características, así como los aspectos más relevantes a tener en cuenta.

I. Recolector de muestras

La capacidad del colector es de 100 tubos de ensayo. La programación del aparato ha permitido conseguir una frecuencia de muestreo óptima que se adaptara a los horarios del laboratorio y al volumen de líquido de los tubos de ensayo, como se verá más adelante.

II. Columna

La columna cromatográfica de vidrio utilizada tiene un diámetro interno de 10 mm, una longitud útil de 100 mm, una sección de 72 mm² y un volumen de 5'6 ml. El sentido de la corriente de la disolución a través de la columna ha sido de abajo a arriba (ascendente) ya que de esta forma el líquido empaqueta correctamente toda el volumen interior de la columna, sin dejar resquicio alguno con aire y sin que se creen sitios preferenciales.

a) Empaquetado de la columna con el raspo de uva

La columna ha sido rellena con el raspo de uva del tamaño de grano elegido (entre 1'200 y 0'890mm) hasta conseguir una compactación elevada. Para ello se ha ido añadiendo material seco dentro de la columna hasta el límite donde todavía era posible colocar los dos tapones a presión que la columna tiene para conseguir un sellado al vacío lo más estanco posible. Para cada experimento, se ha pesado una cantidad exacta de residuo (entre 1,72 y 1,75 g).

b) Acondicionamiento de la columna



Con objeto de acondicionar el raspo de uva contenido en la columna, antes de cada experimento, se ha llevado a cabo un lavado de la columna con agua destilada. Esto se traduce en una circulación gota a gota de agua destilada a través de la columna, con posterior recogida del agua “sucia” en el recolector de muestras. En efecto, una vez transcurrido el tiempo estipulado de lavado (mínimo 48 horas), se ha constatado que los primeros tubos contenían agua con una coloración marrón y fuerte olor a mosto. Esto demuestra que era necesario esta última limpieza del material, puesto que la limpieza manual no había sido totalmente efectiva, aunque sí necesaria en una primera fase más general de la preparación del raspo de uva.

III. Bomba peristáltica

Las características propias de la bomba peristáltica determinan el caudal con el que se va a trabajar en la experimentación. El valor del caudal será fijo en todos los experimentos para poder centrarse en la influencia de la concentración inicial de los metales estudiados en la experimentación.

a) Determinación del caudal

Para decidir cual era el caudal óptimo para ser utilizado en la experimentación con columna cromatográfica de sorción, se ha tomado como referencia el caudal óptimo determinado en el proyecto final de carrera de Baeza y Manel [28]. En dicho trabajo se determina que el caudal óptimo para este tipo de experimentación es entre 9 y 13ml/h.

En el presente proyecto se ha utilizado pues el caudal intermedio de 11ml/h. De esta manera, posibles oscilaciones de valor en la experimentación quedaran contenidos en el intervalo tomado como referencia (9-13ml/h), conservándose así las premisas de partida.

El método utilizado ha consistido en probar valores de caudal de la bomba y luego realizar una medida del caudal real que se obtenía (ver tabla 6.2).

Para medir los caudales reales se ha recogido agua durante 2 minutos en un tubo de ensayo previamente pesado, y se ha pesado de nuevo el tubo con el agua recogida. Calculando la diferencia entre el tubo de ensayo lleno y vacío y convirtiendo los valores de mg/por 2 minutos a ml/h, se han obtenido los valores de caudal reales.

Peso del tubo vacío (g)	Peso del tubo lleno (g)	Diferencia de peso (g)	Caudal real (ml/h)	Posición de trabajo de la bomba
36,33	36,61	0,28	8,40	1
36,08	36,44	0,36	10,80	1,2

Tabla 6.2 Medidas de caudal después de pasar por la columna



Así pues, se ha dejado la bomba en posición 1,2, ya que ésta daba un caudal de 10,8 ml/h, muy cerca del caudal deseado.

IV. Preparación de las disoluciones de metal

El método experimental seguido para la preparación de las disoluciones de Cobre y de Níquel ha sido el de preparar una disolución "stock" de 1000 ppm de Cu y de 2000 ppm de Ni, y a partir de las correspondientes diluciones de estas concentraciones, se han preparado las disoluciones de metal con las que se han efectuado los experimentos.

Para preparar las primeras disoluciones de mayor concentración se ha procedido de la manera siguiente:

- pesada con la balanza electrónica de precisión de la cantidad necesaria calculada (ver apartados a) y b)) de compuesto de metal.
- trasvasar la cantidad pesada en un matraz aforado de 1000 ml para el Cu y de 500 ml para el Ni, y enrasar con agua destilada. Agitar la mezcla obtenida para homogeneización y guardarla en un recipiente de plástico.

A partir de estas disoluciones se ha procedido a hacer una dilución para obtener las concentraciones deseadas de trabajo.

a) Cálculos para la preparación de la disolución de Cu

- cálculo de la cantidad de producto (g)

Para obtener la disolución de Cu de 1000ppm (1000mg/l) se ha partido de Perclorato de cobre en forma sólida ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{s})$). La cantidad a pesar viene dada por el siguiente cálculo de factores de conversión:

$$\frac{1000\text{mgCu}}{1\text{disolución}} * \frac{1\text{molCu}}{63,546 \cdot 10^3 \text{mgCu}} * \frac{1\text{molCu}(\text{ClO}_4)_2(\text{s})}{1\text{molCu}} * \frac{370,53 \cdot 10^3 \text{mgCu}(\text{ClO}_4)_2(\text{s})}{1\text{molCu}(\text{ClO}_4)_2(\text{s})} = 5,831\text{mgCu}(\text{ClO}_4)_2(\text{s})$$

La cantidad real pesada de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{s})$ ha sido de 5,83g,

- cálculo de la cantidad de disolución (ml)

Como ya hemos explicado en el apartado anterior, la cantidad pipetada es llevada a un volumen de 1000ml, por lo que la ecuación queda como sigue:



$$V = \frac{C_o * 1000ml}{1000ppm}$$

siendo V el volumen en ml que se deberá pipetear y C_o la concentración en ppm deseada.

b) Cálculos para la preparación de la disolución de Ni

- cálculo de la cantidad de producto (g)

Para obtener la solución de Ni de 2000ppm (2000mg/l) se ha partido de Nitrato de níquel en forma sólida ($Ni(NO_3)_2(s)$). La cantidad a pesar viene dada por el siguiente cálculo de factores de conversión:

$$\frac{1000 \text{ mgNi}}{0,5 \text{ disolución}} * \frac{1 \text{ molNi}}{58,7 \cdot 10^3 \text{ mgNi}} * \frac{1 \text{ molNi}(NO_3)_2(s)}{1 \text{ molNi}} * \frac{290,8 \cdot 10^3 \text{ mgNi}(NO_3)_2(s)}{1 \text{ molNi}(NO_3)_2(s)} = 9,908 \text{ mgNi}(NO_3)_2(s)$$

La cantidad real pesada de $Ni(NO_3)_2(s)$ ha sido de 9,93g.

- cálculo de la cantidad de disolución (ml)

Se ha procedido de la misma manera que en el apartado del Cobre.

6.5.3 Experimentos de sorción del metal

Con el fin de estudiar la influencia de la concentración inicial de Cobre y Níquel en el proceso de retención del metal se han llevado a cabo experimentos con distintas concentraciones de metal: 9'14, 23'41 y 42'13 ppm para el Cobre, equivalentes a $1'44 \cdot 10^{-4}$, $3'70 \cdot 10^{-4}$ y $6'65 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ respectivamente y 9'71, y 19'06 ppm para el Níquel, equivalentes a $1'65 \cdot 10^{-4}$ y $3'25 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. El pH de la disolución inicial no se ha ajustado ya que el pH original, el cual está entre 5'5 y 6'5, pertenecía al intervalo de máxima sorción observado en la experimentación en discontinuo realizada previamente con el mismo metal y residuo [25]. De esta forma se evita tanto la adición de agentes externos y la formación de compuestos que puedan interferir en el proceso de sorción, como la formación de hidroxocomplejos.

En los diagramas de fracción de formación de hidroxocomplejos para ambos metales en función del pH (ver figuras siguientes) se puede observar que en el pH de trabajo (5.5 - 6) sólo existe como única especie en disolución el metal libre Cu^{2+} y Ni^{2+} . Los dos diagramas siguientes se han realizado mediante el programa HYDRA-MEDUSA.[29]



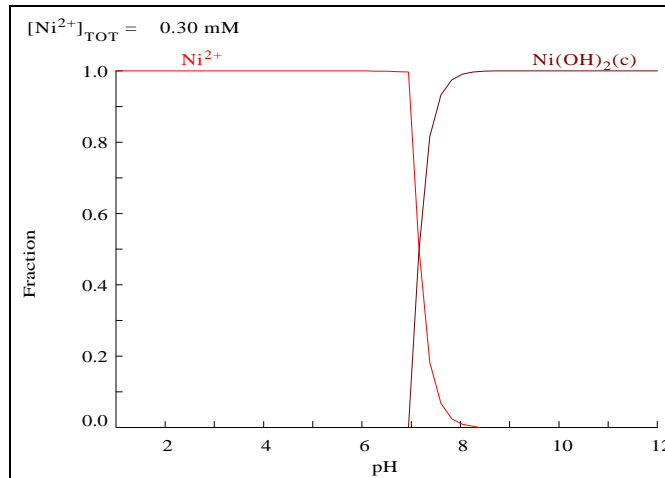


Figura 6.3 Diagrama de fracción de formación de hidroxocomplejos del Ni(II) en función del pH

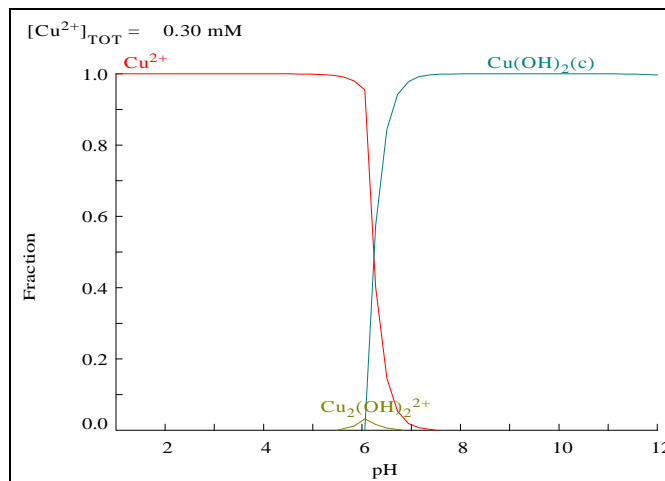


Figura 6.4 Diagrama de fracción de formación de hidroxocomplejos del Ni(II) en función del pH

Se ha trabajado sin medio iónico ya que en los estudios mencionados anteriormente en discontinuo se observó que la adición de diferentes medios iónicos como NaCl o $NaClO_4$ disminuían considerablemente la retención del metal sobre el sólido ya por la competencia del catión sodio (en ambos casos) como por la formación de clorocomplejos, en el caso del cloruro.

6.5.4 Experimentos de elución del metal

Consideramos que los experimentos de elución del metal, son importantes de realizar, para poder comprobar por un lado, si es posible reutilizar de nuevo el residuo y por otro por si es posible la recuperación del metal retenido en la columna. El primer factor es sumamente importante cuando se trata de sorbentes muy caros, aunque que no es nuestro caso y el segundo es muy importante si el metal en cuestión tiene un valor añadido, como por ejemplo cuando se trata de metales preciosos o muy caros, que tampoco es el caso



de los metales estudiados. Sin embargo desde el punto de vista medioambiental ambas posibilidades son importantes para el almacenamiento o tratamiento posterior de los residuos generados. El hecho de recuperar todo el metal del residuo presenta la ventaja añadida de que el metal se presenta en forma más concentrada en la disolución resultante, lo que implica trabajar con volúmenes menores, cosa que facilita su disposición final en vertederos especiales.

Para los experimentos de elución se ha utilizado el ácido clorhídrico, por ser éste el eluyente más utilizado en estudios anteriores [12, 14, 18, 26, 30], y por ser el más eficaz, dando resultados del 60 al 100% con distintos sorbentes. Esta elevada eficacia puede ser debida, además de a la dependencia del proceso de sorción del pH, a la formación de clorocomplejos del metal con el HCl.

6.6. Resultados de los experimentos

6.6.1 Efecto de la concentración del metal

Antes de mostrar los resultados obtenidos, es conveniente explicar todos los datos contenidos en las tablas de resultados de los experimentos.

Tiempo (t): tiempo de circulación de la disolución hasta recogida de muestra, obtenido directamente de la experimentación con el recolector de muestras.

Concentración final (C): obtenida del análisis de las muestras recogidas al final de la columna mediante el Espectrofotómetro de absorción atómica.

Cociente entrada/salida (C/C₀): es la división entre la concentración de entrada y de salida del metal en la columna.

Volumen (v): es el resultado de multiplicar el caudal de la bomba (11 ml/h) por el tiempo (t).

Diferencia entrada/salida (C₀-C): es la diferencia entre las concentraciones de entrada y de salida de metal en la columna.

I. Resultados de los experimentos con Cu(II)

a) Experimento Cu 10 ppm

Cantidad de raspo de uva en la columna: 1,74g.

Concentración inicial de Cu en disolución (C₀): 9,14 ppm ($1,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

Tiempo aproximado de acondicionamiento de la columna con agua destilada: 72 horas.



Caudal: 10,8 ml/h

Resultados de la experimentación:

La siguiente tabla muestra todos los resultados obtenidos en la experimentación.

t (min)	C (ppm)	C (mol/l)	C/Co	V (ml)
1500	0,94	1,48E-05	0,10	275
1800	0,73	1,15E-05	0,08	330
2100	0,73	1,15E-05	0,08	385
2400	0,73	1,15E-05	0,08	440
2700	1,27	2,00E-05	0,14	495
3000	1,05	1,65E-05	0,11	550
3180	1,53	2,41E-05	0,17	583
3300	1,44	2,27E-05	0,16	605
3600	1,34	2,11E-05	0,15	660
3900	0,97	1,53E-05	0,11	715
4200	1,72	2,71E-05	0,19	770
4500	1,62	2,55E-05	0,18	825
4800	1,34	2,11E-05	0,18	880
5100	1,62	2,55E-05	0,19	935
5400	1,62	2,55E-05	0,20	990
5700	1,44	2,27E-05	0,21	1045
6000	1,99	3,13E-05	0,22	1100
7500	2,09	3,29E-05	0,23	1375
7800	1,82	2,86E-05	0,20	1430
8100	1,18	1,86E-05	0,13	1485
8400	2	3,15E-05	0,22	1540
8700	2,28	3,59E-05	0,25	1595
9000	2,37	3,73E-05	0,26	1650
9300	2,83	4,45E-05	0,31	1705
9900	2,65	4,17E-05	0,29	1815
10080	2,46	3,87E-05	0,27	1848
10200	3,34	5,26E-05	0,37	1870
15825	4,81	7,57E-05	0,53	2901,25
16365	5,07	7,98E-05	0,55	3000,25
16815	5,25	8,26E-05	0,57	3082,75
17265	5,51	8,67E-05	0,60	3165,25
17715	6,13	9,65E-05	0,67	3247,75
18030	6,65	1,05E-04	0,73	3305,5
18165	6,95	1,09E-04	0,76	3330,25
18615	6,65	1,05E-04	0,73	3412,75
19065	6,94	1,09E-04	0,76	3495,25
19515	7,14	1,12E-04	0,78	3577,75
19965	7,35	1,16E-04	0,80	3660,25
20415	7,53	1,19E-04	0,82	3742,75
20865	7,58	1,19E-04	0,83	3825,25
21315	7,81	1,23E-04	0,85	3907,75



t (min)	C (ppm)	C (mol/l)	C/Co	V (ml)
21765	7,92	1,25E-04	0,87	3990,25
22215	8,14	1,28E-04	0,89	4072,75
22665	7,53	1,19E-04	0,82	4155,25
23115	7,87	1,24E-04	0,86	4237,75
23565	7,82	1,23E-04	0,86	4320,25
24015	7,88	1,24E-04	0,86	4402,75
24465	8	1,26E-04	0,88	4485,25
24915	8,14	1,28E-04	0,89	4567,75
25365	8,04	1,27E-04	0,88	4650,25
25815	8,27	1,30E-04	0,90	4732,75

Tabla 6.3 Resultados del experimento de Cu 10 ppm

La siguiente figura representa el cociente entrada/salida en función del tiempo de disolución.

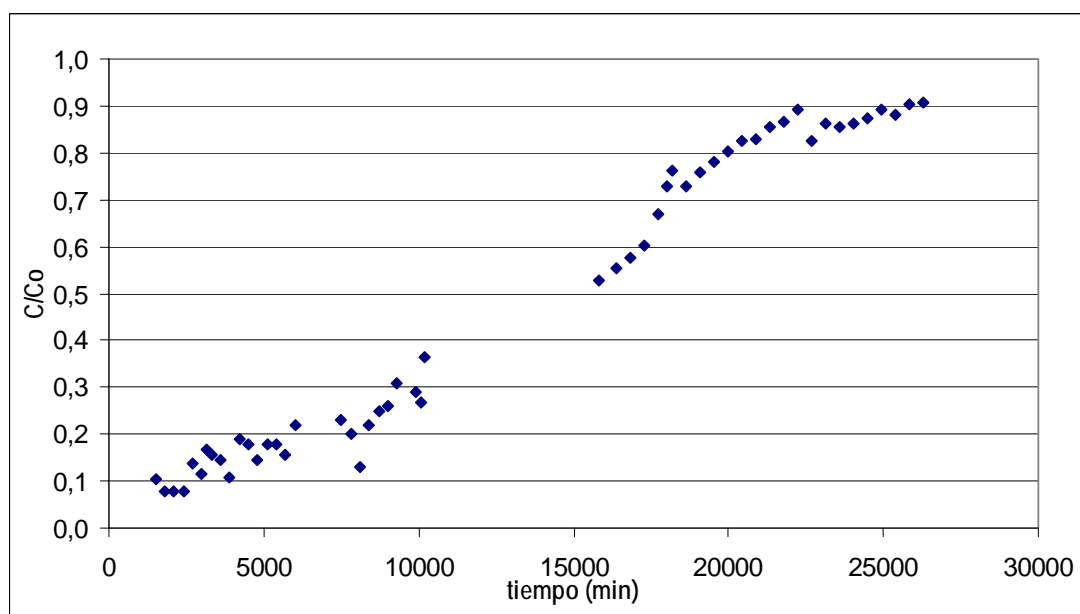


Figura 6.5 Representación del cociente entrada/salida de metal en función del tiempo.

Para el experimento de Cu 10 ppm, se han realizado medidas de pH a la salida de la columna (ver tabla siguiente).

t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH
630	5,34	5850	3,92	7830	3,82	10350	3,71	11880	3,95
1800	5,89	6030	3,83	7920	3,85	10530	3,68	11970	3,69
2880	5,69	6120	3,77	8100	3,85	10620	3,69	12150	3,69
3780	5,51	6300	3,97	8370	3,95	10800	3,86	12330	3,79
4050	5,07	6480	3,95	8730	3,76	10980	3,87	12420	3,77
4500	4,65	6570	3,90	8820	3,74	11070	3,62	12600	3,88
4770	4,52	6930	3,89	9180	3,75	11250	3,98	12780	3,82
4950	4,33	7200	3,91	9450	3,59	11430	3,68	12870	3,83
5400	4,05	7470	3,88	9720	3,62	11520	3,78	13050	3,80
5670	3,85	7650	3,85	10080	3,72	11700	3,72		

Tabla 6.4 Valores de pH de Cu 10 ppm



La figura a continuación muestra el pH a la salida de la columna en función del volumen.

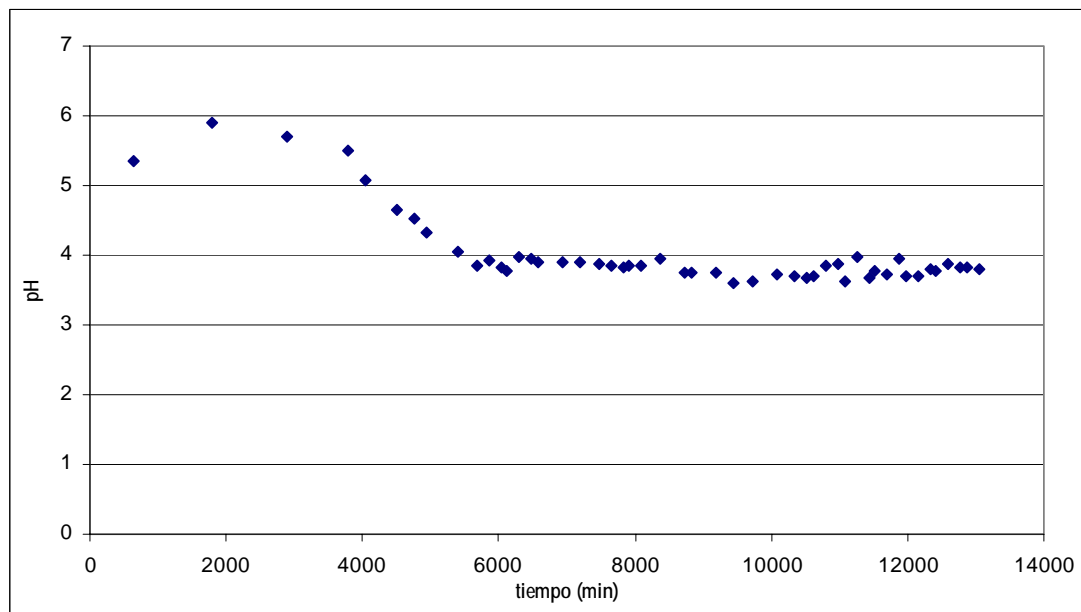


Figura 6.6 Representación del pH en función del volumen

b) Experimento Cu 20 ppm

Cantidad de raspo de uva en la columna: 1,75g.

Concentración inicial de Cu en disolución (C_0): 23,41 ppm ($3,70 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

Tiempo aproximado de acondicionamiento de la columna con agua destilada: 72 horas.

Caudal: 10,8 ml/h

Resultados de la experimentación:

La siguiente tabla muestra todos los resultados obtenidos en la experimentación.

t (min)	C (ppm)	C (mol/l)	Co-C (ppm)	C/Co	v (ml)
1125	0,11	1,73E-06	23,34	0,00	206,25
1350	0,14	2,20E-06	23,31	0,01	247,5
2250	0,31	4,88E-06	23,14	0,01	412,5
2475	0,37	5,82E-06	23,08	0,02	453,75
2925	0,52	8,18E-06	22,93	0,02	536,25
3150	0,61	9,60E-06	22,84	0,03	577,5
3375	0,72	1,13E-05	22,73	0,03	618,75
3600	0,83	1,31E-05	22,62	0,04	660
3825	0,96	1,51E-05	22,49	0,04	701,25
4050	1,1	1,73E-05	22,35	0,05	742,5
4275	1,25	1,97E-05	22,2	0,05	783,75
4500	1,42	2,24E-05	22,03	0,06	825



t (min)	C (ppm)	C (mol/l)	Co-C (ppm)	C/Co	v (ml)
4725	1,6	2,52E-05	21,85	0,07	866,25
4950	1,79	2,82E-05	21,66	0,08	907,5
5175	2	3,15E-05	21,45	0,09	948,75
5400	2,22	3,49E-05	21,23	0,09	990
5625	2,45	3,86E-05	21	0,10	1031,3
5850	2,7	4,25E-05	20,75	0,12	1072,5
6075	2,96	4,66E-05	20,49	0,13	1113,8
6300	3,24	5,10E-05	20,21	0,14	1155
6525	3,53	5,56E-05	19,92	0,15	1196,3
6750	3,84	6,04E-05	19,61	0,16	1237,5
6975	4,16	6,55E-05	19,29	0,18	1278,8
7200	4,5	7,08E-05	18,95	0,19	1320
7425	4,85	7,63E-05	18,6	0,21	1361,3
7650	5,21	8,20E-05	18,24	0,22	1402,5
7875	5,58	8,78E-05	17,87	0,24	1443,8
8100	5,97	9,40E-05	17,48	0,25	1485
8325	6,37	1,00E-04	17,08	0,27	1526,3
8550	6,79	1,07E-04	16,66	0,29	1567,5
8775	7,21	1,14E-04	16,24	0,31	1608,8
9000	8,3	1,31E-04	15,15	0,35	1650
9225	8,1	1,28E-04	15,35	0,35	1691,3
9450	8,56	1,35E-04	14,89	0,37	1732,5
9675	9,03	1,42E-04	14,42	0,39	1773,8
9900	9,51	1,50E-04	13,94	0,41	1815
10125	10	1,57E-04	13,45	0,43	1856,3
10350	10,49	1,65E-04	12,96	0,45	1897,5
10575	10,99	1,73E-04	12,46	0,47	1938,8
10800	11,5	1,81E-04	11,95	0,49	1980
11025	12,02	1,89E-04	11,43	0,51	2021,3
11250	12,54	1,97E-04	10,91	0,53	2062,5
11475	13,06	2,06E-04	10,39	0,56	2103,8
11700	13,59	2,14E-04	9,86	0,58	2145
11925	14,12	2,22E-04	9,33	0,60	2186,3
12150	14,65	2,31E-04	8,8	0,62	2227,5
12375	15,3	2,41E-04	8,15	0,65	2268,8
12600	15,45	2,43E-04	8	0,66	2310
12825	15,32	2,41E-04	8,13	0,65	2351,3
13050	16,76	2,64E-04	6,69	0,71	2392,5
13275	17,29	2,72E-04	6,16	0,74	2433,8
13500	17,8	2,80E-04	5,65	0,76	2475
13725	18,31	2,88E-04	5,14	0,78	2516,3
13950	19,3	3,04E-04	4,15	0,82	2557,5
14175	20,45	3,22E-04	3	0,87	2598,8
14400	20,32	3,20E-04	3,13	0,87	2640
14625	20,25	3,19E-04	3,2	0,86	2681,3
14850	20,7	3,26E-04	2,75	0,88	2722,5
15075	21,14	3,33E-04	2,31	0,90	2763,8
15300	21,57	3,40E-04	1,88	0,92	2805
15525	21,97	3,46E-04	1,48	0,94	2846,3



t (min)	C (ppm)	C (mol/l)	Co-C (ppm)	C/Co	v (ml)
15750	22,35	3,52E-04	1,1	0,95	2887,5
15975	22,72	3,58E-04	0,73	0,97	2928,8
16200	23,06	3,63E-04	0,39	0,98	2970
16425	23,37	3,68E-04	0,08	1,00	3011,3
16650	23,66	3,72E-04	0	1,01	3052,5
16875	23,92	3,77E-04	0	1,02	3093,8
17100	24,15	3,80E-04	0	1,03	3135
17325	24,35	3,83E-04	0	1,04	3176,3

Tabla 6.5 Resultados del experimento de Cu 20 ppm

La figura siguiente representa el cociente entrada/salida en función del tiempo.

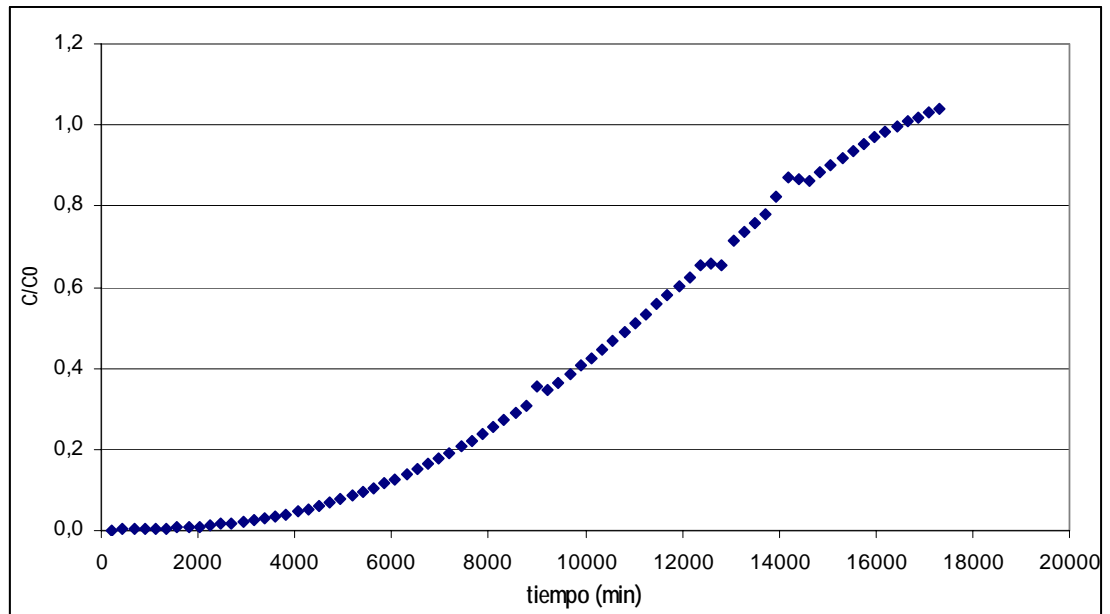


Figura 6.7 Representación del cociente entrada/salida en función del tiempo.

c) Experimento Cu 40 ppm

Cantidad de raspo de uva en la columna: 1,75g.

Concentración inicial de Cu en disolución (C_0): 42,13 ppm ($6,65 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

Tiempo aproximado de acondicionamiento de la columna con agua destilada: 72 horas.

Caudal: 10,8 ml/h

Resultados de la experimentación:

La tabla a continuación muestra todos los resultados obtenidos en la experimentación.



t (min)	C (ppm)	C (mol/l)	Co-C (ppm)	C/Co	v (ml)
225	0,09	6,49E-04	42,04	0,0021	41,25
900	0,19	2,60E-03	41,94	0,00	165
1125	0,25	3,25E-03	41,88	0,01	206,25
1800	0,55	5,19E-03	41,58	0,01	330
2025	0,71	5,84E-03	41,42	0,02	371,25
2250	0,89	6,49E-03	41,24	0,02	412,5
2475	1,1	7,14E-03	41,03	0,03	453,75
2700	1,35	7,79E-03	40,78	0,03	495
2925	1,64	8,44E-03	40,49	0,04	536,25
3150	1,96	9,09E-03	40,17	0,05	577,5
3375	2,32	9,74E-03	39,81	0,06	618,75
3600	2,72	1,04E-02	39,41	0,06	660
3825	3,17	1,10E-02	38,96	0,08	701,25
4050	3,65	1,17E-02	38,48	0,09	742,5
4275	4,18	1,23E-02	37,95	0,10	783,75
4500	4,75	1,30E-02	37,38	0,11	825
4725	5,37	1,36E-02	36,76	0,13	866,25
4950	5,9	1,43E-02	36,23	0,14	907,5
5175	6,73	1,49E-02	35,4	0,16	948,75
5400	7,48	1,56E-02	34,65	0,18	990
5625	8,26	1,62E-02	33,87	0,20	1031,25
5850	9,09	1,69E-02	33,04	0,22	1072,5
6075	9,96	1,75E-02	32,17	0,24	1113,75
6300	11,91	1,82E-02	30,22	0,28	1155
6525	11,82	1,88E-02	30,31	0,28	1196,25
6750	12,8	1,95E-02	29,33	0,30	1237,5
6975	13,82	2,01E-02	28,31	0,33	1278,75
7200	14,1	2,08E-02	28,03	0,33	1320
7425	16,54	2,14E-02	25,59	0,39	1361,25
7650	17,15	2,21E-02	24,98	0,41	1402,5
7875	18,18	2,27E-02	23,95	0,43	1443,75
8100	19,33	2,34E-02	22,8	0,46	1485
8325	20,5	2,40E-02	21,63	0,49	1526,25
8550	21,68	2,47E-02	20,45	0,51	1567,5
8775	22,88	2,53E-02	19,25	0,54	1608,75
9000	26,2	2,60E-02	15,93	0,62	1650
9225	26,3	2,66E-02	15,83	0,62	1691,25
9450	26,5	2,73E-02	15,63	0,63	1732,5
9675	27,7	2,79E-02	14,43	0,66	1773,75
9900	28,9	2,86E-02	13,23	0,69	1815
10125	30,08	2,92E-02	12,05	0,71	1856,25
10350	31,24	2,99E-02	10,89	0,74	1897,5
10575	32,36	3,05E-02	9,77	0,77	1938,75
10800	33,48	3,12E-02	8,65	0,79	1980
11025	34,54	3,18E-02	7,59	0,82	2021,25
11250	35,56	3,25E-02	6,57	0,84	2062,5
11475	36,54	3,31E-02	5,59	0,87	2103,75
11700	37,48	3,38E-02	4,65	0,89	2145



t (min)	C (ppm)	C (mol/l)	Co-C (ppm)	C/Co	v (ml)
11925	38,34	3,44E-02	3,79	0,91	2186,25
12150	39,14	3,51E-02	2,99	0,93	2227,5
12375	39,86	3,57E-02	2,27	0,95	2268,75
12600	40,52	3,64E-02	1,61	0,96	2310
12825	41,06	3,70E-02	1,07	0,97	2351,25
13050	41,52	3,77E-02	0,61	0,99	2392,5
13275	41,88	3,83E-02	0,25	0,99	2433,75
13500	42,14	3,90E-02	0	1,00	2475
13725	42,26	3,96E-02	0	1,00	2516,25

Tabla 6.6 Resultados del experimento de Cu 40 ppm

La siguiente figura representa el cociente entrada/salida en función del tiempo.

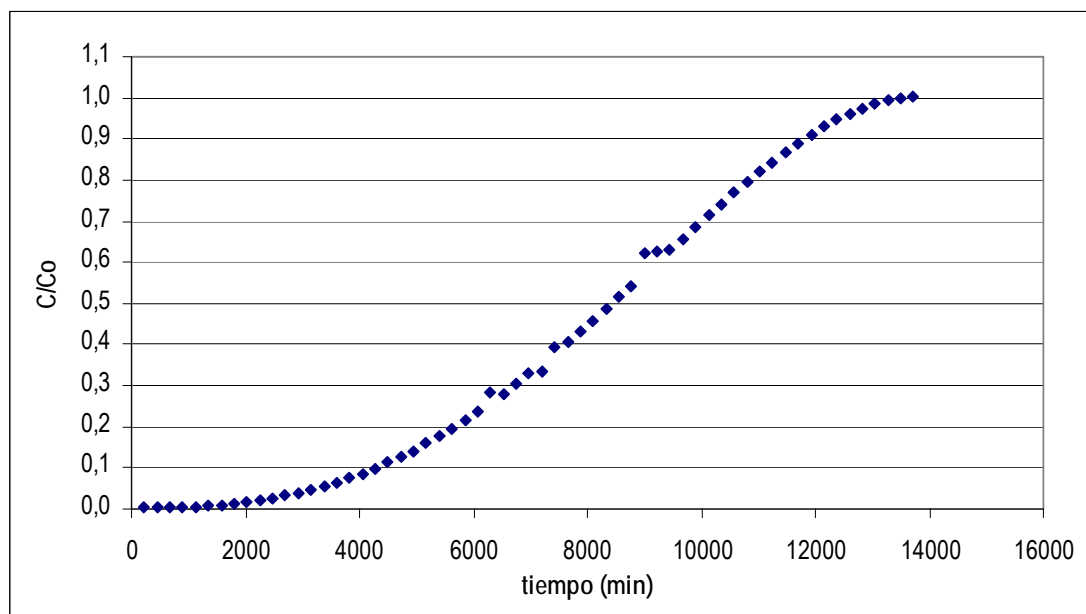


Figura 6.8 Representación del cociente entrada/salida en función del tiempo

II. Resultados de los experimentos con Ni(II)

a) Experimento Ni 10 ppm

Cantidad de raspo de uva en la columna: 1,72g.

Concentración inicial de Ni en disolución (C_0): 9,71 ppm ($1'65 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

Tiempo aproximado de acondicionamiento de la columna con agua destilada: 72 horas.

Caudal: 10,8 ml/h

Resultados de la experimentación:

En la siguiente tabla se muestran todos los resultados obtenidos en la experimentación.



t (min)	C (ppm)	C (mol/l)	C/Co	Co-C (ppm)	v (ml)
1665	0,10	1,66E-06	0,01	9,61	299,7
1755	0,19	3,20E-06	0,02	9,52	315,9
1845	0,37	6,27E-06	0,04	9,34	332,1
1935	0,31	5,25E-06	0,03	9,4	348,3
2025	0,49	8,33E-06	0,05	9,22	364,5
2295	0,59	1,01E-05	0,06	9,12	413,1
2475	0,90	1,53E-05	0,09	8,82	445,5
2700	1,05	1,78E-05	0,11	8,67	486
2925	1,27	2,17E-05	0,13	8,44	526,5
3150	1,60	2,73E-05	0,17	8,11	567
3375	1,74	2,96E-05	0,18	7,97	607,5
3600	1,90	3,24E-05	0,20	7,81	648
3825	2,12	3,60E-05	0,22	7,6	688,5
4050	2,21	3,76E-05	0,23	7,51	729
4275	2,36	4,01E-05	0,24	7,36	769,5
4500	2,58	4,40E-05	0,27	7,13	810
4725	2,81	4,78E-05	0,29	6,9	850,5
4950	2,93	4,99E-05	0,30	6,78	891
5175	3,12	5,32E-05	0,32	6,59	931,5
5400	3,34	5,68E-05	0,34	6,38	972
5625	3,36	5,72E-05	0,35	6,36	1012,5
5850	3,81	6,50E-05	0,39	5,9	1053
6075	4,02	6,85E-05	0,41	5,69	1093,5
6300	4,11	7,00E-05	0,42	5,6	1134
6750	4,62	7,86E-05	0,48	5,1	1215
7200	4,94	8,41E-05	0,51	4,78	1296
7425	5,23	8,92E-05	0,54	4,48	1336,5
8100	5,72	9,74E-05	0,59	4	1458
8325	5,85	9,97E-05	0,60	3,86	1498,5
9000	6,33	1,08E-04	0,65	3,38	1620
9675	6,47	1,10E-04	0,67	3,24	1741,5
10575	6,68	1,14E-04	0,69	3,04	1903,5
10800	6,84	1,17E-04	0,70	2,87	1944
11250	7,20	1,23E-04	0,74	2,51	2025
11475	7,39	1,26E-04	0,76	2,33	2065,5
11925	7,52	1,28E-04	0,77	2,19	2146,5
12150	7,66	1,31E-04	0,79	2,05	2187
12375	7,82	1,33E-04	0,81	1,89	2227,5
12825	8,03	1,37E-04	0,83	1,68	2308,5
13500	7,91	1,35E-04	0,81	1,8	2430
13950	8,21	1,40E-04	0,85	1,5	2511
14625	8,60	1,47E-04	0,89	1,11	2632,5
15300	8,33	1,42E-04	0,86	1,39	2754
15750	8,67	1,48E-04	0,89	1,04	2835
16200	8,69	1,48E-04	0,90	1,02	2916
16650	8,81	1,50E-04	0,91	0,9	2997
17100	8,72	1,49E-04	0,90	1	3078
17550	8,92	1,52E-04	0,92	0,79	3159



t (min)	C (ppm)	C (mol/l)	C/Co	Co-C (ppm)	v (ml)
18000	8,88	1,51E-04	0,91	0,84	3240
18450	8,85	1,51E-04	0,91	0,86	3321
18900	8,99	1,53E-04	0,93	0,72	3402
19575	8,92	1,52E-04	0,92	0,79	3523,5
20250	9,01	1,54E-04	0,93	0,7	3645
20700	9,17	1,56E-04	0,94	0,54	3726
21150	9,27	1,58E-04	0,95	0,45	3807
22275	9,13	1,56E-04	0,94	0,58	4009,5
22725	9,01	1,54E-04	0,93	0,7	4090,5
23400	9,27	1,58E-04	0,95	0,45	4212
23625	9,29	1,58E-04	0,96	0,42	4252,5
24075	9,31	1,59E-04	0,96	0,4	4333,5
24300	9,15	1,56E-04	0,94	0,56	4374
24750	9,17	1,56E-04	0,94	0,54	4455
24975	9,11	1,55E-04	0,94	0,61	4495,5
25425	9,13	1,56E-04	0,94	0,58	4576,5
25650	9,24	1,58E-04	0,95	0,47	4617
26100	9,40	1,60E-04	0,97	0,31	4698
26325	9,22	1,57E-04	0,95	0,49	4738,5
26775	9,36	1,59E-04	0,96	0,36	4819,5
27225	9,36	1,59E-04	0,96	0,36	4900,5
27675	9,38	1,60E-04	0,97	0,33	4981,5
27900	9,40	1,60E-04	0,97	0,31	5022
29025	9,20	1,57E-04	0,95	0,52	5224,5
29475	9,40	1,60E-04	0,97	0,31	5305,5
30150	9,61	1,64E-04	0,99	0,1	5427
30375	9,38	1,60E-04	0,97	0,33	5467,5
31050	9,29	1,58E-04	0,96	0,42	5589
31500	9,40	1,60E-04	0,97	0,31	5670
31725	9,59	1,63E-04	0,99	0,13	5710,5
31950	9,43	1,61E-04	0,97	0,29	5751
33300	9,59	1,63E-04	0,99	0,13	5994
33525	9,47	1,61E-04	0,98	0,24	6034,5
33750	9,75	1,66E-04	1,00	0	6075
33975	9,75	1,66E-04	1,00	0	6115,5
34200	9,49	1,62E-04	0,98	0,22	6156
34425	9,70	1,65E-04	1,00	0,01	6196,5
34650	9,54	1,63E-04	0,98	0,17	6237
34875	9,63	1,64E-04	0,99	0,08	6277,5
35100	9,63	1,64E-04	0,99	0,08	6318
35775	9,40	1,60E-04	0,97	0,31	6439,5
36000	9,29	1,58E-04	0,96	0,42	6480
36675	9,52	1,62E-04	0,98	0,19	6601,5
36900	9,36	1,59E-04	0,96	0,36	6642
37125	9,33	1,59E-04	0,96	0,38	6682,5

Tabla 6.7 Resultados del experimento de Ni 10 ppm



En la siguiente figura se representa el cociente entrada/salida en función del tiempo.

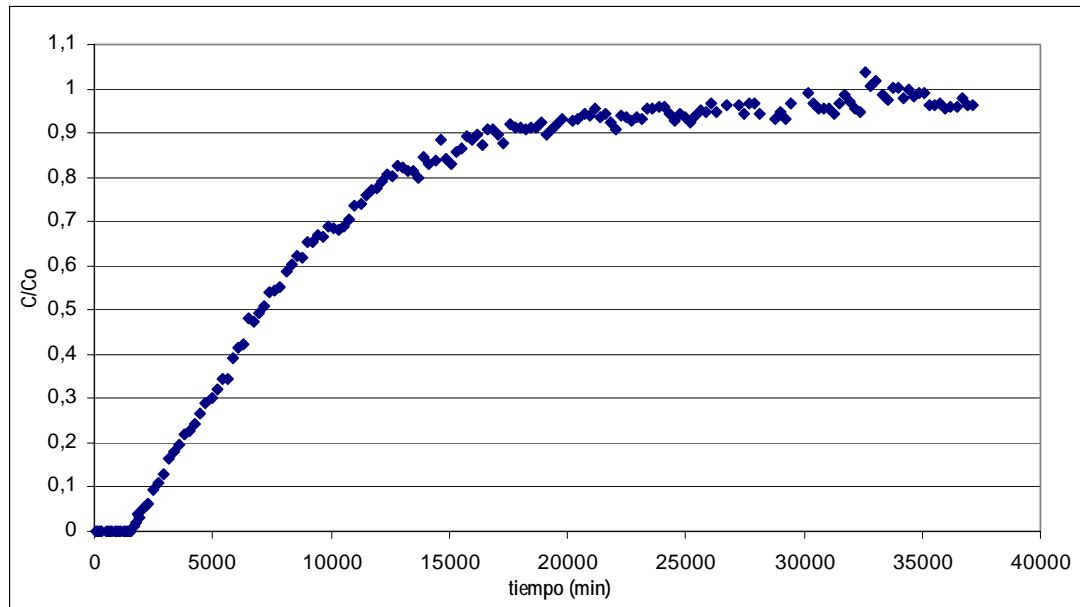


Figura 6.9 Representación del cociente entrada/salida en función del tiempo.

b) Experimento Ni 20 ppm

Cantidad de raspo de uva en la columna: 1,74g.

Concentración inicial de Ni en disolución (C_0): 19,06 ppm ($3'25 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

Tiempo aproximado de acondicionamiento de la columna con agua destilada: 72 horas.

Caudal: 10,8 ml/h

Resultados de la experimentación:

La siguiente tabla recoge todos los resultados obtenidos en la experimentación.

t (min)	C (ppm)	C (mol/l)	C/Co	Co-C (ppm)	v (ml)
630	0,06	9,71E-07	0,00	19	115,5
720	0,60	1,02E-05	0,03	18,46	132
900	1,47	2,50E-05	0,08	17,59	165
1080	2,45	4,17E-05	0,13	16,61	198
1170	2,97	5,06E-05	0,16	16,09	214,5
1350	3,62	6,17E-05	0,19	15,44	247,5
1530	4,55	7,74E-05	0,24	14,51	280,5
1620	4,99	8,50E-05	0,26	14,07	297
1800	5,50	9,37E-05	0,29	13,56	330
1980	6,05	1,03E-04	0,32	13,01	363
2070	6,22	1,06E-04	0,33	12,84	379,5
2250	6,87	1,17E-04	0,36	12,19	412,5
2430	6,66	1,14E-04	0,35	12,39	445,5



t (min)	C (ppm)	C (mol/l)	C/Co	Co-C (ppm)	v (ml)
2520	7,34	1,25E-04	0,39	11,71	462
2700	8,10	1,38E-04	0,42	10,96	495
2880	9,74	1,66E-04	0,51	9,32	528
2970	9,78	1,67E-04	0,51	9,28	544,5
3150	10,49	1,79E-04	0,55	8,56	577,5
3330	11,07	1,89E-04	0,58	7,99	610,5
3420	11,39	1,94E-04	0,60	7,67	627
3600	11,78	2,01E-04	0,62	7,27	660
3780	12,46	2,12E-04	0,65	6,59	693
3870	12,89	2,20E-04	0,68	6,16	709,5
4050	13,43	2,29E-04	0,70	5,63	742,5
4230	13,47	2,29E-04	0,71	5,59	775,5
4320	13,90	2,37E-04	0,73	5,16	792
4500	13,86	2,36E-04	0,73	5,2	825
4680	14,54	2,48E-04	0,76	4,52	858
4770	14,76	2,51E-04	0,77	4,3	874,5
4950	14,79	2,52E-04	0,78	4,27	907,5
5130	14,90	2,54E-04	0,78	4,16	940,5
5220	14,94	2,54E-04	0,78	4,12	957
5400	14,83	2,53E-04	0,78	4,23	990
5850	15,33	2,61E-04	0,80	3,73	1072,5
6300	15,71	2,68E-04	0,82	3,34	1155
6750	16,32	2,78E-04	0,86	2,74	1237,5
7200	16,65	2,84E-04	0,87	2,41	1320
7650	16,70	2,85E-04	0,88	2,36	1402,5
8100	16,70	2,85E-04	0,88	2,36	1485
8550	16,81	2,86E-04	0,88	2,25	1567,5
9000	16,59	2,83E-04	0,87	2,47	1650
9450	17,03	2,90E-04	0,89	2,03	1732,5
9900	17,36	2,96E-04	0,91	1,7	1815
10350	17,91	3,05E-04	0,94	1,15	1897,5
10800	17,74	3,02E-04	0,93	1,32	1980
11250	17,96	3,06E-04	0,94	1,1	2062,5
11700	18,07	3,08E-04	0,95	0,99	2145
12150	18,18	3,10E-04	0,95	0,88	2227,5
13050	18,35	3,13E-04	0,96	0,71	2392,5
13950	18,62	3,17E-04	0,98	0,44	2557,5
14850	18,45	3,14E-04	0,97	0,6	2722,5
15750	18,78	3,20E-04	0,99	0,27	2887,5
17550	19,11	3,26E-04	1,00	0	3217,5
18450	19,88	3,39E-04	1,04	0	3382,5

Tabla 6.8 Resultados del experimento de Ni 20 ppm

En la siguiente figura se muestra el cociente entrada/salida en función del tiempo.



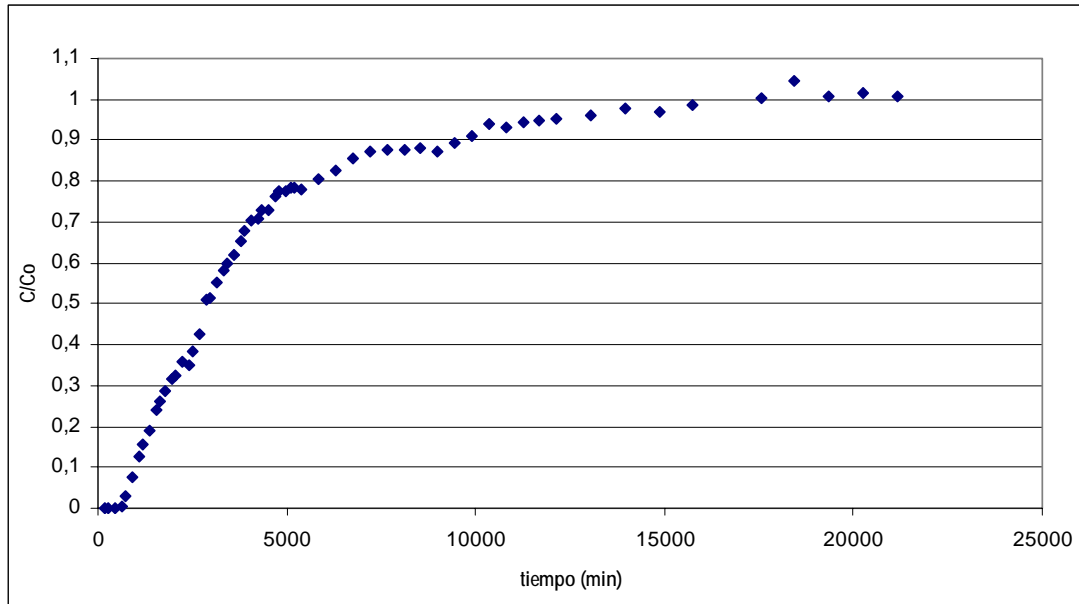


Figura 6.10 Representación del cociente entrada/salida en función del tiempo.

Para el experimento de Ni 20 ppm, se han realizado medidas de pH a la salida de la columna (ver tabla siguiente).

t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH
0	3,62	5130	3,74	10530	3,54	14580	3,49	18180	3,01
270	2,77	5670	3,57	11070	3,37	15030	3,5	18630	3,01
450	2,79	6030	3,64	11430	3,28	15480	3,26	19080	2,98
1080	2,8	6480	3,68	11880	3,28	16020	3,44	19530	3,19
1620	2,84	8280	3,5	12330	3,22	16380	3,3	19620	3,06
1980	2,82	8730	3,62	12780	3,28	16830	3,34	19980	3,12
2700	3,14	9180	3,46	13230	3,56	17280	3,19	20430	3,02
3330	3,26	9630	3,48	13680	3,52	17820	3,22	20880	3,05
4680	3,7	10080	3,51	14130	3,28	18000	2,96	21330	3,05

Tabla 6.9 Valores del pH del Ni 20 ppm

La figura a continuación muestra el pH a la salida de la columna en función del tiempo.



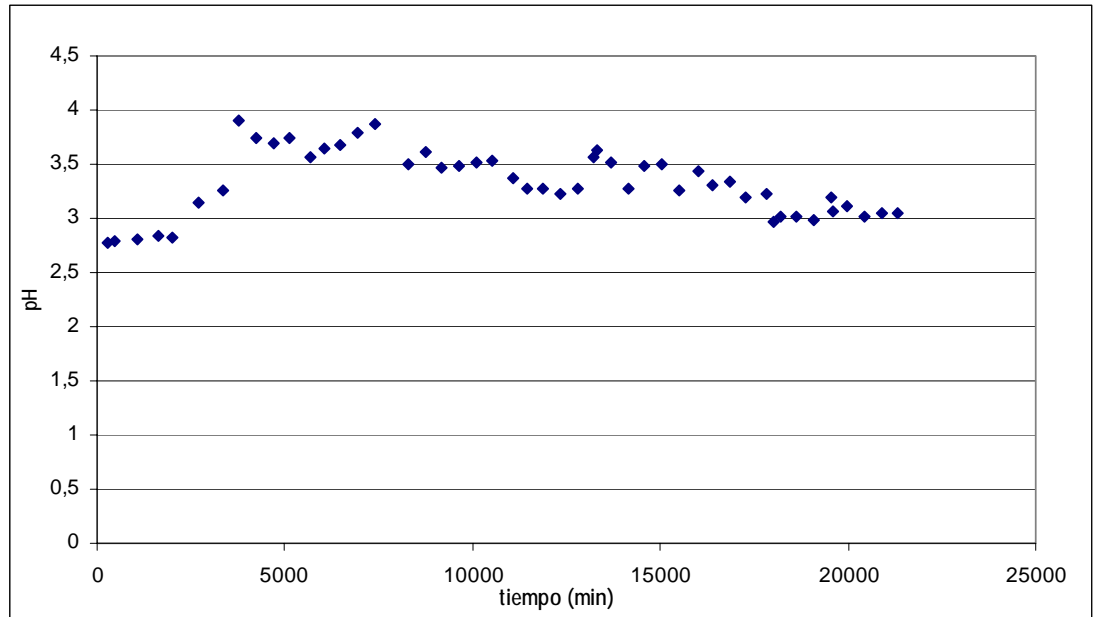


Figura 6.11 Representación del pH en función del tiempo.

6.6.2 Tratamiento de resultados

I. Conceptos previos

a) Método de Simpson

En este apartado se explicará brevemente en qué consiste el método de los Trapecios de Simpson. Éste método permite determinar la integral de una función de la cual se desconoce su ecuación, calculando el área que queda por debajo de dicha función. Para ello es necesario representar dicha función. En el caso de los experimentos llevados a cabo, éste método permite calcular el área de las gráficas de sorción de metal para poder de esta manera determinar la cantidad de metal (en miligramos) sorbida por la columna de raspo de uva. En efecto, el área calculada es la masa en mg de metal retenido dentro de la columna de raspo de uva.

Para calcular dicha área, el método de los Trapecios de Simpson divide el área total en tantos trapecios como puntos se tengan de la curva. A continuación calcula el área de cada trapecio (base x altura) y al final, la suma de todas las áreas es el área total buscada.

b) Datos de las tablas

Para poder analizar correctamente y con la mayor precisión la recuperación de Cu y de Ni, hay una serie de parámetros, en algunas ocasiones obtenidos de la experimentación y en otras calculados ex profeso,



que ayudaran notablemente en la tarea. A continuación pueden verse dichos parámetros comentados y explicados, tanto para los experimentos de sorción como para los de elución.

Diferencia de volumen (dV): es la diferencia entre 2 volúmenes consecutivos. Es la base del trapecio del método de los trapecios de Simpson (ver apartado a)).

Concentración promedio (C_p): es el resultado de la suma de 2 diferencias de concentraciones (C_o-C) consecutivas, y divididas por 2. Es el punto medio entre dos puntos consecutivos. Representa la altura del trapecio del método de los trapecios de Simpson (ver apartado a)).

Cantidad de metal acumulado (m): es la suma acumulada de las áreas de los trapecios del método de los trapecios de Simpson (ver apartado a)).

Cantidad de metal sorbido por gramo (Qmg/g): es la cantidad de metal sorbido total (en miligramos) dividido por el peso total del raspo de uva en la columna (en gramos).

Cantidad de metal sorbido en moles por gramo (Qmol/g): es la cantidad de metal sorbido total (en moles) dividido por el peso total del raspo de uva en la columna (en gramos).

II. Tratamiento de resultados para el Cu(II)

a) Experimento Cu 10 ppm

Los resultados obtenidos necesarios para determinar la cantidad de metal sorbida por el raspo de uva se muestran en la siguiente tabla.

t (min)	Co-C (ppm)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
1500	8,2	275	8,20	2,26	0,04
1800	8,41	55	8,31	2,71	0,04
2100	8,41	55	8,41	3,17	0,05
2400	8,41	55	8,41	3,64	0,06
2700	7,87	55	8,14	4,08	0,06
3000	8,09	55	7,98	4,52	0,07
3180	7,61	33	7,85	4,78	0,08
3300	7,7	22	7,66	4,95	0,08
3600	7,8	55	7,75	5,38	0,08
3900	8,17	55	7,99	5,82	0,09
4200	7,42	55	7,80	6,25	0,10
4500	7,52	55	7,47	6,66	0,10
4800	7,8	55	7,66	7,08	0,11
5100	7,52	55	7,66	7,50	0,12
5400	7,52	55	7,52	7,91	0,12
5700	7,7	55	7,61	8,33	0,13
6000	7,15	55	7,43	8,74	0,14
7500	7,05	275	7,10	10,69	0,17



t (min)	Co-C (ppm)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
7800	7,32	55	7,19	11,09	0,17
8100	7,96	55	7,64	11,51	0,18
8400	7,14	55	7,55	11,92	0,19
8700	6,86	55	7,00	12,31	0,19
9000	6,77	55	6,82	12,68	0,20
9300	6,31	55	6,54	13,04	0,21
9900	6,49	110	6,40	13,75	0,22
10080	6,68	33	6,59	13,96	0,22
10200	5,8	22	6,24	14,10	0,22
15825	4,33	1031,3	5,07	19,32	0,30
16365	4,07	99	4,20	19,74	0,31
16815	3,89	82,5	3,98	20,07	0,32
17265	3,63	82,5	3,76	20,38	0,32
17715	3,01	82,5	3,32	20,65	0,33
18030	2,49	57,75	2,75	20,81	0,33
18165	2,19	24,75	2,34	20,87	0,33
18615	2,49	82,5	2,34	21,06	0,33
19065	2,2	82,5	2,35	21,26	0,33
19515	2	82,5	2,10	21,43	0,34
19965	1,79	82,5	1,90	21,58	0,34
20415	1,61	82,5	1,70	21,72	0,34
20865	1,56	82,5	1,59	21,86	0,34
21315	1,33	82,5	1,45	21,97	0,35
21765	1,22	82,5	1,28	22,08	0,35
22215	1	82,5	1,11	22,17	0,35
22665	1,61	82,5	1,31	22,28	0,35
23115	1,27	82,5	1,44	22,40	0,35
23565	1,32	82,5	1,30	22,50	0,35
24015	1,26	82,5	1,29	22,61	0,36
24465	1,14	82,5	1,20	22,71	0,36
24915	1	82,5	1,07	22,80	0,36
25365	1,1	82,5	1,05	22,89	0,36
25815	0,87	82,5	0,99	22,97	0,36
26265	0,85	82,5	0,86	23,04	0,36

Tabla 6.10 Valores obtenidos para el experimento de sorción de Cu 10 ppm

A continuación se recogen a modo de resumen, en la tabla siguiente la cantidad total retenida de metal en la columna, en diferentes unidades así como el tiempo de funcionamiento y el volumen de disolución tratado.

Peso raspo de uva (g)	1,74
m (mg)	23,04
m (mmol)	0,36
Q (mg/g)	13,24
Q (mmol/g)	0,21
Volumen total (l)	4,81
Tiempo total (días)	18,24

Tabla 6.11 Valores calculados



En la siguiente figura puede verse la representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen.

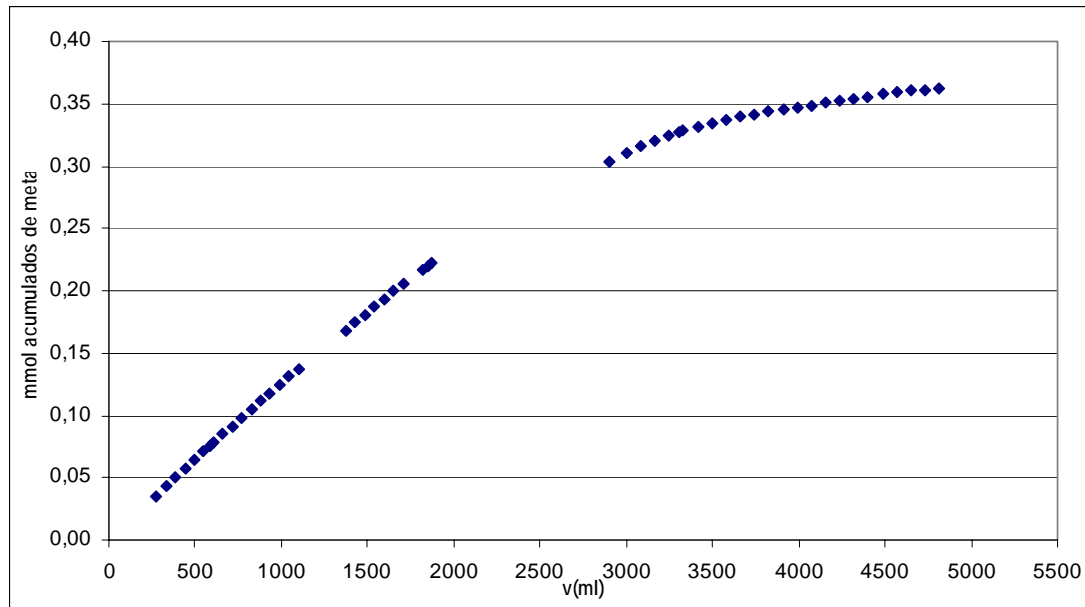


Figura 6.12 Representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen.

b) Experimento Cu 20 ppm

Los resultados obtenidos necesarios para determinar la cantidad de metal sorbida por el raspado de uva se muestran en la tabla a continuación.

t (min)	Co-C (ppm)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
1125	23,34	41,25	23,35	4,82	0,08
1350	23,31	41,25	23,33	5,78	0,09
2250	23,14	41,25	23,17	9,62	0,15
2475	23,08	41,25	23,11	10,57	0,17
2925	22,93	41,25	22,97	12,47	0,20
3150	22,84	41,25	22,89	13,41	0,21
3375	22,73	41,25	22,79	14,35	0,23
3600	22,62	41,25	22,68	15,29	0,24
3825	22,49	41,25	22,56	16,22	0,26
4050	22,35	41,25	22,42	17,14	0,27
4275	22,2	41,25	22,28	18,06	0,28
4500	22,03	41,25	22,12	18,98	0,30
4725	21,85	41,25	21,94	19,88	0,31
4950	21,66	41,25	21,76	20,78	0,33
5175	21,45	41,25	21,56	21,67	0,34
5400	21,23	41,25	21,34	22,55	0,35
5625	21	41,25	21,12	23,42	0,37
5850	20,75	41,25	20,88	24,28	0,38
6075	20,49	41,25	20,62	25,13	0,40
6300	20,21	41,25	20,35	25,97	0,41
6525	19,92	41,25	20,07	26,80	0,42



t (min)	Co-C (ppm)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
6750	19,61	41,25	19,77	27,61	0,43
6975	19,29	41,25	19,45	28,41	0,45
7200	18,95	41,25	19,12	29,20	0,46
7425	18,6	41,25	18,78	29,98	0,47
7650	18,24	41,25	18,42	30,74	0,48
7875	17,87	41,25	18,06	31,48	0,50
8100	17,48	41,25	17,68	32,21	0,51
8325	17,08	41,25	17,28	32,92	0,52
8550	16,66	41,25	16,87	33,62	0,53
8775	16,24	41,25	16,45	34,30	0,54
9000	15,15	41,25	15,70	34,95	0,55
9225	15,35	41,25	15,25	35,57	0,56
9450	14,89	41,25	15,12	36,20	0,57
9675	14,42	41,25	14,66	36,80	0,58
9900	13,94	41,25	14,18	37,39	0,59
10125	13,45	41,25	13,70	37,95	0,60
10350	12,96	41,25	13,21	38,50	0,61
10575	12,46	41,25	12,71	39,02	0,61
10800	11,95	41,25	12,21	39,53	0,62
11025	11,43	41,25	11,69	40,01	0,63
11250	10,91	41,25	11,17	40,47	0,64
11475	10,39	41,25	10,65	40,91	0,64
11700	9,86	41,25	10,13	41,33	0,65
11925	9,33	41,25	9,60	41,72	0,66
12150	8,8	41,25	9,07	42,10	0,66
12375	8,15	41,25	8,48	42,44	0,67
12600	8	41,25	8,08	42,78	0,67
12825	8,13	41,25	8,07	43,11	0,68
13050	6,69	41,25	7,41	43,42	0,68
13275	6,16	41,25	6,43	43,68	0,69
13500	5,65	41,25	5,91	43,92	0,69
13725	5,14	41,25	5,40	44,15	0,69
13950	4,15	41,25	4,65	44,34	0,70
14175	3	41,25	3,58	44,49	0,70
14400	3,13	41,25	3,07	44,61	0,70
14625	3,2	41,25	3,17	44,74	0,70
14850	2,75	41,25	2,98	44,87	0,71
15075	2,31	41,25	2,53	44,97	0,71
15300	1,88	41,25	2,10	45,06	0,71
15525	1,48	41,25	1,68	45,13	0,71
15750	1,1	41,25	1,29	45,18	0,71
15975	0,73	41,25	0,92	45,22	0,71
16200	0,39	41,25	0,56	45,24	0,71
16425	0,08	41,25	0,24	45,25	0,71
16650	0	41,25	0,00	45,25	0,71
16875	0	41,25	0,00	45,25	0,71
17100	0	41,25	0,00	45,25	0,71
17325	0	41,25	0,00	45,25	0,71

Tabla 6.12 Valores obtenidos para el experimento de sorción de Cu 20 ppm



A continuación se recogen a modo de resumen, en la tabla siguiente la cantidad total retenida de metal en la columna, en diferentes unidades así como el tiempo de funcionamiento y el volumen de disolución tratado.

peso raspo de uva (g)	1,75
M (mg)	45,25
m (mmol)	0,71
Q(mg/g)	25,86
Q (mmol/g)	0,41
Volumen total (l)	3,18
Tiempo total (días)	12,03

Tabla 6.13 Valores calculados

En la siguiente figura puede verse la representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen.

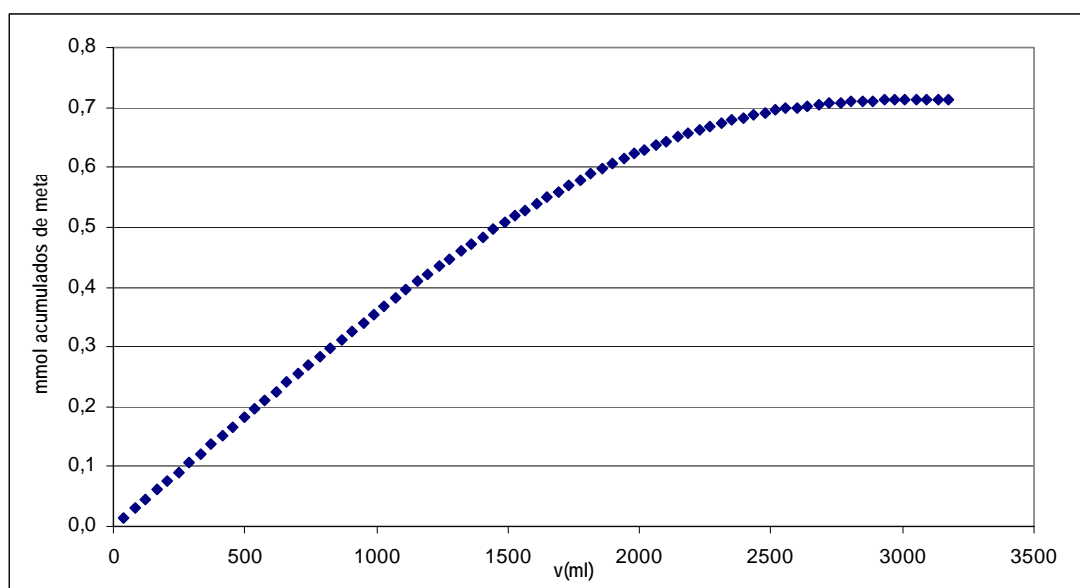


Figura 6.13 Representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen.

c) Experimento Cu 40 ppm

Los resultados obtenidos necesarios para determinar la cantidad de metal sorbida por el raspo de uva se muestran en la tabla siguiente.

t (min)	Co-C (ppm)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
900	41,94	41,25	41,96	6,93	0,11
1125	41,88	41,25	41,91	8,66	0,14
1800	41,58	41,25	41,64	13,83	0,22
2025	41,42	41,25	41,50	15,54	0,24
2250	41,24	41,25	41,33	17,24	0,27
2475	41,03	41,25	41,14	18,94	0,30
2700	40,78	41,25	40,91	20,63	0,32
2925	40,49	41,25	40,64	22,31	0,35
3150	40,17	41,25	40,33	23,97	0,38



t (min)	Co-C (ppm)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
3375	39,81	41,25	39,99	25,62	0,40
3600	39,41	41,25	39,61	27,25	0,43
3825	38,96	41,25	39,19	28,87	0,45
4050	38,48	41,25	38,72	30,47	0,48
4275	37,95	41,25	38,22	32,04	0,50
4500	37,38	41,25	37,67	33,60	0,53
4725	36,76	41,25	37,07	35,13	0,55
4950	36,23	41,25	36,50	36,63	0,58
5175	35,4	41,25	35,82	38,11	0,60
5400	34,65	41,25	35,03	39,55	0,62
5625	33,87	41,25	34,26	40,97	0,64
5850	33,04	41,25	33,46	42,35	0,67
6075	32,17	41,25	32,61	43,69	0,69
6300	30,22	41,25	31,20	44,98	0,71
6525	30,31	41,25	30,27	46,23	0,73
6750	29,33	41,25	29,82	47,46	0,75
6975	28,31	41,25	28,82	48,65	0,77
7200	28,03	41,25	28,17	49,81	0,78
7425	25,59	41,25	26,81	50,92	0,80
7650	24,98	41,25	25,29	51,96	0,82
7875	23,95	41,25	24,47	52,97	0,83
8100	22,8	41,25	23,38	53,93	0,85
8325	21,63	41,25	22,22	54,85	0,86
8550	20,45	41,25	21,04	55,72	0,88
8775	19,25	41,25	19,85	56,54	0,89
9000	15,93	41,25	17,59	57,26	0,90
9225	15,83	41,25	15,88	57,92	0,91
9450	15,63	41,25	15,73	58,57	0,92
9675	14,43	41,25	15,03	59,19	0,93
9900	13,23	41,25	13,83	59,76	0,94
10125	12,05	41,25	12,64	60,28	0,95
10350	10,89	41,25	11,47	60,75	0,96
10575	9,77	41,25	10,33	61,18	0,96
10800	8,65	41,25	9,21	61,56	0,97
11025	7,59	41,25	8,12	61,89	0,97
11250	6,57	41,25	7,08	62,18	0,98
11475	5,59	41,25	6,08	62,44	0,98
11700	4,65	41,25	5,12	62,65	0,99
11925	3,79	41,25	4,22	62,82	0,99
12150	2,99	41,25	3,39	62,96	0,99
12375	2,27	41,25	2,63	63,07	0,99
12600	1,61	41,25	1,94	63,15	0,99
12825	1,07	41,25	1,34	63,21	0,99
13050	0,61	41,25	0,84	63,24	1,00
13275	0,25	41,25	0,43	63,26	1,00
13500	0	41,25	0,12	63,26	1,00

Tabla 6.14 Valores obtenidos para el experimento de sorción de Cu 40 ppm



A continuación se recogen a modo de resumen, en la tabla siguiente la cantidad total retenida de metal en la columna, en diferentes unidades así como el tiempo de funcionamiento y el volumen de disolución tratado.

peso raspo de uva (g)	1,75
m (mg)	63,26
m (mmol)	1,00
Q (mg/g)	36,15
Q (mmol/g)	0,57
volumen total (l)	2,52
Tiempo total (días)	9,38

Tabla 6.15 Valores calculados

En la siguiente figura puede verse la representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen.

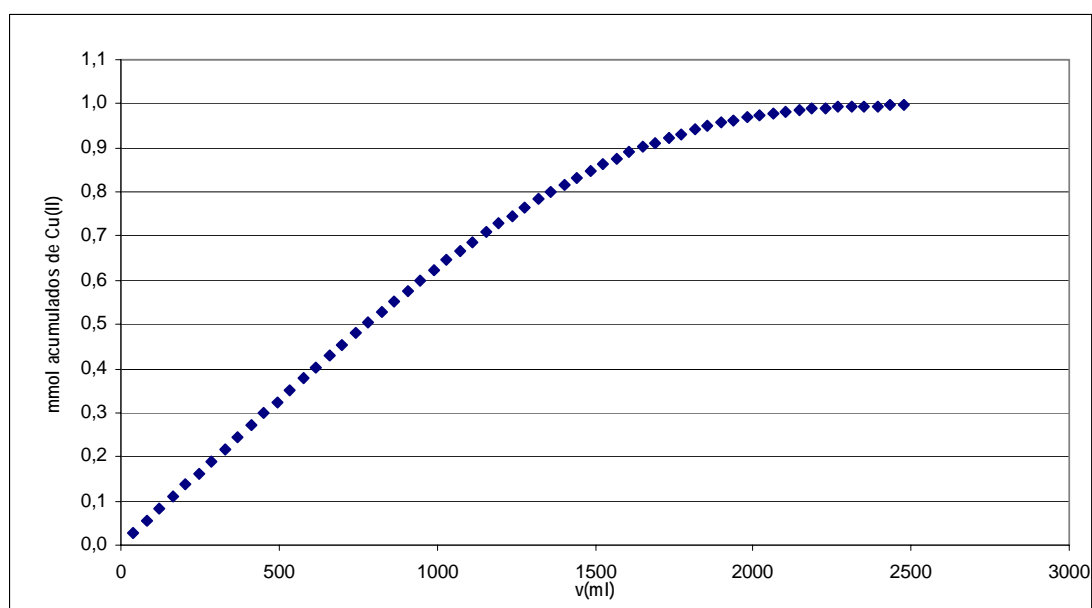


Figura 6.14 Representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen.

III. Tratamiento de resultados para el Ni(II)

a) Experimento Ni 10 ppm

Los resultados obtenidos necesarios para determinar la cantidad de metal sorbida por el raspo de uva se muestran en la siguiente tabla.

t (min)	Co-C (ppm)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
1665	9,61	16,2	9,66	2,91	0,05
1755	9,52	16,2	9,57	3,06	0,05
1845	9,34	16,2	9,43	3,22	0,05
1935	9,4	16,2	9,37	3,37	0,06
2025	9,22	16,2	9,31	3,52	0,06
2295	9,12	16,2	9,13	3,97	0,07
2475	8,82	32,4	8,97	4,26	0,07



2700	8,67	40,5	8,74	4,61	0,08
2925	8,44	40,5	8,55	4,96	0,08
3150	8,11	40,5	8,27	5,29	0,09
3375	7,97	40,5	8,04	5,62	0,10
3600	7,81	40,5	7,89	5,94	0,10
3825	7,6	40,5	7,70	6,25	0,11
4050	7,51	40,5	7,55	6,56	0,11
4275	7,36	40,5	7,43	6,86	0,12
4500	7,13	40,5	7,24	7,15	0,12
4725	6,9	40,5	7,02	7,43	0,13
4950	6,78	40,5	6,84	7,71	0,13
5175	6,59	40,5	6,69	7,98	0,14
5400	6,38	40,5	6,48	8,24	0,14
5625	6,36	40,5	6,37	8,50	0,14
5850	5,9	40,5	6,13	8,75	0,15
6075	5,69	40,5	5,80	8,98	0,15
6300	5,6	40,5	5,65	9,21	0,16
6750	5,1	40,5	5,06	9,63	0,16
7200	4,78	40,5	4,86	10,03	0,17
7425	4,48	40,5	4,63	10,22	0,17
8100	4	40,5	4,18	10,75	0,18
8325	3,86	40,5	3,93	10,91	0,19
9000	3,38	40,5	3,54	11,35	0,19
9675	3,24	40,5	3,22	11,75	0,20
10575	3,04	40,5	3,07	12,25	0,21
10800	2,87	40,5	2,96	12,37	0,21
11250	2,51	40,5	2,53	12,58	0,21
11475	2,33	40,5	2,42	12,68	0,22
11925	2,19	40,5	2,21	12,86	0,22
12150	2,05	40,5	2,12	12,95	0,22
12375	1,89	40,5	1,97	13,03	0,22
12825	1,68	40,5	1,80	13,18	0,22
13500	1,8	40,5	1,81	13,39	0,23
13950	1,5	40,5	1,73	13,54	0,23
14625	1,11	40,5	1,35	13,72	0,23
15300	1,39	40,5	1,52	13,90	0,24
15750	1,04	40,5	1,18	14,01	0,24
16200	1,02	40,5	1,07	14,09	0,24
16650	0,9	40,5	1,07	14,18	0,24
17100	1	40,5	0,95	14,26	0,24
17550	0,79	40,5	0,99	14,34	0,24
18000	0,84	40,5	0,85	14,41	0,25
18450	0,86	40,5	0,88	14,48	0,25
18900	0,72	40,5	0,78	14,55	0,25
19575	0,79	40,5	0,84	14,65	0,25
20250	0,7	81	0,68	14,74	0,25
20700	0,54	40,5	0,61	14,79	0,25
21150	0,45	40,5	0,52	14,83	0,25
22275	0,58	40,5	0,73	14,97	0,26
22725	0,7	40,5	0,66	15,02	0,26



23400	0,45	40,5	0,55	15,09	0,26
23625	0,42	40,5	0,44	15,11	0,26
24075	0,4	40,5	0,40	15,14	0,26
24300	0,56	40,5	0,48	15,16	0,26
24750	0,54	40,5	0,62	15,21	0,26
24975	0,61	40,5	0,57	15,24	0,26
25425	0,58	40,5	0,66	15,29	0,26
25650	0,47	40,5	0,53	15,31	0,26
26100	0,31	40,5	0,40	15,35	0,26
26325	0,49	40,5	0,40	15,36	0,26
26775	0,36	81	0,42	15,40	0,26
27225	0,36	81	0,36	15,43	0,26
27675	0,33	40,5	0,45	15,46	0,26
27900	0,31	40,5	0,32	15,48	0,26
29025	0,52	40,5	0,60	15,59	0,27
29475	0,31	40,5	0,48	15,64	0,27
30150	0,1	121,5	0,21	15,66	0,27
30375	0,33	40,5	0,22	15,67	0,27
31050	0,42	40,5	0,42	15,72	0,27
31500	0,31	40,5	0,44	15,76	0,27
31725	0,13	40,5	0,22	15,77	0,27
31950	0,29	40,5	0,21	15,78	0,27
33525	0,24	40,5	0,18	15,80	0,27
33750	-0,03	40,5	0,10	15,81	0,27
33975	-0,03	40,5	-0,03	15,81	0,27
34200	0,22	40,5	0,09	15,81	0,27
34425	0,01	40,5	0,12	15,82	0,27
34650	0,17	40,5	0,09	15,82	0,27
34875	0,08	40,5	0,13	15,82	0,27
35100	0,08	40,5	0,08	15,83	0,27
35775	0,31	40,5	0,33	15,86	0,27
36000	0,42	40,5	0,37	15,88	0,27
36675	0,19	40,5	0,30	15,92	0,27
36900	0,36	40,5	0,28	15,94	0,27
37125	0,38	40,5	0,37	15,95	0,27

Tabla 6.16 Valores obtenidos para el experimento de sorción de Ni 10 ppm

A continuación se recogen a modo de resumen, en la tabla siguiente la cantidad total retenida de metal en la columna, en diferentes unidades así como el tiempo de funcionamiento y el volumen de disolución tratado.

Peso raspo de uva (g)	1,72
m (mg)	15,95
m (mmol)	0,27
Q(mg/g)	9,30
Q (mmol/g)	0,16
Volumen total (l)	6,68
Tiempo total (días)	25,78

Tabla 6.17 Valores calculados



En la siguiente figura puede verse la representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen.

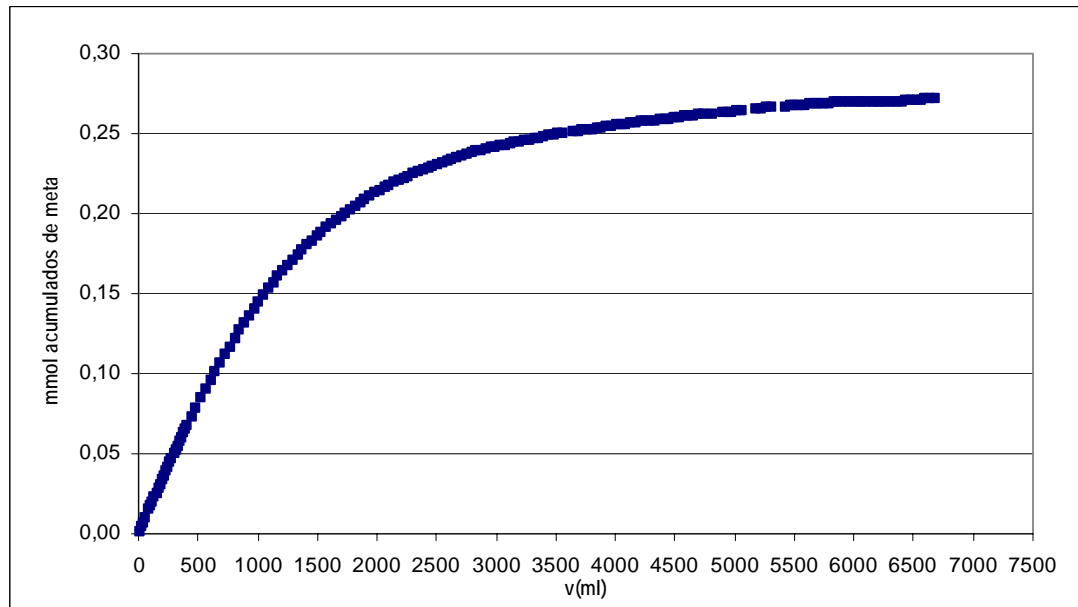


Figura 6.15 Representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen.

b) Experimento Ni 20 ppm

Los resultados obtenidos necesarios para determinar la cantidad de metal sorbida por el raspo de uva se muestran en la tabla siguiente.

t (min)	Co-C (ppm)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
630	19	33	19,03	2,20	0,04
720	18,46	16,5	18,73	2,51	0,04
900	17,59	33	18,03	3,10	0,05
1080	16,61	33	17,10	3,67	0,06
1170	16,09	16,5	16,35	3,94	0,07
1350	15,44	33	15,76	4,46	0,08
1530	14,51	33	14,97	4,95	0,08
1620	14,07	16,5	14,29	5,19	0,09
1800	13,56	33	13,81	5,64	0,10
1980	13,01	33	13,28	6,08	0,10
2070	12,84	16,5	12,92	6,30	0,11
2250	12,19	33	12,52	6,71	0,11
2430	12,39	33	12,29	7,11	0,12
2520	11,71	16,5	12,06	7,31	0,12
2700	10,96	33	11,34	7,69	0,13
2880	9,32	33	10,14	8,02	0,14
2970	9,28	16,5	9,30	8,18	0,14
3150	8,56	33	8,92	8,47	0,14
3330	7,99	33	8,28	8,74	0,15
3420	7,67	16,5	7,83	8,87	0,15



t (min)	Co-C (ppm)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
3600	7,27	33	7,47	9,12	0,16
3780	6,59	33	6,93	9,35	0,16
3870	6,16	16,5	6,38	9,45	0,16
4050	5,63	33	5,90	9,65	0,16
4230	5,59	33	5,61	9,83	0,17
4320	5,16	16,5	5,38	9,92	0,17
4500	5,2	33	5,18	10,09	0,17
4680	4,52	33	4,86	10,25	0,17
4770	4,3	16,5	4,41	10,32	0,18
4950	4,27	33	4,28	10,47	0,18
5130	4,16	33	4,21	10,61	0,18
5220	4,12	16,5	4,14	10,67	0,18
5400	4,23	33	4,18	10,81	0,18
5850	3,73	82,5	3,98	11,14	0,19
6300	3,34	82,5	3,54	11,43	0,19
6750	2,74	82,5	3,04	11,68	0,20
7200	2,41	82,5	2,58	11,90	0,20
7650	2,36	82,5	2,39	12,09	0,21
8100	2,36	82,5	2,36	12,29	0,21
8550	2,25	82,5	2,30	12,48	0,21
9000	2,47	82,5	2,36	12,67	0,22
9450	2,03	82,5	2,25	12,86	0,22
9900	1,7	82,5	1,86	13,01	0,22
10350	1,15	82,5	1,43	13,13	0,22
10800	1,32	82,5	1,23	13,23	0,23
11250	1,1	82,5	1,21	13,33	0,23
11700	0,99	82,5	1,04	13,41	0,23
12150	0,88	82,5	0,93	13,49	0,23
13050	0,71	165	0,80	13,62	0,23
13950	0,44	165	0,58	13,72	0,23
14850	0,6	165	0,52	13,80	0,24
15750	0,27	165	0,44	13,88	0,24
17550	0	330	0,14	13,92	0,24
18450	0	165	0,00	13,92	0,24

Tabla 6.18 Valores obtenidos para el experimento de sorción de Ni 20 ppm

A continuación se recogen a modo de resumen, en la tabla siguiente la cantidad total retenida de metal en la columna, en diferentes unidades así como el tiempo de funcionamiento y el volumen de disolución tratado.

Peso raspo de uva (g)	1,74
m (mg)	13,92
m (mmol)	0,24
Q (mg/g)	8,01
Q (mmol/g)	0,14
volumen total (l)	3,88
tiempo total (días)	14,69

Tabla 6.19 Valores calculados



En la figura siguiente puede verse la representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen.

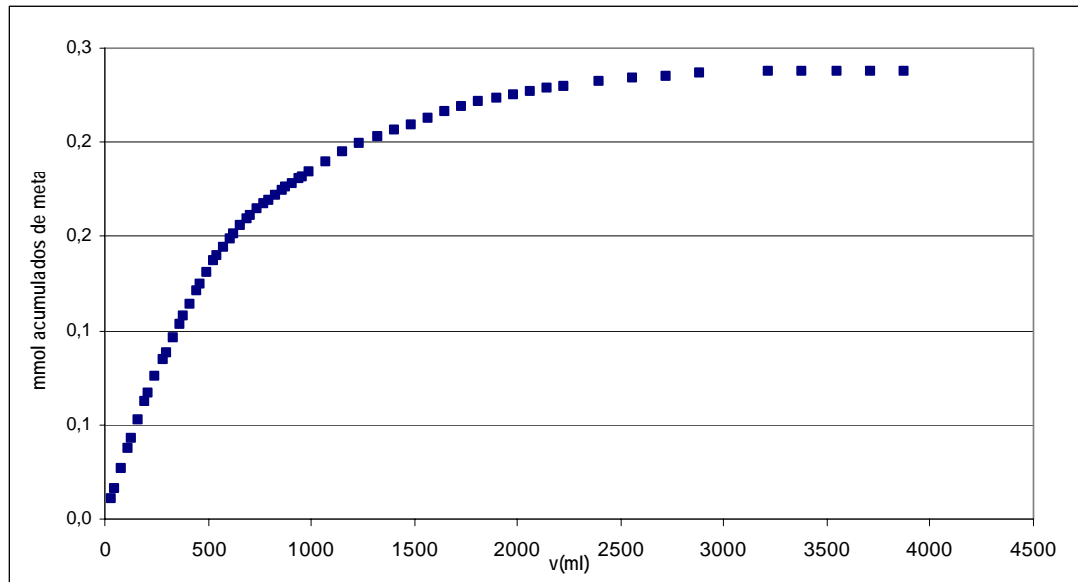


Figura 6.16 Representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen.

6.6.3 Experimentos de elución del metal

I. Resultados Cu (II)

a) Experimento Cu 20 ppm

Para la concentración de 20 ppm de Cu, se ha realizado la elución del metal, haciendo pasar una disolución de HCl 0,1 M. La tabla siguiente muestra todos los resultados obtenidos en la experimentación.

t (min)	C (ppm)	v (ml)	t (min)	C (ppm)	v (ml)
45	700,00	8,1	630	6,14	113,4
90	417,10	16,2	720	10,35	129,6
135	145,70	24,3	810	0,93	145,8
180	525,00	32,4	900	0,45	162
225	230,00	40,5	990	0,02	178,2
270	57,30	48,6	1080	0,00	194,4
315	14,00	56,7	1170	0,36	210,6
360	5,00	64,8	1260	0,33	226,8
405	6,00	72,9	1350	0,33	243
450	6,57	81	1575	0,53	283,5
540	6,20	97,2	1800	0,00	324

Tabla 6.20 Resultados para el experimento de elución del Cu 20 ppm.

La siguiente figura representa la concentración de metal en función del tiempo de elución.



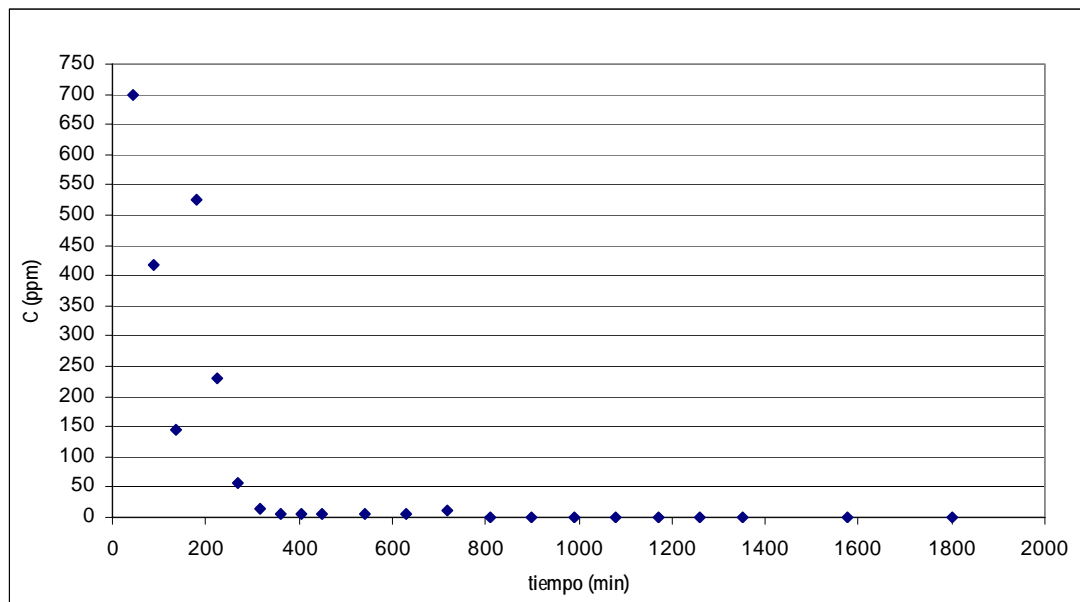


Figura 6.17 Representación de la concentración de metal en función del tiempo de elución.

b) Experimento Cu 40 ppm

Para la concentración de 40 ppm de Cu, se ha realizado la elución del metal, haciendo pasar una disolución de HCl 0,1 M. La tabla a continuación muestra todos los resultados obtenidos en la experimentación.

t (min)	C (ppm)	v (ml)
45	636,45	8,1
90	613,5	16,2
135	518,85	24,3
180	535	32,4
225	458,6	40,5
270	315,5	48,6
315	293	56,7
360	250,2	64,8
405	155,7	72,9
450	22,42	81
540	10,22	97,2
630	1,985	113,4
720	0	129,6
810	0	145,8
900	0	162

Tabla 6.21 Resultados para el experimento de elución del Cu 40 ppm

La siguiente figura representa la concentración de metal en función del tiempo de elución.



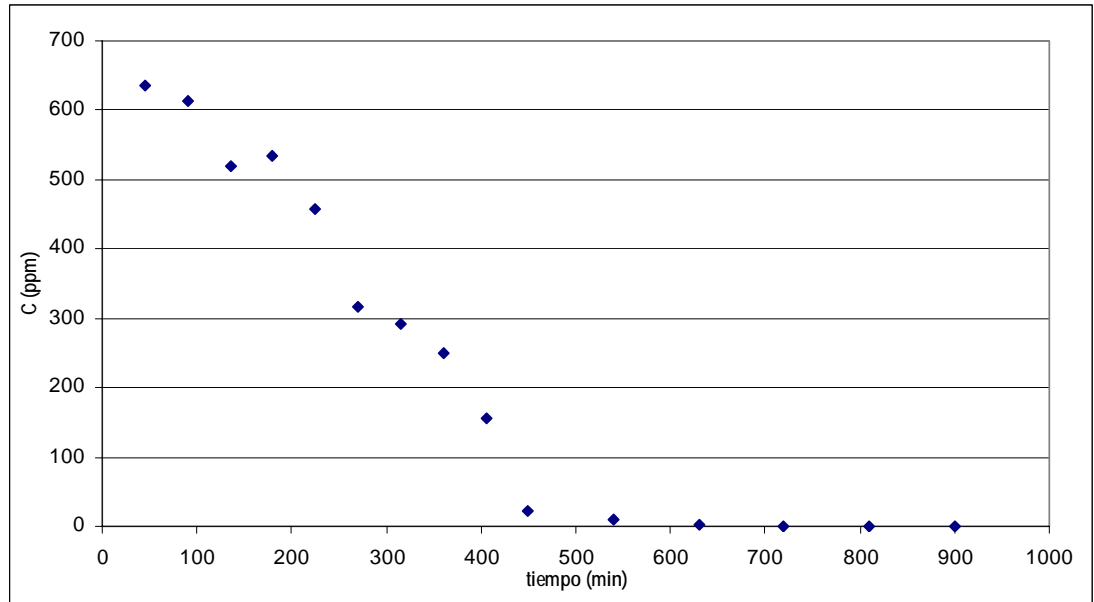


Figura 6.18 Representación de la concentración de metal en función del tiempo de elución.

II. Resultados Ni (II)

a) Experimento Ni 10 ppm

Para la concentración de 10 ppm de Ni, se ha realizado la elución del metal, haciendo pasar una disolución de HCl 0,1 M. La tabla siguiente muestra todos los resultados obtenidos en la experimentación

t (min)	C (ppm)	v (ml)
45	30,91	8,1
90	30,02	16,2
135	22,88	24,3
180	0,08	32,4
225	0	40,5

Tabla 6.22 Resultados para el experimento de elución del Ni 10 ppm

La figura a continuación representa la concentración de metal en función del tiempo de elución.



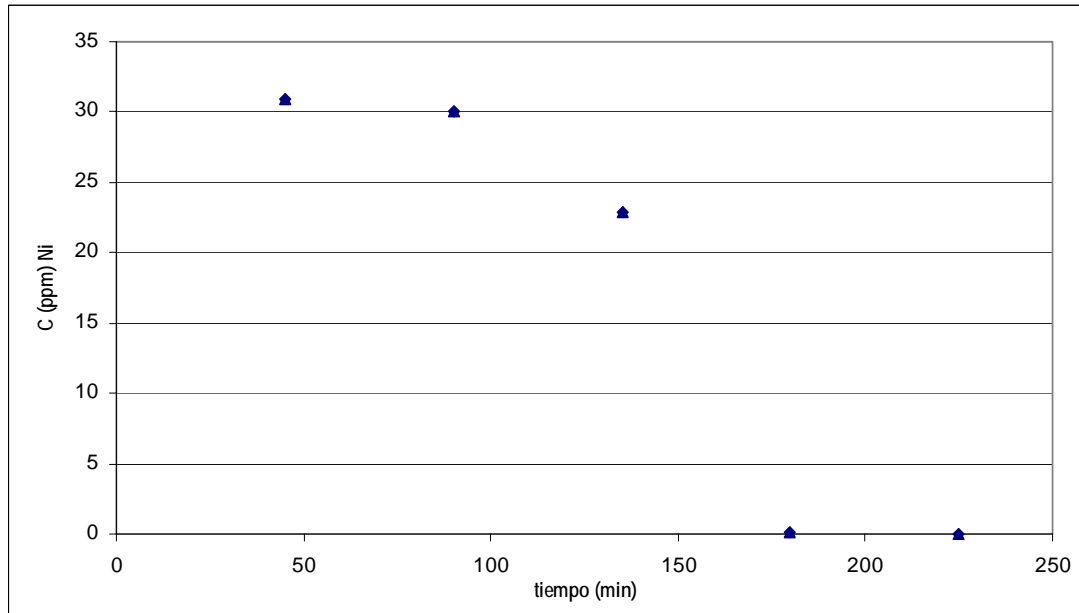


Figura 6.19 Representación de la concentración de metal en función del tiempo de elución.

b) Experimento Ni 20 ppm

Para la concentración de 20 ppm de Ni, se ha realizado la elución del metal, haciendo pasar una disolución de HCl 0,1 M. La siguiente tabla muestra todos los resultados obtenidos en la experimentación

t (min)	C (ppm)	v (ml)
45	34,62	8,25
90	35,06	16,5
135	33,41	24,75
180	25,03	33
225	6,90	41,25
270	0,000	49,5

Tabla 6.23 Resultados para el experimento de elución del Ni 20 ppm

La siguiente figura representa la concentración de metal en función del tiempo de elución.



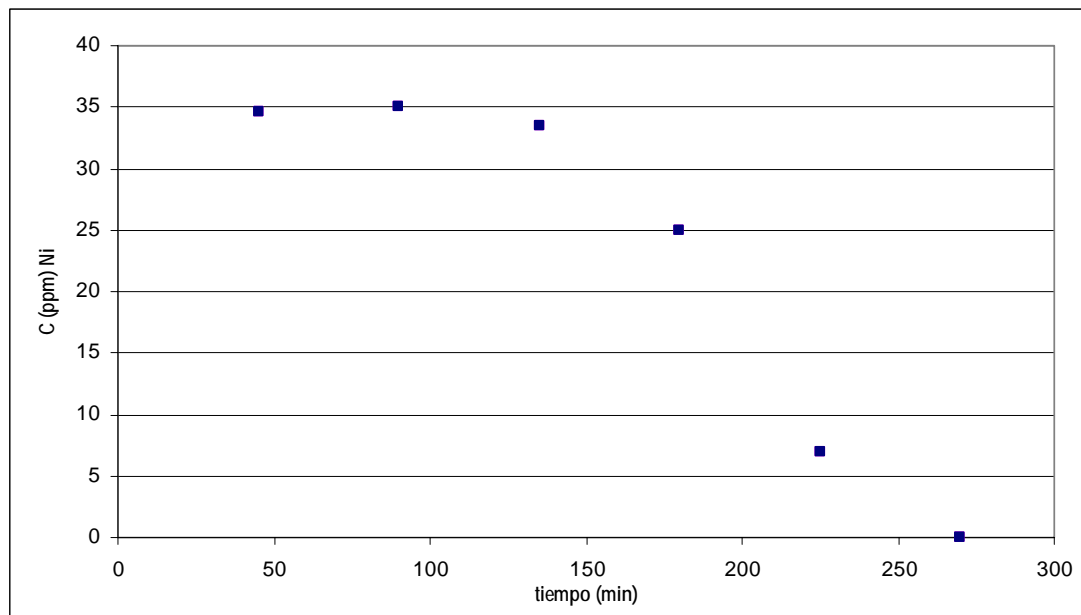


Figura 6.20 Representación de la concentración de metal en función del tiempo de elución.

III. Tratamiento de resultados Cu (II)

a) Experimento Cu 20 ppm

Los resultados obtenidos necesarios para determinar la cantidad de metal desorbida se muestran en la siguiente tabla.

t (min)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
45	8,1	350,00	2,83	0,04
90	8,1	558,55	7,36	0,12
135	8,1	281,40	9,64	0,15
180	8,1	335,35	12,35	0,19
225	8,1	377,50	15,41	0,24
270	8,1	143,65	16,58	0,26
315	8,1	35,65	16,86	0,26
360	8,1	9,50	16,94	0,27
405	8,1	5,50	16,99	0,27
450	8,1	6,29	17,04	0,27
540	16,2	6,38	17,14	0,27
630	16,2	6,17	17,24	0,27
720	16,2	8,25	17,37	0,27
810	16,2	5,64	17,47	0,27
900	16,2	0,69	17,48	0,28
990	16,2	0,23	17,48	0,28
1080	16,2	0,01	17,48	0,28
1170	16,2	0,18	17,48	0,28
1260	16,2	0,34	17,49	0,28
1350	16,2	0,33	17,49	0,28
1575	40,5	0,43	17,51	0,28



t (min)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
1800	40,5	0,27	17,52	0,28

Tabla 6.24 Valores obtenidos para el experimento de elución de Cu 20 ppm

El porcentaje de elución de Cu resultará de dividir la cantidad de Cu eluido por el total acumulado.

$$\% \text{ Cu eluido} = (17,52/45,25) \cdot 100 = 38,7\%$$

b) Experimento Cu 40 ppm

Los resultados obtenidos necesarios para determinar la cantidad de metal desorbida se muestran en la Tabla 6.25

t (min)	dV (ml)	Cp(ppm)	m(mg)	m (mmol)
45	8,1	318,22	2,58	0,04
90	8,1	624,97	7,64	0,12
135	8,1	566,17	12,23	0,19
180	8,1	526,92	16,49	0,26
225	8,1	496,8	20,52	0,32
270	8,1	387,05	23,65	0,37
315	8,1	304,25	26,12	0,41
360	8,1	271,6	28,32	0,45
405	8,1	202,95	29,96	0,47
450	8,1	89,06	30,68	0,48
540	16,2	16,32	30,95	0,49
630	16,2	6,10	31,05	0,49
720	16,2	0,92	31,06	0,49
810	16,2	0	31,06	0,49
900	16,2	0	31,06	0,49

Tabla 6.25 Valores obtenidos para el experimento de elución de Cu 40 ppm

El porcentaje de elución de Cu resultará de dividir la cantidad de Cu eluido por el total acumulado.

$$\% \text{ Cu eluido} = (31,06/63,26) \cdot 100 = 49,1\%$$

IV. Tratamiento de resultados Ni(II)

a) Experimento Ni 10 ppm

Los resultados obtenidos necesarios para determinar la cantidad de metal desorbida se muestran en la Tabla 6.26.

t (min)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
45	8,1	25,83	0,21	0,0036
90	8,1	20,74	0,38	0,0064
135	8,1	11,46	0,47	0,008
180	8,1	0,040	0,47	0,008
225	8,1	0	0,47	0,008

Tabla 6.26 Valores obtenidos para el experimento de elución de Ni 10 ppm



El porcentaje de elución de Ni resultará de dividir la cantidad de Ni eluido por el total acumulado.

$$\% \text{ Ni eluido} = (0,47/15,95) * 100 = 2,95\%$$

b) Experimento Ni 20 ppm

Los resultados obtenidos necesarios para determinar la cantidad de metal desorbida se muestran en la Tabla 6.27.

t (min)	dV (ml)	Cp (ppm)	m (mg)	m (mmol)
45	8,25	32,03	0,26	0,0045
90	8,25	29,44	0,51	0,0086
135	8,25	23,82	0,70	0,0120
180	8,25	14,24	0,82	0,0140
225	8,25	3,45	0,85	0,0145
270	8,25	0,000	0,85	0,0145

Tabla 6.27 Valores obtenidos para el experimento de elución de Ni 20 ppm

El porcentaje de Ni eluido resultará de dividir el Ni eluido por el acumulado por el raspo de uva en la sorción.

$$\% \text{ Ni eluido} = (0,85/13,92) * 100 = 6,11\%$$



7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS

7.1. Experimentos de sorción de metal

7.1.1 Curvas de ruptura del metal

Con el fin de comparar el efecto de la concentración inicial de metal en la disolución acuosa sobre el proceso de sorción metal- residuo, se han representado los diferentes experimentos con un mismo metal de forma conjunta.

I. Experimentos de Cobre

En la Figura siguiente se muestran las curvas de saturación de metal para las tres concentraciones de Cobre:

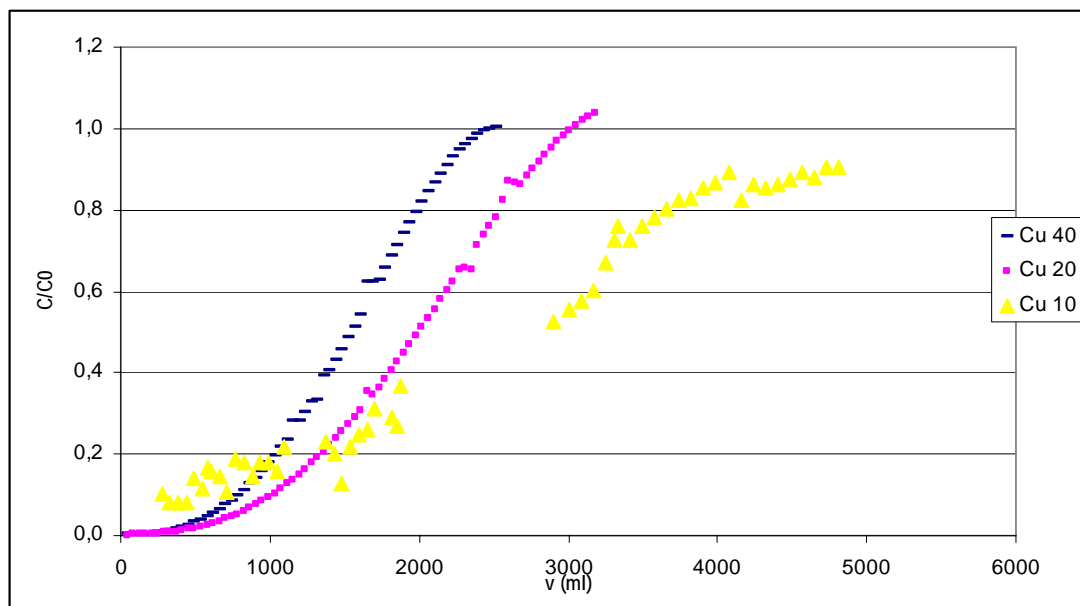


Figura 7.1 Representación del cociente entrada/salida en función del volumen para todas las concentraciones de Cobre.

Se pueden observar dos hechos:

- las curvas tienen forma similar, aunque la pendiente es más pronunciada a medida que aumenta la concentración de Cu inicial. Esto significa que cuanto más concentración inicial de metal haya en la disolución, más rápido se saturará la columna.



- La curva de 10ppm tiene un pendiente menor de lo esperado viendo las dos restantes, esto podría ser debido a que el mecanismo a través del cual tiene lugar el proceso de sorción entre metal y residuo, depende de la concentración total del metal. Así a concentraciones bajas las posibles reacciones de intercambio iónico y/o complejación superficial pueden ocurrir en menos extensión o incluso la difusión a través del interior de la partícula del residuo puede estar menos favorecida lo que implicaría una menor cantidad de metal retenido en el sólido.

II. Experimentos de Níquel

La siguiente figura muestra las curvas de ruptura para los dos experimentos con Níquel

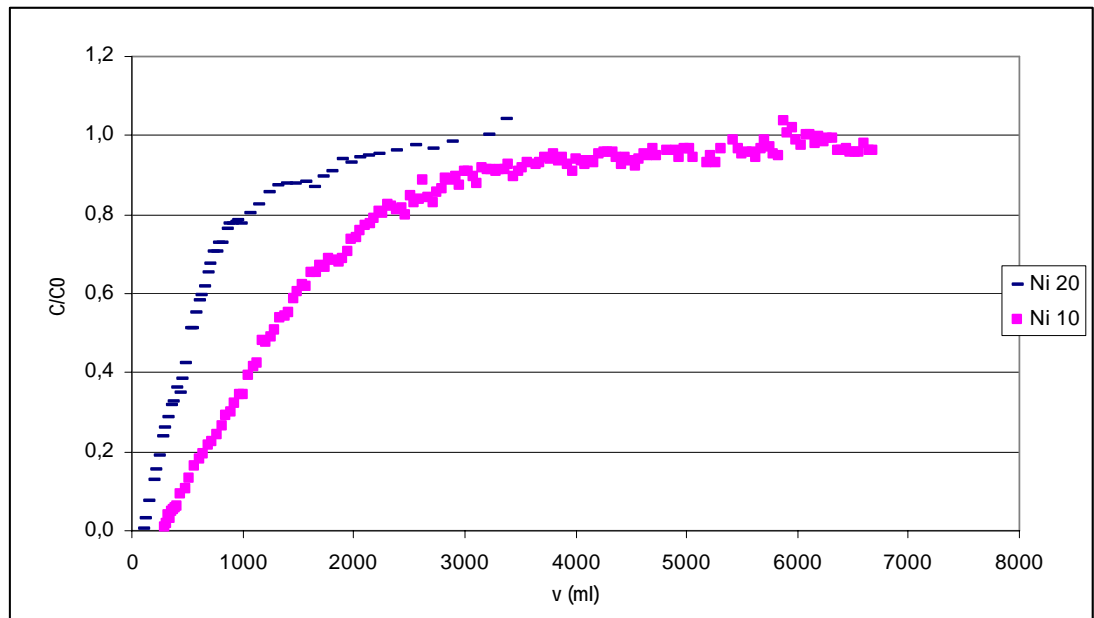


Figura 7.2 Representación del cociente entrada/salida en función del volumen para todas las concentraciones de Níquel.

- las curvas tienen forma similar, aunque la pendiente es más pronunciada a medida que aumenta la concentración de Ni inicial, al igual que se observaba con el Cobre, es decir que la columna tardará menos en saturarse cuanto más concentrada sea la disolución inicial de metal. Esto significa que cuanto más concentración inicial de metal haya en la disolución, más rápido se saturará la columna.

III. Experimentos de Cobre y Níquel

En la tabla siguiente se recogen, para cada experimento, los tiempos y volúmenes de saturación:

C (ppm)	t (min)	v (ml)	C (ppm)	t (min)	v (ml)	C (ppm)	t (min)	v (ml)
Cu 10	25815	4732,75	Cu 40	13725	2516,25	Ni 20	13250	2557,5
Cu 20	17325	3175,3	Ni 10	20700	3726			

Tabla 7.1 Tiempo y volumen necesarios para la saturación de la columna de cada metal



La siguiente figura muestra las curvas de saturación de metal para las concentración de 10 ppm de ambos metales.

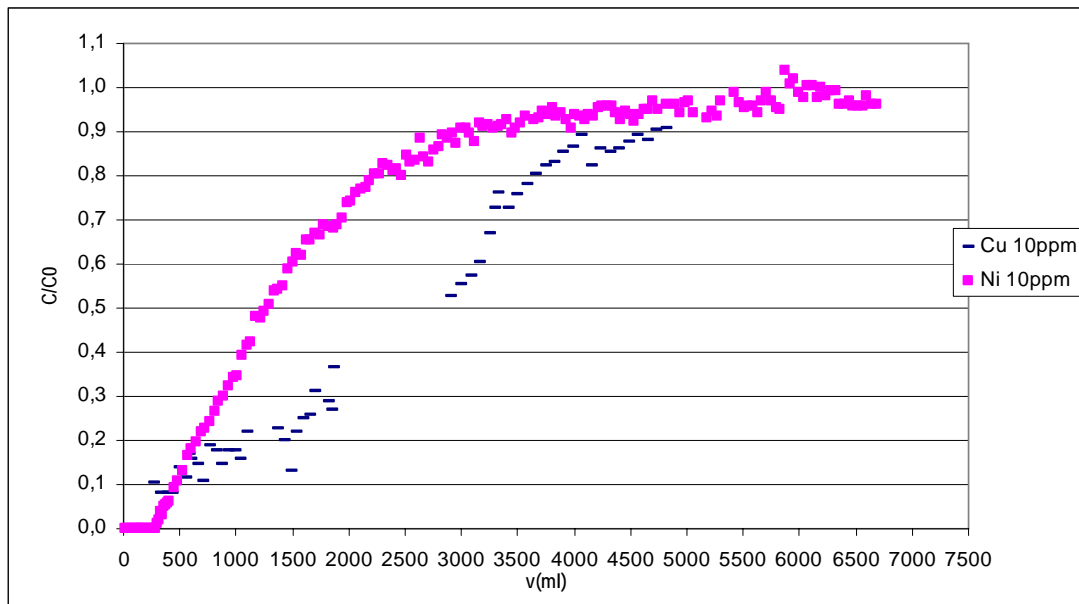


Figura 7.3 Representación del cociente entrada/salida en función del volumen para la concentración de 10 ppm de ambos metales.

La figura a continuación muestra las curvas de saturación de metal para las concentración de 20 ppm de ambos metales.

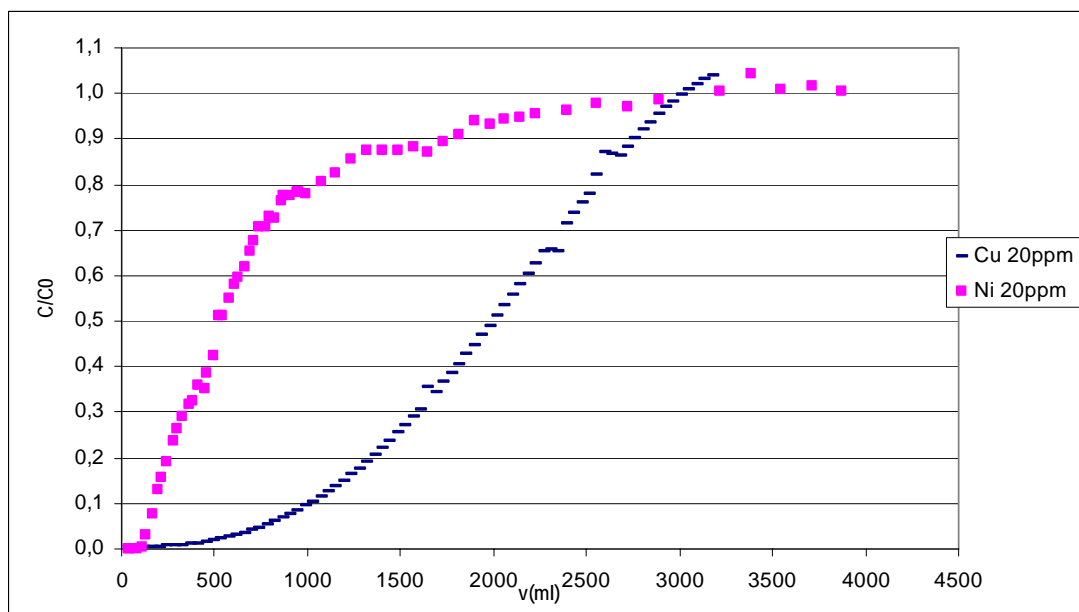


Figura 7.4 Representación del cociente entrada/salida en función del volumen para la concentración de 20 ppm de ambos metales.

- Puede observarse claramente la diferencia entre ambos metales viendo sus respectivas curvas. Tanto en la concentración de 10ppm como en la de 20ppm, puede verse que, si bien la saturación de la columna ocurre a un volumen de disolución muy parecido (ver Tabla 7.1), el camino recorrido es distinto. Como puede observarse con la concentración de 20ppm, con el Níquel, la columna llega rápidamente (1000ml) a una saturación del 80%, mientras que, a mismo volumen de disolución, la columna con Cobre a penas llega al 10% de saturación.
- Para ambas concentraciones se observa pues que el mecanismo de sorción para los dos metales es distinto, si bien el punto de saturación de la columna es parecido. La sorción del Níquel es considerablemente más rápida que la del Cobre, si bien, como se verá seguidamente, la cantidad de metal sorbido de Cobre es mucho mayor que la de Níquel.

7.1.2 Gráficas de cantidad de metal acumulado en la columna

Uno de los objetivos de este trabajo era el de calcular la cantidad máxima retenida de metal en la columna, y comparar con los obtenidos en los experimentos en discontinuo (batch). Para poder observar esta cantidad y comparar entre los diferentes experimentos realizados con cada metal, se han representado las siguientes figuras:

I. Experimentos de Cobre

La figura siguiente muestra la cantidad de metal acumulado en la columna, para las tres concentraciones de Cobre.



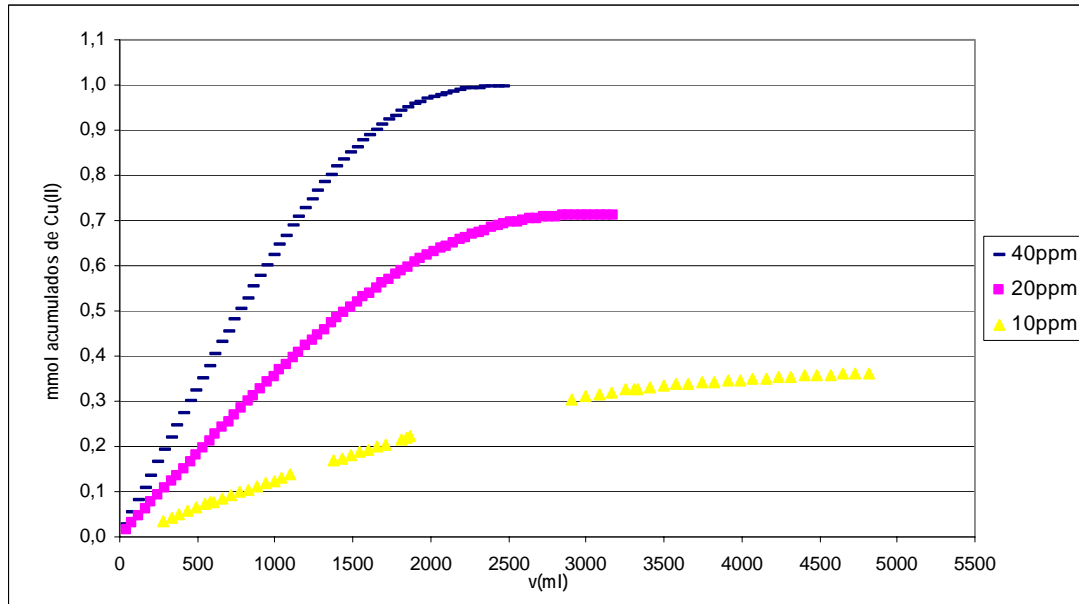


Figura 7.5 Representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen para todas las concentraciones de Cobre.

- las curvas tienen aspecto parecido, como se podría esperar vistas las curvas de saturación anteriores del Cobre. Aquí observamos como, a más concentración inicial de metal, más mmols quedan acumulados en la columna al llegar ésta a su saturación, como es lógico.

II. Experimentos de Níquel

La siguiente figura muestra la cantidad de metal acumulado en la columna, para las dos concentraciones de Níquel.



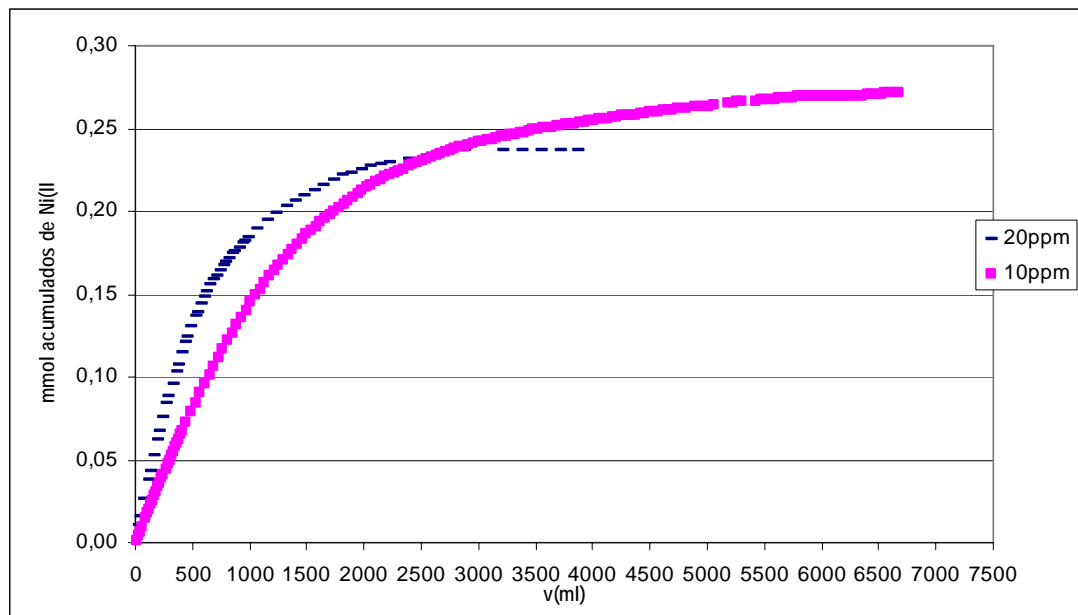


Figura 7.6 Representación de la cantidad de metal sorbido en función del volumen para todas las concentraciones de Níquel.

- las curvas tienen aspecto muy parecido, más que en el caso del Cu. De hecho aquí no se cumple como en el caso anterior obtener más mmols acumulados con la concentración de metal inicial mayor.

En la siguiente tabla se recogen, a modo de resumen, los resultados obtenidos de retención de metal por parte del raspo de uva, para ambos metales, tanto en experimentos en continuo como en discontinuo.

Qmax (mmol.g ⁻¹) continuo		Qmax (mmol.g ⁻¹) discontinuo	
Cu (II)	Ni(II)	Cu (II)	Ni(II)
0'208 (10ppm)	0'158 (10ppm) 0'136 (20ppm)	0,159	0'182
0'407 (20ppm)			
0'568 (40ppm)			

Tabla 7.2 Tabla resumen de resultados obtenidos con raspo de uva, en continuo y en discontinuo

Se pueden observar dos hechos diferenciados en los resultados de la tabla anterior. Para el caso del Cobre la cantidad máxima retenida aumenta con la concentración inicial del metal (como ya se ha



comentado anteriormente) y que ésta cantidad aún en el menor de las concentraciones es mayor que la obtenida en los experimentos previos de batch.

Sin embargo para el caso del Níquel la cantidad máxima retenida apenas varía con la concentración inicial del metal y su valor es ligeramente menor que el obtenido en la experimentación en discontinuo.

Estos hechos, demuestran que los resultados obtenidos en discontinuo no son extrapolables de forma exacta a los de continuo, aunque si que son importantes desde el punto de vista que orientan a si un determinado biosorbente podrá ser utilizado posteriormente de forma satisfactoria en procesos en continuo, los cuales son mas similares a los procesos a escala industrial y por consiguiente mucho mas difíciles y largos de realizar.

Señalar que en discontinuo los experimentos alcanzan el equilibrio, ya que hay suficiente tiempo de contacto entre sólido y metal mientras que, en procesos en continuo la disolución de metal pasa de continuamente a través del sólido, por lo que su contacto es mínimo, es decir no se alcanza el equilibrio, pero por el contrario el tiempo durante el que el sólido esta en contacto con disolución de metal hasta su saturación es muy superior. Esto puede implicar que los mecanismos a través de los que el metal queda sorbido en el sólido sean diferentes en ambas experimentaciones.

7.1.3 Gráficas de la evolución del pH en los experimentos

En la figura siguiente se muestran dos experimentos con Cobre y Níquel para poder comparar la evolución del pH a lo largo de todo el experimento.



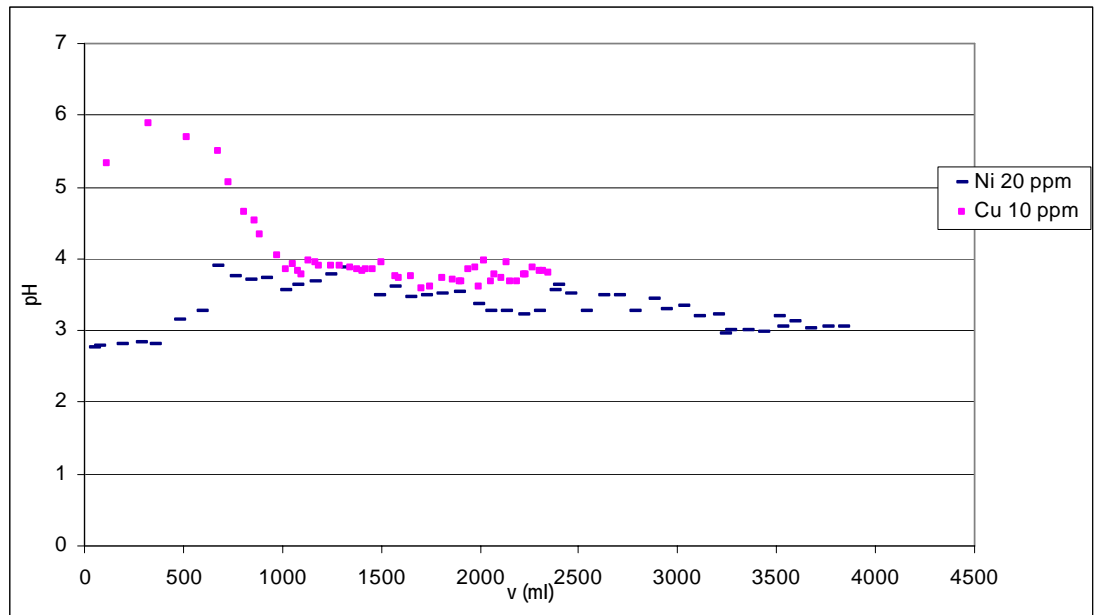


Figura 7.9 Variación del pH para las concentraciones de 10 ppm y 20 ppm para el Cobre y el Níquel, respectivamente.

- Puede observarse en la figura que una vez han circulado aproximadamente 750 mL de disolución inicial de metal se obtienen valores similares de pH para ambos metales.
- Sin embargo se observa que la estabilidad del pH queda más demostrada en el caso del níquel que para el cobre. Este hecho puede ser debido a que para el cobre no hay medidas de todos los pH del experimento, es decir que el experimento se finalizó cuando habían circulado prácticamente 4500 mL y el último valor de pH que se determinó fue a los 2400 mL, es decir cuando la columna todavía no estaba saturada (ver figura 7.1)
- No se pueden sacar más conclusiones pues se necesitarían más experimentos donde se mida la evolución del pH. Sin embargo a través de otras investigaciones con otros metales, lo que se ha visto es que una vez empieza a salir el metal a través de la columna no hay apenas variación del pH en la disolución.

7.2. Experimentos de elución de metal

La siguiente tabla recoge de forma resumida todos los resultados obtenidos de elución de metal.



Experimento	Cantidad de metal sorbida por la columna (mg)	Cantidad de metal desorbida por la columna (mg)	% de metal eluido
Cu 20 ppm	45,25	17,52	38,7
Cu 40 ppm	63,26	31,06	49,1
Ni 10 ppm	15,95	0,47	2,95
Ni 20 ppm	13,29	0,85	6,11

Tabla 7.3 Resumen de resultados obtenidos en la elución para ambos metales

- Se observa como el porcentaje de Cobre desorbido, ya sea para la concentración de 20 ppm (38,7%) como para la de 40 ppm (49,1%), es mucho mayor que el del Níquel (2,95% para 10 ppm y 6,11% para 20 ppm).
- Como se ha comentado anteriormente, estas diferencias podrían explicarse debido al diferente mecanismo durante la sorción. Parece ser que el Cobre, con una curva de sorción más progresiva, establece unos enlaces con las moléculas del raspo de uva que luego permiten una desorción bastante satisfactoria. En cambio el Níquel, que tiene una curva de sorción mucho más pronunciada, alcanza unos niveles de desorción muy pobres.



8. COMPARACIÓN DE RASPO DE UVA CON OTROS BIOSORBENTES

Compararemos en este apartado los resultados de capacidad máxima de metal retenido por el raspo de uva, por un lado, con los residuos objetivo de estudio del proyecto de investigación del Ministerio, citado al inicio (VALORAME) y por otro, con otros sorbentes utilizados habitualmente en la eliminación de metales pesados de efluentes industriales, como son el carbón activado y las resinas de intercambio. Resaltar que esta comparación sólo es posible con experimentos en discontinuo (batch) ya que no se ha encontrado bibliografía de estudios en continuo con estos metales y sorbentes similares.

En las siguientes tablas se pueden ver los valores para ambos metales, Cobre y Níquel.

Biosorbente	Q _{max} (mmol.g ⁻¹)		Referencia
	Cu (II)	Ni(II)	
Raspo de uva (discontinuo)	0'159	0'182	[25]
Corteza de Yohimba	0'148	0'152	[17]
Corcho	0'046	0'070	[17]
Hueso de oliva	0'033	0'037	[31]
Madera de Papaya	0'313		[12]
Corteza de pino	0'149	0'101	[24]
Desechos de manzana	0'170	0'162	[32]
Tallos de girasol	0'461		[23]
Cáscara de arroz	0'033	0'031	[34]
Mazorca de maíz	0'120	0'230	[35]

Tabla 8.1. Capacidades máximas de sorción de Cu(II) y Ni(II) de distintos biosorbentes.



Sorbente	Qmax (mmol.g ⁻¹)		Referencia
	Cu (II)	Ni(II)	
Carbón activado granular	0'080		[22]
Carbón activado en polvo	0'070		[22]
Carbón activado fibras	0'174	0'152	[33]
Duolite GT-73	0'970	0'970	[35]
Amberlite IRC-718	2'000	2'200	[35]
Amberlite 200	1'400	1'500	[35]

Tabla 8.2 Capacidades máximas de sorción de Cu(II) y Ni(II) de distintos sorbentes.

Comparando con el resto de residuos vegetales, los resultados con raspo son mejores que los obtenidos con el resto, este es el motivo que nos ha animado a probar estudios de sorción en continuo con el raspo de uva.

Comparando con todos los tipos de carbón activo se puede observar que tanto granular como en polvo los resultados que los obtenidos con el raspo de uva son mejores y similares a los obtenidos con el de fibras.

Con respecto a las resinas comerciales, sí que los resultados obtenidos en todos los casos son superiores, sin embargo estos sólidos son muchísimos más caros, como ya se mencionó al principio del proyecto.

Por último compararemos estos resultados obtenidos, con otros metales estudiados en el mismo grupo de investigación, también mediante experimentación en continuo, estos son cadmio y Plomo, los resultados fueron 0.166 y 0.240 mmol g⁻¹ respectivamente (ref pfc Mari Carmen Moreno y Mónica). Es decir similares a los obtenidos con cobre y níquel, al igual que cuando se compararon estos metales en discontinuo.



9. PRESUPUESTO

Se muestran a continuación los costes derivados de la experimentación realizada durante el desarrollo del presente estudio.

RECURSOS HUMANOS

Actividad	Cantidad (h)	Coste unitario(€/h)	Coste total (€)
Búsqueda y estudio bibliográfico	30	15	450
Realización experimental	720	15	10800
Tratamiento de datos	30	15	450
Confección de la memoria	115	15	1725
Análisis de muestras (personal AAS)	30	65	1950

SUBTOTAL = 15375€

LABORATORIO

Equipos y material	Cantidad	Coste unitario(€/unidad)	Coste total (€)
Columna cromatográfica	1	190	190
Tubos para bomba Peristáltica	--	30	30
Micropipetas	2	250	500
Tamices	5	100	500
Bomba peristáltica	1	2800	2800
pH-metro	1	350	350
Colector de fracciones	1	3500	3500

SUBTOTAL = 7870€

Reactivos	Cantidad	Coste unitario(€/unidad)	Coste total (€)
Cu(ClO ₄) ₂ (s)	250g	27	27
Ni(NO ₃) ₂ (s)	250g	40	40
Patrón AAS cobre	100ml	52	52
Patrón AAS níquel	100ml	52	52
HCl 35%	1l	19	19

SUBTOTAL =190€

COSTE GLOBAL

TOTAL ACTIVIDADES

Recursos humanos = 15375€

Laboratorio = 8060€

SUBTOTAL = 23435€

+ IVA (16%) = 3750€

TOTAL PROYECTO = 27185€



10. TRATAMIENTO DE RESIDUOS

Como en todo proyecto, durante la realización de éste se han producido una serie de residuos que suponen un impacto para el medio ambiente. Al igual que los residuos producidos en un laboratorio docente, los generados durante el desarrollo de este proyecto son considerados como especiales y deben ser tratados por un gestor autorizado.

Para poder llevar a cabo un correcto tratamiento de los residuos se han separado en función de su naturaleza, distinguiendo dos categorías:

- Residuos asimilables a urbanos: a esta categoría pertenecen aquellos que no presentan características especiales y pueden ser eliminados junto a los residuos sólidos urbanos como envases de plástico, vidrio y papel y cartón. Es indispensable que los residuos eliminados bajo esta categoría no estén contaminados con productos químicos.
- Residuos especiales: a esta categoría pertenecen los productos químicos resultantes de los diferentes experimentos, pudiendo ser sólidos o líquidos. También se incluyen los sólidos contaminados con productos químicos.

Residuos asimilables a urbanos

El plástico, proveniente en su mayoría de embalajes de material utilizado en la experimentación, se ha depositado en los contenedores de que dispone la ETSEIB para tal fin.

El vidrio no contaminado se ha acumulado en un bidón metálico y posteriormente depositado en los contenedores exteriores de recogida selectiva. Estos contenedores, distribuidos por el Ajuntament de Barcelona, son tratados por el gestor ECOCAT S.A.

El papel y cartón utilizado durante el desarrollo del proyecto se ha depositado en los distintos contenedores de recogida selectiva de que dispone la escuela. Estos contenedores son recogidos periódicamente por un gestor autorizado.

Residuos especiales

La mayor parte de los residuos pertenecientes a esta categoría son líquidos: disoluciones de metales pesados y disoluciones ácidas/básicas. Las primeras se han depositado en bidones de 30l



etiquetados con su contenido y gestionados por el responsable del departamento. Las disoluciones ácidas/básicas se han neutralizado y vertido al alcantarillado público.

Los sólidos incluidos en esta categoría son raspo de uva contaminada, filtros de las columnas y sólidos contaminados. Estos se han depositado en contenedores destinados a tal efecto.

Igual que las disoluciones de metales pesados, estos residuos han sido gestionados por el responsable del departamento.



CONCLUSIONES

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

- El residuo de raspo de uva presenta buena capacidad de retención de Cu(II) y Ni(II), obteniéndose mejores resultados de capacidad de sorción máxima para el Cobre ($0'208 \text{ mmol Cu/g}_{\text{raspo de uva}}$, $0'407 \text{ mmol Cu/g}_{\text{raspo de uva}}$ y $0'568 \text{ mmol Cu/g}_{\text{raspo de uva}}$), que para el Níquel ($0'158 \text{ mmol Ni/g}_{\text{raspo de uva}}$ y $0'136 \text{ mmol Ni/g}_{\text{raspo de uva}}$).
- En el caso del Cu(II), la concentración inicial de metal de la disolución acuosa a tratar influye notablemente en la capacidad de sorción del raspo de uva, a mayor concentración inicial de metal, mayor cantidad de metal acumulado en la columna. En el caso del Ni(II), esta influencia de la concentración inicial de metal no se ve reflejada en la cantidad de metal acumulado en la columna. No obstante, el tiempo y volumen de saturación de la columna sí se ven afectados por la concentración inicial de metal, siendo estos menores cuanto mayor es la concentración inicial, tanto en el caso del Cu(II) como del Ni(II).
- En todos los experimentos donde se ha medido el pH de la disolución a la salida de la columna, éste se mantiene constante pasados 750 ml de disolución, con valores entre 3 y 4, hasta el final de la experimentación.
- La capacidad máxima de elución del residuo de raspo de uva con HCl 0'1M en flujo continuo fue de 38'7 % y 49'1% para el Cu(II) y de 2'95% y 6'1% para el Ni(II), valores mucho menores que en experimentos en discontinuo. Este dato no es demasiado importante ya que el residuo de raspo de uva es un material barato y, por tanto, su reutilización no es imprescindible.

En general podemos afirmar que el residuo de raspo de uva es un buen material para la recuperación y/o eliminación de Cu(II) y Ni(II) de efluentes acuosos, en comparación con otros residuos de características similares y con el carbón activado. Sin embargo, se requieren más estudios para entender mejor el mecanismo de retención de Cu(II) y Ni(II), determinar las condiciones óptimas del proceso y así comprobar la viabilidad de una posible aplicación e escala industrial del proceso.



AGRADECIMIENTOS

La lista de personas que considero, han sido imprescindibles para que este proyecto se realizara, son todas aquellas que han influido de una manera especial en mi vida hasta ahora. En mi opinión, esta lista no puede ni debe limitarse a la gente que he conocido, sino que en ella se encuentran también todas aquellas personas que con su obra, han puesto color a mi existencia.

A mi directora del proyecto, María Martínez, por su paciencia infinita.

A todos los que trabajan en el Departamento de Ingeniería Química de la Planta 4.

A mi familia catalana; a mi madre Teresa, mi padre Francisco, mi abuela Teresina, mi abuelo Antonio, mis tías Dolors y Maria Dolors, mis tíos Joan y Manolo, mis primas Joana y Elisenda, mis primos Manel y Pol, a la familia Mallol entera y a la Paqui y el Vicenç.

A mi familia valenciana; a mi abuelo Paco, a mi abuela Rosario, a mis tías Charo, Amparo, Chelo y Dulce, a mis primos Vicente Manuel y Francisco, y al resto de la familia Bellotti.

A la música; a John Lennon, Paul McCartney, George Harrison, Ringo Starr, Robert Wyatt, Mike Ratledge, Hugh Hopper, Kevin Ayers, Daevid Allen, Pye Hastings, Richard Coughlan, Richard Sinclair, David Sinclair, Geoffrey Richardson, Ray Davies, Dave Davies, Peter Quayfe, Mike Avory, Jimmy Page, John Bonham, John Paul Jones, Andrew Latimer, Doug Ferguson, Andy Ward, Peter Bardens, Colin Bass, Jan Schelhass, Georges Brassens, Bob Dylan, Lalo Schiffrin, Ennio Morricone, John Barry, Henry Mancini, Burt Bacharach, Jerry Goldsmith, Roberto Iniesta, Fito, Coque Malla, Pau Riba, Brian Wilson y a Rabito.

A los comics Marvel; a Stan Lee, Jack Kirby, Steve Ditko, Wally Wood, John Romita, John Buscema, Frank Giacoia, Dick Ayers, Gil Kane, Roy Thomas, Chic Stone, Joe Sinnott, Sal Buscema, Gene Colan, Marv Wolfman, Jim Starlin, Al Milgrom, Frank Brunner, Steve Gerber, Len Wein, Dave Cockrum, John Byrne, Walt Simonson, Louise Simonson, Chris Claremont, Bill Mantlo, John Severin, Marie Severin, Gary Friedrich, Mike Friedrich, Archie Goodwin, Tom Palmer, Dan Atkins, Frank Miller, Gerry Talaoc, George Pérez, Kurt Busiek, Gerry Conway, John Romita Jr., Herp Trimpe, Bob Layton, Alan Davis, Mark Farmer, Peter David, Bill Sienkiewick, Doug Moench, Paul Gulacy, Jim Steranko, P. Craig Russell, Flo Steinberg, Bill Everett, Johnny Craig, Jackson Guice, Ron Frenz, Steve Englehart, Tony Isabella, Steve Leiahola, Tom De Falco, Marc Gruenwald y a Raimon Fonseca.

A la literatura; a Gilbert Keith Chesterton, Herbert George Wells, Philip Kindred Dick, Jules Verne, Maurice Leblanc, Alexandre Dumas, Gaston Leroux, Arthur Conan Doyle, Ken Follett y a James Clavell.



A los actores del celuloide; a Michael Caine, Cary Grant, Steve McQueen, Paul Newman, Robert Redford, Kirk Douglas, Peter Ustinov, Peter Sellers, Robert Mitchum, John Wayne, Jeff Bridges, Clint Eastwood, Peter O'Toole, Sean Connery, Roger Moore, Richard Harris, Spencer Tracy, Christopher Walken, Al Pacino, Robert De Niro, Marlon Brando, George Segal, Richard Widmark, Dean Martin, Bill Murray, Johnny Depp, Brad Pitt, Edward Norton, Sidney Poitier, John Belushi, Dan Aykroyd, Robert Shaw, Gregory Peck, Alec Guinness, William Holden, David Niven y a Ray Milland.

A las actrices del celuloide; a Susan Sarandon, Michelle Pfeiffer, Irene Dunne, Ginger Rogers, Faye Dunaway, Natalie Wood, Paula Prentiss y a Lesley Ann Warren.

A los directores del celuloide; a Alexander Mackendrick, Alfred Hitchcock, Anthony Mann, Arthur Hiller, Arthur Penn, Blake Edwards, Brian DePalma, Carol Reed, Charles Crichton, Clive Donner, David Fincher, David Lean, David Lynch, Delmer Daves, Don Siegel, Edward Dmytryk, Ernst Lubitsch, Federico Fellini, Francis Ford Coppola, Frank Capra, Franklin J. Schaffner, Fred Zinnemann, Fritz Lang, Gene Saks, George Cukor, George Lucas, George Roy Hill, Guy Hamilton, Harold Ramis, Henry Hathaway, Herbert Ross, Howard Hawks, J. Lee Thompson, Jacques Tourneur, Joel & Ethan Coen, John Badham, John Boorman, John Carpenter, John Ford, John Frankenheimer, John G. Avildsen, John Huston, John Landis, John Sturges, Joseph Leo Mankiewicz, Leo McCarey, Lewis Gilbert, Luis García Berlanga, Fernando Colomo, Martin Brest, Martin Ritt, Martin Scorsese, Michael Anderson, Mel Brooks, Michael Curtiz, Mike Nichols, Nicholas Ray, Norman Jewison, Orson Welles, Otto Preminger, Peter Bogdanovich, Peter Hyams, Peter Yates, Quentin Tarantino, Raoul Walsh, Richard Brooks, Ridley Scott, Robert Aldrich, Robert Altman, Robert Rossen, Robert Wise, Roger Corman, Sam Peckinpah, Sergio Leone, Sidney Lumet, Stanley Donen, Stanley Kramer, Stanley Kubrick, Steven Spielberg, Sydney Pollack, Terence Young, Tim Burton, Vittorio De Sica, William Wyler, Woody Allen y a Billy Wilder.

Al balonmano; a Nacho, Pozu, Demes, Sepi, Oscar, Arnau, Santi, Llera, Serra, Roger, Marc, Toni Serra, Vicenç, Pep, Liñi y a Rafa.

Al Liceo Francés; a Ernesto, Esteban, Salva, Alberto y a Lluís

A los de la Uni; a Patricia, Alex, Agustín, Marcela, Rai, Quim, Lidia, Beto, Txesco, Nardi, Xisca, Ester, Dani, Lazarillo, Ana y a las dos Rosas

A la 1era generación del CCE; a Tavi, Miquel, Dani, Pakito y a Jaume

A la 2nda generación del CCE; a Tarafa, David, Pau, Joanmi y a Joanfi



A la 3era generación del CCE (la peñita); a Carlos, K-Ra, Iavi, Tito Gren, Javi, Manu, Aitor, Kike, Dèlia, Majo, Karl y a Edu

Al teatro; a Gisela, agnès, Quim i a Ana

Y a los ínclitos Joan, Lorena, Monica, Canalete, Goeske y María.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wittmann, 1981; MOPU, 1982
- [2] Förstner y Wittmann, 1981; Rovira, 1993.
- [3] Förstner y Prosi, 1979; Förstner y Wittmann, 1981; Murray, 1996).
- [4] Förstner y Wittmann, 1981; Dekov et al., 1998).
- [5] Junta de Sanejament de la Generalitat de Catalunya 2007
- [6] Wilde and Benemann, 1993).
- [7] BABEL, S.; KURNIAWAN, T. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*. No. 97, (2003), p. 219-243.
- [8] *PATTERSON, J.W. Industrial wastewater treatment technology. 1985, pág. 37-51*
- [9] Maruya T., Hannah S.A i Cohen J.M., "Metal removal by physical and chemical treatment processes ", *J. Wat. Pollut. Control Fed.*,1975].
- [10] Wilde and Benemann, 1993
- [11] Rucholoff, 1949; Cheng et al., 1985; Darnall et al.,1986
- [12] SAEED, A.; IQBAL, M.; WAHEED AKHTAR, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*, 2005, Article in press
- [13] SAEED, A.; IQBAL, M.; WAHEED AKHTAR, M. Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *Journal of Hazardous Materials B117*, 2005, pag. 65-73
- [14] ÇAY, S.; UYANIK, A.; ÖZAŞIK, A. Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Separation and Purification Technology*, 38, 2004, pag. 273-280



- [15] BAILEY, S. [et al.]. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. Vol. 33, No. 11, (1999), p. 2469-2479.
- [16] TATY-COSTODES, V.C. et al. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, B105, 2003, pág.121-142
- [17] VILLAESCUSA, I., MARTÍNEZ, M., MIRALLES, N. Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. No. 75, (2000), p. 812-816
- [18] SAEED, A.; IQBAL, M. Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (*Cicer arietinum*). *Water research*, 37, 2003, pag. 3472-3480
- [19] LOW, K.S.; LEE, C.K.; LIEW, S.C. Sorption of cadmium and lead from aqueous by spent grain. *Process Biochemistry*, 36, 2000, 59-64
- [20] PAGNANELLI, F. et al. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science*, 58, 2003, pag. 4709-4717
- [21] [<http://ww2.mcgill.ca/biosorption/publication/Bvspain/Bvspain.htm>].
- [22] H. K. An, B. Y. Park, and D.S. Kim. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Water Res.*, 35, 3551-3556 (2001).
- [23] G. Sun and W. Shi. Sunflower Stalks as Adsorbents for the Removal of Metal Ions from Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1324-1328 (1998).
- [24] S. Al-Asheh and Z. Duvnjak. Binary Metal Sorption by Pine Bark: Study of Equilibria and mechanisms. *Sep. Sci. Technol.*, 33(9) 1303-1329 (1998).
- [25] VILLAESCUSA, I. et al. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks waste. *Water Research*, 38, 2004, pag. 992-1002
- [26] M. Martínez, N. Miralles, S.Hidalgo, N. Fiol, I. Villaescusa, J. Poch. Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste . *Journal of Hazardous Materials B*, 133, 203-211 (2006),
- [27] Farinella, N V, Matos G D Arruda M A Z. (2007) Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresource Technology* 98, 1940-46



[28] *Estudio mediambiental de la evolución de contaminantes en procesos de disolución y transporte través a de un sólido*, realizado por Jordi Baeza Jansá y Josep Manel Santiago, proyecto final de carrera de la Titulación de Ingeniería Industrial realizado en el departamento de Ing Química y dirigido por la profesora María Martínez Martínez, en septiembre de 1999.

[29] PUIGDOMÈNECH, I. MEDUSA, 2004. [<http://w1.156.telia.com/~u15651596/>, 9 de junio de 2006]

[30] VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies. *Separation and Purification Technology*, 44, 2005, pag. 53-59

[31] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serrarlos. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation & purification Technology*, 50, 132-140 (2006)

[32] Lee Sung-ho and Yang Ji-Won. (1997). Removal of Copper in Aqueous Solution by Apple Wastes. *Sep. Sci. Technol.* 32(8): 1371-1387.

[33] Kadirvelu, K.; Faur-Brasquet, C.; Le Cloirec, P. *Langmuir* 2000, 16, 8404-8409.

[34] Low, K. S.; Lee, C. K.; Wong, S. Y.; Tang, P. L. *Environ. Technol.* 2000, 21, 1239-1244.

[35] Vaughan, T.; Seo, C. W.; Marshall, W. E. *Bioresour. Technol.* 2001, 78, 133-139.



Bibliografía complementaria

- [<http://es.wikipedia.org/wiki/Cobre>, 14 de maig de 2006]
- [<http://es.wikipedia.org/wiki/Niquel>, 14 de maig de 2006]
- [<http://biblioteca.upc.es/bib240/>, 12 de noviembre de 2006]
- [www.omnifit.com, 25 de febrero de 2007]
- [www.gilson.com, 25 de febrero de 2007]
- [Pfc: Mari Carmen Moreno Tabasco: “ Valoración del residuo de rapa de uva como bioadsorbente para al eliminación de cadmio de efluentes acuosos” para el título de Ingeniera Química; presentada en la convocatoria de setiembre 2005 y dirigida por María Martínez]
- [Pfc: Monica Arnaiz Pérez :”Valorización de rapa como bioadsorbente para la eliminación de plomo de efluentes acuosos” para el título de Ingeniera Química; presentada en la convocatoria de diciembre 2006 y dirigida por Núria Miralles]

