

Resumen

El Trabajo de Fin de Grado se ha centrado en el estudio de la capacidad que tienen los hidroxiapatitos, como materiales reactivos para eliminar metales de disoluciones acuosas.

En el mismo, se evaluarán diferentes formas de hidroxiapatitos, tanto sintetizados siguiendo rutas a alta temperatura y a temperatura ambiente, así como un tipo de hidroxiapatita natural de origen animal y se han elegido dos metales pesados de interés ambiental, bien por su impacto sobre la salud humana o sobre los ecosistemas, como el cadmio y el plomo.

A continuación se expone la metodología experimental utilizada para estudiar la eliminación de los metales estudiados mediante los hidroxiapatitos en el laboratorio, en base a columnas de lecho fijo y utilizando ensayos discretos. Los resultados obtenidos se han analizado utilizando diferentes modelos matemáticos para identificar cómo es el proceso y las reacciones implicadas en la eliminación de dichas especies metálicas. Se han determinado tanto parámetros de equilibrio como parámetros cinéticos de los procesos estudiados.

Al concluir los experimentos de eliminación de metales, se han analizado, por un lado las disoluciones obtenidas mediante Espectroscopía de Absorción Atómica y Cromatografía Iónica y por otro lado los sólidos, caracterizando su morfología mediante microscopía de barrido electrónico (SEM/EDX) y analizando químicamente los cambios de composición que han tenido lugar en la superficie de los mismos mediante espectroscopia de Rayos X y los cambios a nivel mineralógico por difracción de rayos X (XRD).

Finalmente, se realiza una evaluación ambiental, donde se hace referencia del trato de los residuos generados en el laboratorio y una evaluación económica de los costes asociados a la experimentación en el mismo.

Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. GLOSARIO	7
2. INTRODUCCIÓN	9
2.1. Objetivos del proyecto	9
2.2. Alcance del proyecto	10
3. METALES PESADOS: CONSIDERACIONES DE SU PRESENCIA EN AGUAS DE CONSUMO	11
3.1. Metales pesados esenciales	11
3.2. Toxicidad de los metales pesados	12
3.3. Cadmio	13
3.3.1. Toxicidad	14
3.3.2. Límites legales	14
3.4. Plomo	14
3.4.1. Toxicidad	15
3.4.2. Límites legales	15
4. HIDROXIAPATITA COMO MATERIAL REACTIVO PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES DEL AGUA	17
4.1. Apatita II TM	18
4.2. Hidroxiapatita (proceso combustión)	18
4.3. Hidroxiapatita DCa	19
5. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE METALES EN COLUMNAS DE LECHO FIJO	21
5.1. Modelo de Thomas	23
5.2. Modelo de Yoon-Nelson	24
5.3. Modelo BDST	24
6. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	25
6.1. Isoterma de Langmuir	25
6.2. Isoterma de Freundlich	26
7. MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN	27
7.1. Modelo Pseudo-primer orden	27

7.2. Modelo Pseudo-segundo orden.....	27
7.3. Modelo de Elovich.....	28
8. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
8.1. Adsorción de cadmio o plomo mediante columna de lecho fijo.....	29
8.1.1. Montaje experimental y material	29
8.1.2. Reactivos	30
8.1.3. Procedimiento experimental.....	30
8.2. Estudios de eliminación de cadmio y plomo en discontinuo: equilibrio	32
8.2.1. Material.....	32
8.2.2. Reactivos	32
8.2.3. Procedimiento experimental.....	32
8.3. Estudios de eliminación de cadmio y plomo en discontinuo: cinética.....	34
8.3.1. Material	34
8.3.2. Reactivos	34
8.3.3. Procedimiento experimental.....	35
8.4. Estudio de la reactividad del material de hidroxiapatita DCa con calcio.....	35
8.4.1. Material.....	35
8.4.2. Reactivos	35
8.4.3. Procedimiento experimental.....	36
8.5. Métodos de análisis de las disoluciones.....	36
8.5.1. Espectroscopía de Absorción Atómica	36
8.5.2. Cromatografía Iónica	38
8.6. Métodos de caracterización de sólidos.....	40
8.6.1. Difracción de Rayos X	40
8.6.2. Microscopía Electrónica de Barrido.....	41
9. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	43
9.1. Caracterización de los adsorbentes.....	43
9.2. Recuperación de cadmio	46
9.2.1. Columna de lecho fijo con hidroxiapatita DCa.....	46
9.2.2. Estudio de la eliminación de cadmio con Apatita II TM , hidroxiapatita sintetizada por combustión e hidroxiapatita DCa en discontinuo: equilibrio	51
9.2.3. Cinéticas de reacción de eliminación de cadmio con Apatita II TM e hidroxiapatita DCa.....	56
9.2.4. Caracterización de la hidroxiapatita tras los experimentos	62
9.3. Recuperación de plomo	66
9.3.1. Columna de lecho fijo con hidroxiapatita DCa.....	66
9.3.2. Estudio de la eliminación de plomo con Apatita II TM , hidroxiapatita sintetizada por combustión e hidroxiapatita DCa en discontinuo: equilibrio	68

9.3.3. Caracterización de la hidroxiapatita tras los experimentos.....	72
9.4. Estudio de la reactividad del material de hidroxiapatita DCa con calcio	75
10. EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL _____	79
11. EVALUACIÓN ECONÓMICA _____	81
CONCLUSIONES _____	83
AGRADECIMIENTOS _____	85
BIBLIOGRAFÍA _____	87

1. Glosario

AAS	Absorption Atomic Spectroscopy
BDST	Bed Depth Service Time
BV	Bed Volume
C	Carbono
Ca	Calcio
CAS	Chemical Abstracts Service
Cd	Cadmio
Cl	Cloro
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DCa	Deficiente en Calcio
F	Fluor
Fe	Hierro
IC	Ionic Chromatography
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Potasio
Mg	Magnesio
Mn	Manganeso
Mo	Molibdeno
Na	Sodio
Ni	Níquel
O	Oxígeno
P	Fósforo
Pb	Plomo
SEM/EDX	Scanning Electron Microscopy/Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
U	Uranio
US EPA	United States Environmental Protection Agency
W	Tungsteno o Wolframio
WHO	World Health Organization
XRD	X-Ray Diffraction
Zn	Zinc

2. Introducción

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una alta densidad y son en general tóxicos para los seres humanos. Entre los más contaminantes se encuentran el cadmio, cobalto, cobre, cromo, mercurio, níquel, plata, plomo, titanio y zinc.

Se encuentran de forma natural en la corteza terrestre, pero son altamente contaminantes cuando se alteran y distribuyen en el medio ambiente mediante actividades como la minería, la liberación de efluentes industriales, emisiones de vehículos, entre otras.

Una de las problemáticas que conllevan, es que los seres vivos son capaces de bioacumular dichos metales en su organismo mediante la respiración o ingesta de los mismos, aumentando su concentración a lo largo del tiempo y transportándose a niveles tróficos más elevados como se puede apreciar en la *Figura 1*, dónde el ser humano, en la cumbre de la cadena alimenticia, acumula mediante la ingesta de alimentos, los metales pesados que habían acumulado los organismos de niveles tróficos inferiores.

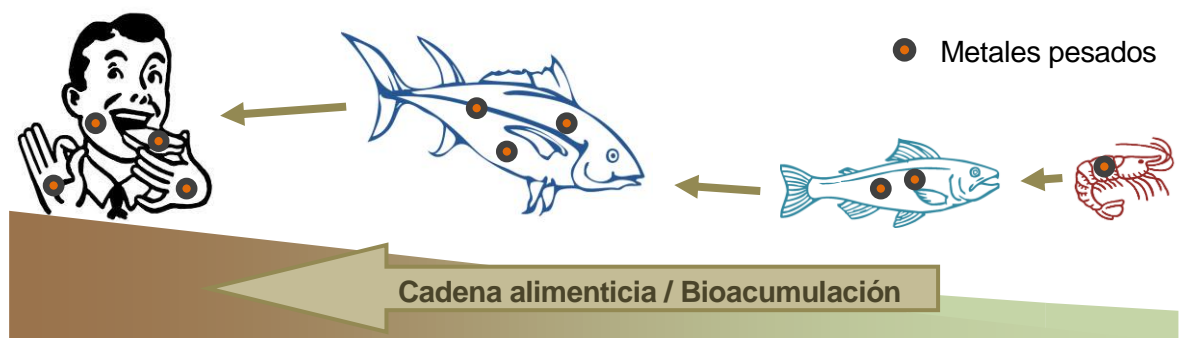


Figura 1 Esquema de la bioacumulación de metales pesados en la cadena trófica.

Con leyes cada vez más restrictivas en cuanto a la liberación de dichos metales al medio ambiente y con la demanda de aguas con niveles de pureza mayor, se han llevado a cabo numerosas investigaciones sobre la eliminación de éstas sustancias en agua, desarrollando técnicas basadas en diversos métodos físicos, químicos y biológicos.

2.1. Objetivos del proyecto

El principal objetivo de este proyecto es evaluar la extracción de plomo (Pb) y cadmio (Cd), de muestras acuosas, como pueden ser las aguas de consumo.

Se utilizarán diferentes tipos de hidroxiapatita como material de extracción de dichos metales, que serán analizados y caracterizados para poder llevar a cabo una comparativa de sus propiedades.

Los ensayos tendrán lugar a escala de laboratorio en continuo, utilizando columnas con lechos fijos de adsorción con el objeto de poder determinar sus capacidades de operación y poder optimizar el diseño del sistema de tratamiento.

Análogamente se llevará a cabo la recuperación del lecho de una de las columnas, para determinar cómo se desarrolla dicho proceso.

Al concluir los experimentos de adsorción se realizará la caracterización de los adsorbentes cargados por microscopía de barrido electrónico (SEM/EDX) y se realizará su caracterización química por análisis de dispersión de Rayos X (XRD).

Finalmente se tratarán y compararán los resultados experimentales obtenidos con los modelos teóricos (equilibrios, cinéticas de reacción) comúnmente utilizados para esta tipología de experimentos.

2.2. Alcance del proyecto

La realización experimental de este proyecto queda limitada a escala de laboratorio, por tanto no se evaluarán diseños a gran escala.

Se utilizarán disoluciones de plomo y cadmio con concentraciones semejantes a las que se encontrarían en efluentes industriales, para ofrecer mayor realismo a los resultados y conclusiones.

3. Metales pesados: consideraciones de su presencia en aguas de consumo

Generalmente el término “metal pesado” se suele utilizar para nombrar a un grupo de metales y semimetales¹ asociados por ser contaminantes y potencialmente tóxicos. Pero según la IUPAC éste significado se usa de manera inconsistente, ya que se puede llegar a asumir que todos los llamados metales pesados tienen propiedades altamente tóxicas.

Así, ésta recoge diversas definiciones y formas de clasificación generalizadas de los metales pesados, basados en la densidad, la masa atómica, el número atómico, propiedades químicas y toxicidad, que a modo de resumen se muestran a continuación [1]:

- Densidad:
 - Metales con densidad generalmente superior a 5 g/cm³.
- Masa atómica:
 - Metales con peso atómico elevado, tomando como referencia, superar el peso atómico del sodio (22,98 g/mol).
- Número atómico²:
 - Metales con número atómico mayor que el del calcio que es de 20, y menor al del uranio que es de 92.
- Propiedades químicas
- Toxicidad

3.1. Metales pesados esenciales

Algunos metales pesados son componentes importantes para el crecimiento de los seres vivos, como [2]:

- Manganeso: importante en la activación de algunas enzimas, sintetizado de colesterol grasas, crecimiento de huesos, creación de ADN y ARN.
- Hierro: esencial para el transporte de oxígeno en la sangre.
- Cobalto: activador de enzimas y componente de la vitamina B₁₂.
- Cobre: producción hemoglobina, ofrece dureza a tendones y cartílago.
- Cromo: contribuye a mantener un buen nivel de glucosa.

¹ Semimetal: Elemento que físicamente tiene apariencia y propiedades de un metal pero se comporta químicamente como un no-metal. [1]

² Número atómico: número de protones en el núcleo del átomo.

- Zinc: constituyente de las células.
- Molibdeno: procesos de transferencia de electrones.
- Níquel: ayuda en la absorción de hierro e hidrólisis de la urea.

3.2. Toxicidad de los metales pesados

No todos los metales pesados ni las estructuras que puedan formar con otros elementos son tóxicos por igual, hay una serie de factores que influyen más en el ser humano [3]:

- Los metales pesados forman precipitados con aniones como CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} que pueden retenerse en el cuerpo humano.
- Los metales pesados pueden ser adsorbidos en grupos funcionales orgánicos, y de esta forma pueden alterar enzimas y por lo tanto alterar actividades biológicas.
- Otros pueden provocar reacciones redox (reacciones donde un elemento se oxida y por contrapartida otro se reduce y viceversa), por ejemplo el anión CrO_4^{2-} puede causar la oxidación del carbono de nuestro cuerpo.

En grandes cantidades reducen funciones del sistema nervioso, daños en la sangre, cerebro, pulmones, riñones, hígado y otros órganos vitales.

Exposiciones de larga duración pueden producir varios tipos de cáncer, Parkinson, distrofia muscular, esclerosis múltiple, procesos neurológicos degenerativos como el Alzheimer, entre otros.

También hay unos factores que influyen más en la toxicidad en el agua, que se recogen en la *Tabla 1*:

Tabla 1. Listado de los factores que influyen en los metales pesados en disolución acuosa. [3]

Tipo	Factor	Comentario
Naturaleza del metal	Iones o complejos iónicos orgánicos o inorgánicos	Pueden existir en formas orgánicas o inorgánicas. Pero a pH bajos, ácidos (pH≈1-2), existen como iones metálicos libres, que pueden formar complejos con iones hidroxilos.
	Partícula sólida	Pueden existir como partículas sólidas (e.g. óxidos metálicos).
	Precipitado o adsorbido	Los iones metálicos pueden precipitar en presencia de hidróxidos o sulfatos. También pueden quedar adsorbidos en la superficie de un agente adsorbente.
Presencia de otros componentes metálicos	No-competitiva	No afecta en la toxicidad del metal pesado la presencia de otros componentes que no sean competitivos.
	Competitiva	Componentes competitivos afectan a la toxicidad del metal tanto mejorándola como reduciéndola.
Factores químicos	pH	El pH afecta directamente a la forma en la que se muestre el metal pesado, puede presentarse como ion libre o formando complejos con otros elementos.
	Oxígeno disuelto	El oxígeno disuelto puede provocar reacciones redox que cambie la especiación del metal pesado.
	Salinidad	Puede participar en reacciones de complejación con los iones metálicos.
	Orgánicos	Se pueden formar complejos metálicos-orgánicos.
	Lluvia ácida	Produce pH ácidos en el agua, por lo que habrá mayor presencia de iones metálicos.
Factores físicos	Temperatura	Puede afectar al equilibrio y a la cinética de las reacciones.
	Luz	La radiación UV puede producir radicales libres que pueden oxidar metales.
	Lluvia ácida	Produce pH ácidos en el agua, por lo que habrá mayor presencia de iones metálicos.

3.3. Cadmio

El cadmio es un elemento que no se encuentra en estado libre en la naturaleza. Se encuentra como sulfuro de cadmio (CdS), en el único mineral de cadmio, la greenockita.

También puede encontrarse formando compuestos junto al zinc (Zn), plomo (Pb) y cobre (Cu), de hecho, el cadmio industrial, es extraído de estos últimos compuestos, ya que es un subproducto de la producción de los mismos.

Se suele utilizar como recubrimiento anticorrosivo para el hierro o acero, para la fabricación de baterías níquel-cadmio, como reactivo químico y pigmento. Otros compuestos de cadmio se utilizan para recubrir reactores nucleares, estabilizadores de plásticos, etcétera.

3.3.1. Toxicidad

Los humanos suelen estar en contacto con el cadmio a través de los alimentos que lo incluyen en su composición y el tabaco.

Los efectos dañinos que puede provocar el cadmio sobre el ser humano son: daño en el ADN y consecuentemente cáncer, diarrea y vómitos, infertilidad, daños en el sistema nervioso e inmunológico, desordenes psicológicos e incluso la muerte. [4]

3.3.2. Límites legales

Las cantidades máximas de cadmio que puede haber en el aire, suelo, agua potable y efluentes se recogen en la *Tabla 2*:

Tabla 2. Niveles máximos de cadmio [3] [29]

	US EPA	WHO	BOE
Agua potable (mg/L)	0.005	0.003	0.005
Aire (mg/m ³)	0.1 - 0.2	-	-
Suelo (mg/kg)	85	-	-
Agua regulada (mg/L)	0.008	-	-

3.4. Plomo

El plomo (Pb) es un elemento relativamente abundante en la corteza terrestre y escaso en los océanos. La mayor parte del plomo que se encuentra en el ciclo biogeoquímico proviene de las actividades antropogénicas, aproximadamente el 90%. [5]

Rara vez se encuentra en su estado elemental, comúnmente se encuentra como sulfuro de plomo (PbS), más conocido como galena, aunque también puede encontrarse en varios minerales como el uranio, torio, debido a la desintegración radiactiva.

En la mayor parte de sus aplicaciones se encuentra formando aleaciones, óxidos, sales y compuestos organometálicos. Se suele encontrar en la fabricación de acumuladores, como las baterías de los vehículos, recubrimiento para cables, elementos de construcción, pigmentos, munición y soldaduras. [5]

3.4.1. Toxicidad

Como se puede observar en el listado del apartado 3.1, el plomo no aparece, pues no juega ningún papel en el correcto metabolismo de los organismos. Éstos se ven gravemente afectados por su presencia, ya que, dicho metal, puede unirse fácilmente a la materia orgánica, incluyendo aminoácidos, hemoglobina, algunas enzimas, ADN y ARN. Éste produce, incluso en cantidades muy pequeñas (20-200 $\mu\text{g Pb/Kg}$): hipertensión, degeneración de los nervios, hiperactividad, daños cerebrales, abortos, daños en el esperma (disminución en la fertilidad del hombre), anemia, cáncer y la muerte. [6]

Su peligrosidad también recae en su persistencia en el ambiente y en los organismos. De media puede residir en el ser humano unos 5 años, 20 años en los huesos y unos 30 días en los tejidos blandos. A diferencia del cadmio, el plomo no queda retenido en el seno de los vegetales, aunque si se puede encontrar en su superficie.

3.4.2. Límites legales

Las cantidades máximas de plomo que puede haber en el aire, suelo, agua potable y efluentes se recogen en la *Tabla 3*:

Tabla 3. Niveles máximos de plomo según la US EPA [3] [29]

	US EPA	WHO	BOE
Agua potable (mg/L)	0.01	0.01	0.01
Aire (mg/m ³)	No disponible	-	-
Suelo (mg/kg)	420	-	-
Agua regulada (mg/L)	0.0058	-	-

4. Hidroxiapatita como material reactivo para la eliminación de metales del agua

La apatita es un mineral natural de fórmula química $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ que ha sido ampliamente estudiado en sus variantes fluoroapatita, cloroapatita o hidroxiapatita en función de si presenta F, Cl o OH en su composición [6]. Son la principal fuente de ácido fosfórico, utilizado en la fabricación de fertilizantes y compuestos fosforados, en la industria de la porcelana, para hacer cerillas y como piedra preciosa.

Nriagru y Moore utilizaron una apatita natural como material para remediar aguas y suelos contaminados con plomo, cadmio y zinc. Consiguieron eliminar el 100% del plomo, un 49% del cadmio y un 29% de zinc. [7]

La hidroxiapatita, de fórmula química $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ es el principal componente inorgánico de los huesos, dentina y esmalte dental de los vertebrados. Este fosfato de calcio, que puede obtenerse sintéticamente, presenta características de biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, osteoconducción³ y bioactividad, que lo hacen material muy práctico para usos médicos. [8]

La hidroxiapatita presenta una estructura cristalina hexagonal tal y como se muestra en la *Figura 2*. La relación de iones calcio respecto al fósforo existente en la hidroxiapatita (Ca/P) debe ser idealmente de 1,6667 y presenta una densidad alrededor de los $3,219 \text{ g/cm}^3$.

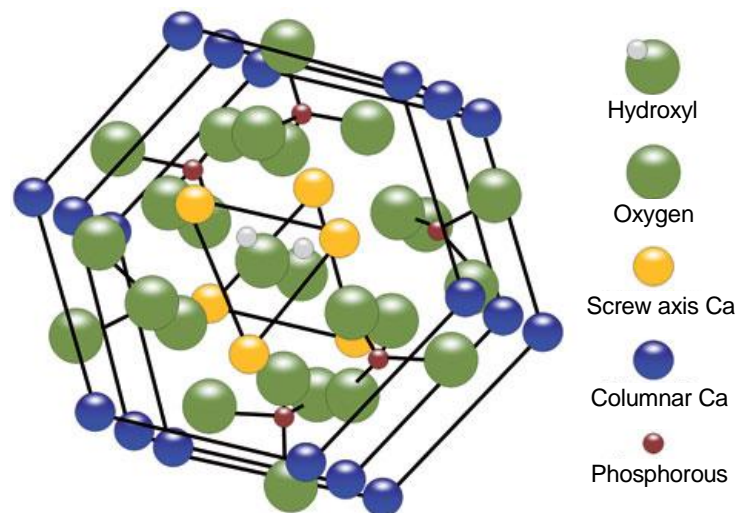


Figura 2. Estructura cristalina de la hidroxiapatita [9]

³ Osteoconducción: proceso de crecimiento e invasión de capilates, tejido perivascular y células progenitoras óseas desde el lecho receptor hacia el injerto [10]

En los siguientes subapartados, se describirán brevemente los diferentes tipos de hidroxiapatita utilizados en los experimentos de este proyecto.

4.1. Apatita II™

La Apatita II™ son espinas i partes duras del pescado procedentes de residuos de empresas del sector del pescado, que han sido lavadas y tratadas térmicamente para adecuarlas al tratamiento de aguas [7].

La formulación de la Apatita II™ es:



Estructuralmente la Apatita II™ está formada por nanocristales de hidroxiapatita situados al azar dentro de una fase amorfa. Esta parte amorfa es relativamente reactiva i provoca las cantidades adecuadas de fosfatos en solución en todo momento para retener metales en solución.

En la *Figura 3* puede verse la Apatita II™ utilizada. Para una mayor eficacia y aprovechamiento del material, se trituraron las espinas hasta lograr partículas con un grosor menor a 1 mm.



Figura 3. Apatita II™ utilizada en el laboratorio

Las ventajas que presenta esta variante de hidroxiapatita respecto a la mineral es que tienen una mayor cantidad de carbonato que la hace más reactiva, no está fluorado i contiene pequeñas trazas de metales, es microporoso, amorfo con nanocristales al azar, no es expansivo y es abundante.

4.2. Hidroxiapatita (proceso combustión)

Esta hidroxiapatita, mostrada en la *Figura 4*, fue preparada en los laboratorios de la universidad. Los componentes de esta hidroxiapatita nanocristalina fueron preparados mediante el método de combustión sol-gel.

Todos los productos químicos utilizados para su producción fueron de grado analítico y las soluciones acuosas fueron preparadas con agua mili-Q.

Nitrato de calcio $\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y diamonio hidrógeno-ortofosfato $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ fueron las sustancias que se utilizaron para proporcionar el calcio y el fosfato, que serán los precursores de la síntesis de la hidroxiapatita.

La disolución de dichos reactivos se agitó a temperatura ambiente y la relación Ca/P se mantuvo en 1,67.



Figura 4. Hidroxiapatita de combustión utilizada en el laboratorio

4.3. Hidroxiapatita DCa

La hidroxiapatita que aparece en la *Figura 5*, ha sido la proporcionada por D. Pastorino y Y. Maasou del Departamento de Ingeniería de Materiales.

Presenta una estructura cristalina mayor que la sintetizada en el laboratorio y su preparación fue para obtener un material aplicable como biomaterial para sustituir o regenerar huesos y tejidos. Para referirse a esta hidroxiapatita a lo largo del proyecto se empleará el término DCa, que indica que ésta hidroxiapatita es Deficiente en Calcio.

Los reactivos utilizados para su preparación reciben un método simple de molienda donde se mezclan juntamente con agua. Posteriormente se deja secar y se les hace un tratamiento térmico, siendo posible prescindir del temple, o reducir la temperatura del tratamiento térmico. [14]



Figura 5. Hidroxiapatita DCa utilizada en el laboratorio

5. Estudio de la adsorción de metales en columnas de lecho fijo

Para llevar a cabo el estudio de la adsorción de metales pesados disueltos en agua con hidroxapatita, se utilizará una columna de lecho fijo. Dichos estudios son de alta importancia para evaluar la viabilidad técnica de procesos con aplicaciones reales [15].

De entre los diferentes tipos de columnas, las columnas de lecho fijo se consideran efectivas, económicas y convenientes para procesos de biosorción, como postularon Zhao et al. 1999; Saeed and Iqbal 2003 y Volesky et al. 2003. Son adecuadas para procesos de biosorción ya que aprovechan al máximo la diferencia de concentraciones, que fuerzan el proceso de adsorción y permiten una mayor eficiencia de la capacidad de retención del adsorbente aunque la mayor parte de la capacidad de adsorción de la columna depende de las condiciones de operación y de la naturaleza de las sustancias.

Otros tipos de columnas y tanques agitados son menos utilizados para procesos de biosorción. Las columnas de lecho fluidizado requieren caudales mayores para mantener las partículas del biosorbente en suspensión y los reactores de tanque agitado son sobretodo utilizados cuando las partículas del biosorbente son en forma de polvo, pero conllevan un corte operacional mayor [15].

Como se esquematiza en la *Figura 6*, las columnas de lecho fijo consisten en una columna cilíndrica llena de partículas sólidas (adsorbente), a través de las cuales pasa el adsorbato, la disolución de la que se quiere extraer el contaminante.

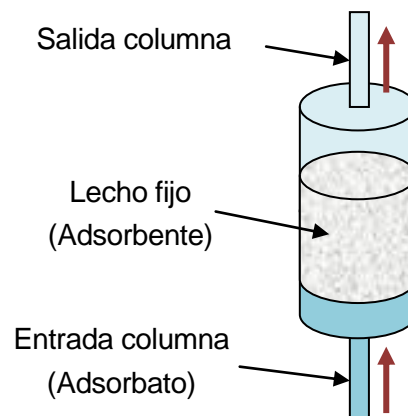


Figura 6. Esquema columna de lecho fijo

La disolución a tratar pasará continuamente a través de la columna. Al inicio, casi todo el residuo quedará atrapado en el lecho, por lo que la concentración de la disolución en la

salida de la columna será prácticamente cero. Con el paso del tiempo, el adsorbente habrá acumulado tal cantidad de residuo que tendrá lugar la saturación del mismo, por lo que perderá la capacidad de adsorción. En este momento la concentración de la disolución en la salida, será aproximadamente igual a la de la entrada.

La concentración con la que el agua residual entre en la columna favorecerá el proceso de adsorción, a mayor concentración de entrada, la diferencia de concentración entre adsorbente y adsorbato será mayor, por lo que el proceso será más eficiente.

Otro aspecto importante para llevar a cabo una efectiva recuperación del residuo en el lecho es mantener un caudal de entrada bajo, ya que el tiempo de residencia del adsorbato en el adsorbente será mayor, por lo que habrá un mayor contacto y transferencia de masa de la fase líquida a la sólida.

La parte más importante que debe modelarse es la Zona de Transferencia de Masa, superficie del lecho no saturada de residuo y que se va desplazando hacia la salida en función del paso del tiempo a medida que se van saturando las zonas inferiores tal y como se observa en la *Figura 7*.

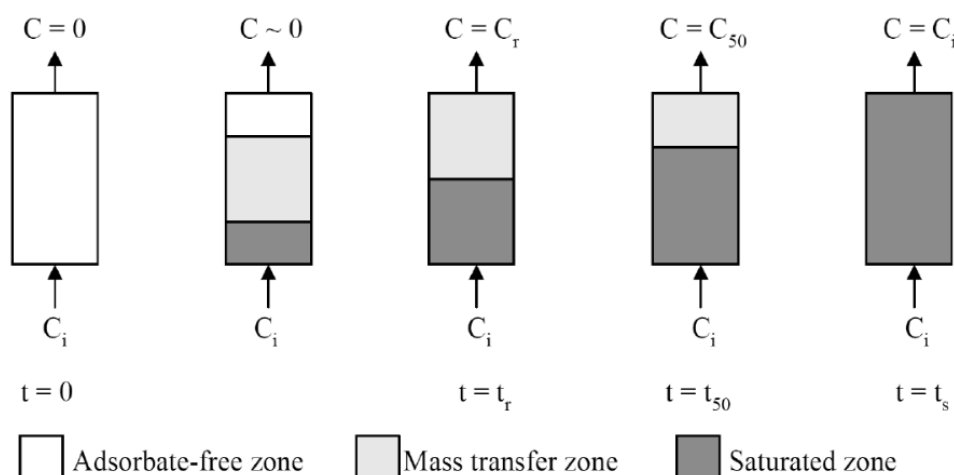


Figura 7. Evolución de la zona de transferencia de masa y de saturación en un proceso de adsorción en columna [16]

La dinámica de la columna puede ser descrita en términos de concentración respecto al tiempo, por lo que se suele representar dichas variables en perfil llamado “curva de ruptura”, perfil con forma de S representado en la *Figura 8*. En esta figura aparecen dos puntos característicos, el Punto de ruptura en el cual la concentración del contaminante deja de ser cero, y el Punto de saturación, punto en el que la concentración deja de aumentar debido a la saturación de la columna.

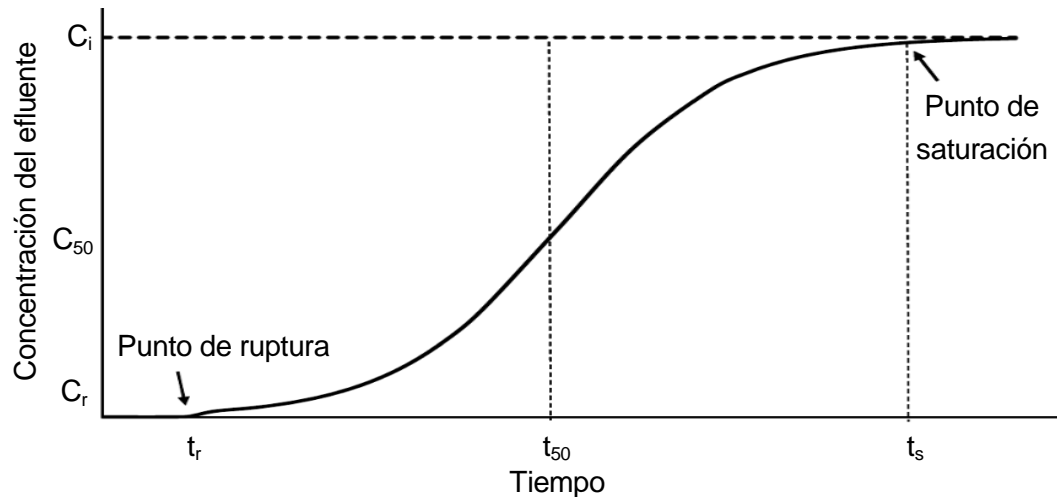


Figura 8. Forma teórica de una curva de ruptura para un proceso de adsorción ideal [16]

Para modelar la interacción existente entre adsorbente-adsorbato dentro de la columna se utilizarán los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y BDST, que serán detallados en los siguientes subapartados.

5.1. Modelo de Thomas

El modelo de Thomas, utilizado en procesos de recuperación de metales de efluentes, permite una sencilla interpretación del comportamiento dentro de la columna. Este considera que tan solo existe adsorción directa en la superficie sólida libre del lecho, por lo que no tiene en cuenta ni la resistencia a la transferencia de masa ni a la externa fluido-lecho [17].

La ecuación lineal del modelo es el expresado en la *Ecuación 1*:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{Th} \cdot Q_0 \cdot M}{F} - \frac{K_{Th} \cdot C_0}{F} \cdot V \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

C: concentración del residuo en la fase líquida (mg/L)

C₀: concentración inicial del residuo en la fase líquida (mg/L)

K_{Th}: Constante de velocidad de Thomas (mL/mg·min)

Q₀: concentración máxima de la fase sólida. (mg/g)

M: masa del adsorbente (g)

F: caudal (mL/min)

V: volumen de rendimiento (L)

Las constantes K_{Th} y Q₀ se determinan mediante la curva de regresión lineal que relaciona $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ con el tiempo (t).

5.2. Modelo de Yoon-Nelson

El modelo de Yoon-Nelson supone que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que no se adsorba sobre el adsorbente. Es un modelo más simple y no requiere datos relativos a las características del adsorbato, el tipo de adsorbente o las propiedades físicas del lecho [18].

En la *Ecuación 2* aparece la ecuación lineal del modelo:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = K_{YN} \cdot (\tau - t) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

C: concentración del residuo en la fase líquida (mg/L)

C₀: concentración inicial del residuo en la fase líquida (mg/L)

K_{YN}: constante de proporcionalidad de Yoon-Nelson (min⁻¹)

τ: tiempo necesario para retener el 50% del residuo inicial (min)

5.3. Modelo BDST

El modelo BDST (Bed Depth Service Time) o también llamado modelo de Bohart y Adams, describe análogamente la relación entre la concentración del adsorbato y el tiempo, a pesar de que originalmente se utilizaba para sistemas gas-sólido. [17]

Este modelo asume que la tasa de adsorción es proporcional tanto a la capacidad residual del sólido como a la concentración de las sustancias a adsorber, y según Calero et al., 2009 y Piscitelle et al., 1998 modela mejor la zona inicial de la curva de ruptura.

La *Ecuación 3*, es la forma lineal de la función que describe el modelo:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_{AB} \cdot C_0 \cdot t - \frac{K_{AB} \cdot N_0 \cdot Z}{v} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

K_{AB}: constante cinética de la reacción (L/mg·min)

N₀: capacidad de adsorción volumétrica máxima

C: concentración del residuo en la fase líquida (mg/L)

C₀: concentración inicial del residuo en la fase líquida (mg/L)

V: velocidad del flujo lineal en la columna (cm/min)

Z: altura del relleno de la columna (cm)

6. Modelos de isotermas de adsorción

El proceso de adsorción de un soluto en un adsorbente tiene lugar hasta que todos los sitios del adsorbente están ocupados, o cuando el empaquetamiento de las moléculas de soluto adsorbidas produce fuerzas contrarias. Este momento es en el que la adsorción alcanza el equilibrio. En realidad es un equilibrio dinámico entre el proceso de adsorción y el proceso opuesto llamado desorción, en el cual una molécula adsorbida regresa al seno del líquido. [19]

Las relaciones de equilibrio de la concentración del material adsorbido a una temperatura determinada se denominan isotermas de adsorción.

Las isotermas de Langmuir y de Freundlich son los modelos teóricos usualmente utilizados para describir la adsorción de un único componente. Estos modelos utilizan parámetros que reflejan la naturaleza del adsorbente y pueden emplearse para comparar el rendimiento del proceso de adsorción.

Una variable que aparecerá en las isotermas de ambos modelos es la cantidad retenida sobre el sólido en el equilibrio, se denomina q_e y se calcula mediante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

C_0 : Concentración de la solución inicial (mg/L)

C_e : concentración de la solución en el equilibrio (mg/L)

V: volumen de la disolución (L)

m: masa de adsorbente (g)

6.1. Isotherma de Langmuir

El modelo de la Isotherma de Langmuir se basa en los siguientes fundamentos:

- Temperatura constante.
- Adsorción localizada (sólo en las posiciones definidas de la superficie), por lo que si una molécula adsorbida ocupa un espacio, ninguna más puede tomar dicho lugar.
- Superficie homogénea.
- Formación de monocapa de las moléculas adsorbidas.
- Distribución homogénea de la energía de las posiciones de adsorción.

La ecuación de la isoterma de Langmuir es la que se expresa en la *Ecuación 5* [20]:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot C_e \cdot b}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde:

q_e : cantidad retenida sobre el sólido en el equilibrio ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ o $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

q_{\max} : cantidad máxima retenida sobre el sólido ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ o $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_e : concentración del metal en el equilibrio (ppm)

b : constante empírica de Langmuir en el equilibrio

La forma lineal de la ecuación es la que se muestra a continuación en la *Ecuación 6*:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (\text{Ec. 6})$$

6.2. Isoterma de Freundlich

El modelo de la Isoterma de Langmuir se basa en los siguientes fundamentos:

- Temperatura constante.
- Adsorción localizada (sólo en las posiciones definidas de la superficie).
- Superficie heterogénea y rugosa (microporosa).
- No considera la formación de monocapa, sino varias capas en la que tiene lugar la adsorción.
- Distribución exponencial de la energía de las posiciones de adsorción.

La ecuación de la isoterma de Freundlich es la que se expresa en la *Ecuación 7* [20]:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

q_e : cantidad retenida sobre el sólido ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ o $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_e : concentración del metal en el equilibrio (ppm)

K y n : constantes de Freundlich

La ecuación de la isoterma de Freundlich es la que se expresa en la *Ecuación 8*:

$$\ln q_e = \ln(K) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad (\text{Ec. 8})$$

7. Modelos cinéticos de adsorción

Para llevar a cabo un estudio más completo sobre la capacidad de adsorción de la hidroxapatita se realizará un estudio de la cinética de la reacción que tendrá lugar junto al metal pesado, para determinar la velocidad de adsorción y así poder definir los requisitos de tiempo de contacto mínimos en los procesos de adsorción en continuo.

7.1. Modelo Pseudo-primer orden

El modelo pseudo-primer orden fue propuesto por Lagergren y viene dado por la *Ecuación lineal 9*: [21]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde:

q_e : cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g)

q_t : cantidad adsorbida en un tiempo t (mg/g)

K_1 : constante de la adsorción según pseudo-primer orden (min^{-1})

t : tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato (min)

Los modelos cinéticos pseudo- son ampliamente utilizados en procesos de adsorción continuos como en el tratado en este trabajo.

Este modelo en particular se utiliza cuando, en una reacción química con dos reactivos, uno de ellos está mucho más concentrado que el otro. Cuando esto sucede se considera que el reactivo en exceso permanece aproximadamente constante durante el tiempo.

7.2. Modelo Pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden basado en el equilibrio de adsorción tiene como expresión lineal la *Ecuación 10*:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde:

K_2 : es la constante de la adsorción con pseudo-segundo orden (g/mg·min)

Este modelo asume que la adsorción sigue el modelo de la isoterma de Langmuir visto anteriormente en el apartado 6.1. Este modelo tiene lugar cuando en una reacción química con tres reactivos, la concentración de uno de ellos permanece constante a lo largo del

tiempo.

7.3. Modelo de Elovich

La *Ecuación 11* representa la función lineal del modelo de Elovich presentado por primera vez en 1939. Es uno de los modelos más extendidos para expresar reacciones químicas lentas de procesos naturales, para sistemas con superficie de adsorción heterogénea [22].

$$q_t = a + b \cdot \ln(t) \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde:

a: velocidad de adsorción inicial

b: constante de Elovich

8. Metodología experimental

8.1. Adsorción de cadmio o plomo mediante columna de lecho fijo

Con el siguiente experimento se pretende observar el comportamiento existente, por un lado entre el cadmio en disolución, cuando pasa por una columna de lecho fijo con la hidroxiapatita DCa a lo largo del tiempo, y por otro lado la misma situación para el plomo.

8.1.1. Montaje experimental y material

En la *Figura 9* se puede ver la disposición en el laboratorio de los diferentes elementos del montaje de la columna:



Figura 9. Montaje experimental de la columna de cadmio en el laboratorio

Los diferentes elementos que aparecen enumerados son:

1. Depósito de disolución inicial de cadmio o plomo (10 L)
2. Bomba peristáltica
3. Columna de lecho fijo de hidroxiapatita (jeringuilla de 10 mL)
4. Colector de muestras
5. Tubos de ensayo (10 mL)
6. Depósito de disolución residual (25 L)

Las especificaciones de los distintos elementos y material utilizado son los detallados a continuación:

- **Bomba peristáltica:**
El fabricante es Gilson y el modelo es Minipuls 3. Pudiendo bombear fluidos desde 0,3 µL/min hasta 220 mL/min girando desde 0 a 48 rpm.
- **Jeringuilla de 10 mL:**
Cuyo fabricante es BD y modelo Discardit II
- **Colector de muestras:**
Fabricado por Gilson y modelo FC 203B. Con capacidad para almacenar hasta 10 programas diferentes, pudiéndolos utilizar directamente con el teclado del colector o externamente desde un ordenador.
- **Tubos de ensayo:**
Fabricado por Kimble Chase de Gerresheimer, el modelo es Disposable cultura tubes de vidrio de borosilicato.
- **pH-metro:**
Su fabricante es Crison y el modelo es pH-metro GLP 22. Utilizado para medir el pH de las disoluciones de cadmio obtenidas de la columna, para llevar el seguimiento de sus valores.
- **Fibra lana de vidrio lavada QP:**
Cuyo fabricante es Panreac, es utilizado como sustentación para el lecho de hidroxiapatita en la columna tal y como se detalla en el apartado 8.1.3 y se observa en la *Figura 10*.

8.1.2. Reactivos

Los reactivos utilizados en este experimento son:

- **Nitrato de cadmio tetra-hidratado (CAS 10022-68-1)**
Disolución madre de 1 ppm de cadmio, preparados a partir de 27,44 mg de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 10 L de agua desionizada.
- **Nitrato de plomo (CAS 10099-74-8)**
Disolución madre de 1 ppm de plomo, preparados a partir de 15,98 mg de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en 10 L de agua desionizada.
- **Ácido nítrico (CAS 7697-37-2)**
Disolución de ácido nítrico concentrado al 65%.
- **Hidroxiapatita DCa**

8.1.3. Procedimiento experimental

Para realizar el experimento, primero se lleva a cabo el montaje la columna. Para ello se utilizará una jeringuilla de 10 mL limpia y seca en la que se añade una pequeña cantidad de fibra de lana de vidrio que cubra la base de la jeringuilla, para que la hidroxiapatita no se caiga por la jeringuilla y para crear una base uniforme para la misma. Posteriormente se añaden 3 g de hidroxiapatita, y por último se añade de nuevo una pequeña cantidad de fibra de lana de vidrio que cubra la hidroxiapatita. Por último se prensa bien el contenido de la jeringuilla para que quede lo más compacto e inmóvil posible.

En segundo lugar se prepara la disolución madre de 1 ppm de cadmio que se introducirá en el depósito de 10 L.

En tercer lugar se programa el colector de muestras de tal manera que se puedan recoger muestras cada un cierto tiempo a conveniencia del experimento, cada 3, 10, 30, 60, 120 y 180 minutos progresivamente.

Acto seguido, se conecta al colector el depósito de 25 L para depositar la disolución que no se recoge en los tubos de ensayo en el tiempo de espera entre muestra y muestra.

Por último se programa la bomba peristáltica para conseguir tener un caudal de disolución constante de aproximadamente 1,4 mL/min. Y se ponen en marcha a la vez bomba y colector. Hay que tener cuidado en que no haya burbujas dentro de los tubos por los que circula la disolución, ya que podría ocasionar obstrucciones y por lo tanto alteración en el caudal.

Una vez obtenidas las muestras, es necesario medirles el pH para poder llevar un seguimiento de este parámetro, ya que de esta manera se podrán sacar conclusiones de lo que puede estar ocurriendo en las muestras. Una vez hecho esto, se recogen 5 mL de cada muestra para analizar la concentración de Cd que existe en cada una de ellas mediante la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS), y se le añade a cada una 3 gotas de ácido nítrico al 65%, con el fin mantener un $\text{pH} < 1$ y así tener todos los iones de la muestra disueltos completamente en el agua y se puedan analizar mejor en Absorción Atómica.

De las muestras anteriores, se recogen aproximadamente los 4 mL restantes para analizar la concentración del resto de iones que haya, mediante Cromatografía Iónica (IC).



Figura 10. Detalle de la columna de lecho fijo

8.2. Estudios de eliminación de cadmio y plomo en discontinuo: equilibrio

El objetivo del siguiente experimento es el de poder conocer la cantidad de metal pesado que es capaz de albergar la hidroxiapatita en su estructura una vez llegado al equilibrio.

8.2.1. Material

- Agitador de tubos de ensayo
- pH-metro
- Tubos de ensayo de 25 mL
- Tubos de ensayo de 10 mL
- Espátula
- Vasos de precipitados
- Jeringuillas y filtros de 20µm

Las especificaciones de los diferentes elementos son idénticas que para el montaje anterior, el único instrumento que no aparece anteriormente es el que se detalla a continuación:

- **Agitador de tubos de ensayo:**
Cuyo fabricante es Heidolph, modelo Reax 2. Capaz de proporcionar una velocidad continua ajustable entre 20 y 100 rpm con capacidad de hasta 20 tubos de ensayo y con adaptador para poder albergar frascos de entre 50 y 160 mm de altura.

8.2.2. Reactivos

- **Nitrato de cadmio tetra-hidratado** (CAS 10022-68-1)
- **Nitrato de plomo** (CAS 10099-74-8)
- **Ácido nítrico** (CAS 7697-37-2)
Disolución de ácido nítrico concentrado al 65%.
- **Apatita II™**
- **Hidroxiapatita proveniente de proceso de combustión**
- **Hidroxiapatita DCa**
- **Agua desionizada**
- **Agua mili-Q**

8.2.3. Procedimiento experimental

Se preparan 7 tubos de ensayo de 25 mL limpios y secos, y se añade en cada uno 0,2 g de hidroxiapatita con ayuda de una espátula. En la *Figura 11* se pueden ver diferentes tubos con la Apatita II™.

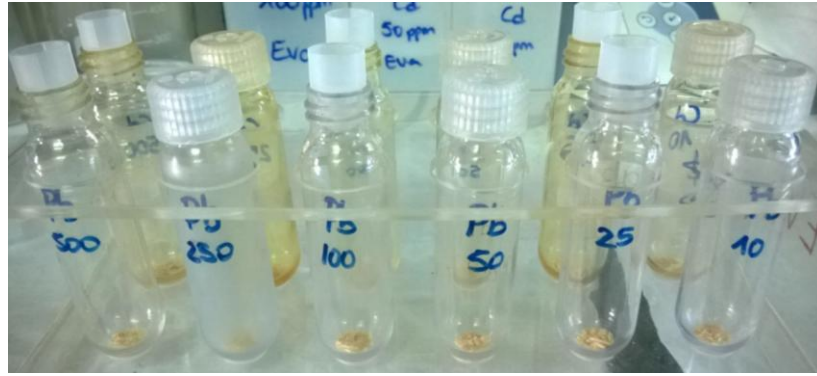


Figura 11. Muestras con Apatita II™ para el estudio del equilibrio

A continuación se añade a los tubos, 10 mL de disoluciones del metal pesado a estudiar en diferentes concentraciones en el siguiente orden: 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, como se ve en la Figura 12:

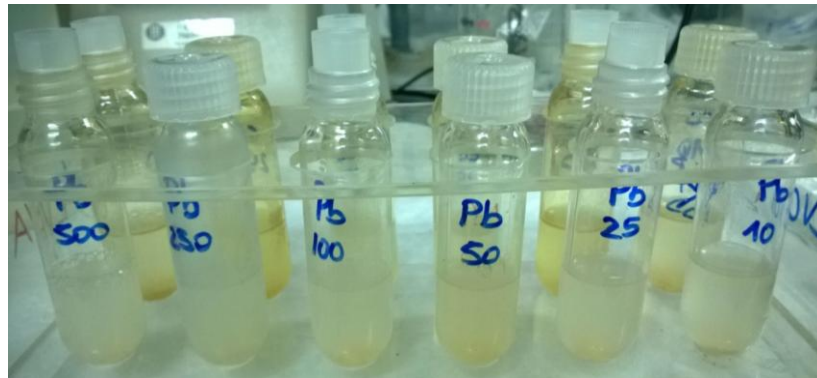


Figura 12. Muestras con Apatita II™ y disolución de plomo (Pb)

Una vez preparadas todas las muestras, se les mide el pH y se introducen en el agitador y se programa para que trabaje a una velocidad de 500 rpm durante 24h como se aprecia en la Figura 13.



Figura 13. Agitador Heidolph REAX 2 en funcionamiento

Una vez pasadas las 24h, a las muestras, que presentaran un aspecto turbio, se les mide el pH y se filtran para eliminar la hidroxiapatita presente y los precipitados que hayan podido formarse. La disolución filtrada se deposita en diferentes tubos de ensayo debidamente numerados para, posteriormente, analizarlos mediante Absorción Atómica y Cromatografía Iónica, para conocer la composición de dichas muestras.

La el sólido de las muestras, se recoge por separado y se deja secar en un horno a 50°C y una vez completamente secos se guardan para su posterior análisis.

8.3. Estudios de eliminación de cadmio y plomo en discontinuo: cinética

Con este experimento se consigue determinar la cinética de la eliminación entre el metal pesado y la hidroxiapatita.

8.3.1. Material

- Agitador de tubos de ensayo
- Tubos de ensayo de 25 mL
- Tubos de ensayo de 10 mL
- Espátula
- Vasos de precipitados
- Jeringuillas y filtros de 20µm

8.3.2. Reactivos

- **Nitrato de cadmio tetra-hidratado** (CAS 10022-68-1)
Disolución de 5 ppm de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- **Nitrato de plomo** (CAS 10099-74-8)
Disolución de 5 ppm de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- **Ácido nítrico** (CAS 7697-37-2)
Disolución de ácido nítrico concentrado al 65%.
- **Apatita II™**
- **Hidroxiapatita proveniente de proceso de combustión**
- **Hidroxiapatita DCa**
- **Agua desionizada**
- **Agua mili-Q**
- **Agua del grifo del laboratorio**

8.3.3. Procedimiento experimental

Se preparan 12 tubos de ensayo de 25 mL limpios y secos, y se añade en cada uno de ellos excepto en el primero, 0,2 g de hidroxiapatita con ayuda de una espátula.

A continuación se añade a cada tubo 10 mL de la disolución del metal pesado a estudiar con la misma concentración.

Cada uno de los 12 tubos de ensayos corresponden al siguiente orden: Disolución inicial, disolución tras 0 minutos de agitación, disolución tras 5 minutos, tras 10 min., 15 min., 20 min., 40 min., 60 min., 90 min., 120 min., 150 min., 180 minutos de agitación.

Los 10 últimos tubos de la serie se añaden en el agitador, y se van sacando en el momento de tiempo correspondiente, para determinar el pH y filtrar la muestra para analizarla posteriormente con Espectroscopía de Absorción Atómica.

Por último, para el cadmio, se llevará a cabo un caso práctico en el que se preparará, siguiendo el procedimiento anterior, dos cinéticas adicionales para la Apatita IITM y la hidroxiapatita DCa, con la variante de que se utilizará para preparar las disoluciones, agua del grifo del laboratorio, con la que tendrán lugar en la disolución otras reacciones entre la hidroxiapatita y los diferentes iones que contiene el agua a parte que con el cadmio.

8.4. Estudio de la reactividad del material de hidroxiapatita DCa con calcio

El objetivo de este experimento es el de regenerar con calcio, la hidroxiapatita contenida en la columna, y determinar así, cuanto calcio es capaz de contener en su estructura.

8.4.1. Material

El material utilizado es el mismo que el de los experimentos de las columnas con Cd o Pb:

1. Depósito de disolución de calcio (10 L)
2. Bomba peristáltica
3. Columna de lecho fijo de hidroxiapatita (jeringuilla de 10 mL)
4. Colector de muestras
5. Tubos de ensayo (10 mL)
6. Depósito de disolución residual (25 mL)

8.4.2. Reactivos

Los reactivos utilizados en este experimento son:

- **Cloruro de calcio di-hidratado** ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (CAS 10035-04-8)
Disolución de 72,22 ppm de calcio, preparados a partir de 2,65 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 10 L de agua desionizada.
- **Ácido nítrico** (CAS 7697-37-2)
Disolución de ácido nítrico concentrado al 65%.
- **Hidroxiapatita DCa**
- **Agua desionizada**

8.4.3. Procedimiento experimental

El montaje es idéntico al experimento de absorción de cadmio o plomo mediante columna de lecho fijo.

Lo único que varía, es que la disolución madre que se prepara es de 72,22 ppm de Ca.

8.5. Métodos de análisis de las disoluciones

8.5.1. Espectroscopía de Absorción Atómica

Para poder conocer la concentración del cadmio y el plomo de las muestras obtenidas de los experimentos del apartado 8, se utilizará la Espectroscopía de Absorción Atómica ya que esta técnica se utiliza particularmente para la detección de metales. El instrumento utilizado en el laboratorio es el mostrado en la *Figura 14*.



Figura 14. Espectrofotómetro de absorción atómica. Modelo: VARIAN SPECTRAA-640

Este espectrofotómetro es de un solo haz y consiste en una lámpara de cátodo hueco, una

lámpara de deuterio para corregir absorciones no atómicas y crear un espectro continuo a lo largo del tiempo en la región ultravioleta [23], un atomizador, un monocromador y un detector, según se observa detalladamente en la *Figura 15*.

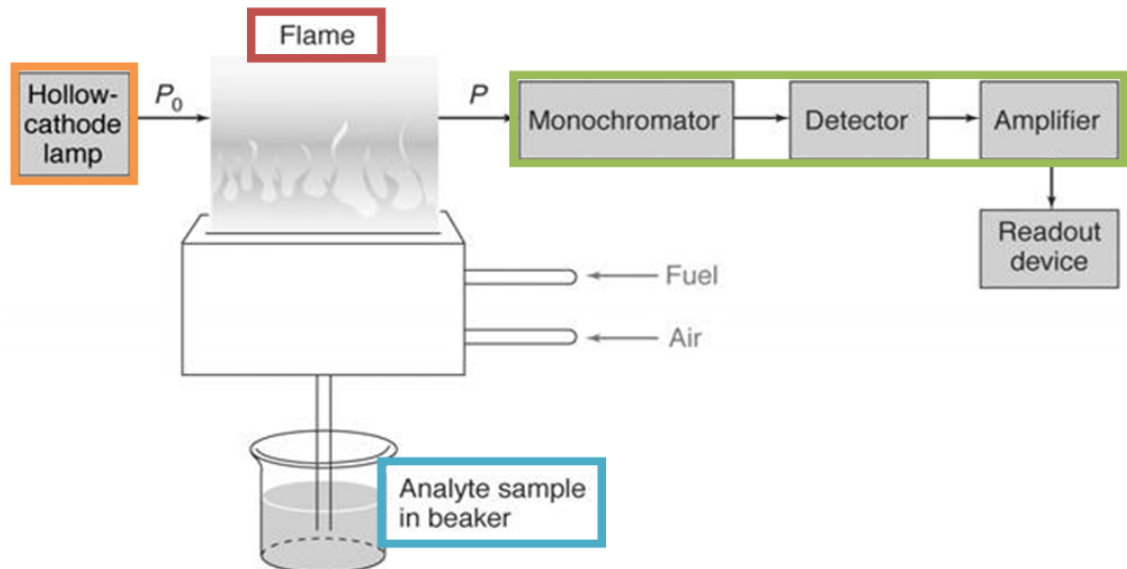


Figura 15. Esquema de los componentes de un espectrofotómetro de un solo haz [24]

La lámpara de cátodo hueco está formada por dos electrodos llamados cátodo y ánodo como se puede apreciar en la *Figura 16*. El cátodo está recubierto del metal puro o un compuesto que contenga el metal a analizar, en este trabajo, se trabajará con una lámpara de cadmio y otra de plomo. Por otro lado el ánodo está generalmente compuesto por tungsteno o también llamado wolframio (W). El interior de la lámpara contiene un gas noble a baja presión.

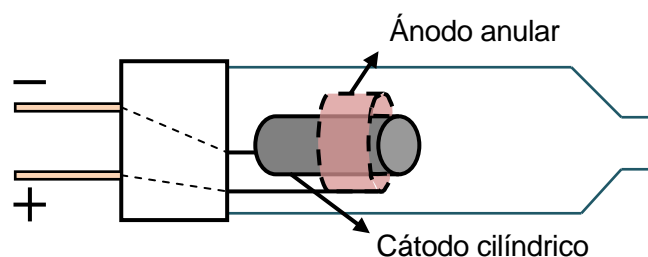


Figura 16. Representación de lámpara de cátodo hueco

Cuando se aplica un potencial entre los dos electrodos, se produce una descarga que ioniza el gas noble. Los iones producidos son atraídos hacia el cátodo y las colisiones producidas por esta atracción inducen la vaporización de los átomos del analito, los cuales son excitados y al volver a su estado fundamental emiten un haz de luz de su radiación característica. Parte de estos átomos (cadmio o plomo) se depositarán nuevamente sobre la superficie del cátodo y la otra fracción quedará en las paredes de la lámpara, por lo cual ya

no serán útiles para futuros análisis. [25]

Para poder medir la concentración de los metales pesados mediante esta técnica, se necesita atomizar las disoluciones que contienen dichos metales. Para poder romper los compuestos químicos en átomos es necesario el atomizador, que genera una llama de alta temperatura.

La disolución de las muestras a analizar se aspira, se dispersa formando una niebla de gotitas muy finas y se dirige hacia el interior de la llama, donde se seca y finalmente, debido a la alta temperatura se rompe la estructura química dando lugar a los átomos que la componen.

El haz de luz producido por la lámpara cátodo hueco pasa a través de la llama con la muestra atomizada. Esta radiación, se dirige al monocromador, cuya función es la de seleccionar la longitud de onda característica del elemento que queremos determinar. La radiación seleccionada pasa al detector, que es el aparato encargado de transformar la señal óptica recibida a eléctrica, para finalmente poder almacenarla en un ordenador.

8.5.2. Cromatografía Iónica

La Cromatografía Iónica (IC) es la técnica utilizada para analizar muestras iónicas, separando los cationes (iones cargados positivamente) entre ellos por un lado y los aniones (iones cargados negativamente) entre ellos por el otro lado.

En el laboratorio se utilizará la Cromatografía Iónica para determinar la concentración de los iones que no son metales pesados que hay en las muestras obtenidas. Por ejemplo, será de gran utilidad conocer la concentración de iones calcio y fosfato que hay en las muestras, ya que al ser los componentes principales de la hidroxiapatita como se ha visto anteriormente, podremos conocer si la hidroxiapatita, a cambio de recuperar los metales pesados del agua, ha soltado parte del calcio y fosfato de su estructura.

El cromatógrafo utilizado en el laboratorio para llevar a cabo dichos análisis es el que se muestra en la *Figura 17*.



Figura 17. Cromatógrafo. Modelo THERMO SCIENTIFIC DIONEX IONPAC®

Las muestras a analizar son inyectadas mediante una aguja del cromatógrafo hacia su interior. Dentro del cromatógrafo, la muestra se mezclará en una disolución llamada fase estacionaria. La fase estacionaria debe estar formada de un compuesto que interaccione de manera diferente con cada compuesto que haya en nuestras muestras a analizar. Acto seguido se añade la fase móvil (disolución tampón que mantiene el pH constante), [26] que debe ser soluble con los compuestos a analizar, por la parte superior de la columna.

Que los analitos las muestras sean solubles en la fase móvil, hace que sean arrastrados por la misma a través de la fase estacionaria dentro de la columna del cromatógrafo. Este proceso se puede ver representado en la *Figura 18*, donde los diferentes analitos de las muestras son las diferentes formas geométricas, que inicialmente se encuentran junto a la fase estacionaria, y a medida que se va añadiendo la fase móvil, ésta empuja hacia abajo los diferentes iones.

Se puede observar que los iones se van separando a medida que van avanzan junto a la fase móvil, eso es debido a la diferente interacción que presentan con la fase estacionaria. Cuanta mayor interacción tenga un ion con la fase estacionaria, más tardará en bajar ya que es arrastrado con mayor dificultad. Los iones que bajan más rápido, son los que menor interacción presentan, por lo que son llevados por la fase móvil muy fácilmente.

El tiempo que tardan los diferentes analitos en salir de la columna se llama tiempo de retención.

Gracias a este método de separación, los diferentes iones salen de la columna por separado y son analizados por el detector del cromatógrafo que en este caso se trata de un detector conductimétrico. Las diferentes señales conductimétricas de los diferentes iones aparecerán en función de su tiempo de retención.

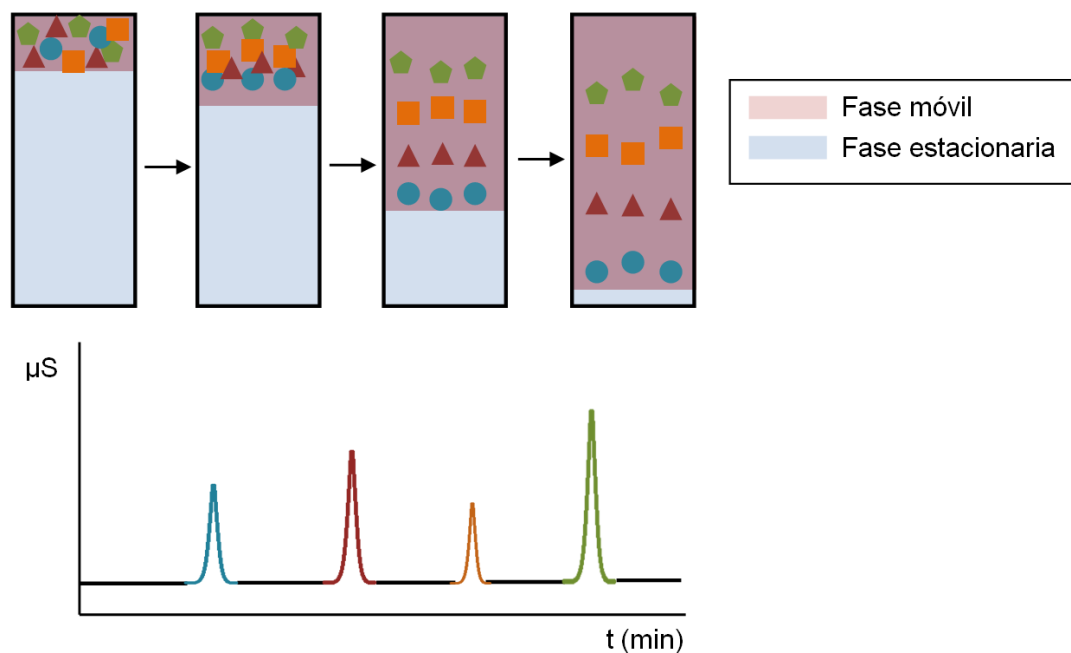


Figura 18. Separación de los iones por la columna del cromatógrafo

Los diferentes picos aparecerán en un programa informático, que transformará las diferentes áreas de los picos obtenidos en los valores de la concentración de cada uno de los diferentes analitos.

8.6. Métodos de caracterización de sólidos

Para poder determinar la estructura cristalina de las muestras de hidroxiapatita utilizadas en este proyecto antes y después de ser utilizadas para recuperar el plomo y el cadmio del agua se utilizarán dos técnicas diferentes de caracterización. Por un lado la Difracción de Rayos X (XRD) y por otro la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDX).

8.6.1. Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X, conocida en inglés por sus siglas XRD, es una de las técnicas comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales que interactúan con las muestras a analizar de una manera no destructiva.

Con este método de caracterización, se proyecta un haz de rayos X a través del conjunto de átomos que forman la hidroxiapatita. Los átomos interactúan con la onda que les incide, dispersándola mediante procesos elásticos e inelásticos. La mayor parte de la radiación es dispersada elásticamente formando el llamado diagrama de difracción, cuyo estudio permite conocer la distribución de dichos átomos dispersores en la estructura cristalina del sólido analizado. [27]

Un esquema representativo de lo que sucede en el análisis de sólidos cristalinos con esta técnica es el mostrado en la *Figura 19*. Donde se aprecia el haz de rayos X incidente sobre la muestra, que es difractado y dirigido hacia el Detector. Cada haz difractado presenta un ángulo *theta* θ característico (o Ángulo de Bragg), que una vez en el detector es transformado en intensidad eléctrica, que es enviada posteriormente a un ordenador.

Esta transformación de variables viene dada por la Ley de Bragg. La expresión representativa de este fenómeno es el expresado en la *Ecuación 12*:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde:

d: distancia entre los planos de la red cristalina

θ : ángulo de incidencia y difracción ($^{\circ}$)

n: número entero

λ : longitud de onda de los rayos X (m^{-1})

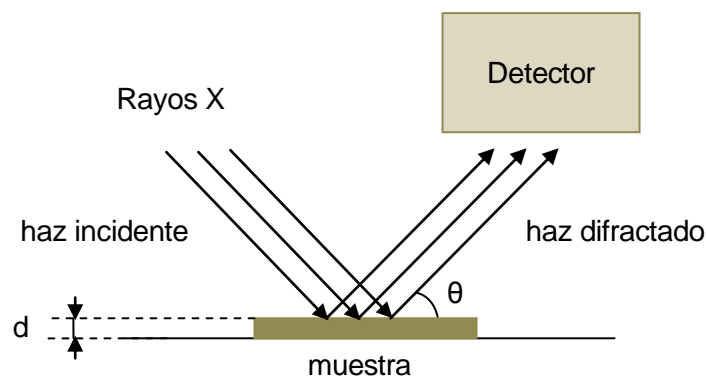


Figura 19. Esquema de difracción de los Rayos X incidentes sobre la muestra a caracterizar

Las muestras de este proyecto fueron analizadas por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) situado en el Campus Nord de la Universitat Politècnica de Catalunya.

8.6.2. Microscopía Electrónica de Barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie de los sólidos a analizar [28]. Para ello es necesario cubrir la superficie de las muestras con una fina capa de un material opaco a los electrones, por la que puedan circular. Los detectores del microscopio detectan las diferentes señales que se emanan cuando los electrones pasan a través de la superficie del material, y la transforman en corriente eléctrica que se emplea para formar una imagen que puede ser visto desde el monitor de un ordenador.

El modelo del microscopio utilizado para caracterizar los diferentes tipos de hidroxiapatita utilizados a lo largo del proyecto es JEOL JSM-7001F, ver *Figura 20*, situado en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Pabellón E.



Figura 20. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 7001F

9. Resultados experimentales y discusión

En este apartado se mostrarán los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos realizados y se compararán y discutirán respecto a los valores extraídos de los modelos teóricos.

9.1. Caracterización de los adsorbentes

Para conocer la naturaleza de los sólidos, la composición, la mineralogía y la estructura de los adsorbentes utilizados en el proyecto, se realizó el análisis de los tres tipos diferentes de hidroxiapatita (Apatita IITM, hidroxiapatita de combustión e hidroxiapatita DCa). Los patrones de difracción son los mostrados a continuación en las *Figura 21*, *Figura 22* y *Figura 23* respectivamente.

En dichas figuras, obtenidas mediante la técnica de XRD, aparece la estructura o estructuras que hay en los adsorbentes inicialmente, es decir, antes de haber adsorbido nada.

Análogamente, en las Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6, aparecen las cantidades de cada elemento, expresadas en tanto por ciento en masa, que hay en las muestras.

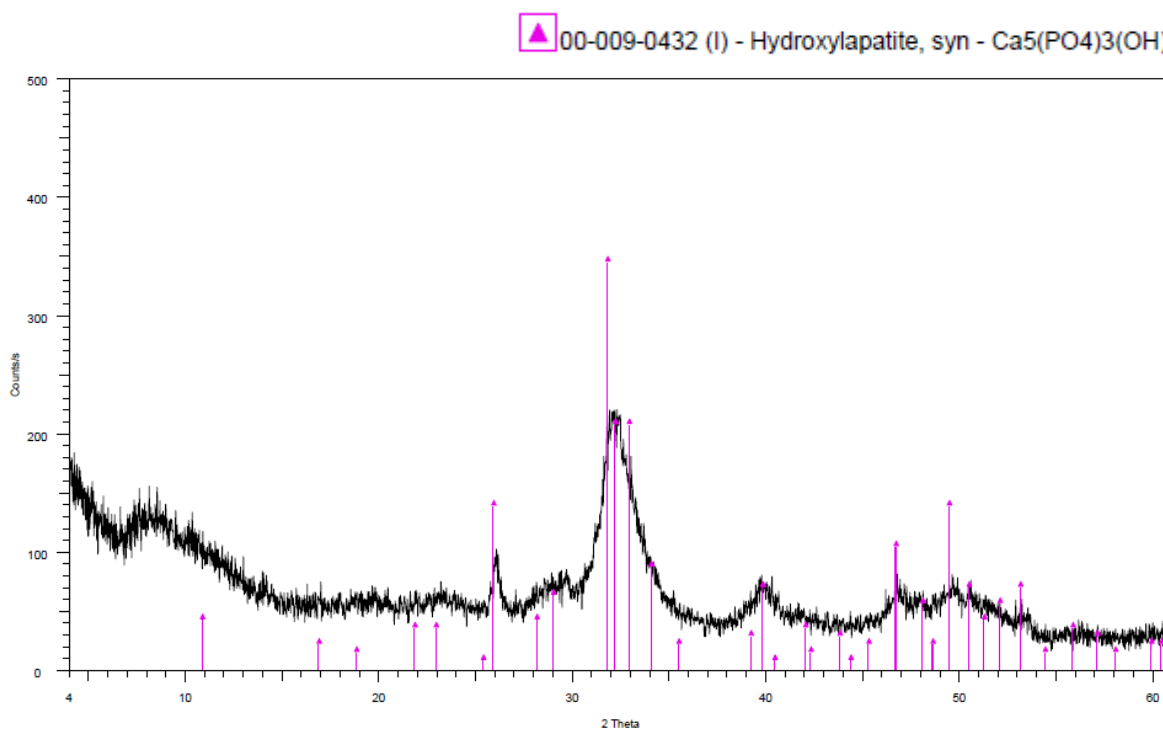


Figura 21. Estructura inicial de la Apatita IITM obtenida mediante XRD

Tabla 4. Composición elemental de la Apatita IITM en % en peso obtenida mediante EDX

Spectrum	O (%)	Na (%)	Mg (%)	P (%)	Cl (%)	Ca (%)	Total
Average	52,2	1,3	1,4	17	2,5	25,6	100

La conclusión que puede extraerse de los resultados obtenidos para la Apatita IITM, es que tan solo presenta estructura cristalina de hidroxiapatita $Ca_5(PO_4)_3(OH)$.

También se observan ciertas impurezas como son sodio, magnesio y cloro, pero que se encuentran en porcentajes muy bajos respecto a los elementos característicos de la hidroxiapatita.

Además si se realiza el cálculo del ratio Ca/P, se obtiene un valor de 1,51; valor cercano al 1,667 teórico.

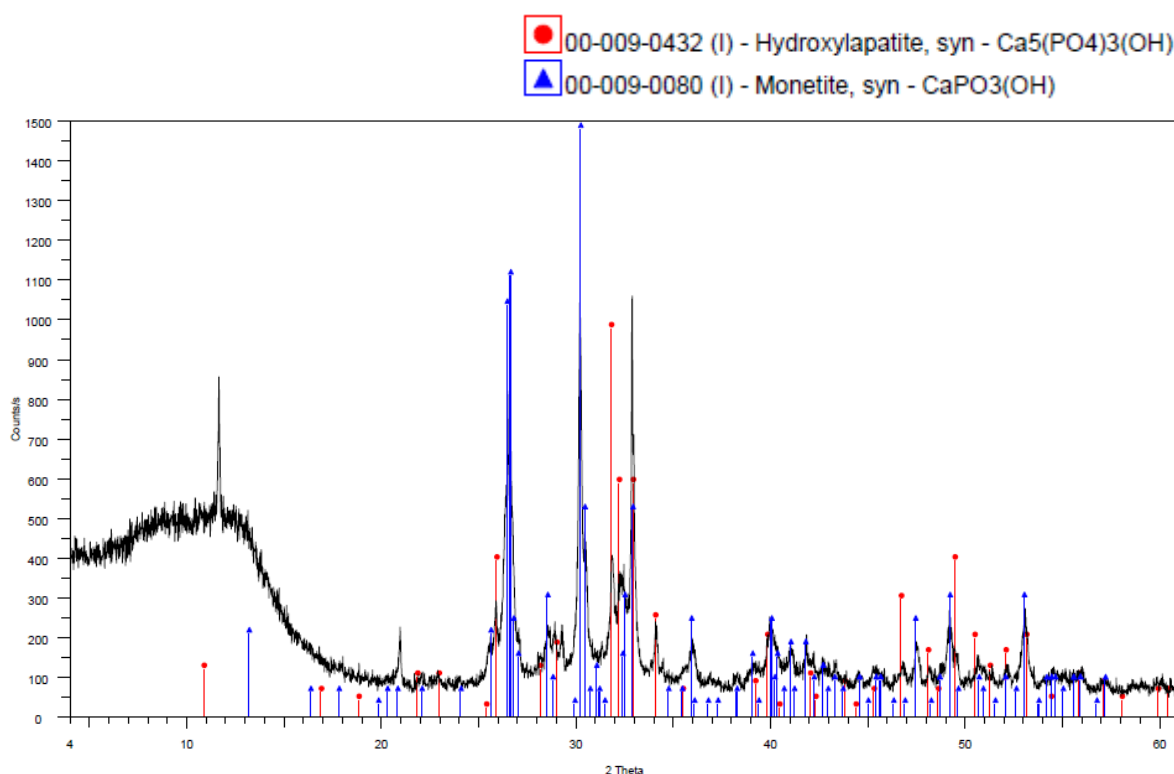


Figura 22. Estructura inicial de la hidroxiapatita de combustión obtenida mediante XRD

Tabla 5. Composición elemental de la hidroxiapatita de combustión en % en peso obtenida mediante EDX

Spectrum	O (%)	P (%)	S (%)	Ca (%)	Total
Average	53,2	19,7	1,4	25,7	100

Para los valores obtenidos de la hidroxiapatita de combustión, se puede detectar que la estructura se encuentra repartida entre hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ y monetita $\text{CaPO}_3(\text{OH})$.

El cociente Ca/P para esta hidroxiapatita es de 1,3; un poco más bajo que la apatita IITM y el valor teórico.

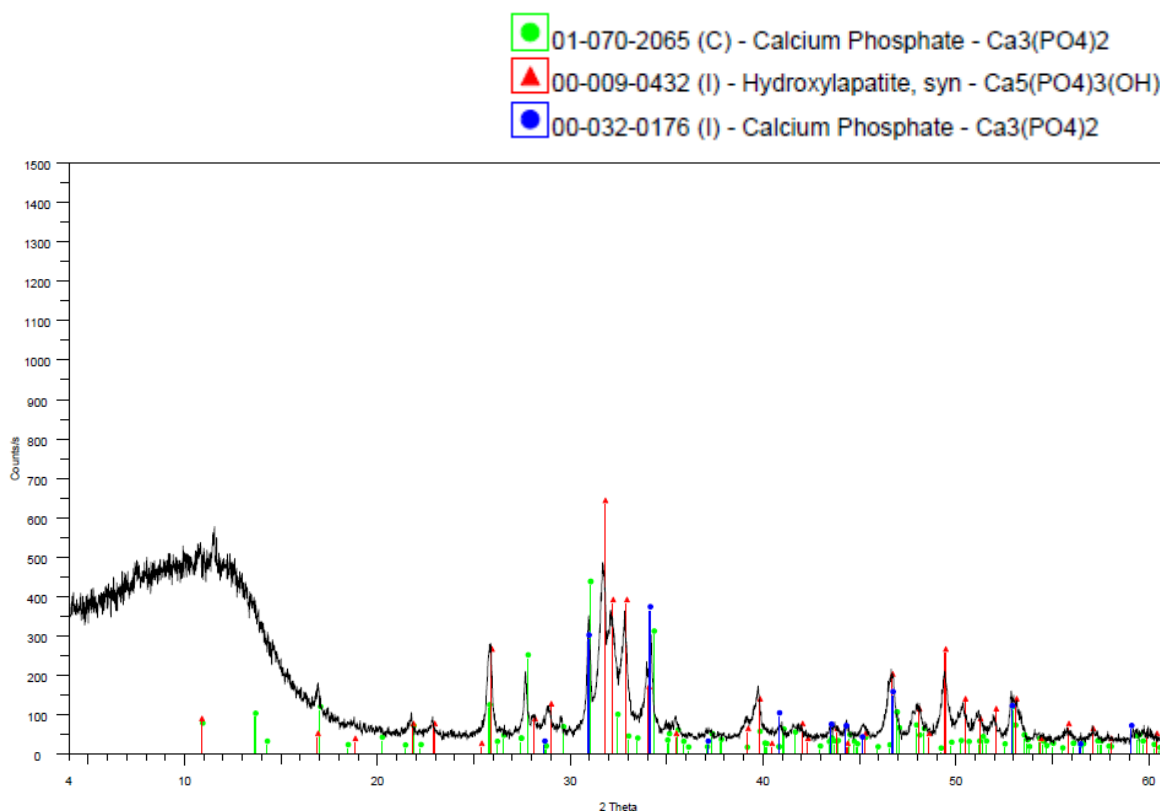


Figura 23. Estructura inicial de la hidroxiapatita DCa obtenida mediante XRD

Tabla 6. Composición elemental de la hidroxiapatita DCa en % en peso obtenida mediante EDX

Spectrum	O (%)	P (%)	Ca (%)	Total
Average	42,0	20,7	37,3	100

Con estos resultados se puede confirmar que la fase mayoritaria de la muestra de hidroxiapatita DCa es de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, con una pequeña cantidad de fosfato de calcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Para la hidroxiapatita DCa el cociente Ca/P es de 1,80, valor más alto obtenido y superior al teórico.

9.2. Recuperación de cadmio

Una vez conocidos con mayor precisión los adsorbentes a utilizar, en este apartado se expondrán todos los experimentos relacionados con la recuperación del cadmio de aguas contaminadas, empezando por el estudio de la adsorción mediante una columna de lecho fijo con hidroxiapatita DCa, seguidamente se verán los experimentos relacionados con el estudio de los equilibrios de adsorción mediante las isothermas de Langmuir i Freundlich según los tres tipos de hidroxiapatita presentes a lo largo del proyecto, acto seguido se procederá a determinar la expresión cinética que siguen los procesos de adsorción de los diferentes tipos de hidroxiapatita, y finalmente se mostrará la caracterización de la hidroxiapatita a lo largo de los experimentos con las técnicas XRD y SEM/EDX.

9.2.1. Columna de lecho fijo con hidroxiapatita DCa

Tras casi 4 meses de funcionamiento, llevando un seguimiento diario del caudal que con el que la bomba peristáltica introduce la disolución inicial en la columna para mantenerlo constante y haciendo mediciones con AAS e IC para ir conociendo la concentración de cadmio y de otros iones, que hay en nuestras muestras, hasta llegar al punto en el que la concentración final de cadmio es casi de 1 ppm, es decir, igual que la solución inicial de la entrada de la columna, se llega a la conclusión de que la columna está saturada y ya no puede albergar más cadmio en su estructura. En este momento se procede a parar el montaje.

Para representar los datos correctamente, es necesario el cálculo de algunas variables. Una de ellas es BV, que aparecerá en muchos gráficos utilizados a continuación, en el eje de las abscisas (x). Se utiliza la variable BV, en inglés *Bed Volume*, ya que indica la cantidad de volumen que ha pasado por el lecho de la columna en todo momento incluyendo el volumen de adsorbente que hay en ella.

La fórmula para calcular el BV en todo momento es la que aparece en la *Ecuación 13*:

$$BV = \frac{t_{\text{TOT}}}{v_b} \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde:



t_{TOT} : es el tiempo total que lleva en funcionamiento la columna

V_b : es el volumen que ocupa el lecho de hidroxiapatita en la columna. Calculado mediante la fórmula del volumen de un cilindro *Ecuación 14*, conociendo el radio del lecho r_{lecho} y altura h_{lecho} :

$$V_b = \pi \cdot \left(\frac{r_{lecho}}{2}\right)^2 \cdot h_{lecho} \quad (\text{Ec. 14})$$

En el eje de las ordenadas (y) no aparecerá la concentración directamente, sino que se representará la concentración de la muestra entre el valor de la concentración de la disolución de cadmio inicial (C/C_0), ya que, cada vez que se iba agotando la disolución inicial de 1 ppm de cadmio y se preparaba otra nueva, al tener un cierto error en la preparación y no lograr 1 ppm exactamente en todas las ocasiones, dividir el valor obtenido de cada muestra entre la disolución inicial preparada en cada momento, es útil para tener siempre referenciada la concentración obtenida respecto a su inicial y así minimizar errores.

Por otra parte, puede observarse que los valores de C/C_0 van desde 0 a 1, ya que, como mucho, el cadmio en la disolución en la salida de la columna puede ser igual que el cadmio en la entrada (aprox. 1 mg/L).

En la *Figura 24* se representan los diferentes valores de C/C_0 respecto BV obtenidos junto al pH y los valores teóricos siguiendo los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y BDST, que forman la curva de ruptura de la columna explicada anteriormente en el apartado 6.

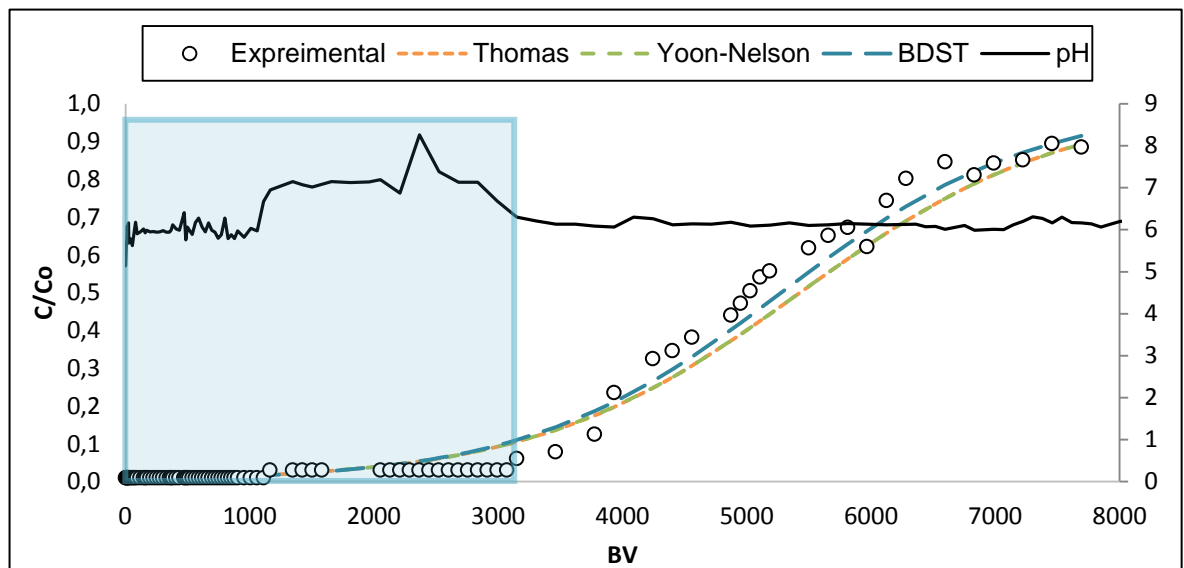


Figura 24. Curva de ruptura de la columna de Cd-Hidroxiapatita DCa. Disolución de Cd(II) 1mg/L.

En la *Tabla 7* se ven representadas las variables características de cada modelo junto con el valor del estadístico R^2 que nos indica en una escala del 0 al 1, lo cercanos que son los valores experimentales con los de cada modelo, siendo 0 nada parecido y 1 idéntico.

El valor de R^2 es idéntico para cada modelo, pues son prácticamente idénticos, por lo que se puede concluir que el proceso de adsorción en la columna de lecho fijo con hidroxiapatita DCa como adsorbente sigue dichos modelos con bastante acierto.

Tabla 7. Variables características de los modelos

Thomas		Yoon-Nelson		BDST	
K_{TH}	0,35	K_{YN}	$3,5 \times 10^{-4}$	K_{AB}	$3,7 \times 10^{-4}$
q_0	6,75	τ	14459	N_0	320263
R^2	0,96	R^2	0,96	R^2	0,96

En la *Figura 25* se encuentran los valores de concentración de los otros iones presentes en las muestras a la salida de la columna, como son el ion Ca^{2+} y PO_4^{3-} , iones de gran interés ya que como se expuso anteriormente, son la principal composición de la hidroxiapatita. Además aparece representado el cociente de dichas concentraciones, recordando, que bibliográficamente, la hidroxiapatita presenta como cociente $Ca/P \approx 1,667$.

La figura muestra que a lo largo de todo el proceso de tratamiento en la columna, en la disolución en contacto con el hidroxiapatito se miden valores de concentración de calcio cercanos a 0,1 mmol/L y de fósforo de 0,02 mmol/l con valores próximos a $pH=6$. Así las concentraciones de Ca^{2+} son mayores que las de PO_4^{3-} .

Estos valores indican que la solución de cadmio, en su tránsito por la columna tiende a disolver hidroxiapatita, liberándose en consecuencia iones calcio y fósforo. Además observamos que hasta más de 3000 volúmenes de columna las concentraciones Cd a la salida de la misma están por debajo 0,05 ppm Cd.

Por tanto, los iones fósforo liberados pueden participar en la potencial formación de precipitados de cadmio, para formar un fosfato de cadmio, que justificaría los bajos valores de Cd medidos a la salida de la columna durante los 3000 BV de disolución tratada.

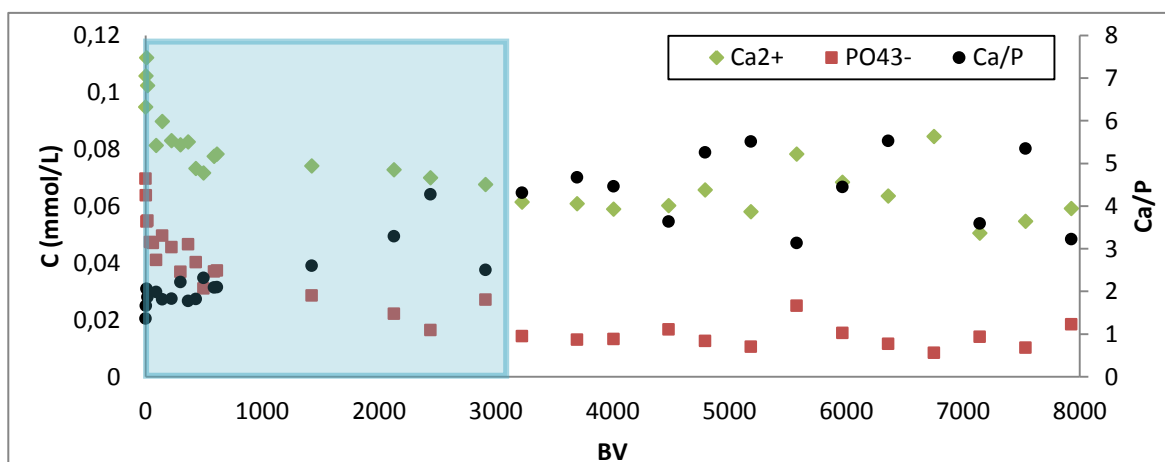


Figura 25. Concentración de iones calcio y fósforo

Puede observarse simultáneamente en las *Figura 24* y *Figura 25* un recuadro azul que abarca los valores comprendidos de BV entre 0 hasta 3000. En estos primeros valores de BV tanto los iones de calcio como los de fosfato son más elevados que en el resto del gráfico, presentando un decrecimiento hasta mantenerse aproximadamente constantes. Análogamente la concentración de cadmio en el *Figura 24* no varía, se mantiene en 0 en todo este primer intervalo destacado.

Este fenómeno refleja que todo el cadmio ha sido recuperado por la hidroxiapatita y que en consecuencia de ello, iones calcio y fosfato de su estructura, han sido desprendidos y disueltos hacia la disolución. Por un lado el calcio, debido al intercambio iónico que ha habido entre él y el cadmio queda en disolución y por el otro lado, el fosfato forma precipitados con el cadmio, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

Las reacciones que tienen lugar en la columna, que explican lo dicho anteriormente, son las siguientes:

a) Disolución de la hidroxiapatita:



b) Disociación del fosfato



c) Eliminación de Cd por formación de fosfato de cadmio (II) y fosfato:



Para el intercambio iónico, consistente en que el cadmio, se sitúa en la superficie de la hidroxiapatita y toma el lugar que el calcio ocupa en dicha estructura. Las reacciones que ocurren son las mostradas en las *Ecuaciones 21* y *22*:



La eficacia de este mecanismo depende de varios factores como pueden ser el pH, la temperatura, el tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato y la concentración inicial del metal pesado.

En la *Figura 24*, dónde se encuentra representado el pH, se detecta un pequeño decrecimiento del pH, reduciéndose desde aproximadamente valores de 7 a 6. Que el pH al principio sea más elevado puede ser debido a los iones hidróxido (OH^-) desprendidos de la estructura de la hidroxiapatita, que hacen el pH más básico y también por la reacción que

tiene lugar cuando los iones fosfato se disuelven en agua (*Ecuaciones 16, 17 y 18*):

La reducción del pH observada con el avance de la reacción puede explicarse atendiendo a las reacciones de formación del fosfato de cadmio (*Ecuaciones 19 y 20*).

En el diagrama logarítmico en función del pH del sistema del ácido fosfórico junto a sus especies, (*Figura 26*) puede observarse remarcado el intervalo de pH en los que se ha trabajado en casi todo el período de funcionamiento de la columna, y puede verse, que la sustancia con mayor concentración en este intervalo es H_2PO_4^- , por lo que el fosfato disuelto de la estructura de la hidroxiapatita disocia en esta sustancia.

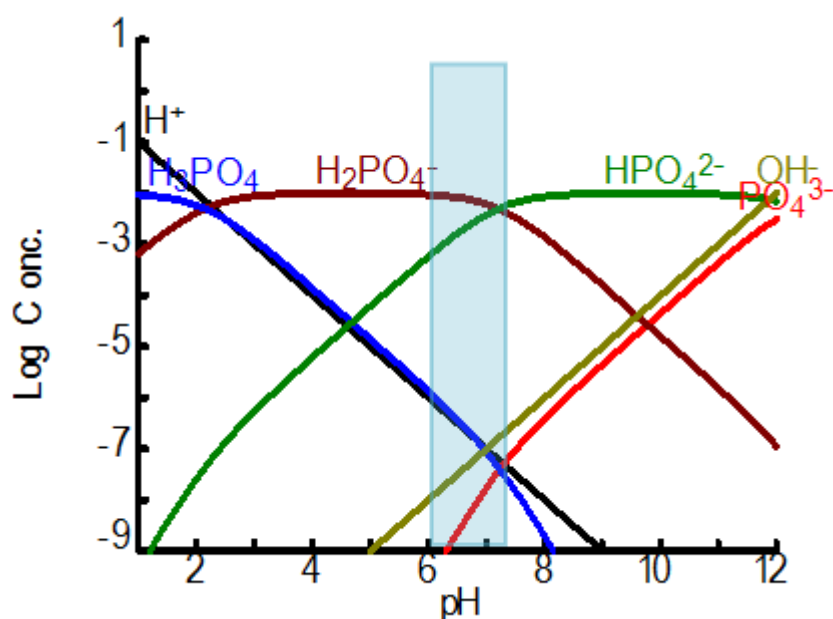


Figura 26. Diagrama logarítmico en función del pH para el sistema $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ (obtenido del programa Medusa)

Por último, para conocer la cantidad total de cadmio adsorbido en la columna se recurre a los valores obtenidos por los modelos teóricos (*Tabla 7*), donde, gracias al parámetro q_0 del modelo de Thomas, podemos saber que se ha recuperado un total de 6,75 g de cadmio por cada gramo de hidroxiapatita.

Valor muy parecido al obtenido experimentalmente calculando, mediante el software OriginPro8, la integral del área de la curva de ruptura. El valor experimental es el mostrado en la *Ecuación 23*:

$$q_{\text{exp}} = \int_{t_0}^t (C_0 - C) dV = 6,76 \text{ mg Cd / g hidroxiapatita} \quad (\text{Ec. 23})$$

9.2.2. Estudio de la eliminación de cadmio con Apatita IITM, hidroxiapatita sintetizada por combustión e hidroxiapatita DCa en discontinuo: equilibrio

La intención del estudio del equilibrio de la reacción que ocurre entre los diferentes tipos de hidroxiapatita con el cadmio es, conocer qué cantidad del metal pueden albergar en su estructura según la concentración en la que se encuentre inicialmente el metal, observar que modelo teórico siguen y comparar el comportamiento que muestran los diferentes tipos de hidroxiapatitas.

Para las muestras que llevan Apatita IITM y hidroxiapatita DCa se prepararon respectivamente 7 muestras con 0,2 g de hidroxiapatita y 10 mL de disolución de Cd de las siguientes concentraciones respectivamente: 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ppm o mg/L.

Para la hidroxiapatita de combustión, debido a la escasez de material, se prepararon 5 muestras con 0,1 g de hidroxiapatita y con disolución de Cd de concentraciones: 10, 50, 100, 500, 1000 ppm.

En las Tabla 8, Tabla 9 y Tabla 10 se recogen la concentración inicial de las muestras, el pH inicial de las mismas, y la concentración en el equilibrio obtenida tras 24 horas de agitación y el pH de cada una de las 7 muestras del equilibrio Cd-Apatita IITM, hidroxiapatita de combustión y la hidroxiapatita DCa respectivamente.

Tabla 8. Resultados del estudio de eliminación de cadmio con Apatita IITM

Muestra	C _i (ppm)	pH _i	C _e (ppm)	pH _e	Ca ²⁺ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)
1	10	7,1	0,11	7,1	6,3	34,9
2	25	7,2	0,24	7,3	7,0	36,5
3	50	6,8	0,48	7,3	6,0	27,8
4	100	6,6	7,8	7,1	7,9	31,5
5	250	6,8	18,0	7,1	9,9	17,9
6	500	6,1	205,4	6,3	82,5	25,7
7	1000	5,9	624,8	5,9	182,2	38,1

Puede observarse en la Tabla 8 que, tras 24 horas de agitación, las cuatro primeras muestras de 10, 25, 50 y 100 ppm apenas tienen cadmio, pues se ha sido retenido por la Apatita IITM, y a cambio de retener el cadmio, se ha desprendido una pequeña cantidad de calcio. El fosfato en cambio, se mantiene por lo general constante mientras que el calcio aumenta cuanto mayor es la concentración inicial de cadmio, cosa que da a pensar que está teniendo lugar intercambio iónico entre Cd y Ca.

El pH en general puede observarse que tras 24 horas se ha hecho más básico, es decir es más alto respecto al pH inicial, que puede ser debido al calcio y a los hidróxidos

desprendidos de la hidroxiapatita forma hidróxido de calcio.

Tabla 9. Resultados del estudio de eliminación de cadmio con hidroxiapatita de combustión

Muestra	C _i (ppm)	pH _i	C _e (ppm)	pH _e	Ca ²⁺ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)
1	10	6,3	0,17	5,9	156,1	342,8
2	50	6,2	2,1	5,8	181,1	258,7
3	100	6,1	6,9	5,7	205,7	254,0
4	500	5,4	62,8	5,0	257,5	247,8
5	1000	5,2	117,5	4,6	166,1	137,4

En el estudio con hidroxiapatita de combustión, hay mucho calcio y fosfatos en disolución debido a una elevada disolución del adsorbente. Que el contenido de fosfatos disminuya puede indicar que en las muestras esté precipitando fosfato de cadmio, cosa que explicaría que el pH al final de las muestras sea más ácido.

Tabla 10. Resultados del estudio de eliminación de cadmio con hidroxiapatita DCa

Muestra	C _i (ppm)	pH _i	C _e (ppm)	pH _e	Ca ²⁺ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)
1	10	5,7	0,04	6,7	14,4	33,9
2	25	5,9	0,02	6,7	19,6	32,1
3	50	5,8	0,28	6,5	28,5	27,5
4	100	5,7	3,1	6,2	48,3	25,7
5	250	5,5	4,7	5,7	105,1	16,2
6	500	5,4	36,9	5,3	140,0	9,9
7	1000	5,3	67,2	5,1	159,3	13,0

Para la hidroxiapatita DCa, se observa que hay muy poco contenido en fosfato, debido posiblemente a que precipita formando fosfato de cadmio.

El causante del crecimiento y decrecimiento del pH pueden ser debido a los siguientes procesos:

- El incremento inicial es debido a la disolución de HAp y la liberación de iones hidróxido y fosfato.
- La reducción del pH es debida a la formación de fosfato de cadmio con la liberación de protones tal como describe las reacciones de las Ecuaciones 21 y 22.

Si bien los resultados obtenidos han indicado que la eliminación del Cd de la disolución es debida a la formación de fosfato de cadmio, no podemos descartar la eliminación por procesos de intercambio iónico en la estructura del mineral, o bien de adsorción sobre los

grupos superficiales del mineral ($>POH$). Por tanto, y por simplicidad, hemos propuesto en primera aproximación describir estos tres procesos como si se trataran de un proceso de adsorción y hemos utilizado las isotermas de equilibrio como forma de describir este proceso global.

En la *Figura 27*, están representadas las variables q_e (cantidad retenida sobre el sólido) respecto a C_e (concentración del metal en el equilibrio) de los valores obtenidos experimentalmente y de los calculados según los modelos de Langmuir i Freundlich para el equilibrio cadmio-Apatita IITM transcurridas 24 horas. Como se observa la cantidad de cadmio eliminado en la fase hidroxiapatita en forma de q_e (mgCd/g sólido) incrementa con el contenido de Cd en fase disolución hasta alcanzar un valor máximo de $Q_{e_{máx}}$ (mgCd/g) considerado como la capacidad máxima de eliminación.

Para el caso de la Apatita IITM, el valor de $Q_{e_{máx}}$, cantidad de cadmio recuperada en al llegar al equilibrio, fue aproximadamente de 18 mgCd/g. Los valores experimentales se ajustaron en base a los modelos de isotermas descritos en la sección 6 y se puede observar que la isoterma de Langmuir proporciona la mejor descripción para los resultados experimentalmente.

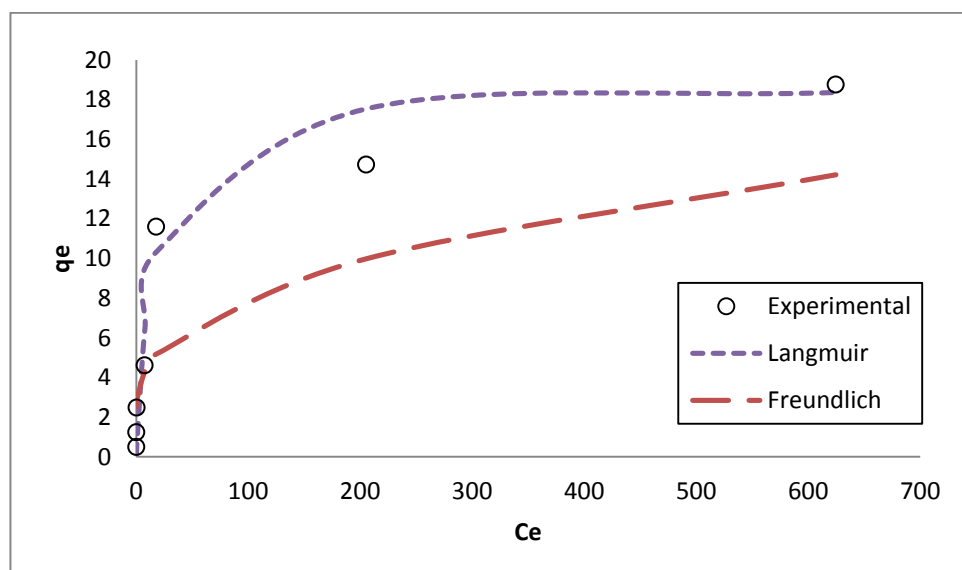


Figura 27. Efecto de la concentración de cadmio en la adsorción con Apatita IITM

En el *Figura 28*, están representadas las mismas variables pero para la hidroxiapatita de combustión, donde puede observarse que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Freundlich, ya que el estadístico R^2 más elevado para este equilibrio, que puede verse en la *Tabla 11*. El valor de $Q_{e_{máx}}$ obtenido es de 45 mgCd/g.

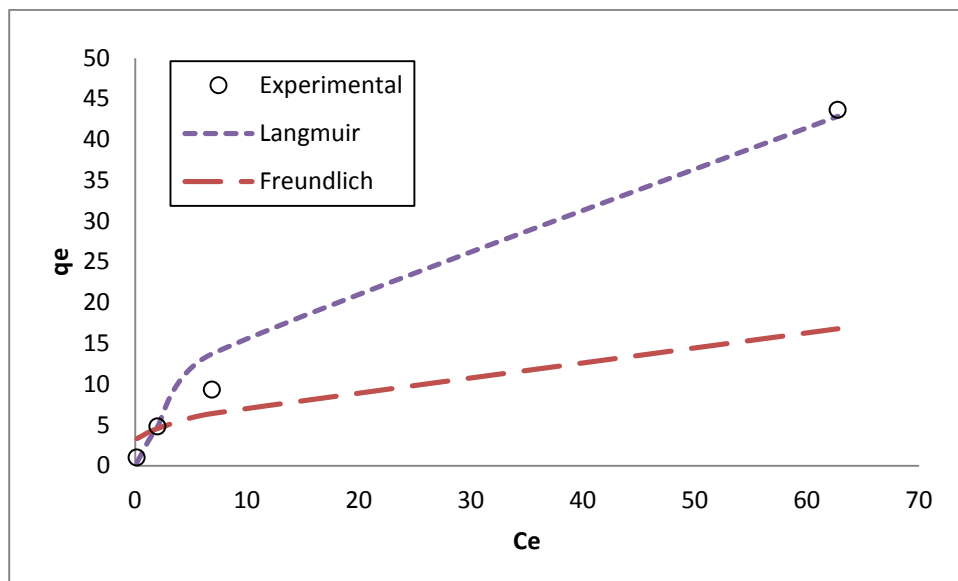


Figura 28. Efecto de la concentración de cadmio en la adsorción con hidroxiapatita de combustión

En la

Figura 29, se encuentran los resultados para el equilibrio con la hidroxiapatita DCa, que de nuevo se ajustan mejor al modelo de Freundlich. El valor de $Q_{e_{máx}}$ obtenido para la hidroxiapatita DCa es de 40 mgCd/g.

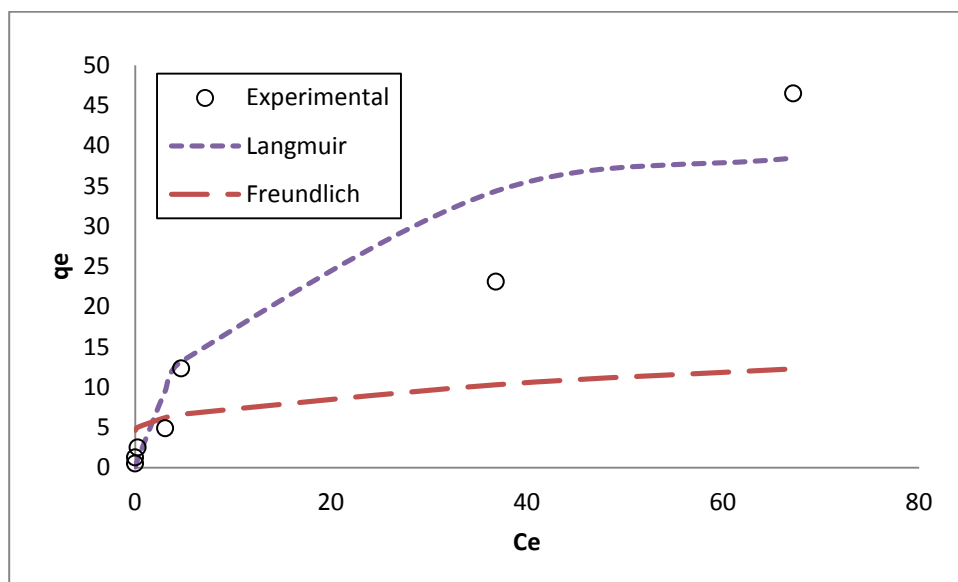


Figura 29. Efecto de la concentración de cadmio en la adsorción con hidroxiapatita DCa

Algunos puntos de las *Tablas 8, 9 y 10*, no están representados en las *Figuras 25-29*, pues tenían un pH fuera del rango de trabajo (pH aproximado de 6-7) y se han tomado como anómalos ya que empeoraban los resultados y rectas de regresión.

Una vez vistas las diferentes curvas de equilibrio para cada hidroxiapatita, en la *Tabla 11* se encuentra un resumen de todas las variables características de los modelos de Langmuir y de Freundlich para cada equilibrio Cd-hidroxiapatita y en las *Figura 30* y *Figura 31* se muestran las rectas de regresión de los modelos con los que se extraen dichas variables, que fueron preparados a partir de los resultados experimentales.

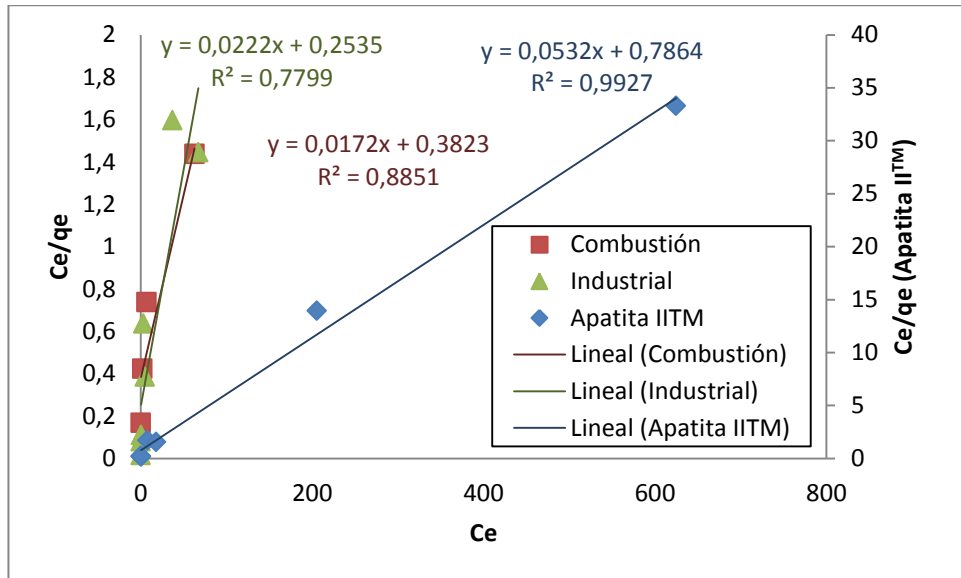


Figura 30. Rectas de regresión del modelo de Langmuir para el equilibrio con cadmio

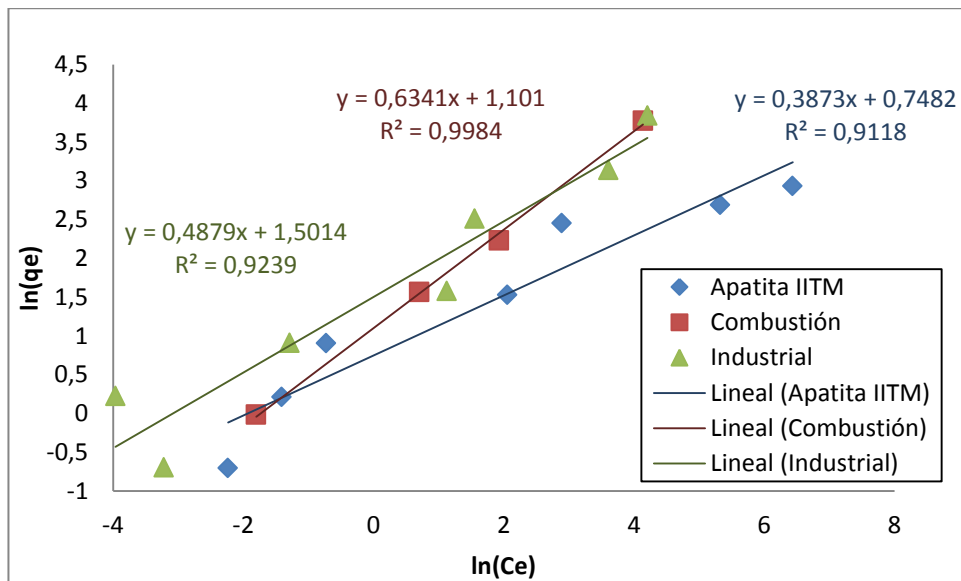


Figura 31. Rectas de regresión del modelo de Freundlich para el equilibrio con cadmio

Tabla 11. Parámetros característicos de los modelos

		Apatita II™	HAp combustión	HAp DCa
Langmuir	b	0,068	0,020	0,088
	q _{máx}	18,8	58,0	45,0
	R ²	0,99	0,88	0,78
Freundlich	K	2,1	3,1	4,5
	n	2,6	1,6	2,1
	R ²	0,91	0,99	0,92

La hidroxiapatita de combustión, seguida de la hidroxiapatita DCa, es la que presenta mayor recuperación de cadmio, según refleja el valor q_{máx} del modelo de Langmuir.

Los resultados obtenidos utilizando la isoterma de Freundlich no proporcionan una descripción adecuada de los resultados obtenidos, especialmente en los intervalos de bajas concentraciones. Por tanto, en primera aproximación se elige el modelo de Langmuir para describir la eliminación de Cd mediante hidroxiapatitos.

Un aspecto a comentar es, que las Q_{e,máx} obtenidas de las Figuras 25, 26 y 27 son parecidos a los obtenidos por el modelo de Langmuir, observando su variable q_{máx} en la Tabla 11.

9.2.3. Cinéticas de reacción de eliminación de cadmio con Apatita II™ e hidroxiapatita DCa

A continuación se mostrarán los resultados de las cinéticas obtenidas entre el cadmio y la Apatita II™ y hidroxiapatita DCa. Donde todas las muestras contenían un 0,2 g de hidroxiapatita y 10 mL de 5 ppm de cadmio.

En la Figura 32, aparece la cantidad de metal existente en un tiempo t respecto a la concentración del metal que había en el inicio (a tiempo 0) (C_t/C_i) respecto al tiempo, para la Apatita II™ y para la hidroxiapatita DCa. Puede verse cómo, partiendo de una cantidad de cadmio inicial, con el paso del tiempo va disminuyendo hasta llegar a ser constante, momento en el que la hidroxiapatita es incapaz de adsorber más metal.

Este momento de saturación del adsorbente, llega a los 60 minutos aproximadamente para hidroxiapatita DCa i a los 10 minutos para la Apatita II™. Con esta información podemos saber que en muy poco tiempo la Apatita II™ adsorbe el metal i en cambio la hidroxiapatita DCa, lo hace de una manera más paulatina.

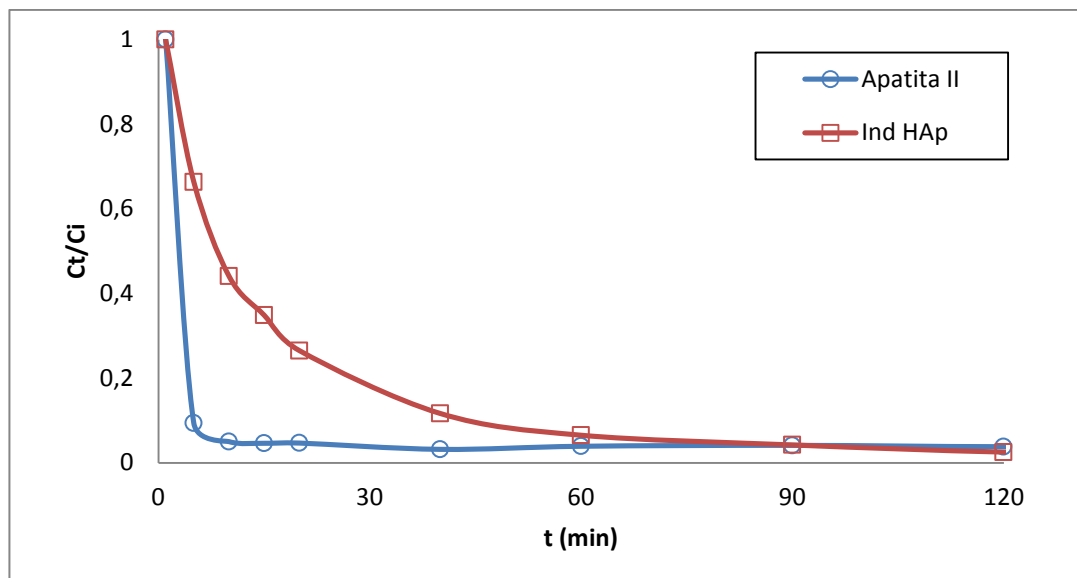


Figura 32. Resultados de la cinética de la reacción cadmio-hidroxiapatita

En la Figura 33, aparecen representados tanto los valores experimentales obtenidos de la cantidad de cadmio adsorbida por la Apatita IITM en un tiempo determinado t respecto al tiempo, como los teóricos según los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y de Elovich.

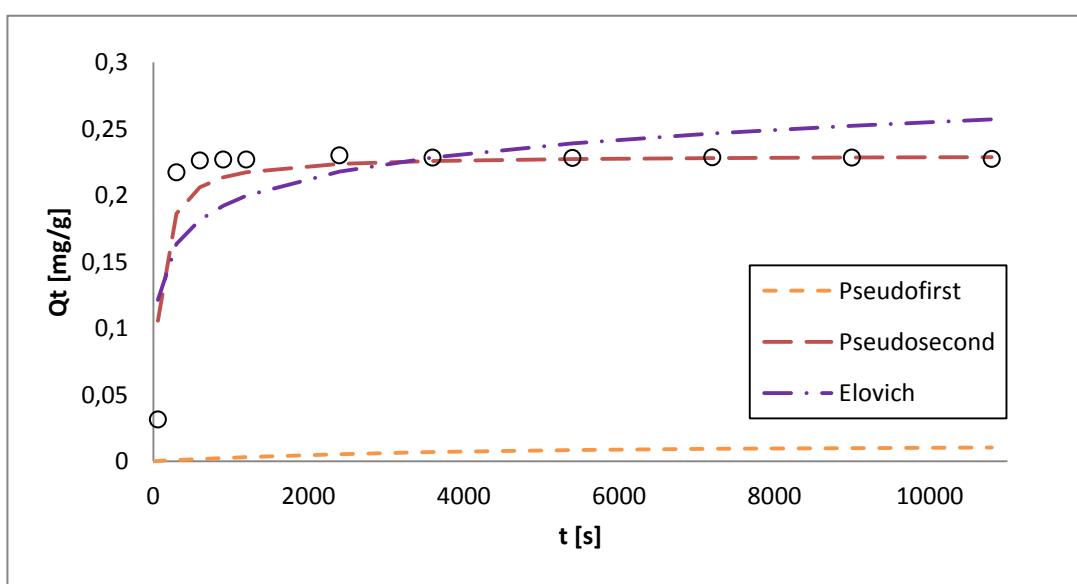


Figura 33. Resultados de la cinética de la reacción cadmio-Apatita IITM

Puede detectarse de un vistazo que la cinética de la reacción cadmio-Apatita IITM siguen el modelo de pseudo-segundo orden, que es el que se esperaba encontrar si las reacciones de eliminación de Cd de la fase acuosa están asociadas al intercambio de iones Ca^{2+} de la red cristalina con iones Cd^{2+} en disolución, para formar fases del tipo $\text{Ca}_{5-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ o bien de reacciones de complejación superficial. En la Tabla 12, puede verse el resumen de los

valores característicos y estadísticos de cada modelo para el estudio de la Apatita IITM como para la hidroxiapatita DCa, y en este caso puede verse que el estadístico R² es más elevado.

Tabla 12. Resumen cinética cadmio-Apatita IITM

Pseudo 1r orden		Pseudo 2o orden		Elovich	
m	$-2,88 \cdot 10^{-4}$	m	4,4	m	$2,61 \cdot 10^{-2}$
n	-4,5	n	306,5	n	$1,44 \cdot 10^{-2}$
R ²	0,37	R ²	0,999	R ²	0,5
Qe	$1,07 \cdot 10^{-2}$	Qe	0,23	a	66,5
K	$2,9 \cdot 10^{-4}$	K	$6,15 \cdot 10^{-2}$	b	$2,61 \cdot 10^{-2}$
Qe'	0,23				

Para el sistema con hidroxiapatita DCa se obtienen los resultados mostrados en la Figura 34:

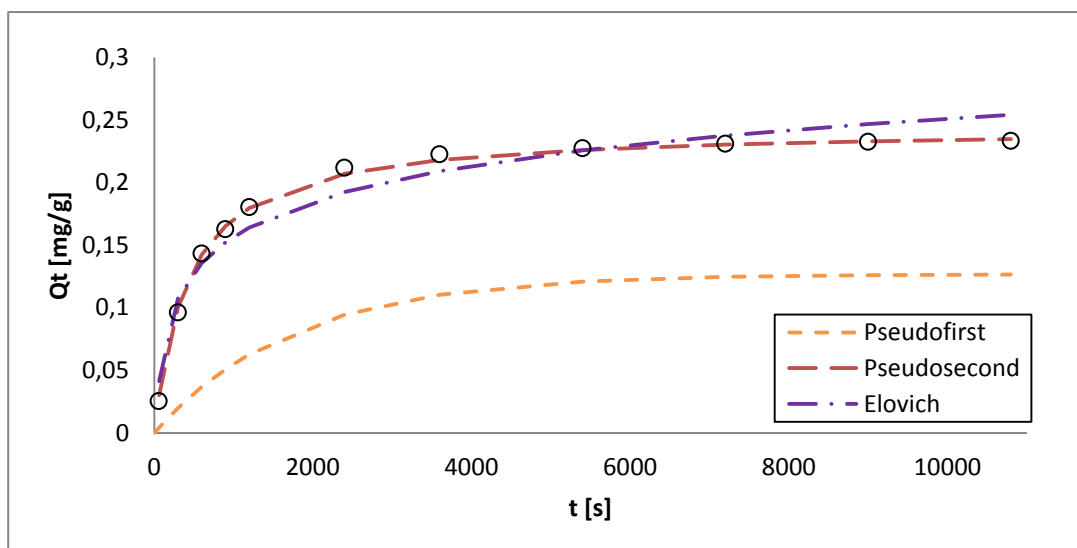


Figura 34. Resultados de la cinética de la reacción cadmio-Hidroxiapatita DCa

De nuevo, los resultados experimentales casan a la perfección con una cinética de pseudo-segundo orden. Los valores característicos de este sistema y sus modelos están resumidos en la Tabla 13.

Tabla 13. Resumen cinética cadmio-Hidroxiapatita DCa

Pseudo 1r orden		Pseudo 2o orden		Elovich	
m	$-5,68 \cdot 10^{-4}$	m	4,0965	m	$4,10 \cdot 10^{-2}$
n	-2,1	n	1755,3	n	-0,13
R ²	0,97	R ²	0,999	R ²	0,96
Qe	0,13	Qe	0,244	a	1,12
K	$5,68 \cdot 10^{-4}$	K	$9,56 \cdot 10^{-3}$	b	$4,10 \cdot 10^{-2}$
Qe'	0,23				

Para poder llevar a cabo el caso práctico de extracción de cadmio de efluentes, dónde las disoluciones contienen muchos iones en disolución a parte del cadmio, se han llevado a cabo dos cinéticas más, de idéntica composición y preparación, tanto para la Apatita IITM como para la hidroxiapatita DCa, utilizando para preparar las muestras agua de red del laboratorio de la universidad en vez de agua purificada (mili-Q). De esta manera podremos observar cómo varía el comportamiento de adsorción del cadmio por parte de la hidroxiapatita al haber más iones disueltos que competirán por los huecos existentes en ella.

En la *Figura 35*, puede observarse que el perfil de las curvas no es tan limpio como en la *Figura 32*, que no presentaba tantos altibajos. La presencia de estos altibajos refleja una adsorción no constante del cadmio presente en la disolución, ya que al mismo tiempo que éste se adsorbía, también lo hacían otros iones presentes en el agua como por ejemplo calcio, magnesio, etcétera. De todas formas, se observa que la Apatita IITM vuelve a adsorber el cadmio y llega al equilibrio más rápidamente que la hidroxiapatita DCa.

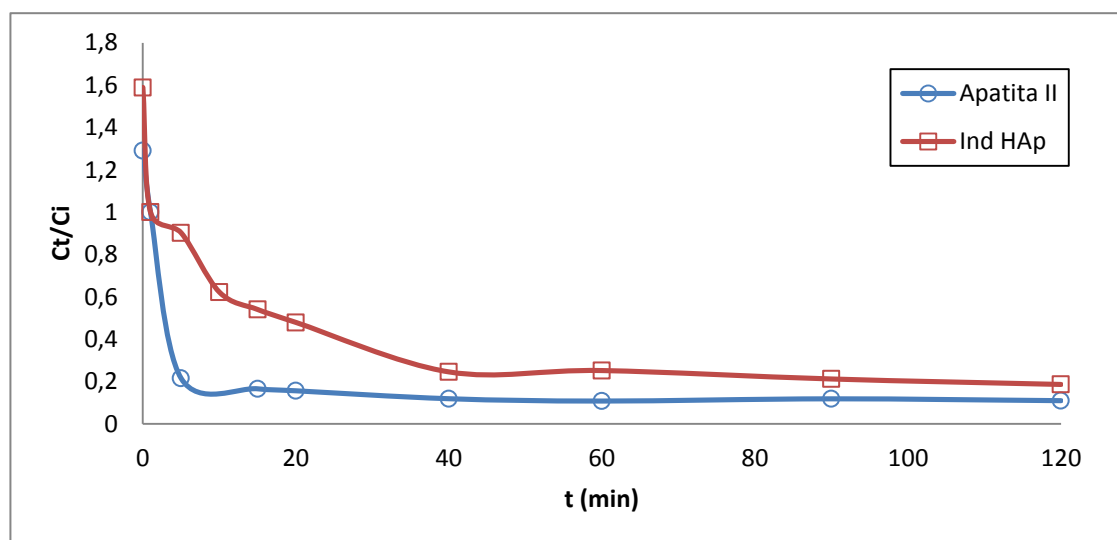


Figura 35. Resultados de la cinética de la reacción cadmio-hidroxiapatita con agua del grifo

Otro aspecto a destacar es que en el estudio con agua purificada (*Figura 32*) la cinética para ambas hidroxiapatitas es más rápida, es decir, se llega antes a la situación de equilibrio que en el estudio con agua del grifo. A modo de comparación en el estudio con agua purificada se llega a una concentración de metal de 0,2 en aproximadamente 10 minutos para la Apatita IITM y en 60 para la hidroxiapatita DCa, mientras que, con agua del grifo los tiempos aumentan hasta los 20 para la Apatita IITM y 90 para la hidroxiapatita DCa.

En las figuras que siguen a continuación, *Figura 36* y *Figura 37*, se puede ver la concentración de los iones mayoritarios que se encuentran en el agua que han competido contra el cadmio por ser adsorbidos, donde puede apreciarse como norma general una disminución de su concentración a lo largo del tiempo.

El en caso de la adsorción con Apatita II™, se puede apreciar un claro incremento en la concentración de sodio y potasio, este incremento puede explicarse teniendo en cuenta que la muestra de Apatita II™ puede contener inicialmente en su estructura iones sodio (Na+) y potasio (K+), que han sido desprendidos de ella al disolverse en agua i al adsorber otros iones como el cadmio, el calcio, etcétera.

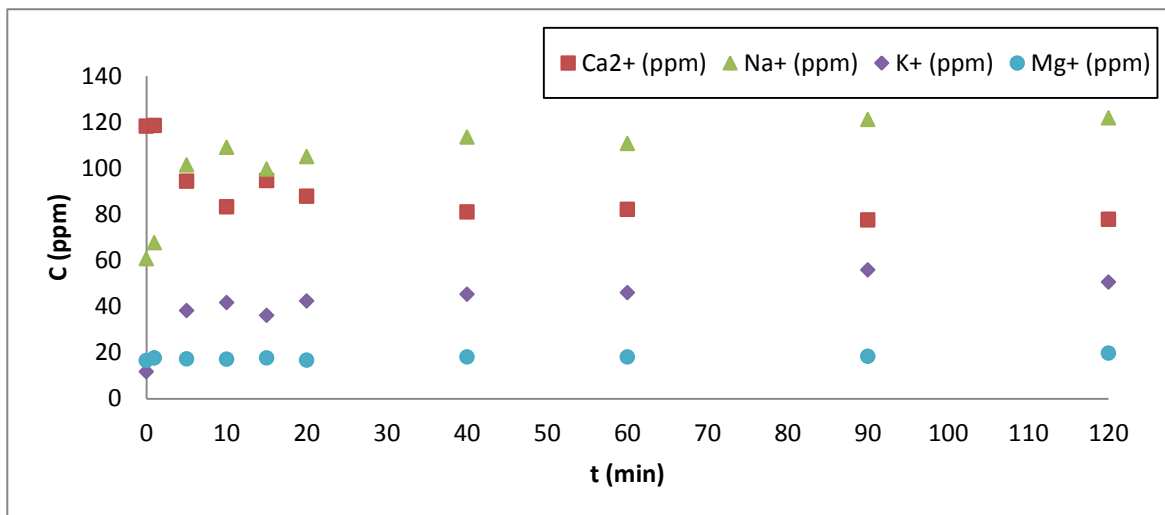


Figura 36. Concentración de los iones del agua del grifo tras ser adsorbidos por la Apatita II™

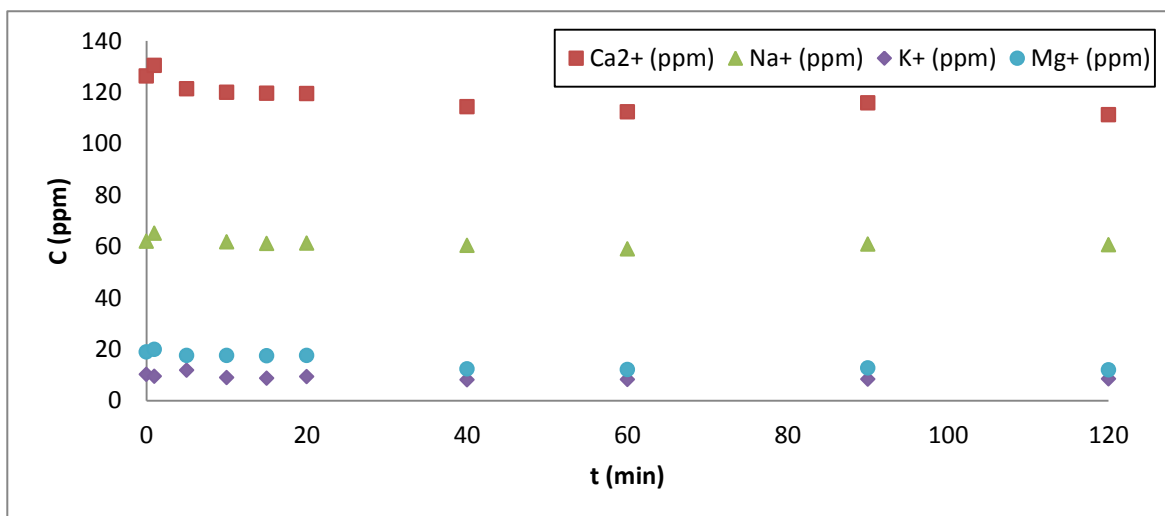


Figura 37. Concentración de los iones del agua del grifo tras ser adsorbidos por la hidroxiapatita DCa.

En el Figura 38, aparecen representados tanto los valores experimentales obtenidos de la cantidad de cadmio adsorbida por la Apatita II™ en agua del grifo en un tiempo t determinado respecto al tiempo, como los teóricos según los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y de Elovich.

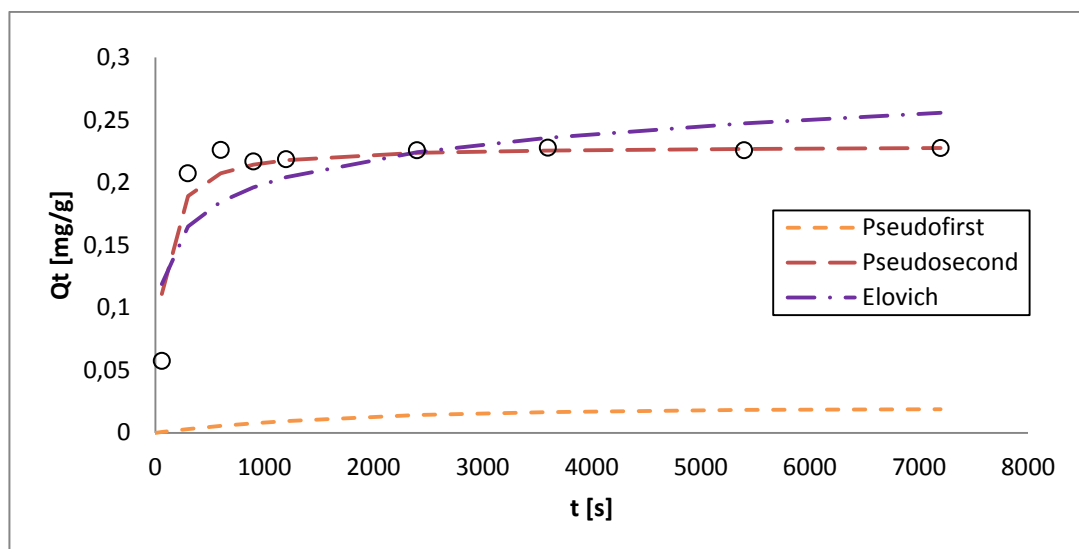


Figura 38. Resultados de la cinética de la reacción cadmio-Apatita IITM en agua del grifo

A diferencia con los resultados obtenidos con agua mili-Q, representados en la Figura 33, se aprecia un pequeño altibajo al principio de la curva, antes de los 1000 segundos de tiempo de contacto, debido a las interferencias que producen otros iones en la cinética cadmio-hidroxiapatita. De todas formas, el modelo cinético con el que se ajustan los datos obtenidos experimentalmente sigue siendo el modelo de pseudo-segundo orden.

Tabla 14. Resumen cinética cadmio-Apatita IITM

Pseudo 1r orden		Pseudo 2o orden		Elovich	
m	$-5,48 \cdot 10^{-4}$	m	4,4	m	$2,86 \cdot 10^{-2}$
n	-3,95	n	280,2	n	$1,79 \cdot 10^{-3}$
R²	0,60	R²	0,9996	R²	0,62
Qe	$1,93 \cdot 10^{-2}$	Qe	0,23	a	37,3
K	$5,48 \cdot 10^{-4}$	K	$6,76 \cdot 10^{-2}$	b	$2,86 \cdot 10^{-2}$
Qe'	0,23				

Siendo m y n el pendiente de la recta de regresión del modelo y la ordenada al origen respectivamente, siguiendo la ecuación de la recta $y = m \cdot x + n$.

Para el sistema con hidroxiapatita DCa en agua del grifo, se obtienen los resultados mostrados en la Figura 39, donde puede apreciarse, que el perfil no es tan perfecto al modelo de pseudo-segundo orden, como lo era habiendo preparado las muestras con agua purificada, aun y así, los valores experimentales siguen una cinética de pseudo-segundo orden como puede afirmarse con los valores característicos del modelo mostrados en la Tabla 15.

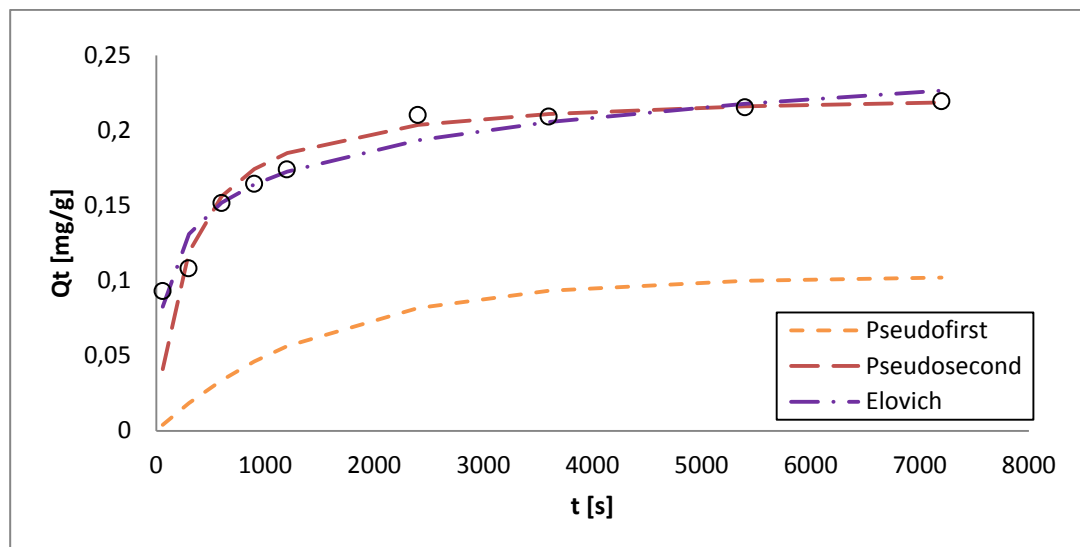


Figura 39. Resultados de la cinética de la reacción cadmio-Hidroxiapatita DCa

Tabla 15. Resumen cinética cadmio-Hidroxiapatita DCa

Pseudo 1r orden		Pseudo 2o orden		Elovich	
m	-6×10^{-4}	m	4,4	m	0,03
n	-2,274	n	1196,4	n	-0,040
R ²	0,92	R ²	0,999	R ²	0,95
Qe	0,103	Qe	0,23	a	8,7
K	6.6×10^{-4}	K	0,02	b	0,03
Qe'	0,22				

9.2.4. Caracterización de la hidroxiapatita tras los experimentos

Para caracterizar las muestras de hidroxiapatita utilizadas tanto en la columna como en el estudio del equilibrio una vez habiendo recuperado el cadmio de las disoluciones, se analizaron las muestras con XRD y SEM/EDX. Los resultados son los que se mostrarán en este apartado.

Gracias a los resultados extraídos del XRD (Figura 40), podemos ver qué sustancias se encuentran en la Apatita II™ tras los experimentos del equilibrio con 1000 ppm iniciales de cadmio.

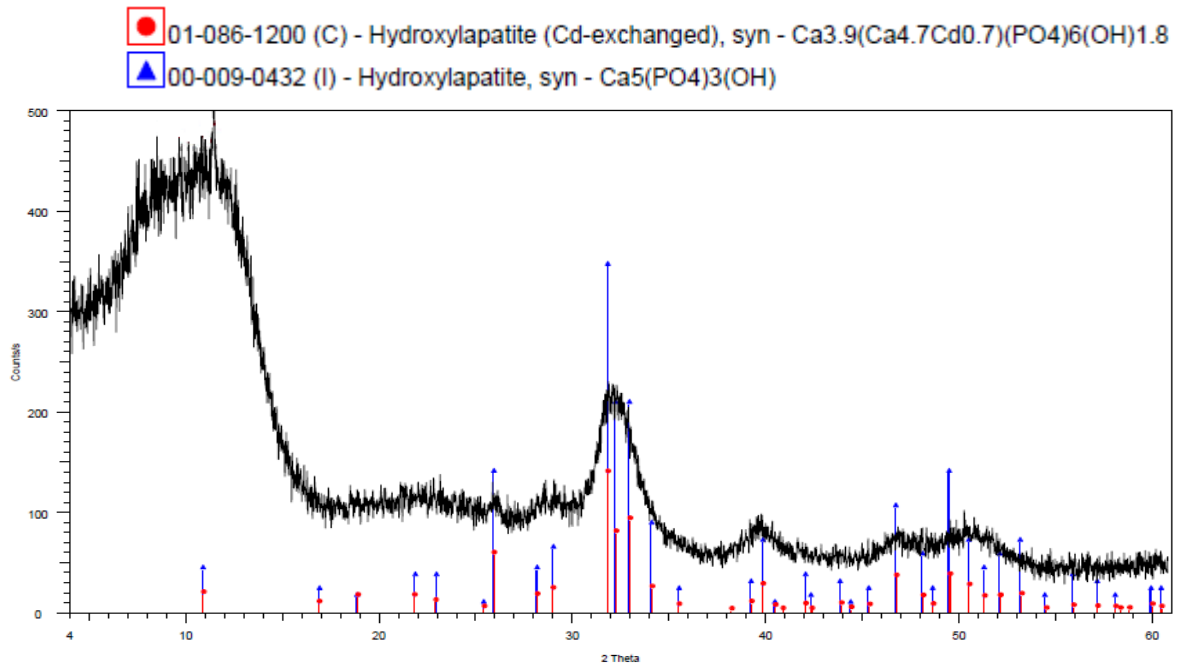


Figura 40. Estructura de la Apatita IITM obtenida mediante XRD

Puede verse que hay tanto hidroxiapatita como hidroxiapatita con cadmio, este resultado nos indica que verdaderamente ha habido adsorción de cadmio e intercambio iónico entre el cadmio y el calcio de la estructura de la hidroxiapatita.

Para la hidroxiapatita de combustión, los resultados de XRD se muestran en la Figura 41:

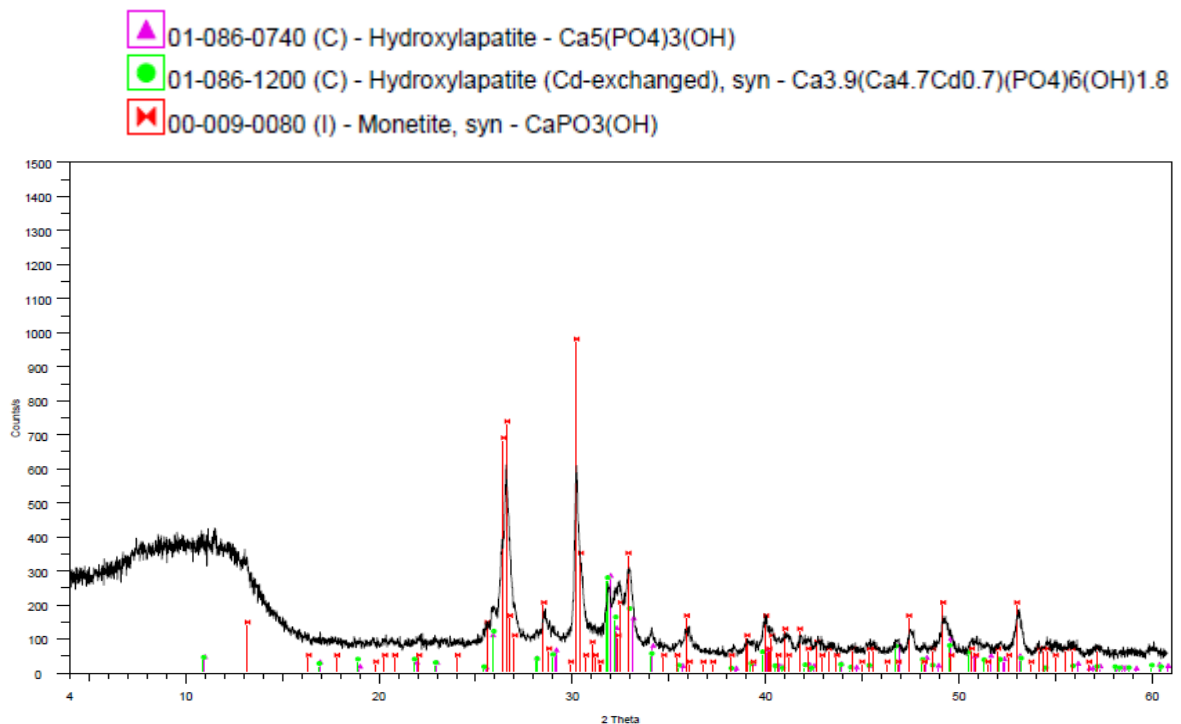


Figura 41. XRD de Hidroxiapatita de combustión tras adsorber cadmio

Dónde se puede observar que sigue habiendo hidroxiapatita y monetita, pero además hay hidroxiapatita con cadmio en su estructura.

Para la hidroxiapatita DCa los resultados del XRD no revelaron ningún contenido de cadmio, ni para la utilizada en la columna ni la de los experimentos del equilibrio, aun sabiendo por los resultados obtenidos anteriormente que se recuperó cadmio.

Si bien no se detectó ninguna fase mineral de Cd-fosfato, no podemos descartar la presencia de fases amorfas de fosfato de cadmio, como identificaron Oliva et. al. [10] en ensayos de eliminación de Cd con Apatita IITM tratando aguas acidas de minas.

Gracias al SEM podemos ver qué aspecto tiene la estructura de la hidroxiapatita utilizada antes (*Figura 42*) y después de recuperar cadmio (*Figura 43*).

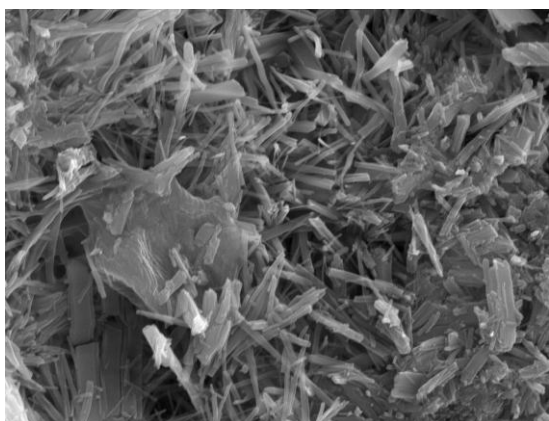


Figura 42. Hidroxiapatita industrial de la columna antes de adsorber cadmio (15000 aumentos)

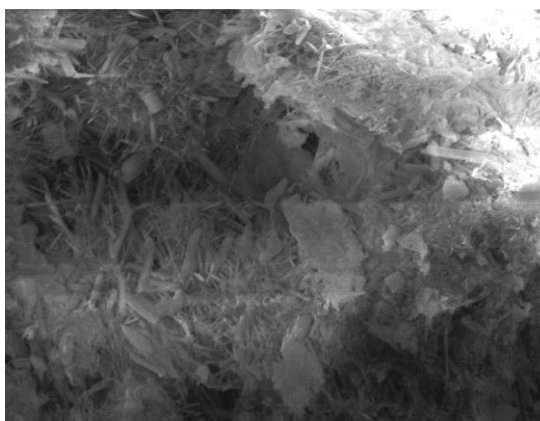


Figura 43. Hidroxiapatita industrial de la columna después de adsorber cadmio (15000 aumentos)

En la *Figura 44*, imagen también extraída del SEM, se muestra la cantidad de cadmio y iones de la hidroxiapatita que hay en la estructura de nuestro adsorbato, donde cada punto blanco, indica la presencia de dicho elemento, presente en el medio (fondo negro).

Que el SEM indique que definitivamente si hay cadmio en la hidroxiapatita, pero XRD diga lo contrario, es debido a que este cadmio debe estar en fase amorfa, por lo que XRD, que solo detecta estructuras cristalinas, no puede mostrarlo.

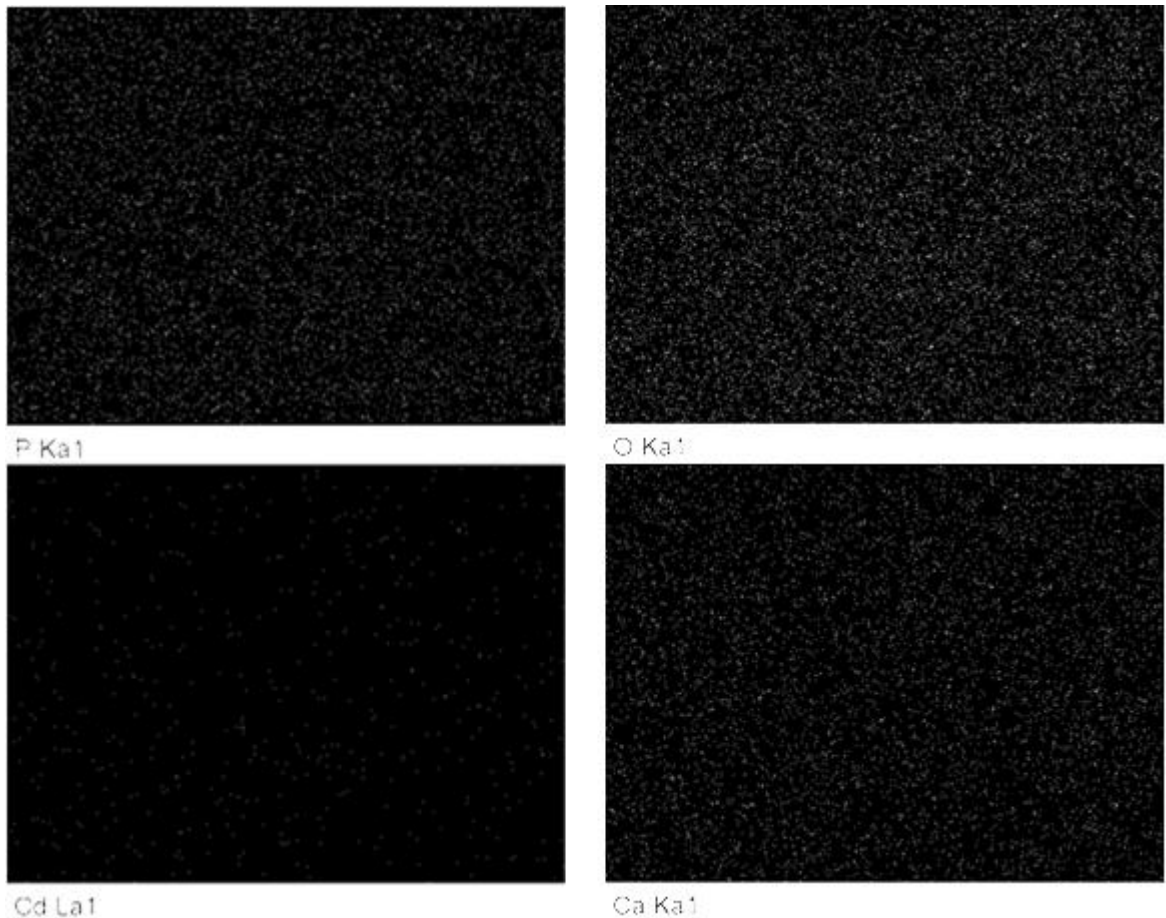


Figura 44. Cantidad de cadmio en la hidroxiapatita DCa de la columna

Para conocer de una manera numérica y más precisa cuál es la composición de la hidroxiapatita una vez adsorbido el cadmio, el SEM/EDX también nos facilita una tabla (*Tabla 16*) con los diferentes elementos encontrados y con la cantidad de éstos expresada en tanto por ciento en peso (%) (Peso del elemento/peso total de la muestra).

Es importante saber que estos resultados numéricos son los extraídos de unas pocas zonas de toda la muestra y haciendo la media de las cantidades obtenidas, por lo que, los valores no son una indicación exacta de lo que hay en total en la muestra. Quizás en una zona sale mucho cadmio en comparación con otros elementos, pero en el resto de la muestra hay cadmio en cantidad mucho menor.

Son resultados semicuantitativos para tener una idea de lo que puede haber en la muestra.

Tabla 16. Análisis elemental de las hidroxiapatitas tras adsorber cadmio utilizando EDX

Spectrum	O (%)	P (%)	Ca (%)	Cd (%)	Total
Apatita II™	43,8	17,3	26,5	12,4	100
HAp combustión	53,7	19,0	23,1	4,2	100
HAp DCa	49,9	17,8	29,8	2,5	100

9.3. Recuperación de plomo

9.3.1. Columna de lecho fijo con hidroxiapatita DCa

De la misma manera que con la columna del cadmio, casi 4 meses de funcionamiento, llevando un seguimiento diario del caudal que con el que la bomba peristáltica introduce la disolución inicial en la columna para mantenerlo constante y haciendo mediciones con AAS e IC para ir conociendo la concentración de plomo y de otros iones, que hay en nuestras muestras, se llega a la conclusión de que la columna todavía no está saturada y por lo tanto puede seguir adsorbiendo plomo en su estructura.

En la *Figura 45*, aparece el cociente de la concentración del plomo respecto a su concentración inicial y el pH de las muestras respecto a BV. La columna llegó a superar valores de BV de 19000, pero en las figuras se muestran hasta los 14000 para poder ver mejor y más dispersos los puntos, debido a que los valores son prácticamente constantes a lo largo del experimento.

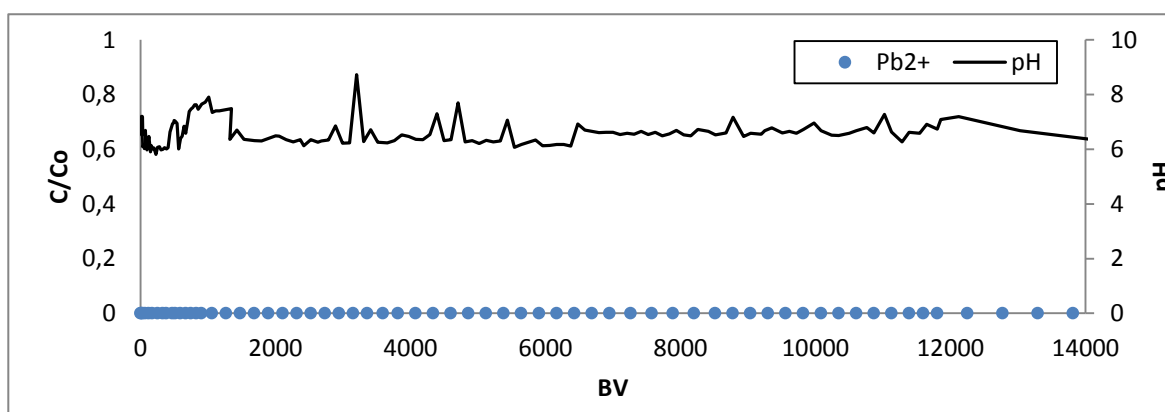


Figura 45. Resultados de la eliminación de plomo utilizando una columna de hidroxiapatita deficiente en Ca (DCa). Disolución de Pb(II) 1mg/L.

Puede verse como la concentración de plomo permanece igual a cero, que indica que la

hidroxiapatita ha estado recuperando todo el plomo.

Los valores de pH también se mantienen por lo general bastante constantes entre pH de 6 y 7, exceptuando algunos puntos anómalos donde aparecen picos de valores más elevados. Que el pH se mantenga constante da a entender que no ha habido unas reacciones determinadas que prevalecían sobre las otras, por lo que sería aceptable pensar que si que es posible que el plomo se haya recuperado en la columna durante todo el experimento.

Se muestra en la *Figura 46*, la concentración de calcio, fosfatos y la relación Ca/P a lo largo de todo el experimento.

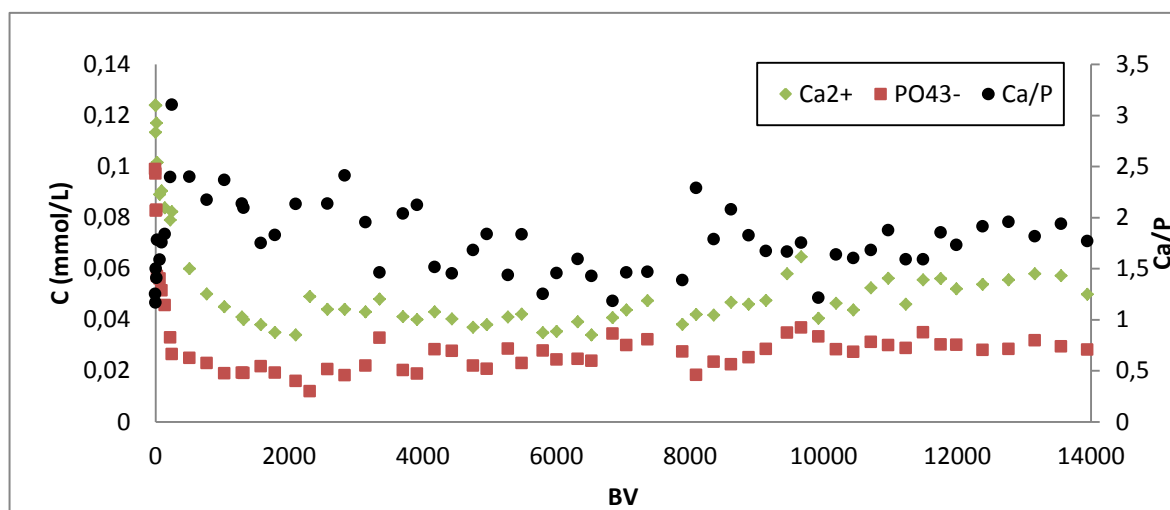


Figura 46. Concentración de calcio, fosfatos y relación Ca/P de las muestras extraídas de la columna de plomo

Puede observarse que la concentración de calcio y fosfatos es mucho más elevada en valores de volumen de columna entre 0 y 100 BV, lo que indica una disolución que la hidroxiapatita se disuelve (*Ecuación 24*). Este hecho se ve reflejado en el pH, que se muestra más básico, elevado como se muestra en la *Figura 45*.

Por otra parte, cuando el pH disminuye, es decir cuando se hace ácido, se postula que lo que puede estar ocurriendo en la columna es la formación de piromorfita, como se ve en la *Ecuación 28*, que es un tipo de fosfato de plomo.

Las reacciones que tienen lugar en la columna, que explican lo dicho anteriormente, son las siguientes:

- a) Disolución de la hidroxiapatita:

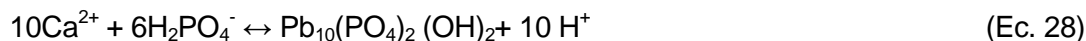


- b) Disociación del fosfato





c) Eliminación de Pb por formación de piromorfita:



Al no haber llegado a la saturación de la columna, se deja el montaje en el laboratorio para poder llevarlo más adelante y finalizar el estudio.

9.3.2. Estudio de la eliminación de plomo con Apatita IITM, hidroxiapatita sintetizada por combustión e hidroxiapatita DCa en discontinuo: equilibrio

Para conocer qué cantidad de plomo pueden albergar los diferentes tipos de hidroxiapatita en su estructura según la concentración en la que se encuentre inicialmente el metal y observar que modelo teórico siguen se lleva a cabo de nuevo el estudio del equilibrio de la reacción plomo-hidroxiapatita.

Idénticamente que para el estudio del cadmio, para las muestras que llevan Apatita IITM y hidroxiapatita DCa se prepararon respectivamente 7 muestras con 0,2 g de hidroxiapatita y 10 mL de disolución de Pb de las siguientes concentraciones respectivamente: 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ppm o mg/L.

Para la hidroxiapatita de combustión, debido a la escasez de material, se prepararon 5 muestras con 0,1 g de hidroxiapatita y con disolución de Pb de concentraciones: 10, 50, 100, 500, 1000 ppm.

En las Tabla 17, Tabla 18 y Tabla 19, se recogen la concentración inicial de las muestras, el pH inicial de las mismas, y la concentración en el equilibrio obtenida tras 24 horas de agitación y el pH de cada una de las 7 muestras del equilibrio Pb-Apatita IITM, hidroxiapatita de combustión y la hidroxiapatita DCa respectivamente.

Tabla 17. Resultados del estudio de eliminación de plomo con Apatita IITM

Muestra	C _i (ppm)	pH _i	C _e (ppm)	pH _e	Ca ²⁺ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)
1	10	7,2	0,72	6,9	8,9	60,3
2	25	6,9	0,89	6,9	6,5	73,2
3	50	6,6	0,96	7,0	7,3	52,4
4	100	5,1	2,58	7,0	8,5	21,1
5	250	5,3	39,00	6,9	16,0	28,8
6	500	5,1	41,50	6,7	46,3	51,4
7	1000	5,0	149,00	5,4	501,15	12,13

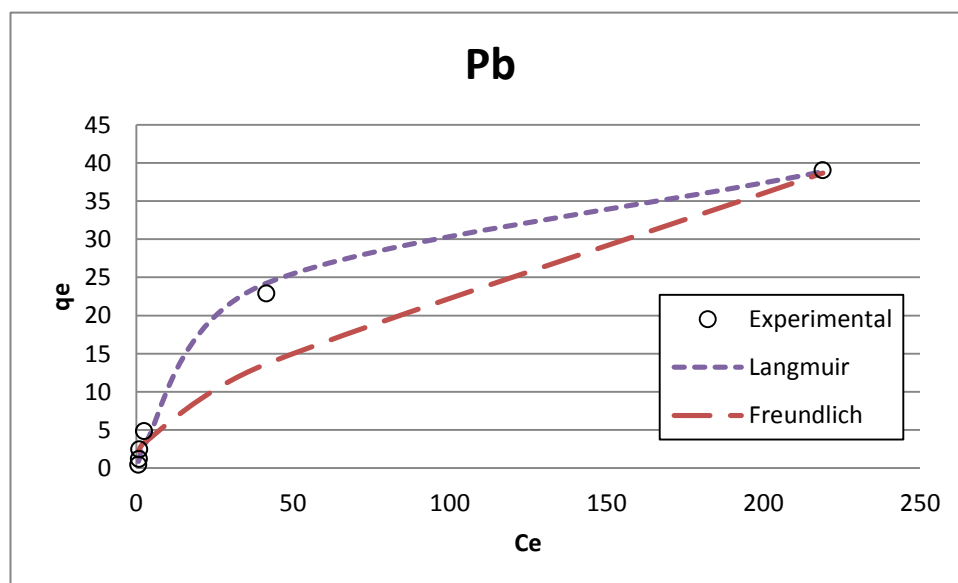
Tabla 18. Resultados del estudio de eliminación de plomo con hidroxiapatita de combustión

Muestra	C _i (ppm)	pH _i	C _e (ppm)	pH _e	Ca ²⁺ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)
1	10	6,4	0,78	6,0	147,4	266,4
2	50	6,2	0,86	5,9	167,5	275,1
3	100	6,1	1,24	5,7	179,6	13,7
4	500	5,2	43,00	5,3	248,1	284,1
5	1000	3,5	40,00	5,0	276,0	331,6

Tabla 19. Resultados del estudio de eliminación de plomo con hidroxiapatita DCa

Muestra	C _i (ppm)	pH _i	C _e (ppm)	pH _e	Ca ²⁺ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)
1	10	4,7	0,04	6,8	13,3	31,9
2	25	4,4	0,74	6,8	17,2	30,1
3	50	4,3	0,82	6,7	22,2	27,8
4	100	4,2	0,81	6,6	33,2	24,9
5	250	4,1	10	6,4	71,7	24,5
6	500	4,1	40	6,2	125,8	46,3
7	1000	3,9	39,5	6,0	162,9	66,5

En la *Figura 47*, están representadas, a modo de ejemplo, las variables q_e (cantidad retenida sobre el sólido) respecto a C_e (concentración del plomo en el equilibrio) de los valores obtenidos experimentalmente y de los calculados según los modelos de Langmuir i Freundlich para el equilibrio plomo-Apatita IITM transcurridas 24 horas.

Figura 47. Efecto de la concentración de plomo en la adsorción con Apatita IITM

Las rectas de regresión obtenidas para cada modelo, son las representadas en las *Figura 48* y *Figura 49*, con las que posteriormente se obtienen los parámetros característicos de cada modelo para el equilibrio plomo-hidroxiapatita que aparecen en la *Tabla 20*.

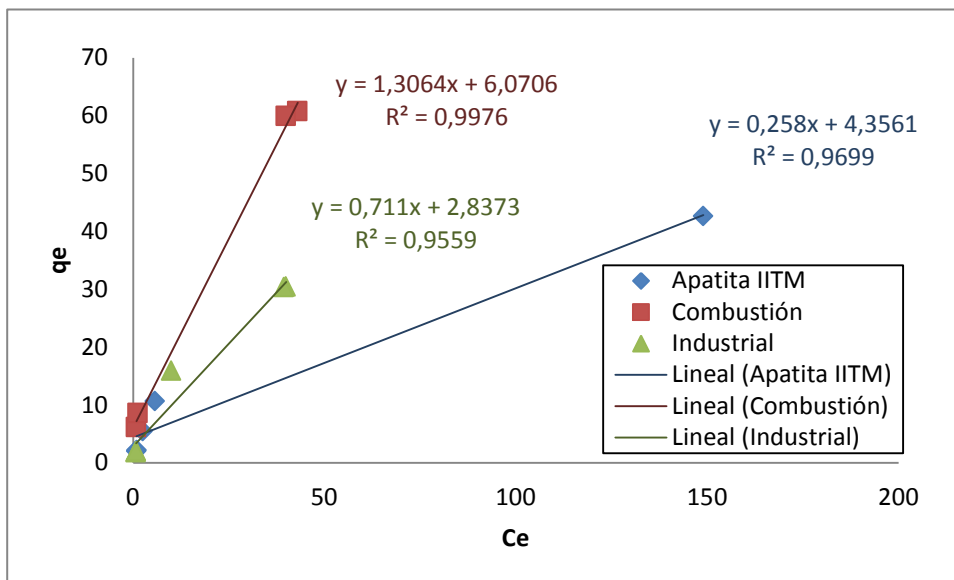


Figura 48. Rectas de regresión del modelo de Langmuir para el equilibrio con plomo para los diferentes hidroxiapatitos estudiados.

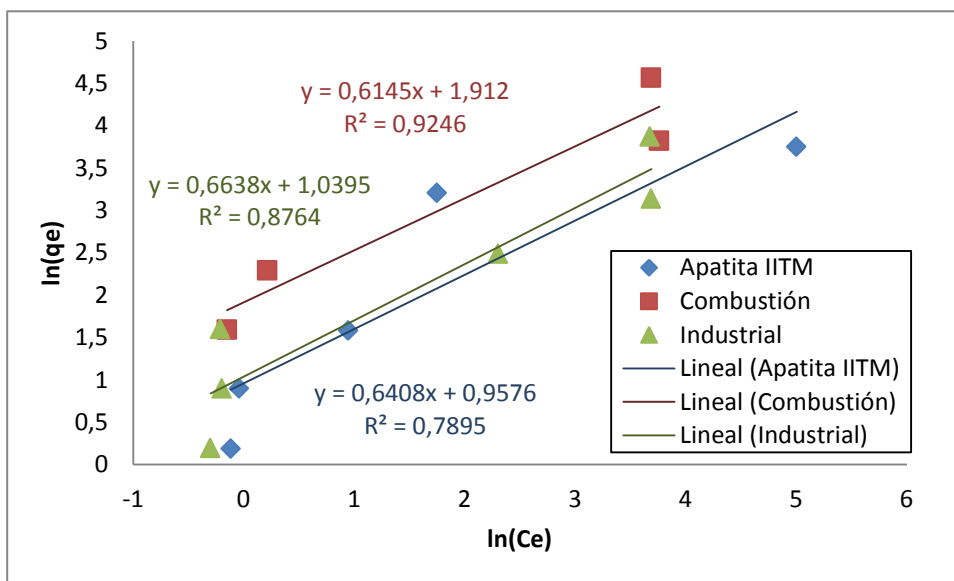


Figura 49. Rectas de regresión del modelo de Freundlich para el equilibrio con plomo

Tabla 20. Parámetros característicos de los modelos

		Apatita II TM	HAp combustión	HAp DCa
Langmuir	b	0,05	0,11	0,06
	q _{máx}	48,5	74,1	43,9
	R ²	0,98	0,72	0,63
Freundlich	K	2,6	6,8	2,8
	n	1,6	1,6	1,5
	R ²	0,79	0,93	0,88

Según los valores obtenidos del modelo de Langmuir, la hidroxiapatita de combustión es la que consigue recuperar mayor cantidad de plomo con un valor de 74,1 mg de plomo por cada gramo de hidroxiapatita.

El valor de q_{máx}, recuperado por Apatita IITM es de 48,5 mg Pb/g y 43,9 mg Pb/g para la hidroxiapatita DCa.

Recordando los primeros experimentos de recuperación de metales pesados con hidroxiapatitos por parte de Nriagu y Moore en el cual recuperaron con mayor eficacia el plomo que el cadmio (q_{máx}(Pb²⁺)>q_{máx}(Cd²⁺)) se entiende que debería obtenerse un resultado similar en este proyecto.

La adsorción preferente del plomo respecto al cadmio por parte de la hidroxiapatita, puede ser debido al menor radio atómico que éste presenta (Pb²⁺=0,401nm, Cd²⁺=0,426nm) y también por la energía de hidratación, que cuanto menor es, con mayor facilidad se disuelve el compuesto (Pb²⁺= -1481 kJ/mol, Cd²⁺= -1807 kJ/mol).

Además los grupos presentes en la hidroxiapatita OH⁻ y PO₄³⁻ son bases fuertes de Lewis y el plomo es un ácido de Lewis fuerte mientras que el cadmio lo es pero de una forma más débil. Esta puede ser una de las razones por la que hay una afinidad mayor por parte del plomo. Otras razones de afinidad pueden ser la electronegatividad mayor del plomo respecto al cadmio, que afecta a las reacciones electrostáticas en los procesos de complejación superficial.

De acuerdo con LeGerose (1984), cationes con radio iónico menor que el Ca²⁺ (0,099 nm) tienen menor oportunidad de ser incorporados en la estructura de la hidroxiapatita, comparado con cationes con mayor radio iónico. En consecuencia la precipitación del ion Cd²⁺ (0,097 nm) en presencia de Ca²⁺ será diferente al comportamiento de iones de mayor tamaño como el Pb²⁺ (0,118 nm).

De acuerdo con este estudio se ha identificado la precipitación del mineral doble de hidróxido-fosfato de calcio y plomo Ca₂Pb₈(PO₄)₆(OH)₂ (Figura 50) de forma contraria al caso del Cd, donde se identificó una forma de hidroxiapatita donde el Ca había sido

substituido parcialmente por el Cd. (*Figura 41*)

9.3.3. Caracterización de la hidroxiapatita tras los experimentos

No se añaden resultados sobre la caracterización de la hidroxiapatita DCa de la columna, porque se mantiene el montaje intacto para poder seguir llevando a cabo el estudio de la columna más adelante.

En la *Figura 50*, aparecen las diferentes estructuras encontradas en los tres tipos de hidroxiapatita utilizada para los experimentos de equilibrio con plomo mediante la técnica de XRD.

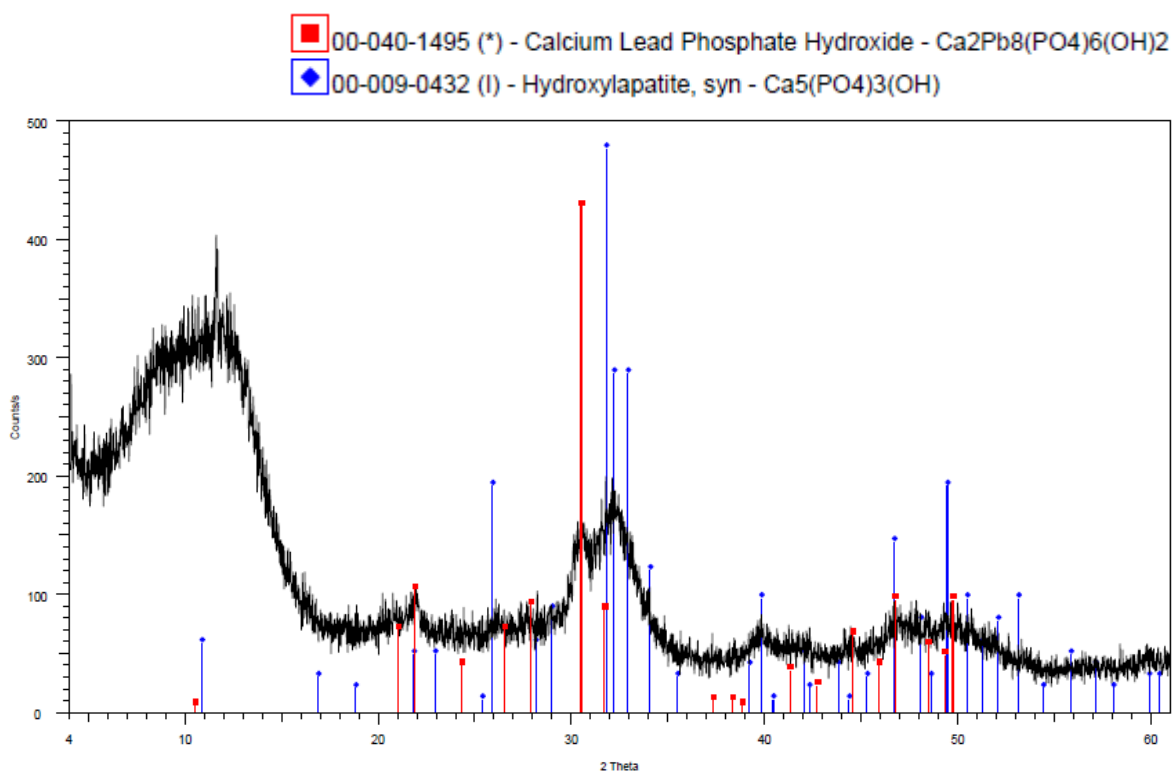


Figura 50. Estructura de la Apatita IITM, hidroxiapatita de combustión e hidroxiapatita DCa obtenida mediante XRD

En la *Tabla 21*, se encuentran los análisis químicos de los los principales elementos que forman las estructuras de las tres hidroxiapatitas, obtenidas mediante SEM/EDX.

Tabla 21. Porcentaje en peso de los componentes de la hidroxiapatita DCa tal adsorber plomo a partir de medidas EDX

Spectrum	O (%)	P (%)	Cl (%)	Ca (%)	Pb (%)	Total
Apatita II™	38,7	8,4	1,5	9,9	41,5	100
HAp combustión	49,2	17,6	0,0	20,9	12,3	100
HAp DCa	26,6	19,2	0,0	30,8	23,4	100

De estos resultados puede verse que a pesar de que las hidroxiapatitas presentan la misma estructura, su composición es muy distinta.

La Apatita II™ es la que mayor contenido de plomo ha retenido en su estructura, seguida de la hidroxiapatita DCa.

A modo de ejemplo, a continuación se muestran las imágenes obtenidas de la hidroxiapatita DCa mediante SEM, antes de adsorber plomo (*Figura 52*) y después de haberlo adsorbido (*Figura 51*). En la *Figura 53* aparecen los diferentes elementos de la hidroxiapatita DCa tras la adsorción de 1000 ppm de plomo en el estudio del equilibrio.

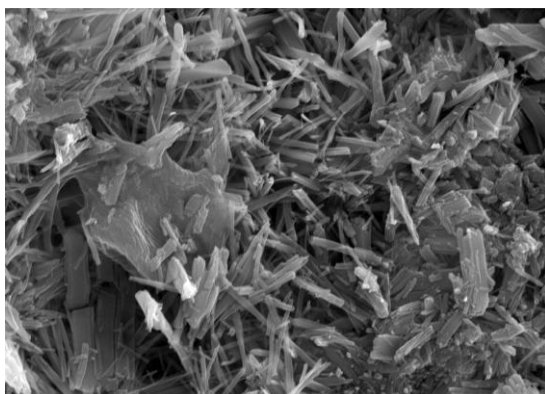


Figura 52. Hidroxiapatita industrial antes de adsorber plomo (15000 aumentos)

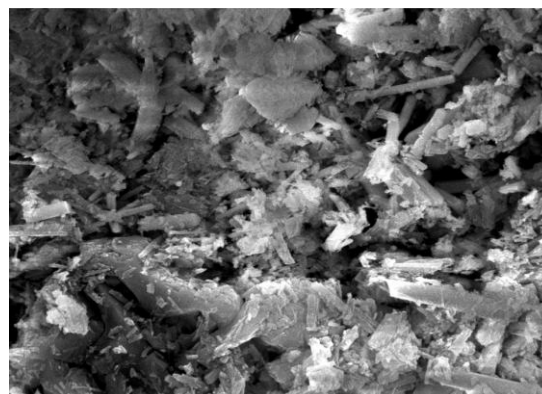


Figura 51. Hidroxiapatita industrial después de adsorber plomo en el estudio del equilibrio (15000 aumentos)

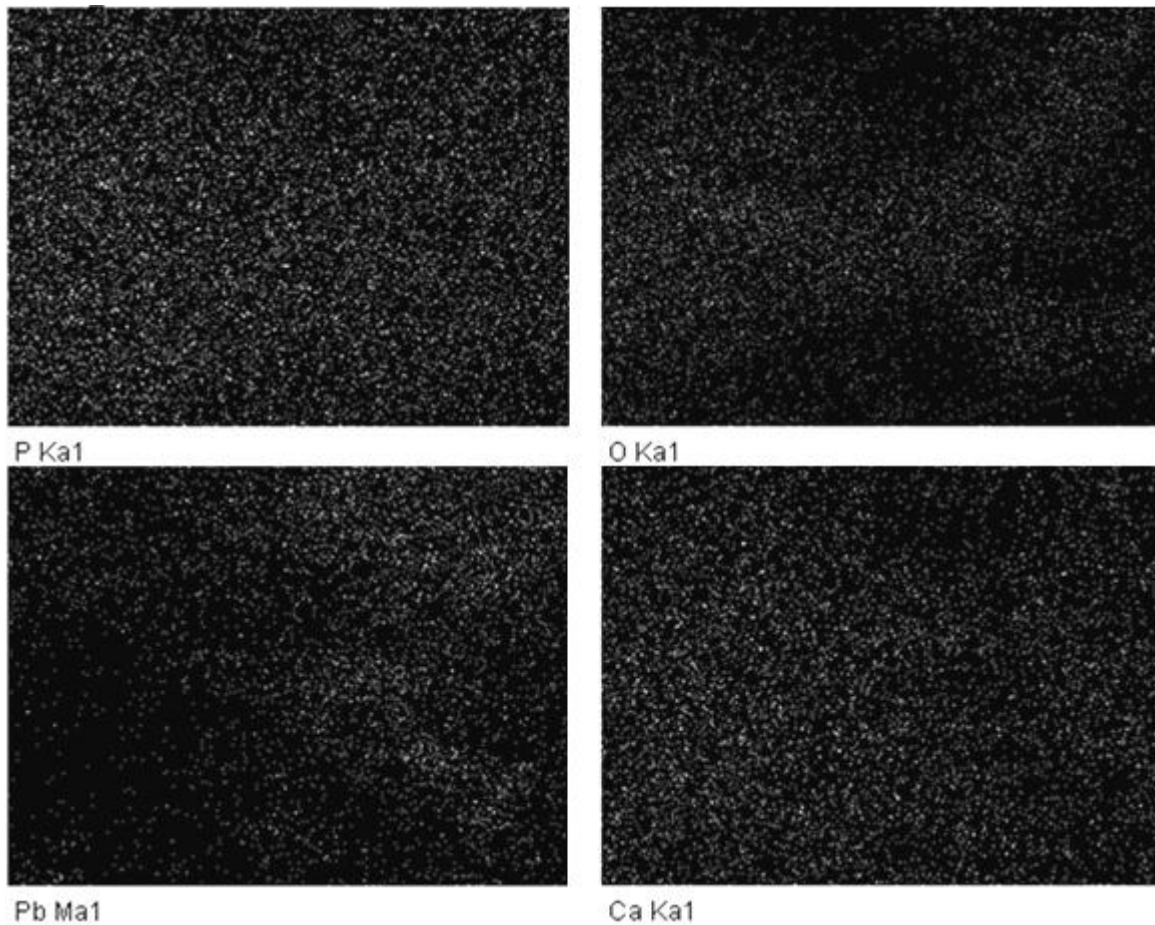


Figura 53. Elementos en la estructura de hidroxiapatita DCa tras adsorber Pb en el equilibrio

En esta figura puede observarse en la imagen del calcio una zona arriba a la derecha menos densa de calcio, y en esa misma zona pero para la imagen del plomo se detecta que es donde hay mayor densidad de plomo, esto indica que ha habido disolución de la hidroxiapatita y se ha formado fosfato de plomo en ese lugar.

En las Figura 54 y Figura 55 se muestra la hidroxiapatita de combustión antes y después de la recuperación de plomo respectivamente. Y en las Figura 56 y Figura 57 para la Apatita II™.

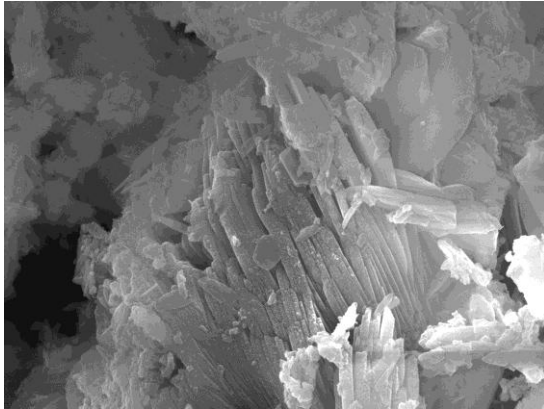


Figura 54. Hidroxiapatita de combustión antes de adsorber plomo (15000 aumentos)



Figura 55. Hidroxiapatita de combustión tras adsorber plomo (15000 aumentos)

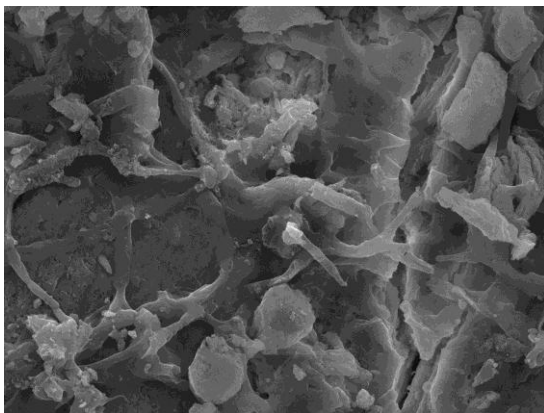


Figura 56. Apatita II^M antes de adsorber plomo (15000 aumentos)

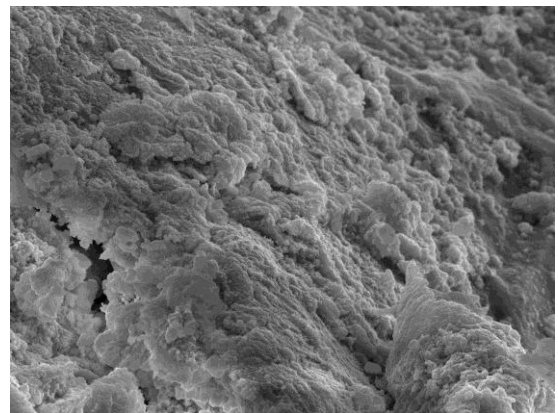


Figura 57. Apatita II^M tras adsorber plomo (15000 aumentos)

9.4. Estudio de la reactividad del material de hidroxiapatita DCa con calcio

Tras llevar a cabo el funcionamiento de la columna de hidroxiapatita DCa a la que se le añadía una disolución con un 72 ppm de calcio, en la *Figura 58*, aparece representada la concentración de calcio obtenida a la salida de la columna respecto a la concentración inicial a la entrada y el pH según el BV.

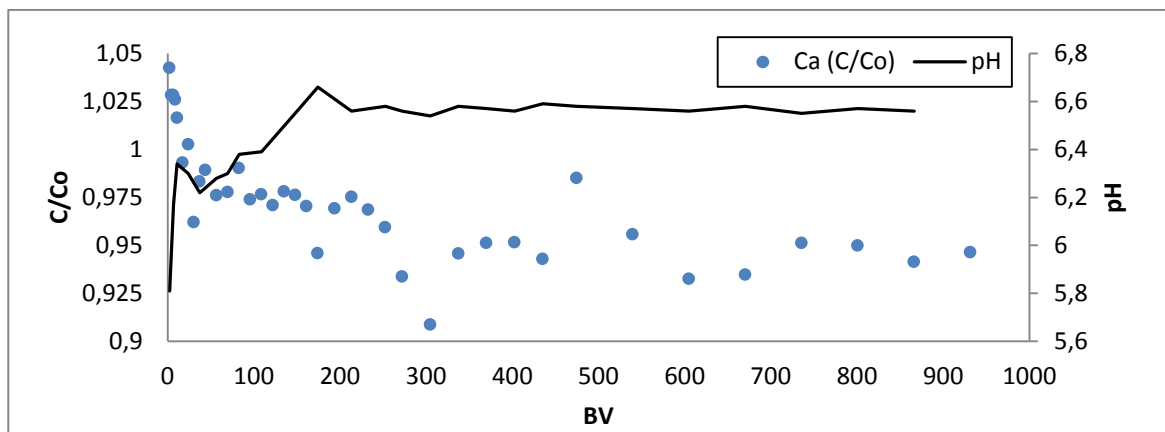


Figura 58. Concentración de calcio respecto al calcio inicial en la salida de la columna de hidroxiapatita DCa utilizada inicialmente para recuperar cadmio

Puede observarse que inicialmente en los primeros 100 BV el calcio que hay en las muestras es mayor que el que se añadió en la columna, por lo que se da a entender que la columna no está adsorbiendo el calcio introducido sino que se está disolviéndose calcio de la propia estructura de la hidroxiapatita así mismo como el fosfato (Figura 59) y los grupos hidróxido de la hidroxiapatita.

Volviendo a la reacción de la disolución de la hidroxiapatita (Ecuación 29):



Puede verse que, al añadir un exceso de iones calcio, se favorece la formación de hidroxiapatita. Fenómeno por el cual se pierden los grupos hidróxido que hay en disolución y en consecuencia el pH disminuye, es decir se hace más ácido, como puede corroborarse en la Figura 58, dónde puede verse que en los primeros BV el pH es más bajo.

A partir de BV 200 la concentración de iones calcio y fosfato en las muestras decrece y se mantienen constantes junto al pH.

Este decrecimiento del calcio disuelto en las muestras puede ser debido a que en este momento la hidroxiapatita recupera el calcio en su estructura, por lo que se enriquece de nuevo de este metal.

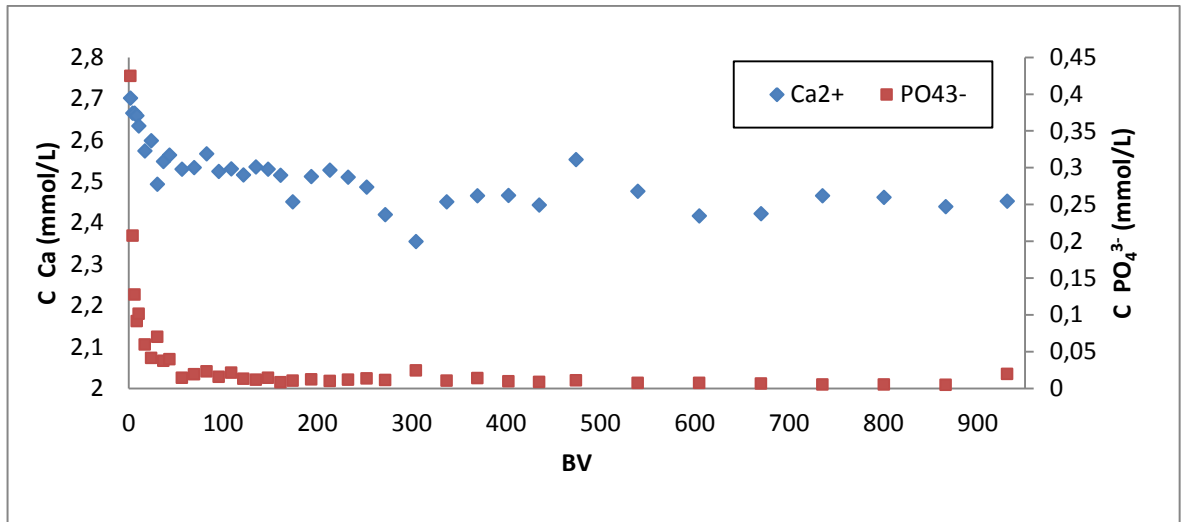


Figura 59. Concentración de calcio y fosfatos en las muestras de salida de la columna

En la Figura 60 se muestra el diagrama de predominancia del sistema Ca(II)-PO_4^{3-} donde se observa que la formación de hidroxiapatita está favorecida por encima de pH 5.

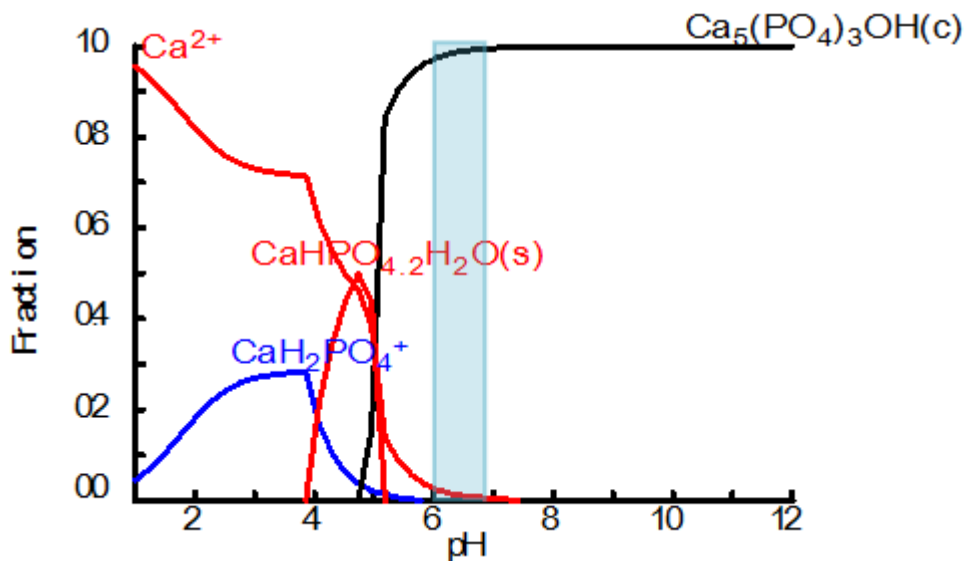


Figura 60. Diagrama de fracción de especies de Ca(II) en función del pH para el sistema Ca(II)-PO_4^{3-} (diagrama obtenido mediante el código de cálculo de equilibrio Medusa)

Por tanto en los valores de operación de la columna, los valores de fosfato medidos en exceso de calcio, son los equivalentes a los resultados del proceso de disolución de la hidroxiapatita. Estos se pueden observar en dos escenarios, en las Figura 61 y Figura 62.

En la Figura 61 se muestran las concentraciones esperadas en forma de logaritmo de solubilidad para una disolución saturada en hidroxiapatita, para los valores de pH medidos entre 6 y 6,5; los valores de concentración de fosfato estarían entre 10^{-3} y 10^{-4} mol $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$, o lo que es lo mismo 9,6 y 0,96 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$.

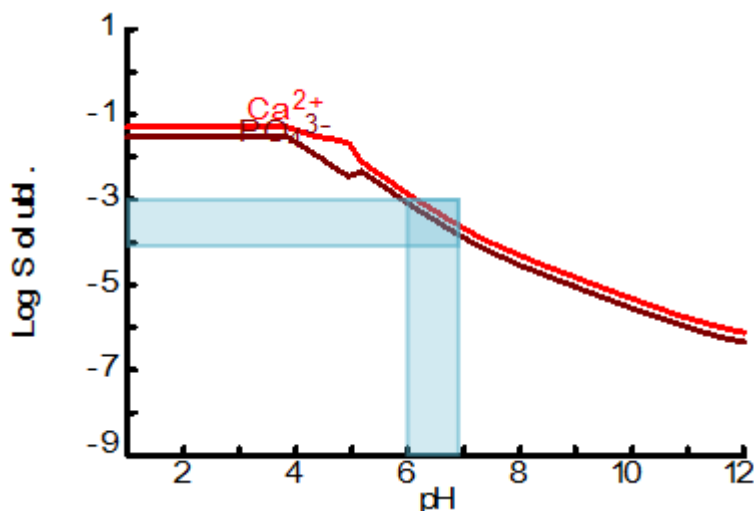


Figura 61. Diagrama de solubilidad en forma de Ca(II) y PO_4^{3-} en función del pH para el sistema Ca(II)-PO_4^{3-} (diagrama obtenido mediante el código de cálculo de equilibrio Medusa)

En la Figura 62, simulando las condiciones del experimento realizado con un exceso de Ca(II) de 70 ppm, donde observamos que la concentración de fosfato disminuye hasta valores de 10^{-5} , tal como indican los cortes realizados en la imagen y que corresponden con los valores medidos en la Figura 59.

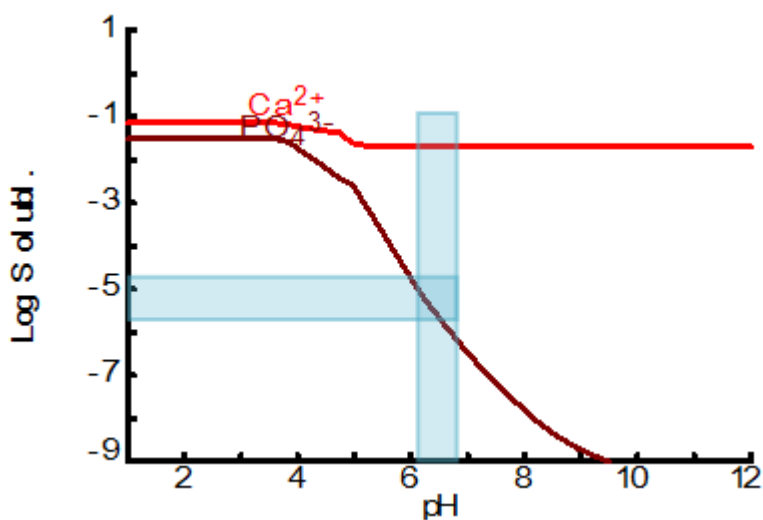


Figura 62. Diagrama de solubilidad en forma de Ca(II) y PO_4^{3-} en función del pH para el sistema Ca(II)-PO_4^{3-} en exceso de Ca(II) de 70 mg/L (diagrama obtenido mediante el código de cálculo de equilibrio Medusa)

10. Evaluación del impacto ambiental

El proyecto tiene una componente ambiental importante, ya que está dedicado a la evaluación de hidroxiapatitos para la eliminación de metales pesados de aguas de consumo. La importancia a nivel de salud humana ya ha sido discutida en la presentación del proyecto.

El impacto ambiental derivado de la realización de este proyecto se tratará desde el punto de vista de generación de residuos debidos a la realización de los diferentes experimentos.

Los residuos generados durante las pruebas experimentales son agua con concentraciones entre 1 y 1000 ppm de cadmio y plomo, algunas con ácido nítrico en pequeñas cantidades como son 3 gotas por muestra.

Debido a que no se pueden abocar metales pesados en agua, toda disolución que incluye estos elementos eran almacenados en depósitos específicos situados en el laboratorio para este tipo de sustancias, que posteriormente serán tratadas antes de retornarse al medio ambiente.

De la misma manera se tratan las disoluciones que contenían ácido, pero esta vez quedan almacenados en otros depósitos dónde exclusivamente se abocan sustancias ácidas y básicas.

11. Evaluación económica

En este apartado se describirán los costes asociados a la realización de este proyecto, tanto de material, como de recursos de personal, gastos en análisis de muestras y consumo general.

Gastos en material

Para los gastos de material se tendrán en cuenta los reactivos y material utilizado no reutilizable. No se tendrán en cuenta los gastos de material amortizable, puesto a que no se ha realizado ninguna nueva adquisición y se puede considerar negligible el desgaste sometido. Tampoco se tendrá bajo consideración el coste de las hidroxiapatitas, puesto que fueron donados gratuitamente para el desarrollo del proyecto. El desglose de los costes se muestra en la *Tabla 22*.

Tabla 22. Desglose de gastos en material

Concepto	Precio unitario	Cantidad	Coste total (€)
Ácido nítrico (1 L) al 65%	21,36 €/L	0,25 L	5,34
Nitrato de plomo (500 g)	27 €/ud.	20 g	1,08
Nitrato de cadmio tetrahidratado (250 g)	41 €/ud.	20 g	3,28
Cloruro de calcio dihidratado (1000 g)	42,5 €/ud.	2,65 g	0,11
Fibra de lana de vidrio (250 g/ud.)	6,17 €/ud.	1 g	0,025
Patrón de plomo (100 mL)	52	0,5 L	26
Patrón de cadmio (100 mL)	52	0,5 L	26
Guantes de nitrilo - Labbox	0,062 €/ud.	10 ud.	0,62
Parafilm 10 cm x 38 m	0,63 €/m	3 m	1,89
Jeringuillas estériles	9,70 €/100 ud.	20 ud.	1,94
Filtros	1,15 €/ud.	30 ud.	34,5
Tubos para bomba peristáltica	3€/ud.	3 ud.	9
Total (€)			109,79

Gasto de personal

Las horas de trabajo se dividen, por un lado en las horas dedicadas en el laboratorio a llevar a cabo los experimentos y por el otro lado las horas empleadas a la búsqueda de información relacionada con el proyecto y la redacción de la memoria escrita. Estos valores se indican en la *Tabla 23*.

Tabla 23. Detalle de los gastos de personal

Concepto	Horas	Precio por hora (€/h)	Coste total (€)
Experimentación	280	20	5.600
Desarrollo de la memoria	200	20	4.000
Total (€)			9.600

Gasto en análisis de sólidos

En la *Tabla 24* aparecen los costes relacionados con los análisis realizados externamente.

Tabla 24. Detalle de los gastos en análisis de sólidos

Concepto	Análisis	Precio/análisis	Coste total (€)
XRD	6 análisis	20 €/análisis	120
SEM/EDX	4 h.	120 €/ 2 h. análisis	240
Total (€)			360

Consumo general

Los costes del consumo de electricidad y agua son los detallados en la *Tabla 25*.

Tabla 25. Costes de consumo de electricidad y agua

Concepto	Consumo	Precio	Coste total (€)
Electricidad	60 kWh	0,139 €/kWh	8,34
Agua	400 L	$1,59 \cdot 10^{-3}$ €/L	0,636
Total (€)			8,976

El valor total de todos los costes aportan un valor económico al proyecto de aproximadamente 10.100€

Conclusiones

El objetivo de este proyecto ha sido el de estudiar la capacidad de los hidroxiapatitos para eliminar cadmio y plomo de disoluciones acuosas.

A lo largo del proyecto se han realizado experimentos con columna de lecho fijo, estudios del equilibrio y de la cinética de las reacciones que ocurren entre dichos metales pesados y la hidroxiapatita, que han permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- La eliminación de cadmio mediante hidroxiapatita deficiente en calcio (DCa) en columna de lecho fijo se ajusta adecuadamente a los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y BDST.
- La columna de lecho fijo de hidroxiapatita DCa para eliminar plomo a una concentración de 1mg/L, no ha llegado a su saturación aun transcurridas 750 horas de trabajo, equivalente a un volumen de agua tratada de 19000 lechos de columna. Por lo que se corrobora que el plomo se recupera con mayor facilidad mediante hidroxiapatitos debido a la elevada estabilidad de los fosfatos de plomo formados en la etapa de eliminación y que se han postulado como responsables del proceso de eliminación.
- El equilibrio de la reacción que tiene lugar entre ambos metales pesados con los distintos tipos de hidroxiapatitos: Apatita IITM, hidroxiapatita de combustión y hidroxiapatita DCa, se ajusta al modelo de la Isoterma de Langmuir. La hidroxiapatita de combustión sintetizada previamente en proyectos en desarrollo en el grupo de investigación es la que consigue una mayor recuperación de cadmio y plomo al llegar al equilibrio.
- La cinética de las reacciones entre el cadmio y la Apatita IITM y la hidroxiapatita DCa se ajustan al modelo de pseudo-segundo orden. La Apatita IITM elimina el cadmio en disolución acuosa más rápidamente que la hidroxiapatita DCa.
- En el caso práctico con disoluciones de cadmio con la presencia de los iones típicos en aguas de red, la cinética sigue ajustándose al modelo de pseudo-segundo orden, pero se aprecia cómo los otros iones presentes en el agua compiten con el cadmio por ser eliminados por la hidroxiapatita, por lo que se obtienen tiempos de eliminación del metal mayores.
- Los estudios en columna del hidroxiapatito deficiente en calcio (DCa) han demostrado que en disoluciones con calcio, simulando los valores esperados de Ca en aguas de red o aguas superficiales, se produce una eliminación parcial del Ca del agua (menor al 3% del Ca en disolución), que podría estar asociada a la disolución de este hidroxiapatito y la precipitación de un apatito (Ca/P de 1,67). La disolución de hidroxiapatita pudo ser confirmada ya que se han medido bajas concentraciones de

fósforo en disolución a lo largo del experimento. Además no se puede descartar la adsorción de Ca en los grupos superficiales $>PO^-$ de la estructura del hidroxiapatito DCa. Sería por tanto necesario extender los estudios de caracterización de los sólidos obtenidos tras el proceso de adsorción en columna para identificar los posibles cambios observados en la mineralogía del sólido y así poder confirmar los mecanismos de eliminación de calcio propuestos.

- La caracterización inicial de los sólidos ha permitido, corroborar por un lado la existencia de hidroxiapatita y por segundo lugar observar su composición y estructura cristalina.
- La caracterización de los sólidos tras los experimentos en columna y de equilibrio, han permitido verificar formas de hidroxiapatitos con cadmio y plomo, por lo que se puede afirmar que tienen lugar procesos de precipitación y de intercambio iónico entre los metales pesados y la hidroxiapatita.

Incorporar el uso de hidroxiapatitos en los métodos de potabilización y purificación de aguas puede ser adecuado, debido a que eliminan adecuadamente los metales con un bajo tiempo de contacto, no alteran drásticamente el pH final de las muestras tratadas, y como la composición de los hidroxiapatitos es en esencia calcio, fosfatos e hidróxidos no liberan al agua tratada elementos potencialmente nocivos para la salud humana.

Los hidroxiapatitos pueden ser efectivos en las condiciones naturales de los efluentes a tratar (valores de pH entre 5 y 7) sin que sean necesarias etapas o procesos de acondicionamiento del agua y los precipitados de fosfato de cadmio o de plomo pueden ser extraídos en etapas posteriores en la purificación o potabilización de efluentes.

Agradecimientos

Este proyecto ha tenido el soporte del proyecto ZERO-DISCHARGE (CTQ2011-26799) y ha estado financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad y el Gobierno Catalán (Ref. 2009SGR905).

También querría dar las gracias a David Pastorino y Yaasine Maasou del Departamento de Ingeniería de Materiales, quienes nos proporcionaron las muestras de hidroxiapatita deficiente en Ca para poder llevar a cabo el estudio.

Me gustaría dar mi más sincero agradecimiento al Profesor José Luis Cortina y a Mehrez Hermassi, por todo el soporte, apoyo, consejos y conocimientos que me han ofrecido, además de guiarme a diario en las diferentes actividades y montajes a realizar en el laboratorio.

También querría agradecer a Marc Fernández todo el tiempo y su ayuda que me ha dedicado para analizar las muestras con Espectroscopía de Absorción Atómica y Cromatografía Iónica.

Finalmente, me gustaría dar las gracias a mi familia, sobre todo a mis padres por los sacrificios que están haciendo para que pueda seguir estudiando.

Bibliografía

- [1] DUFFUS, J.H. (2002) *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 74, No 5. p 793-807. "Heavy Metals" – A meaningless term?. IUPAC Technical Report. Edinburgh, United Kingdom.
- [2] SARKAR, B. (2002). *Heavy Metals in the Environment*. New York.
- [3] CHEN, J.P. (2012) *Decontamination of Heavy Metals. Processes, Mechanisms, and Applications*.
- [4] LENNTECH. *Cadmio: Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente*. [<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cd.htm>, 18 de octubre de 2014]
- [5] CASAS, J.S., SORDO, J. (2006). Lead. Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects.
- [6] LENNTECH. *Plomo: Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente*. [<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/pb.htm>, 18 de octubre de 2014]
- [7] OLIVA, J. (2011) *Avaluació i caracterització d'una apatita biogènica pel tractament in situ d'aigües subterrànies i sòls contaminants per activitats mineres*. Tesi doctoral, UPC. p 21-32.
- [8] ELENA, M., ECHEVARRÍA, A., DE LA CALLE, F. (2006). *Características cristal químicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas*. Revista EIA. No 5. p 109-118.
- [9] BRUNTON, P. A., DAVIES, R. P. W., BURKE, J. L., SMITH, A., AGGELI, A., BROOKES, J., KIRKHAM, J. (2013). *Treatment of early caries lesions using biomimetic self-assembling peptides – a clinical safety trial*. Research at British Dental Journal.
- [10] NAVARRO, C. (2008). *Cirugía oral*. España.
- [11] NAFT, D.L., FULLER, C.C., DAVIS, J.A, MORRISON, S.J., FELTCORN, E.M., ROWLAND, R.C., FREEDAY, G.W., WILKOWSKE, C., PIANA, M. (2002). *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers*. Academic press. San Diego. p 401-434.
- [12] PAN, X., WANG, J., ZHANG, D. (2009). *Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism*. Vol. 249, p 600-614.
- [13] RAICEVIC, S., KALUDJEROVIC-RADOICIC, T., ZOUBOULIS, A.I. (2005). *In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and*

experimental verification. Journal of Hazardous Materials. Vol. 117, p 41-53.

- [14] GINEBRA, M.P., MESTRES, G. (2010). *Método de obtención de fosfato tricálcico α -estabilizado con elementos alfégenos y fosfato tricálcico α -estabilizado obtenido*. Solicitud de Patente. No. de publicación 2344397.
- [15] RAO, D.G., SENTHILKUMAR, R., BYRNE, J.A., FERROZ, S. (2012). *Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies*.
- [16] CRINI, G., BADOT, P-M. (2007). Sorption Processes and Pollution. Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters.
- [17] INGLEZAKIS, V.J., POULOPOULOS, S.G. (2006) *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Desing of Operations and Environmental Applications*.
- [18] CALERO, M., BLÁZQUEZ, G., HERNÁNINZ, F., RONDA, A., MARTÍN-LARA, M.A., (2012) Biosorción de cobre con corteza de pino en columna de lecho de fijo: Optimización de las variables del proceso. Granada, España.
- [19] SALAGER, J.L. (1998). *Adsorción – Mojabilidad*. Mérida, Venezuela.
- [20] BERHE, M. (2013). Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ion onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste. Ethiopia.
- [21] DARIUSH, R. (2013). *Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube*. Eslamshahr, Iran.
- [22] CHIN WU, F. (2009). *Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems*. Taiwan
- [23] BERENQUER, V. (2001). *Fundamentos de química analítica*, Vol. 2. Alicante, España.
- [24] UNAD. *Espectroscopía. Instrumentación en Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)*. [<http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/xe-2%20de%20agosto/index.html>, 23 de diciembre de 2014]
- [25] UA. (2008). *Espectrometría de absorción atómica en horno de grafito: Instrumentación*. [<http://w3.ua.es/ite/proyectos/proyectoGFAAAS/instrumentacion/>, 25 de diciembre de 2014]
- [26] CAZES, J. (2005). Encyclopedia of Chromatography, Vol. 1.

- [27] MAZUELAS, A. (1992). *Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-IV. Aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs/Si*. Tesis Doctoral, UCM. Madrid, España.
- [28] VÁZQUEZ, N., ECHEVARRÍA, O. (2000). *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a las Ciencias Biológicas*. México, D.F., México.
- [29] BOE. (2003). *Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*. España.