



Centro Universitario de la Defensa En la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Selección de residuos orgánicos como adsorbentes de bajo coste
para la eliminación de contaminantes en aguas.*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: AF Paz Armada, Iñaki

DIRECTORES: Dr. Urréjola Madriñán, Santiago.
Dr. Cameselle Fernández, Claudio.

CURSO ACADÉMICO: 2017-2018

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa En la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Selección de residuos orgánicos como adsorbentes de bajo coste
para la eliminación de contaminantes en aguas.*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

La adsorción es un proceso de separación que permite retener sustancias disueltas en agua sobre un material adsorbente sólido. Este proceso puede emplearse para la eliminación de diversos contaminantes presentes en el agua con el fin de mejorar su calidad. Diversos residuos orgánicos (biomasa, restos vegetales, biomasa de algas,...) muestran una significativa capacidad de adsorción tanto para la retención de metales como de otros compuestos orgánicos.

Este trabajo pretende estudiar la capacidad de adsorción de la biomasa de algas para retener metales disueltos en aguas, aguas residuales o efluentes industriales. Trabajos previos en la bibliografía sugieren que diversas especies de algas existentes en las costas gallegas han mostrado una capacidad muy interesante para la retención de metales catiónicos (cobre, zinc, cadmio,...) metales aniónicos (Cromo,...) así como otras especies tóxicas. El bajo coste de la biomasa de algas hace que sea un material interesante para ser usado en procesos de adsorción a gran escala.

También se trata identificar especies de algas con una especial capacidad de adsorción de metales. Los elementos contaminantes utilizados fueron sulfato de cobre (II) (CuSO_4) y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) disueltos en un medio acuoso. Los resultados de las distintas algas son comparados con los del carbón activo, principal sustancia usada como adsorbente en multitud de procesos comerciales e industriales. Se ha determinado la capacidad de adsorción de varias especies de algas fácilmente disponibles y se han determinado la influencia sobre la adsorción de: la concentración de metal, relación sólido-líquido y tiempo de tratamiento.

PALABRAS CLAVE

Adsorción, contaminantes, agua, bajo coste, algas, compuestos orgánicos, metales, carbón activo

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, en especial a mis padres y hermanos, pilares fundamentales en mi día a día, dentro y fuera de la Escuela Naval Militar. También a Carlota y a mis amigos, por aguantar mis incesantes malhumores y enfados por el no-desarrollo de los experimentos, siendo ellos los refuerzos de los pilares anteriormente citados, igualmente importantes.

Mencionar a la “FUNO”, camareta donde se sabía que hubiera lo que hubiese el día siguiente, las luces quedaban apagadas a las 22:45 de la noche y no se garantizaba su encendido a las 06:45 de la mañana ni en el más afortunado de los casos, ya fuera por el mecanismo anti-alarma de origen natural que compartía con el AF Álvaro Diufaín o por los tapones más insonorizantes jamás creados que tenía el AF Íñigo Calvo en su poder.

También a mis tutores, Don Santiago Urréjola y Don Claudio Cameselle, por las horas dedicadas al desarrollo del trabajo y su incesante disponibilidad y voluntad de ayudar. También a Doña Susana Gouveia, investigadora de la universidad de Vigo que en todo momento se dispuso a ayudarme en el desarrollo del TFG.

Gracias a todas esas personas que merecen ser nombradas aquí y no están. Gracias a todos los que me han ayudado a conseguirlo.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos.....	7
1.1 Aguas contaminadas.	7
1.1.1 Legislación.....	7
1.1.2 Contaminantes.	8
1.1.3 Tratamientos de aguas contaminadas.	9
1.1.4 Alternativas para depurar el agua contaminada.	9
1.2 Biosorción	10
1.2.1 Adsorción.....	10
1.3 Carbón activo como elemento bio-sorbente.....	12
1.3.1 Clasificación de poros del carbón activo.	12
1.3.2 Propiedades que afectan al proceso de adsorción del carbón activo.	13
1.3.3 Efecto en la adsorción de la forma del carbón activo.	13
1.4 Algas como elemento bio-sorbente.....	14
1.4.1 Alginatos.....	15
1.4.2 Fucoidanos	15
1.5 Objetivos.	16
2 Estado del arte	17
2.1 Tratamientos del agua.	17
2.1.1 Cloración.....	17
2.1.2 Ozonización.	17
2.1.3 Filtración.....	18
2.1.4 Aeración.....	18
2.1.5 Coagulación química.	18
2.1.6 Intercambio de iones.....	18
2.1.7 Procesos de membrana a alta y baja presión.	18
2.1.8 Adsorción sobre carbón activo.	18
3 Desarrollo del TFG.....	20
3.1 Metodología.	20
3.1.1 Procedimiento seguido.....	20
3.1.2 Materiales y reactivos.	22

3.2 Desarrollo experimental	23
3.2.1 Disoluciones de metales.	23
3.2.2 Adsorbentes.	23
3.2.3 Ensayos de adsorción.....	24
3.2.4 Adsorción de Cromo con el alga <i>Porphyra umbilicales</i> (Sushi Nori).	29
3.2.5 Adsorción de Cromo con el alga <i>Arthrospira platensis</i> (Espirulina).....	32
4 Resultados / Validación / Prueba.....	36
4.1 Resultados Fase 1	36
4.1.1 Disoluciones iniciales.	36
4.1.2 Disoluciones Finales.	36
4.1.3 Discusión de los resultados.....	37
4.2 Resultados fase 2.....	37
4.2.1 Adsorción de Cromo con el alga <i>Porphyra umbilicales</i> (Sushi Nori).	38
4.2.2 Adsorción de Cromo con el alga <i>Arthrospira platensis</i> (Espirulina).....	40
5 Conclusiones y líneas futuras	48
5.1 Conclusiones.	48
5.2 Líneas futuras.....	49
6 Bibliografía.....	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Planta EDAR [4].....	8
Figura 1-2 Electrodeposición [6]; Filtrado de agua [7]; Resinas de intercambio iónico [8]; Osmosis [9]	9
Figura 1-3 Adsorción [13].....	10
Figura 1-4 Adsorción VS Absorción [14]	11
Figura 1-5 Carbón activo (Elaboración propia).....	12
Figura 1-6 Tamaño poros [18].....	13
Figura 1-7 Granular (abajo izquierda); Pelletizado (abajo derecha); Polvoreado (arriba) [19]	14
Figura 1-8 Las algas de la orilla no son basura [20].....	14
Figura 1-9 Acumulación de algas en la orilla. (Elaboración propia)	14
Figura 1-10 Coordinación del calcio con el alginato bajo el modelo egg-box [4]	15
Figura 3-1 Procedimiento TFG (Elaboración propia)	21
Figura 3-2 Dicromato potásico y sulfato de cobre (II) (Elaboración propia	23
Figura 3-3 <i>Arthrospira platensis</i> (Espirulina), <i>Porphyra umbilicales</i> (Sushi Nori) y <i>Torta Spinousum</i> (Elaboración propia).....	24
Figura 3-4 <i>Puina Joyn Spinousum</i> y Carbón Activo (Elaboración propia).....	24
Figura 3-5 Ensayos de adsorción con cobre (Elaboración propia).....	24
Figura 3-6 Ensayo de adsorción con cromo (Elaboración propia)	25
Figura 3-7 Muestras en el shaker (Elaboración propia)	25
Figura 3-8 Medidor de pH (izquierda) y de conductividad (derecha) (Elaboración propia).....	25
Figura 3-9 Ácido sulfúrico y difenilcarbazida. (Elaboración propia)	26
Figura 3-10 Disoluciones para calibrado de Cromo (Elaboración propia).....	26
Figura 3-11 Calibrado de Cromo (Elaboración propia)	27
Figura 3-12 Amoniaco. (Elaboración propia)	27
Figura 3-13Disoluciones para calibrado de Cobre (Elaboración propia).....	28
Figura 3-14 Calibrado de Cobre (Y=Cu (mg/L); X= ABS (600nm)) (Elaboración propia)	28
Figura 3-15Calibrado de cobre (Elaboración propia).....	29
Figura 3-16 Espectrofotómetro (Elaboración propia)	29
Figura 3-17 Naranja de Metilo y NH ₄ OH (Elaboración propia)	34
Figura 3-18 NaN ₃ y KMnO ₄ (Elaboración propia)	35
Figura 4-1 Adsorción en función de la concentración del adsorbato y la masa de adsorbente. (Elaboración propia)	43
Figura 4-2 Adsorción en función del tiempo de contacto y la masa de adsorbente. (Elaboración propia)	43

Figura 4-3 Adsorción en función del tiempo de contacto y la concentración de adsorbato. (Elaboración propia)	44
Figura 4-4 Adsorción en función de la masa de adsorbente y del tiempo de contacto. (Elaboración propia)	45
Figura 4-5 Adsorción en función del tiempo de contacto y de la concentración de adsorbato. (Elaboración propia)	46
Figura 4-6 Adsorción en función de la concentración de adsorbato y de la masa de adsorbente. (Elaboración propia)	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Parámetros que delimitan la adsorción [16].....	11
Tabla 2-1 Aplicaciones carbón activo en agua en función a su origen. (Elaboración propia)	19
Tabla 3-1 Calibrado Cromo.....	26
Tabla 3-2 Calibrado de Cobre (Elaboración propia)	28
Tabla 3-3 Calibrado de Cobre (Elaboración propia)	29
Tabla 3-4 Distintas variables y experimentos <i>Porphyra umbilicales</i> Fase 2. (Elaboración propia)	31
Tabla 3-5 Distintas variables y experimentos (Carbón activo) Fase 2. (Elaboración propia).....	32
Tabla 3-6 Distintas variables y experimentos <i>Arthrospira platensis</i> Fase 2. (Elaboración propia).....	33
Tabla 4-1 Resultados disoluciones iniciales Fase 1. (Elaboración propia)	36
Tabla 4-2 Resultados disoluciones finales fase 1. (Elaboración propia).....	37
Tabla 4-3 Resultados disoluciones iniciales en agua desionizada o con adsorbente. (Elaboración propia)	38
Tabla 4-4 Resultados disoluciones iniciales (Adsorción de Cromo con el alga <i>Porphyra umbilicales</i> (Sushi Nori).) Fase2. (Elaboración propia).....	38
Tabla 4-5 Resultados disoluciones finales <i>Porphyra umbilicales</i> Fase 2. (Elaboración propia)	39
Tabla 4-6 Resultados disoluciones finales (Carbón activo) Fase 2. (Elaboración propia).....	40
Tabla 4-7 Resultados disoluciones iniciales (Adsorción de Cromo con el alga <i>Arthrospira platensis</i> (Espirulina).) Fase 2(Elaboración propia).....	41
Tabla 4-8 Resultados disoluciones finales <i>Arthrospira platensis</i> Fase 2. (Elaboración propia).....	41
Tabla 4-9 Análisis de varianza del primer ajuste de datos (Elaboración propia).....	42
Tabla 4-10 Análisis de varianza del segundo ajuste de datos (Elaboración propia)	45

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Aguas contaminadas.

En los tiempos que corren, la preocupación por el medio ambiente es considerado, por un amplio porcentaje de la población, como uno de los principales problemas (sino el principal) al que hay que hacer frente. No en vano, las generaciones venideras merecen, cuanto menos, un medio ambiente igual al que hay ahora, y no uno más degradado.

Uno de los entornos que más está sufriendo estos incrementos de polución es el medio acuático. Este medio está siendo contaminado constantemente, día tras día, por numerosas empresas y con residuos de los más variopintos. Dentro de este amplio grupo residual encontramos las aguas ionizadas (es decir, contaminadas) por los metales arrojados debido a diferentes industrias (fotográfica, de pigmentos, plástica...). Tal es la importancia que tiene esta contaminación acuosa que, en función a su toxicidad, pueden sub-dividirse las aguas contaminadas en 5 grupos [1] (entre otros tipos de clasificación):

1. Toxicidad a largo plazo.
2. Transformación en residuos más tóxicos.
3. Bio-magnificación debido a la cadena alimenticia.
4. No degradación del contaminante.
5. Gran toxicidad, aún con poca concentración.

No en vano, los metales pesados son, para muchos, los elementos contaminantes más preocupantes, puesto que son muy móviles, sobre todo a pH bajo, lo que les hace estar disponibles biológicamente hablando; interfieren, de forma peyorativa, en procesos enzimáticos de los seres vivos, dañando no sólo al ser humano, sino al reino animal y vegetal; ya que tienden a acumularse en los tejidos de los seres vivos, manifestando su mayor o menor toxicidad una vez sobrepasan un umbral determinado. Estos metales pesados, además, son no bio-degradables, es decir, no pueden ser destruidos, lo que incrementa su peligrosidad contra el medio ambiente.

El tratamiento de aguas contaminadas sigue una legislación propia, ya que, depende del tipo de uso que haya tenido el agua que necesita ser descontaminada, requerirá de un tratamiento u otro. Los contaminantes adquiridos no tienen por qué ser de la misma naturaleza si el recorrido que ha tenido el agua contaminada no ha sido el mismo y el tratamiento que debe recibir dicho agua también dependerá del nuevo fin que desarrollará el agua a tratar.

1.1.1 Legislación

Según la directiva 91/271 CEE [2], modificada por la directiva 98/15/CE [3] del “Tratamiento de aguas residuales.”, quedan definidas varios tipos de aguas residuales

- Aguas residuales domésticas: provienen de viviendas y derivan del uso para el metabolismo humano y las actividades domésticas.
- Aguas residuales industriales: Procedentes del uso comercial o industrial y no se consideran ni domésticas ni de escorrentía pluvial.
- Aguas urbanas: Mezcla de todas estas aguas, ya que suelen ser recogidas en un mismo colector y enviadas a una planta EDAR(Figura 1-1) (estación depuradora de aguas residuales)



Figura 1-1 Planta EDAR [4]

1.1.2 Contaminantes.

El agua puede ser contaminada por multitud de compuestos, todos ellos con sus propiedades y características. De tan diverso abanico de posibilidades se mencionaran únicamente los dos que tienen interés para la realización de este trabajo, que son los que a continuación se desarrollan

1.1.2.1 Cromo.

La Organización Mundial de la Salud ha publicado que, aunque podemos ingerirlo junto a agua contaminada, según estudios realizados, el principal modo de contaminación de cromo para el ser humano es en la ingesta de alimentos.

Este metal forma aniones cromato y dicromato, en la mayoría de los casos intercambiables y modificables con la mera variación del pH, apareciendo cromato si el medio es ácido y dicromato cuando lo es alcalino; mas ambas son aniónicas.

Las concentraciones totales de cromo disueltas en aguas “contaminadas” que aun así son aptas para su consumo suelen ser inferiores a 2 µg/L, pero se han encontrado concentraciones que alcanzaban los 120 µg/L. El valor mínimo detectable oscila entre el 0,05 y los 0,2 µg/L. Las Normas Internacionales para el agua potable de la OMS decidieron, y mantienen, como valor máximo admisible una concentración de 0,05 mg/L de este material. Como reseña toxicológica, decir que el Cr (VI) está incluido en el Grupo1 y el Cr (III) en el Grupo3 de cancerígenos para el ser humano. [5]

1.1.2.2 Cobre.

Como bien es conocido, el cobre es tanto un nutriente esencial en la vida del ser humano como un contaminante para el agua de consumo. Muchas veces esta contaminación se incrementa debido a la corrosión interna de las tuberías que transportan el agua. Según un estudio, las concentraciones de este material en el agua de consumo aumentan conforme más tiempo se ha encontrado el agua retenida o si ésta se ha dejado correr un periodo de tiempo breve conforme a una menor concentración si el agua ha fluído un periodo de tiempo mayor.

El cobre, además, entre otros usos, destaca por el de pesticida en diferentes tipos de cultivo; esto aumenta su presencia en suelos y aguas. Es su propia toxicidad, muy elevada, la que permite sus uso como tal.

Este elemento forma iones positivos Cu^{2+} (cationes), aunque también puede absorberse y formar enlaces con materia orgánica; y de hecho, también es muy frecuente que esto ocurra.

El valor de referencia para estudios relacionados con este material corresponde con 2 mg/L. En el agua las tuberías que abastecen de agua España sus valores oscilan entre 0.005 mg/L hasta los 30 mg/L. Su valor mínimo de detección queda establecido en 0,1 µg/L. [5]

1.1.3 Tratamientos de aguas contaminadas.

Como ha sido mencionado ya, la preocupación por salvaguardar el medioambiente, que ya es elevada, sigue en aumento; además del gasto económico que supone el malgasto de agua. De estas intranquilidades han surgido diferentes técnicas de desintoxicación de aguas, entre las que se destacan: micro-precipitación, ósmosis, filtración, ultra-centrifugación, resinas de intercambio iónico, biosorción, (Figura 1-2) Con el principal inconveniente de haber alcanzado unos resultados mermados por su elevado coste y su prolongado tiempo de estudio para la realización del proceso de la mayoría de estos tratamientos. Sobre todo cuando el metal se encuentra en bajas concentraciones, que hace que los resultados empeoren estrepitosamente; algunos tratamientos no sólo consiguen resultados claramente insatisfactorios con esta bajada, sino que, además, producen grandes cantidades de lodo, de difícil tratamiento, como es el caso de la precipitación química. Y en algunos casos, al bajar la concentración de contaminantes en el medio acuoso no baja en sí tanto el resultado, pero se dispara el precio de dicho tratamiento; como en el caso del carbón activo. Se puede empezar a hablar de bajas concentraciones cuando son, aproximadamente de 100 mg/L.

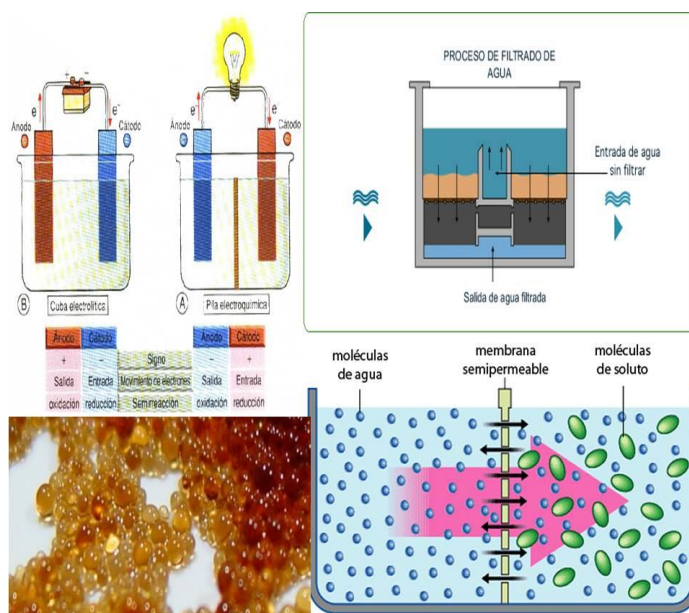


Figura 1-2 Electrodeposición [6]; Filtrado de agua [7]; Resinas de intercambio iónico [8]; Ósmosis [9]

1.1.4 Alternativas para depurar el agua contaminada.

Bioteclonológicamente hablando, se ha venido desarrollando en los últimos años un incremento del interés y de la atención prestada a la depuración del agua para liberarla de metales pesados; ya sea por la pura mentalización de la importancia de preservar el medio ambiente, y más concretamente, el agua o simple y llanamente por un mero interés social; que la comunidad piense que realmente existe dicha preocupación, es decir, por marketing.

Sea como fuere, la realidad es que estos estudios conducen, dentro de la biotecnología a dos caminos diferentes que tienen el mismo fin [10] :

1. Bio-acumulación: Proceso activo de eliminación de metales pesados gracias a procesos metabólicos con biomasa viva.
2. Biosorción: Proceso pasivo de eliminación de metales pesados gracias a biomasa no viva.

El segundo proceso mencionado se desarrolla a una mayor velocidad, por prestar más ventajas y menos inconvenientes que la bio-acumulación.

1.2 Biosorción

La biosorción no deja de ser, meramente, la captación de metales por una biomasa (muerta) debido a mecanismos físico-químicos en una solución acuosa, como la adsorción o el intercambio iónico. Es una alternativa “limpia” a los tratamientos habituales para tratar el agua y eliminar los metales tóxicos; además de reducir costes de remediación ya que carece de metabolismo microbiano activo y por ello no necesita nutrientes a posteriori y están en la naturaleza de forma accesible y abundante.

Las aguas contaminadas por metales que encontramos en la naturaleza pueden ser debido a [10]:

1. Metales tóxicos, que son los más abundantes. Por ejemplo mercurio, cobre, cromo, zinc, níquel, cadmio...
2. Metales preciosos, oro, plata, platino, paladio...
3. Metales radionúclidos, que realmente son escasos y están localizados en áreas concretas.

Los bio-sorbentes usados actualmente para recuperar metales pesados del agua, y así descontaminarla, pueden ser ordenados en función a su origen, siendo éstos [11]:

1. Desechos de industrias. Ej. Cenizas de chimeneas.
2. Organismos existentes en la naturaleza y de fácil adquisición. Ej.: Algas.
3. Organismos de veloz reproducción, criados para la biosorción. Ej.: Quitosán.

1.2.1 Adsorción

La adsorción es pues, el fenómeno por el que un sólido o líquido atrae en su superficie, y retiene en ella, átomos, iones y/o moléculas de gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos. Al final de este proceso se forma una película de adsorbato en la superficie del adsorbente. (Figura 1-3)

Cuenta con el adsorbato, que no deja de ser el contaminante soluble que es eliminado (o se trata de eliminar) de la disolución, quedando atrapado en la superficie del sólido, que es el adsorbente. Si el proceso es realizado de forma inversa, se realiza la desorción [12].

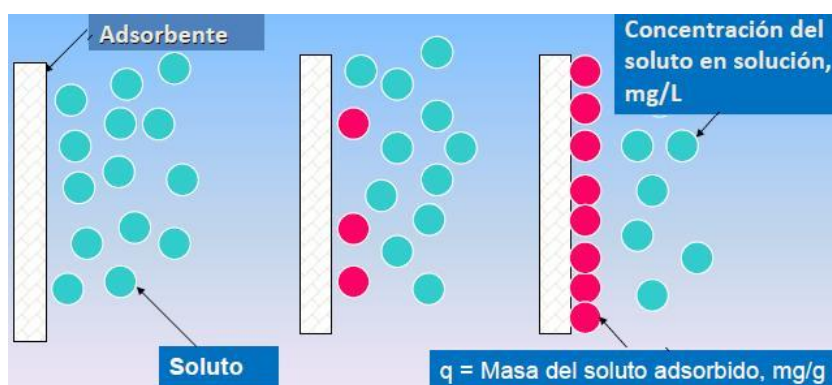


Figura 1-3 Adsorción [13]

Importante no confundir el proceso de adsorción con el de absorción, considerado un fenómeno de adición de volumen. (Figura 1-4)

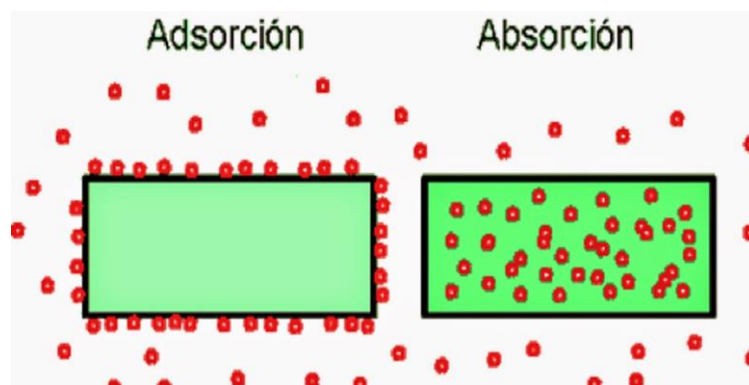


Figura 1-4 Adsorción VS Absorción [14]

En función a la naturaleza de la atracción que existe entre adsorbente y adsorbato, encontramos adsorciones debidas a tres causas [15]:

1. Atracción eléctrica, o por intercambio; debido a la atracción electro-estática existente entre la superficie del adsorbente y el adsorbato.
2. Fuerzas de Wan der Waals, o física; caso principal de la adsorción por carbón activo. El adsorbato se traslada “libremente” por la superficie del adsorbente, no tiene un lugar fijo. Suele ocurrir a bajas temperaturas.
3. Química, o quimisorción; a altas temperaturas, debido a la atracción química adsorbente-adsorbato.

Aun así, en la realidad, la mayoría de las veces que se da un fenómeno suele ser combinación, al menos, de dos de estos fenómenos.

Los parámetros que definen la capacidad de adsorción de un compuesto dado sobre un adsorbente son muy diversos. Aun así, se pueden establecer una clasificación basada en la Tabla 1-1:

Propiedades del sólido	Naturaleza del adsorbato	Características de la fase líquida	Competencia entre adsorbatos
Superficie específica: Directamente proporcional. Distribución del tamaño de poro: Determina la superficie accesible de adsorción. Tamaño de partícula del adsorbente: Depende del adsorbato a tratar.	Solubilidad del adsorbato en el disolvente: A mayor solubilidad, menor adsorción. Estructura del adsorbato: Grupos funcionales favorecen la adsorción. Tamaño molecular del adsorbato: Determina la velocidad del proceso y su capacidad. Naturaleza iónica del adsorbato: Depende de la naturaleza del adsorbente.	pH: Determina la concentración de iones hidroxilo e hidronio en el medio. Además condiciona el grado de disociación absorbible. Temperatura: A mayor temperatura menor adsorción, por regla general, pero hay excepciones. Naturaleza del disolvente: 1. <u>Naturaleza Química:</u> 2. <u>Tensión superficial:</u>	Influye tanto en la capacidad de adsorción como en la velocidad del proceso, ralentizándolo.

Tabla 1-1 Parámetros que delimitan la adsorción [16]

1.3 Carbón activo como elemento bio-sorbente.

El carbón y materiales hechos de este elemento, bien conocido por el ser humano, ya que ha sido utilizado desde hace años y años en prácticas de muy diversa índole; como en el 1550 a.C., cuando se utilizó en la Antigua Grecia como medio medicinal o en la Primera Guerra Mundial, cuando se usó para hacer filtros de máscaras de gas.

Por su parte, el carbón activo (Figura 1-5), tiene como principal cualidad su gran superficie para poca masa que alcanzan valores entre 500 o 1500 m²/g, y esta gran superficie es, en parte, por su gran porosidad; debida a las altas temperaturas y la inyección de vapor. Es por ello que se asemeja su estructura o esqueleto, metafóricamente, con una esponja. Cabe resaltar que el área de este material es mayoritariamente interna, gracias a la porosidad anteriormente mencionada. Esta superficie es importante, ya que, el carbón activo suele adsorber por fuerzas de Van Der Waals; por ello, a mayor superficie específica (y ésta es elevada), más podrá adsorber. [17]. El carbón activo tiene pues, dos modos principales de adsorción:

- Fisisorción: La más común; sin intercambio de electrones y, por ello, reversible.
- Quimisorción: Menos frecuente; ya que ocurren cambios estructurales.



Figura 1-5 Carbón activo (Elaboración propia)

1.3.1 Clasificación de poros del carbón activo.

Según su función [17]:

1. Poros de adsorción: De un tamaño cinco veces superior al de la molécula que va a retenerse ahí, son simplemente espacios entre placas gráficas. Las placas atraen con fuerza el material a adsorber.
2. Poros de transporte: De tamaño mayor y más variable, donde solo una superficie de este espacio ejerce atracción sobre el adsorbato, por lo que no lo retiene con firmeza y se mueven hacia zonas de una mayor atracción.

Según su tamaño: (Figura 1-6)

1. Micro-poros, tamaño inferior a 2 nm.
2. Meso-poros, tamaño comprendido entre 2 y 50 nm.
3. Macro-poros, tamaño comprendido entre 50 y 100 nm.

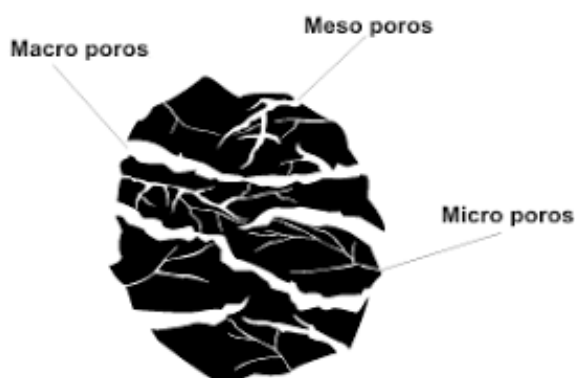


Figura 1-6 Tamaño poros [18]

1.3.2 Propiedades que afectan al proceso de adsorción del carbón activo.

La capacidad de adsorción depende, no sólo del medio en el que se realiza dicho proceso, sino también de las propiedades del carbón en sí o del residuo a eliminar. Se puede establecer la siguiente clasificación [15]:

1. Propiedades dependientes del propio carbón activo: El tamaño ideal de los poros para una adsorción óptima con este material es de entre uno y cinco veces el del residuo. Distintas repelencias de origen químico adsorbente-adsorbato pueden reducir el rendimiento.
2. Propiedades dependientes del residuo (adsorbato): El carbón activo siempre atrae mejor los residuos de naturaleza orgánica frente a los de naturaleza inorgánica. A mayor peso molecular su atracción se incrementa, una molécula no polar se atrae con más fuerza que una que sí lo es, igualmente pasa con una molécula ramificada frente a una que no lo está.
3. Propiedades dependientes de medio: A menor pH, mayor adsorción (salvo compuestos muy ácidos), la temperatura tiene poca influencia, aun así, a más temperatura aumenta la adsorción.

1.3.3 Efecto en la adsorción de la forma del carbón activo.

Como se muestra en la Figura 1-7 carbón activo puede ser encontrado de diversas formas, según la función a determinar:

1. Granular, granos irregulares de carbón activo que se introducen en el fluido a depurar, generalmente en gases. Se fabrican una amplia gama de tamaños, aunque prioriza la “estándar americana”. El tamaño ideal es aquel que, con el menor tamaño posible, no produce una bajada de la presión en el fluido (gas) desmedida.
2. Polvoreado, es un caso extremo del granular; y no puede usarse en lechos fijos, por la bajada de presión que produciría en el gas. Se mezcla con el líquido a desintoxicar y se agita para posteriormente dejar sedimentar y, con un filtro (tipo prensa), se separa. Aun pareciendo que al ser de tamaño inferior al granular su superficie es mucho mayor que éstos, no es así; debido a la superficie extra que proporcionan los poros, casi inexistentes en esta forma del carbón activo.
3. Pelletizado, proceso posterior a la pulverización; se lleva a cabo con agentes ligantes (alquitrán, glucosa...). Forma normalmente cilíndrica y no presentan una fuerte caída de presión. Su forma geométrica cilíndrica proporciona seguridad en procesos en los que se quiera evitar pérdidas de partículas.

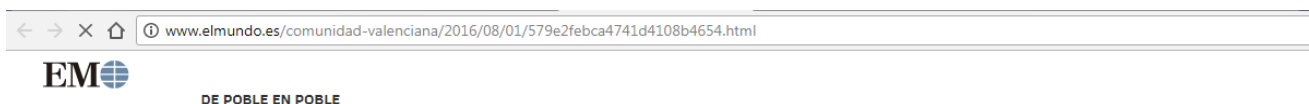


Figura 1-7 Granular (abajo izquierda); Pelletizado (abajo derecha); Polvoreado (arriba) [19]

1.4 Algas como elemento bio-sorbente.

Como elementos bio-sorbentes encontramos una amplia gama. Desde serrín hasta hongos, pasando por las algas marinas. Centrando la atención en este último ejemplo, las algas marinas que son, hoy día, poco más que un desecho; poseen una gran cantidad de características beneficiosas para el medio ambiente. Las algas proliferan y crecen en prácticamente la totalidad del océano, yaciendo muchas de éstas en las orillas de la costa española, causando mal olor y un deterioro visual del paisaje (Figura 1-9); con el consiguiente gasto de eliminación de dicho “residuo”. Además, la gran diversidad existente de esta planta marina y la posición geoestratégica de España, y más concretamente, de Galicia, para encontrar diferentes ejemplos de ésta, hace de su estudio un reto ambicioso, pero alcanzable, para indagar en el conocimiento de sus características beneficiosas para el medio ambiente; concretamente, siendo usada como elemento bio-sorbente, propiedad gratamente provechosa en la depuración de aguas ionizadas. [10]

Las algas poseen, en mayor o menos medida en función de su especie, varios componentes adsorbentes, como fucanoides, alginatos, proteínas fosfatadas... que incrementan notablemente su capacidad de adsorción; sin la necesidad de ser tratadas previamente y sin aumentar el coste de su adquisición. Por supuesto, son plantas marinas inofensivas contra el medio ambiente y contra el ser humano, y su no-contaminación; mejor dicho, su ayuda a la descontaminación, mientras se descontamina usando esta especie, sería bien aceptada por la población [1].(Figura 1-8)



Las algas de la orilla no son "basura"

Figura 1-8 Las algas de la orilla no son basura [20]



Figura 1-9 Acumulación de algas en la orilla. (Elaboración propia)

Han sido realizados estudios para incrementar la capacidad de adsorción de estas plantas marinas, modificándolas químicamente, pero los resultados no fueron satisfactorios, ya que el dinero invertido no corresponde con los resultados obtenidos. Las modificaciones se llevaron a cabo con HCl, NaOH... Aunque si se necesitara una estabilidad física mayor si podría llevarse a cabo dicha modificación, asumiendo, lógicamente, el incremento económico de dicho proceso. [1]

Los componentes que hacen de las plantas marinas unos elementos altamente adsorbentes son, principalmente, dos: los alginatos y los fucoidanos.

1.4.1 Alginatos.

De la familia de los polisacáridos lineales Figura 1-10, que presenta uniones de ácido 1,4 β -D manurónico (M) y α -L gulurónico (G) expuestos de forma irregular. La dimerización de cadenas de alginato en solución forma geles de este compuesto ("Egg Box") que atrapa cationes divalentes, favoreciendo la adsorción.

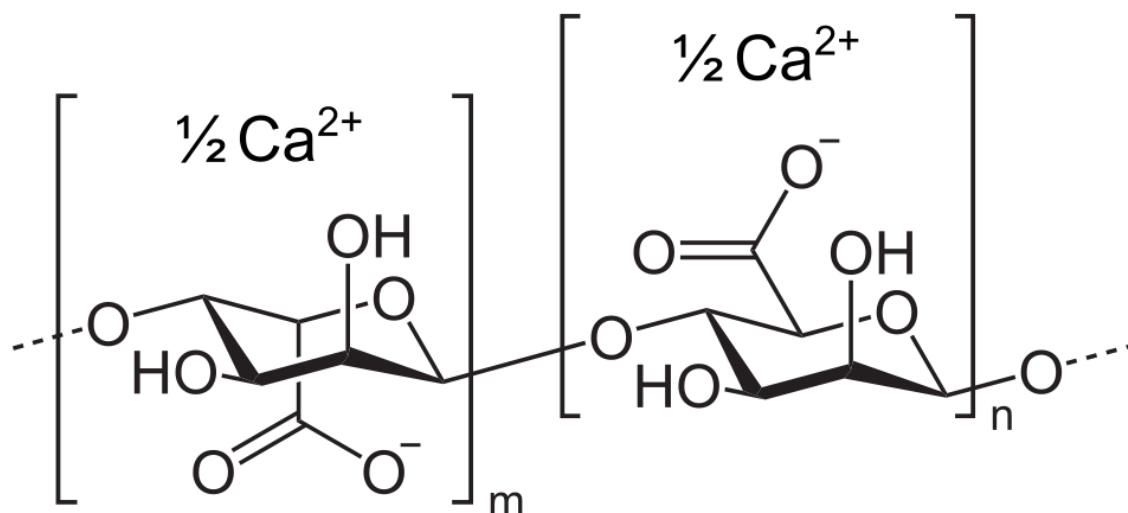


Figura 1-10 Coordinación del calcio con el alginato bajo el modelo egg-box [4]

Las algas marinas tienen un gran contenido en alginato, que hace que sea el mejor ejemplo de adsorbente para estudiar el fenómeno a tamaño molecular. Estas plantas son el único tipo de adsorbente en el que los alginatos realizan un noventa por ciento del trabajo.

1.4.2 Fucoidanos

Polisacáridos con grupos de sulfato esterificados de pKa con valores comprendidos entre 1 y 2.5. Su capacidad de adsorción es francamente más baja, mas su verdadera efectividad aparece cuando nos encontramos con pH bajos, ácidos (con pH igual a tres o incluso valores cercanos a dos). Lo que lo diferencia a las algas de otros adsorbentes.

Aun así, a valores muy ácidos, las cadenas de alginatos se vuelven inestables y deterioran el funcionamiento de alga como adsorbente en este medio [10].

1.5 Objetivos.

La adsorción es un proceso de separación que permite retener sustancias disueltas en agua sobre un material adsorbente sólido. Este proceso puede emplearse para la eliminación de diversos contaminantes presentes en el agua con el objetivo de mejorar su calidad. Diversos residuos orgánicos muestran una significativa capacidad de adsorción tanto para la retención de metales como otros compuestos orgánicos. Trabajos previos sugieren que la biomasa de algas tiene las características adecuadas para actuar como adsorbente de metales en aguas. Los objetivos de este trabajo son:

1. Identificar residuos de biomasa de algas, fácilmente disponibles y de bajo coste, que pudieran presentar una capacidad de adsorción tal que hagan factible su empleo como adsorbente. La biomasa de algas de diversas especies existentes en las costas gallegas han mostrado una capacidad muy interesante para la retención de metales catiónicos (cobre, zinc, cadmio,...) metales aniónicos (Cr,...) así como otras especies tóxicas.

2. Caracterizar la capacidad de adsorción de la biomasa de algas para metales catiónicos (Cu^{2+}) y aniónicos (Cr (VI)).

3. Establecer las condiciones de adsorción óptimas considerando la concentración de metal, la relación adsorbente/adsorbado, el tiempo de contacto y el pH del medio.

2 ESTADO DEL ARTE

El agua es, posiblemente, el elemento más necesario para la vida del ser humano y se encuentra a su alcance en la naturaleza. Mas ésta no siempre está en condiciones de ser usada, y necesita, frecuentemente, de una depuración para su uso. De una depuración que busque, de forma principal, la eliminación de toda aquella sustancia perjudicial o, simplemente, no necesaria para la función que va a desempeñar el agua a tratar. Esta manipulación del agua puede desarrollarse por medio de procedimientos de muy variados, desde membranas físicas o, si el tamaño del contaminante es muy reducido, por la técnica de la adsorción. A continuación quedarán expuestos los tratamientos más usados en la descontaminación del agua hoy en día.

2.1 Tratamientos del agua.

Todos los tratamientos que se expondrán a continuación han sido referenciados con la publicación de la Organización Mundial de la Salud titulada “Guías para la calidad del agua potable” para su correcta definición. Como bien es conocido el agua se encuentra en contacto permanente con tuberías y/o distintas superficies con contribuyen en mayor o menor medida a su contaminación; es por ello que se debe siempre tratar del mejor modo posible en función a su trabajo a desempeñar. Además, la micro-vida que se puede producir previo al transporte del agua por esas tuberías (o ya en el propio transporte) son otro factor a tener en cuenta. Es decir, los contaminantes que pueden estar presentes en el agua son tan diversos como los métodos para el correcto tratamiento de ésta. Entre los métodos más comunes de tratamientos de agua contaminada se pueden encontrar [5] :

2.1.1 Cloración.

Este proceso de desintoxicación de agua puede realizarse de diversos modos, como por ejemplo, gas de cloro licuado, gránulos de hipoclorito cálcico o generadores de cloro en el propio lugar a tratar... y con diferentes técnicas, como son la cloración a dosis crítica, cloración marginal...

El objetivo buscado por este proceso es la desinfección microbiana, aun así, el cloro, debido a sus propiedades, ayuda a eliminar sustancias químicas.

Una desventaja del uso de este método de desinfección es que puede reaccionar con materia orgánica natural, aunque estos subproductos no deseados pueden ser erradicados si se optimiza el proceso, lo que incrementaría su precio.

2.1.2 Ozonización.

El ozono, gas imprescindible y principal de este proceso, tiene numerosos usos en la desintoxicación del agua, incluso puede ser usado como desintoxicante primario. Su mayor uso reside en la eliminación de sustancias orgánicas naturales, ya que aumenta la bio-degradabilidad de éstas.

Como punto negativo, decir que este proceso requiere, de forma general, un tratamiento posterior para la eliminación de las sustancias orgánicas biodegradables, como por ejemplo, la filtración o un tratamiento de adsorción con carbón activo granular.

2.1.3 Filtración

En este proceso se separan las partículas del agua con diferentes tipos de filtros, ya sean físicos (por gravedad, horizontales, a presión) o biológicos (lenta en arena).

Este tratamiento tiene una clara limitación, necesita el espacio suficiente para poder contener las sustancias sólidas a separar dentro de la disolución y otro para poder tenerlas una vez se haya realizado el proceso. Además, algunos procesos de filtración necesitan previamente de un proceso, como una sedimentación o una coagulación.

2.1.4 Aeración.

Proceso que elimina los gases y compuestos volátiles gracias al arrastre con agua. Suele requerir de una compleja planta especializada que aporte una gran transferencia de la fase líquida gaseosa.

Se usa para eliminar sustancias orgánicas volátiles (disolventes), radón... El modo de aeración más usado es el conocido como “en cascada”.

2.1.5 Coagulación química.

Posiblemente el tratamiento con uso más extendido a la hora de tratar aguas superficiales. La calidad de este proceso depende de factores como la calidad del agua bruta, del coagulante y de factores operativos (condiciones de mezclado, pH, dosis de coagulación...) Finalmente, el flóculo es retirado del agua tratada por procedimientos como la sedimentación, la flotación... y después se hace fluir al agua por filtros rápidos por gravedad, para eliminar posibles sólidos remanentes.

Para la optimización de este proceso se necesita de una dosis idónea de coagulante y de pH; que son determinados mediante pruebas y ensayos a pequeña escala. En este proceso se suele usar carbón activo en la coagulación para la adsorción de sustancias orgánicas.

2.1.6 Intercambio de iones.

Los iones son permutados por otros de igual carga. Se intercambian entre una resina en estado sólido y la disolución acuosa, que ve reducida su dureza por este cambio de iones positivos. El agua fluye en permanente contacto con una resina catiónica para que se produzca dicho proceso. La resina se regenera una vez ha perdido sus iones positivos. Para hacer este proceso más rápido existe la posibilidad de “desalcaldizar” el agua.

2.1.7 Procesos de membrana a alta y baja presión.

Ejemplos conocidos de este proceso de depuración del agua son la osmosis inversa, la ultrafiltración, microfiltración e, incluso, nanofiltración.

Son de alta presión los que usan una membrana semipermeable (no deja pasar el soluto) y el disolvente atraviesa dicho filtro de forma natural; al trasladarse de un sitio de concentración menor a uno con mayor (ósmosis). Si se realiza el paso de disolvente en sentido contrario se llama ósmosis inversa.

Los procesos a baja presión se caracterizan por poros de tamaño mayores y, como el nombre invita a pensar, una menor presión.

2.1.8 Adsorción sobre carbón activo.

El carbón activo (o activado) se puede tener en forma de polvo, y para descontaminar el agua se suele usar en forma de pasta y más tarde se separan tratamientos junto con los lodos que se obtienen en éstos. Debido a esta característica se usa en instalaciones de tratamiento de agua que poseen filtros. Tiene una eficiencia inferior que cuando este mismo carbón activo se usa en forma granular; que además se usa en la eliminación de sabores y olores. Se usa frecuentemente en lechos fijos, tanto para eliminar compuestos químicos como en torres de filtración.

TIPOS DE CARBÓN ACTIVO SEGÚN ORIGEN	APLICACIÓN EN SANEAMIENTO DE AGUA	DETALLES
Vegetal	• Agua residual con colores fuertes y elevada cantidad de grasas, además de compuestos de alto peso molecular. • Potabilización de agua superficial con alto contenido de materia orgánica natural.	Debe ser macro-poroso, por el elevado tamaño molecular de los contaminantes. Comúnmente usado en industria textil, alimenticia y del petróleo. Se aplica de forma granular.
Mineral lignítico	• Agua residual con contaminantes de muy diversa índole.	Poros de distintos tamaños, por los diferentes tipos de residuos. Carbón de dureza baja.
Mineral bituminoso	• Aguas contaminadas con moléculas de peso molecular intermedio. • Saneamiento de aguas superficiales o con contenido bajo en algas.	Debe ser meso-poroso, por el tamaño molecular de los contaminantes. Adecuado cuando los contaminantes son no volátiles.
Concha de coco	• Potabilización de aguas subterráneas. • Eliminación de olores y sabores en compuestos volátiles. • Agua residual con compuestos volátiles. • Decloración.	Mayor número de micro-poros, idoneidad para partículas pequeñas. Altamente resistente a la abrasión.

Tabla 2-1 Aplicaciones carbón activo en agua en función a su origen. (Elaboración propia)

Como se puede apreciar, las posibles técnicas de saneamiento de agua ya son numerosas, y aun así se sigue procediendo en la investigación de nuevas técnicas para la descontaminación del agua. Cada vez se intenta que sean más respetuosas con el medio ambiente y más efectivas y eficaces, es ahí donde reside la importancia de la búsqueda constante de materiales adsorbentes de bajo coste y que sean respetuosos con el medio ambiente, como, por ejemplo, las algas.

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Metodología.

3.1.1 Procedimiento seguido.

El procedimiento experimental seguido en este trabajo fin de grado se muestra en la Figura 3-1. El objetivo de este trabajo es identificar y caracterizar residuos orgánicos que puedan actuar como adsorbentes de metales presentes en aguas contaminadas. Se ha seleccionado como residuo orgánico de bajo coste la biomasa de tres especies de algas (y un residuo de una de éstas) para evaluar su capacidad de adsorción de dos metales modelo: cobre y cromo. Se ha utilizado el carbón activo como adsorbente de referencia. En una primera etapa se ha determinado la capacidad de adsorción de la biomasa de algas y del carbón activo frente a las especies metálicas Cu^{2+} y dicromato Cr (VI). Con estos experimentos se ha pretendido seleccionar aquel material adsorbente que mejor capacidad de adsorción presente para al menos uno de los dos metales. En la segunda etapa, se ha realizado la caracterización del proceso de adsorción entre el adsorbente y el metal seleccionados mediante un diseño experimental central con tres variables que serán la masa de adsorbente, la concentración de metal en el agua y el tiempo de contacto. Los resultados de esta segunda etapa permitirán definir cuáles son las condiciones óptimas de adsorción para el adsorbente y el adsorbato seleccionados. Finalmente, la segunda fase fue llevada a cabo con dos adsorbentes distintos y con un contaminante común, es decir, se realizó dos veces, una con un alga y la segunda vez con otra; en el mismo medio contaminado.

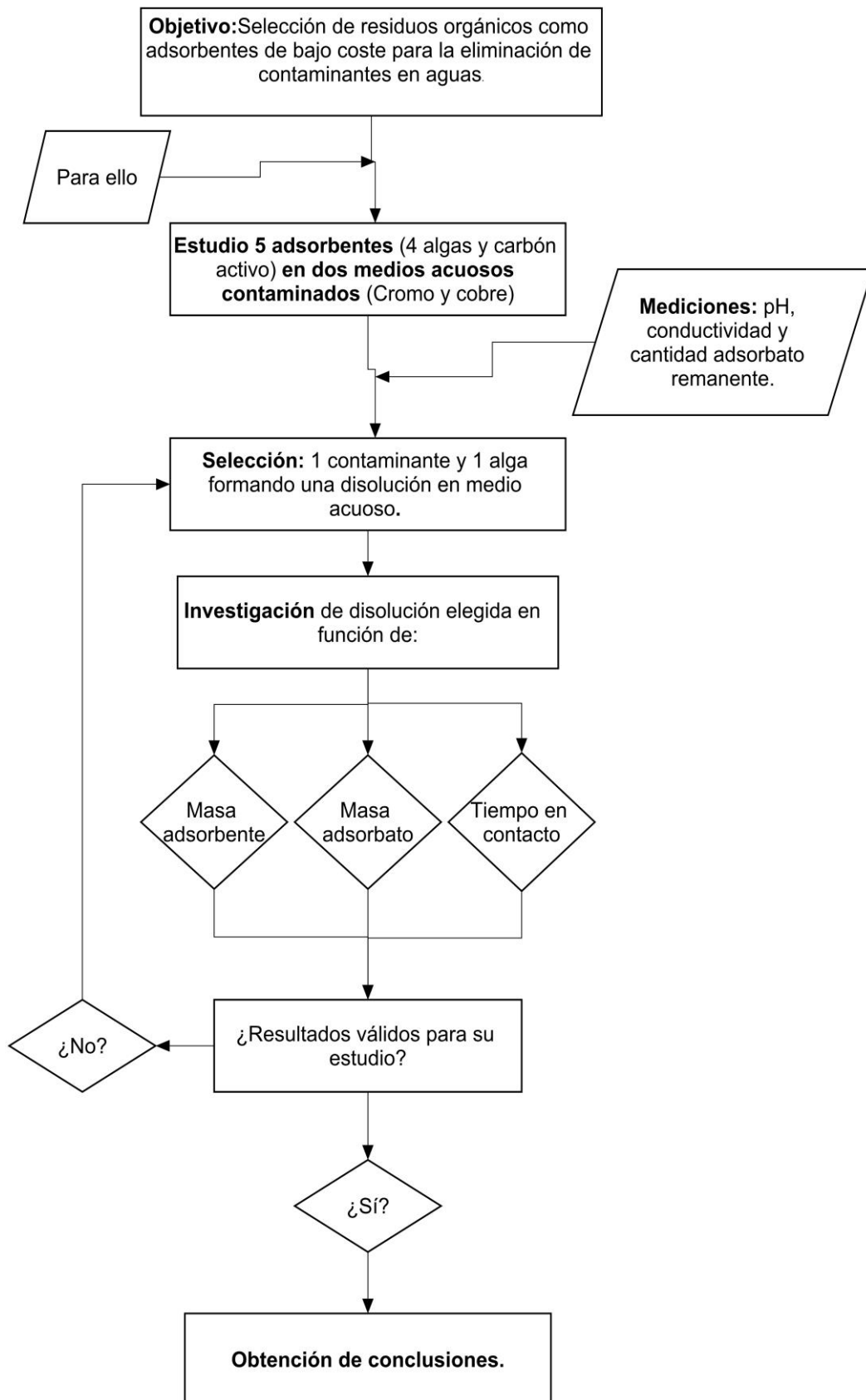


Figura 3-1 Procedimiento TFG (Elaboración propia)

3.1.2 Materiales y reactivos.

Los materiales reactivos empleados en la realización de este trabajo fin de grado corresponde con elementos habituales en un laboratorio de química. Entre los materiales podemos destacar una balanza analítica, un medidor de pH y conductividad, así como diferentes elementos de plástico y vidrio para el manejo y medida de líquidos. Como reactivos, se ha empleado sulfato de cobre y dicromato de potasio para preparar las disoluciones de los metales en agua. También se ha empleado sustancias como amoníaco, ácido sulfúrico y difenilcarbazida, para la determinación analítica de la concentración de metales en aguas. Por último se debe citar que se ha empleado como adsorbentes la biomasa de tres algas (y el residuo de una de éstas) y carbón activo comercial.

➤ Materiales

- Agitador magnético.
- Matraz.
- Vidrio de reloj.
- Pipeta.
- Balanza.
- Vaso de precipitado.
- Agitador magnético.
- Espectrofotómetro.
- Tubos de ensayo.
- Medidor de pH.
- Medidor de conductividad.
- Muestras volumen 50 milímetros.
- Filtros.
- Disoluciones tampón (para calibrar medidor de pH y de conductividad)

➤ Reactivos

- Adsorbatos.
 - Sulfato de cobre (II).
 - Dicromato de potasio
- Adsorbentes.
 - *Arthrospira platensis* (Espirulina)
 - *Porphyra umbilicales* (Sushi Nori)
 - *Torta Spinosum*.
 - *Puina Joyn Spinosum*.
 - Carbón activo.
- Medio.
 - Agua destilada.
- Auxiliares
 - Amoníaco.
 - Ácido sulfúrico.
 - Difenilcarbazida.
 - Naranja de metilo.
 - Potasio permanganato.
 - Azida de sodio.
 - Ácido fosfórico.

3.2 Desarrollo experimental

El trabajo experimental cuenta con dos partes bien diferenciadas; una primera en la se investigaron las capacidades de las algas sobre aguas contaminadas con cromo o con cobre; y una segunda parte en la que se realizó un estudio detallado del proceso de adsorción para un metal contaminante concreto, con dos de los adsorbentes, por separado, cada uno de ellos con unas características distintas.

3.2.1 Disoluciones de metales.

El primer paso realizado en este trabajo consistió en la preparación de las aguas contaminadas. Se preparó 1 L de disolución de sulfato de cobre (II) (CuSO_4) con una concentración de 500 mg/L usando agua destilada. De forma similar se preparó 1 L de disolución de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) de 500 mg/L. Las sales metálicas se disolvieron por separado en agua desionizada usando un vaso de precipitados y un agitador magnético. Una vez disuelta la sal del metal, el líquido se vertió en un matraz aforado de 1 L y se completó con agua desionizada hasta la marca de enrase.

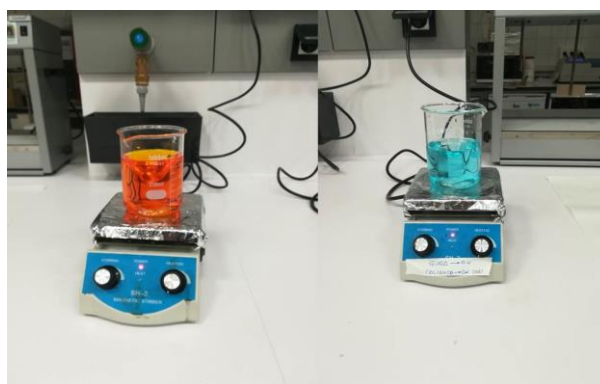


Figura 3-2 Dicromato potásico y sulfato de cobre (II) (Elaboración propia)

3.2.2 Adsorbentes.

Los adsorbentes usados en este trabajo fueron los que se relacionan a continuación: *Arthrospira platensis* (Espirulina), *Porphyra umbilicales* (Sushi Nori), *Puina Joyn Spinosum* y la torta de *Spinoserum* obtenida tras el procesado industrial de esta alga. Como adsorbente de referencia se usó carbón activo.

- *Arthrospira platensis* (Espirulina): Micro alga de agua dulce con crecimiento elevado y gran productividad que, debido a los nutrientes que aporta, se usa como suplemento alimenticio. La fracción de alga desechada en su producción podría ser invertida en la eliminación de metales.
- *Porphyra umbilicales* (Sushi Nori): Alga de uso común usada principalmente en especialidades culinarias de origen oriental, más concretamente japonés. Y, como en el primer caso, la fracción de alga desechada se podría usar como adsorbente de metales.
- *Puina Joyn Spinosum*: Usada para obtener sustancias de interés comercial e industrial como, por ejemplo, el carragenato.
- Torta *Spinoserum*: Es el residuo al que se reduce la *Puina Joyn Spinosum* una vez se han extraído de ésta los componentes necesarios para su función.



Figura 3-3 *Arthrospira platensis* (Espirulina), *Porphyra umbilicales* (Sushi Nori) y *Torta Spinosum* (Elaboración propia)



Figura 3-4 *Puina Joyn Spinosum* y Carbón Activo (Elaboración propia)

3.2.3 Ensayos de adsorción.

Los experimentos de adsorción se realizaron disolviendo 0,5 g de adsorbente con 50 mL de la disolución de metal correspondiente. Así, se realizaron 5 experimentos para determinar la adsorción de cobre en la biomasa de algas y carbón activo (Figura 3-5); y otros 5 experimentos para determinar la adsorción del cromo (Figura 3-6). La mezcla adsorbente-adsorbato se mantuvo en contacto con agitación durante un tiempo de 24 horas para asegurar que se alcanzó el equilibrio de adsorción. Entonces fueron separados la fase sólida de la fase líquida y se determinó la concentración de metal en que el líquido. Eso permitió determinar la cantidad de metal retenido en el sólido por diferencia entre la concentración inicial y final en el líquido.



Figura 3-5 Ensayos de adsorción con cobre (Elaboración propia)



Figura 3-6 Ensayo de adsorción con cromo (Elaboración propia)



Figura 3-7 Muestras en el shaker (Elaboración propia)

3.2.3.1 Caracterización de las disoluciones de metales.

Fueron utilizados una disoluciones de sulfato de cobre y dicromato de potasio de 500 mg/L para la realización de los experimentos de adsorción. Con el objetivo de establecer las condiciones iniciales, se midió el pH y la conductividad eléctrica con la ayuda de medidor multi-paramétrico a temperatura ambiente, a 20 °C, que es la temperatura utilizada en la realización de los experimentos de adsorción. Tras el proceso de adsorción, fue separado la fase líquida la fase sólida y se determinó el pH y la conductividad eléctrica en la fase líquida, el proceso se realizó gracias al uso de un medidor de pH y un medidor de corriente, de forma directa (Figura 3-8). La concentración de metales en la fase líquida se llevó a cabo usando los correspondientes métodos analíticos colorimétricos, que se detallan a continuación para cada contaminante.



Figura 3-8 Medidor de pH (izquierda) y de conductividad (derecha) (Elaboración propia)

- Método colorimétrico para Cr(VI):

La concentración de Cr (VI) en disolución acuosa puede ser determinada haciendo reaccionar el cromo con la difenilcarbazida, formándose un compuesto coloreado que puede ser medido que un espectrofotómetro. El procedimiento es el siguiente

1. Se toman 4 mL de muestra a medir.
2. Se añaden 0.5 mL de disolución de ácido sulfúrico (20 g/L de sulfúrico comercial en agua desionizada) y se agita.
3. A continuación, se añaden 0.5 mL de la disolución de DFC (difenilcarbazida, 1 g/L) y se agita nuevamente.
4. Tras esperar 5 min, se mide la absorbancia a 540 nm frente a un blanco en el espectrofotómetro. (Figura 3-16)

Por último, se calcula la concentración de cromo con la absorbancia obtenida y la recta de calibrado preparada usando el mismo procedimiento con disoluciones de Cr (VI) entre 0.5 y 2 mg/L.



Figura 3-9 Ácido sulfúrico y difenilcarbazida. (Elaboración propia)

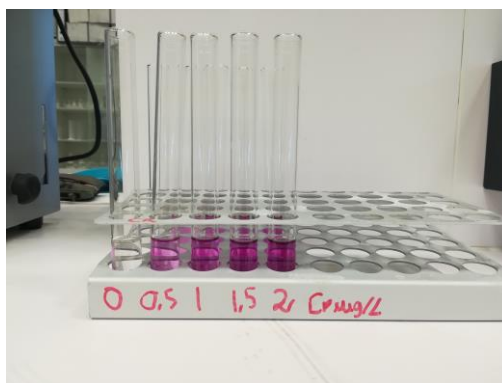


Figura 3-10 Disoluciones para calibrado de Cromo (Elaboración propia)

Cr(VI) (mg/L)	ABS @ 540 nm		Media	Error
0	0	0	0	0
0,5	0,305	0,299	0,302	4,24E-03
1	0,622	0,621	0,6215	7,07E-04
1,5	0,936	0,938	0,937	1,41E-03
2	1,229	1,247	1,238	1,27E-02

Tabla 3-1 Calibrado Cromo

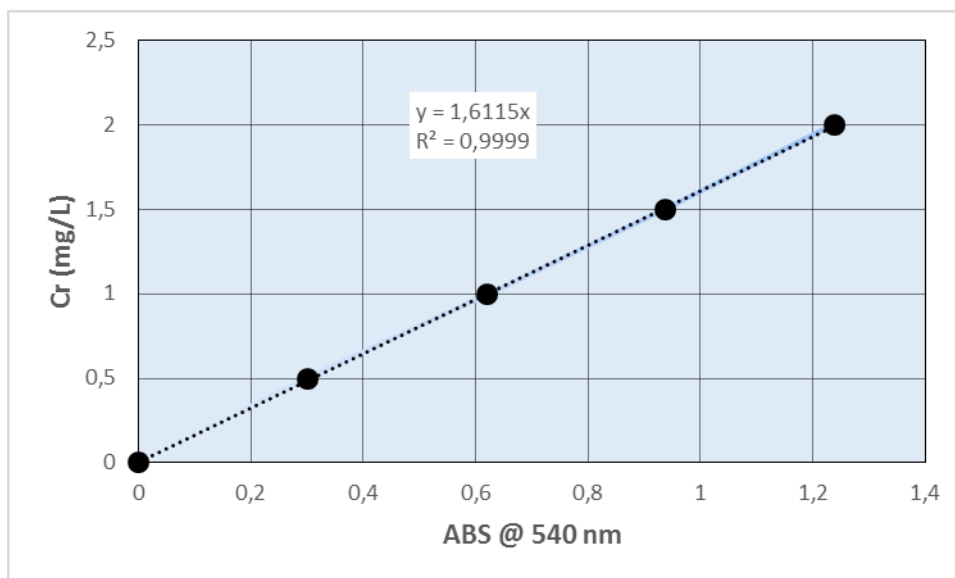


Figura 3-11 Calibrado de Cromo (Elaboración propia)

- Método para la determinación de Cu:

El método de determinación del cobre se basa en la formación de unión complejo entre el cobre y el amoníaco. Este ión complejo presenta un color azul intenso que puede ser medido en un espectrofotómetro. El procedimiento de medida es el siguiente:

1. Se toman 4 mL de muestra problema
2. Se añade 1 mL de la disolución de NH_3 (2,5% NH_3 en agua) y se agita.
3. Se mide la absorbancia a 600 nm frente a un blanco.

Para finalizar, se calcula la concentración de Cobre con la absorbancia y la recta de calibrado preparada usando el mismo procedimiento con disoluciones de Cu de concentración conocida entre 0 y 500 mg/L (Figura 3-16).

Los primeros valores dados en la calibración del cobre no fueron los apropiados dado el bajo rango de los mismos, y por ello, esta calibración tuvo que llevarse a cabo de nuevo, alterando la concentración de cobre para obtener valores óptimos de acuerdo a la función que desempeñó posteriormente.



Figura 3-12 Amoníaco. (Elaboración propia)

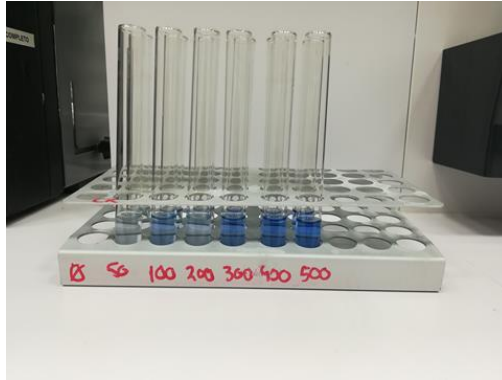


Figura 3-13 Disoluciones para calibrado de Cobre (Elaboración propia)

Cu (mg/L)	ABS @ 600 nm		Media	Error
0	0	0	0,000	0
5	0,000	0,000	0,000	0,0000
10	0,003	0,003	0,003	0,0000
20	0,009	0,014	0,012	0,0035
30	0,016	0,016	0,016	0,0000
40	0,022	0,022	0,022	0,0000
50	0,033	0,034	0,034	0,0007
60	0,034	0,033	0,034	0,0007
80	0,046	0,046	0,046	0,0000
100	0,058	0,059	0,059	0,0007
500	0,290	0,288	0,289	0,0014

Tabla 3-2 Calibrado de Cobre (Elaboración propia)

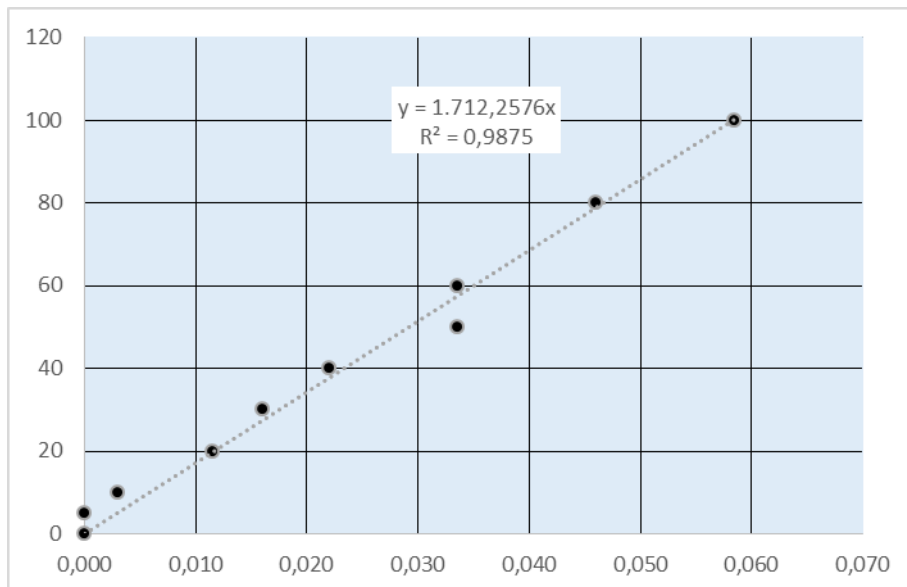


Figura 3-14 Calibrado de Cobre (Y=Cu (mg/L); X= ABS (600nm)) (Elaboración propia)

Cu (mg/L)	ABS @ 600 nm		Media	Error
0	0	0	0,000	0
50	0,030	0,035	0,033	0,0035
100	0,052	0,065	0,059	0,0092
200	0,120	0,124	0,122	0,0028
300	0,183	0,183	0,183	0,0000
400	0,240	0,244	0,242	0,0028
500	0,300	0,297	0,299	0,0021

Tabla 3-3 Calibrado de Cobre (Elaboración propia)

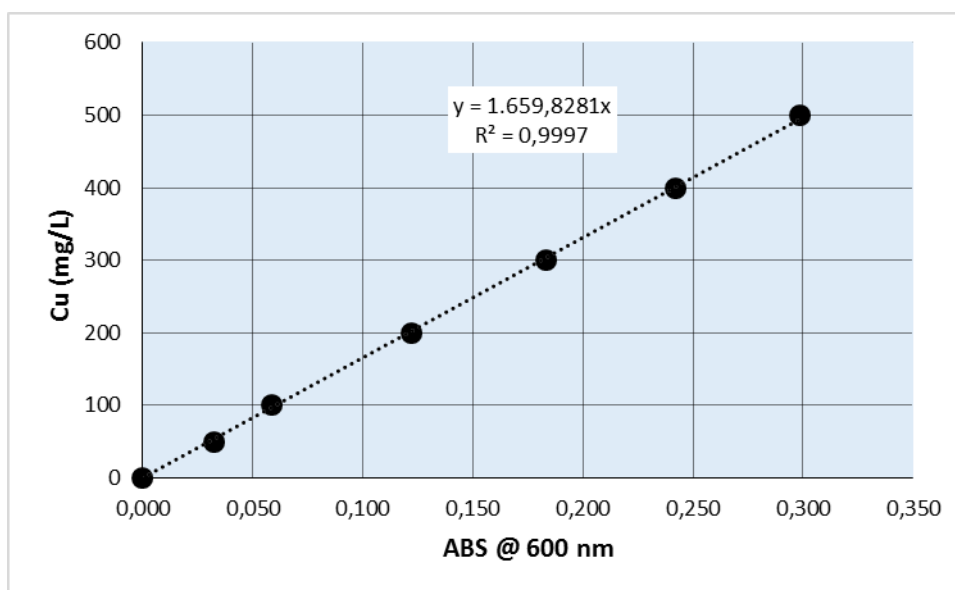


Figura 3-15 Calibrado de cobre (Elaboración propia)



Figura 3-16 Espectrofotómetro (Elaboración propia)

3.2.4 Adsorción de Cromo con el alga *Porphyra umbilicales* (Sushi Nori).

Una vez se ha realizado la primera fase, se estudia el proceso de adsorción de Cr (VI) con el alga *Porphyra umbilicales*. Las variables a estudiar fueron el tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato, la concentración de Cr (VI) y la cantidad de adsorbente (alga). La relación entre el adsorbente (el alga) y el adsorbato (la disolución de Cr (VI)) se mantuvo constante en un valor de 0,5 g por cada 50 mL. La Tabla 3-4 muestra las condiciones experimentales de los 20 experimentos del diseño central utilizado. El objetivo principal no es otro que el de determinar que factor es aquel que

determina en mayor medida la cantidad de adsorción en cada disolución. Las disoluciones se llevaron a acabo del siguiente modo:

Masa molecular $K_2Cr_2O_7 = 294,19 \text{ g/mol}$

Masa molecular $Cr = 51,996 \text{ g/mol}$

$$\frac{1L}{0,25 L} = \frac{2000mg}{X} \rightarrow X=500mg \text{ de Cromo, a los que equivalen } 1414,5 \text{ de } K_2Cr_2O_7$$

- De esta disolución, se realizaron los experimentos número 1, 2, 5 y 6.

$$\frac{1L}{0,25 L} = \frac{5000mg}{X} \rightarrow X=1250mg \text{ de Cromo, a los que equivalen } 3536,2 \text{ de } K_2Cr_2O_7$$

- De esta disolución, se realizaron los experimentos número 3,4, 7 y 8.

$$\frac{1L}{0,5 L} = \frac{3500mg}{X} \rightarrow X=1750mg \text{ de Cromo, a los que equivalen } 4950,7 \text{ de } K_2Cr_2O_7$$

- De esta disolución, se realizaron los experimentos número 9,10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 20.

$$\frac{1L}{0,05 L} = \frac{977mg}{X} \rightarrow X=48,9mg \text{ de Cromo, a los que equivalen } 138,2 \text{ de } K_2Cr_2O_7$$

- De esta disolución, se realizó el experimento número 11.

$$\frac{1L}{0,05 L} = \frac{6023mg}{X} \rightarrow X=301,2mg \text{ de Cromo, a los que equivalen } 851,9 \text{ de } K_2Cr_2O_7$$

- De esta disolución, se realizó el experimento número 12

Una vez se estuvo en posesión de estas disoluciones iniciales, se pesó el alga y se separó en función a la disolución en la que fuera a formar parte. Así una vez teníamos la disolución con el adsorbato y el adsorbente, se unieron para tener la disolución final formada, y se depositó en el shaker el tiempo que estaba establecido en la Tabla 3-4

Variables	Factor	Rango y nivel				
		- α	-1	0	1	+ α
Alga	X_1	0,0795	0,25	0,5	0,75	0,9205 g
Cr(VI)	X_2	977	2000	3500	5000	6023 mg/L
tiempo	X_3	1,295	3	5,5	8	9,705 h

Expetimento	Diseño experimental			Plan experimental		
	X_1	X_2	X_3	Alga (g)	Cr(VI) (mg/L)	Time (h)
1	-1	-1	-1	0,25	2000	3
2	1	-1	-1	0,75	2000	3
3	-1	1	-1	0,25	5000	3
4	1	1	-1	0,75	5000	3
5	-1	-1	1	0,25	2000	8
6	1	-1	1	0,75	2000	8
7	-1	1	1	0,25	5000	8
8	1	1	1	0,75	5000	8
9	-1.682	0	0	0,0795	3500	5,5
10	1,682	0	0	0,9205	3500	5,5
11	0	-1.682	0	0,5	977	5,5
12	0	1,682	0	0,5	6023	5,5
13	0	0	-1.682	0,5	3500	1,295
14	0	0	1,682	0,5	3500	9,705
15	0	0	0	0,5	3500	5,5
16	0	0	0	0,5	3500	5,5
17	0	0	0	0,5	3500	5,5
18	0	0	0	0,5	3500	5,5
19	0	0	0	0,5	3500	5,5
20	0	0	0	0,5	3500	5,5

Tabla 3-4 Distintas variables y experimentos *Porphyra umbilicales* Fase 2. (Elaboración propia)

Esta tabla (Tabla 3-4), como se puede apreciar, consta de 20 experimentos, en los que se estudia la influencia de las 3 variables ya mencionadas (cantidad de alga, concentración de Cr (VI) y tiempo en contacto adsorbente-adsorbato). La concentración el alga varía entre 0,0795 g hasta 0,9205g, no obstante, el grueso de las muestras varían entre los valores 0,25 g; 0,50 g y 0,75g. El cromo, por su parte, tiene su límite inferior en 977 mg/L y el superior en 6023 mg/L, aunque sus valores principales se alternan entre 2000 mg/l; 3500 mg/L y 5000 mg/L. Por último el tiempo de contacto alcanza su valor máximo en 9,705 h y el mínimo en 1,295 h; aunque los valores comúnmente más usados son 3h, 5,5h y 8h.

La Tabla 3-4 muestra los valores de cada una de las variables de los 20 experimentos, tanto en valores reales como codificados, que son -1,0 y +1, que corresponden con los valores inferior, central y superior. A mayores, este diseño experimental incluye unos valores de +alfa y -alfa, incluidos en los experimentos comprendidos del 9 al 14. De este modo conseguimos que las condiciones experimentales se distribuyan alrededor de un punto central que sería el (0, 0,0), es decir, 0,5 g de alga, 350 mg/L de Cr (VI) y 5,5 h de tratamiento.

Los experimentos del 1 al 14 han sido distribuidos uniformemente por el espacio experimental que va a ser estudiado y, por su parte, los experimentos comprendidos entre el 15 y el 20 se han realizado sobre el punto central, con el objetivo principal de evaluar el error experimental que conlleva este

estudio. Por último, todos los experimentos de la Tabla 3-4 fueron llevados a cabo con muestras de 50mL.

Todo este proceso fue igualmente llevado a cabo con la única variable del intercambio del alga *Porphyra umbilicales* (Sushi Nori) por carbón activo. Además, y debido a que el error que se estaba cometiendo podía ser apreciado por las disoluciones comprendidas entre la número 15 y 20 de la Tabla 3-4, en este caso, dicho experimento sólo fue realizado una vez, como se refleja en la Tabla 3-5, es decir, el número total de experimentos realizados con carbón activo como elemento adsorbente fue de 15. El hecho de repetir este proceso con carbón activo en lugar de con la planta marina usada previamente permitirá una comparación de resultados que se hizo con posterioridad.

Variables	Factor	Rango y nivel				
		$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
Alga	X_1	0,0795	0,25	0,5	0,75	0,9205 g
Cr(VI)	X_2	977	2000	3500	5000	6023 mg/L
tiempo	X_3	1,295	3	5,5	8	9,705 h

Expetimento	Diseño experimental			Plan experimental		
	X_1	X_2	X_3	Alga (g)	Cr(VI) (mg/L)	Time (h)
1	-1	-1	-1	0,25	2000	3
2	1	-1	-1	0,75	2000	3
3	-1	1	-1	0,25	5000	3
4	1	1	-1	0,75	5000	3
5	-1	-1	1	0,25	2000	8
6	1	-1	1	0,75	2000	8
7	-1	1	1	0,25	5000	8
8	1	1	1	0,75	5000	8
9	-1.682	0	0	0,0795	3500	5,5
10	1,682	0	0	0,9205	3500	5,5
11	0	-1.682	0	0,5	977	5,5
12	0	1,682	0	0,5	6023	5,5
13	0	0	-1.682	0,5	3500	1,295
14	0	0	1,682	0,5	3500	9,705
15	0	0	0	0,5	3500	5,5

Tabla 3-5 Distintas variables y experimentos (Carbón activo) Fase 2. (Elaboración propia)

Las mediciones que se llevaron a cabo en los experimentos desarrollados en la Tabla 3-4 y en la Tabla 3-5 fueron la cantidad de pH y la conductividad de dichas disoluciones (Figura 3-8), estando sus valores representados en la Tabla 4-5 y en la Tabla 4-6. Respecto a la cantidad de metal contaminante remanente, las concentraciones iniciales fueron demasiado altas, por lo que hubo que optar por bajar las concentraciones para poder medir dicho parámetro. Por ello se aprovechó para elegir también otro adsorbente, y ver los efectos que este producía en el medio, con unas concentraciones menores.

3.2.5 Adsorción de Cromo con el alga *Arthrospira platensis* (Espirulina).

El proceso que se realizó en el apartado 3.2.4 se llevó a cabo nuevamente, pero esta vez con unas concentraciones de adsorbato (Cromo) diez veces inferior y usando como adsorbente esta vez *Arthrospira platensis*, quedando desarrollada pues, la siguiente tabla de datos (Tabla 3-6.), debido al desarrollo de los datos que se relacionan:

$$\text{Masa molecular } K_2Cr_2O_7 = 294,19 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa molecular Cr} = 51,996 \text{ g/mol}$$

$$\frac{1L}{0,25 L} = \frac{200mg}{X} \rightarrow X=50mg \text{ de Cromo, a los que equivalen } 141,45 \text{ de } K_2Cr_2O_7$$

- De esta disolución, se realizaron los experimentos número 1, 2, 5 y 6.

$$\frac{1L}{0,25 L} = \frac{500mg}{X} \rightarrow X=125mg \text{ de Cromo, a los que equivalen } 353,62 \text{ de } K_2Cr_2O_7$$

- De esta disolución, se realizaron los experimentos número 3,4, 7 y 8.

$$\frac{1L}{0,5 L} = \frac{350mg}{X} \rightarrow X=175mg \text{ de Cromo, a los que equivalen } 495,07 \text{ de } K_2Cr_2O_7$$

- De esta disolución, se realizaron los experimentos número 9,10, 13, 14 y 15.

$$\frac{1L}{0,05 L} = \frac{97,7mg}{X} \rightarrow X=4,89mg \text{ de Cromo, a los que equivalen } 13,82 \text{ de } K_2Cr_2O_7$$

- De esta disolución, se realizó el experimento número 11.

$$\frac{1L}{0,05 L} = \frac{602,3mg}{X} \rightarrow X=30,12mg \text{ de Cromo, a los que equivalen } 85,19 \text{ de } K_2Cr_2O_7$$

- De esta disolución, se realizó el experimento número 12

Variables	Factor	Rango y nivel				
		-α	-1	0	1	+α
Alga	X ₁	0,0795	0,25	0,5	0,75	0,9205 g
Cr(VI)	X ₂	97,7	200	350	500	602,3 mg/L
tiempo	X ₃	1,295	3	5,5	8	9,705 h

Número de experimento	Diseño experimental			Plan experimental		
	X ₁	X ₂	X ₃	Alga (g)	Cr(VI) (mg/L)	Time (h)
1	-1	-1	-1	0,25	200	3
2	1	-1	-1	0,75	200	3
3	-1	1	-1	0,25	500	3
4	1	1	-1	0,75	500	3
5	-1	-1	1	0,25	200	8
6	1	-1	1	0,75	200	8
7	-1	1	1	0,25	500	8
8	1	1	1	0,75	500	8
9	-1.682	0	0	0,0795	350	5,5
10	1,682	0	0	0,9205	350	5,5
11	0	-1.682	0	0,5	97,7	5,5
12	0	1,682	0	0,5	602,3	5,5
13	0	0	-1.682	0,5	350	1,295
14	0	0	1,682	0,5	350	9,705
15	0	0	0	0,5	350	5,5

Tabla 3-6 Distintas variables y experimentos *Arthrospira platensis* Fase 2. (Elaboración propia)

Las mediciones que se llevaron a cabo en los experimentos desarrollados en la Tabla 3-6 fueron la cantidad de pH y la conductividad de dichas disoluciones (Figura 3-8), estando sus valores representados en la Tabla 4-5 y en la Tabla 4-6. Además, se procedió a medir la cantidad de adsorbato remanente, teniendo que solventar el siguiente problema, parte del Cr (VI) había mutado a Cr (III), y por el método colorimétrico, este último no es detectable. Es por ello que hubo que oxidar este Cr (III) hasta volver a transformarlo en Cr (VI) previo a su medición.

3.2.5.1 Método de oxidación del Cromo trivalente:

- 1) Se vierte una cantidad de 1 mL de la disolución a tratar en un vaso de precipitado.
- 2) Se agrega 1-2 gotas de naranja de metilo.
- 3) Se añade Na_4OH hasta que se consiga que la disolución se básica.
- 4) Posteriormente, se lleva la disolución hasta un pH ácido por medio de H_2SO_4 (Figura 3-9).
- 5) Se añade un exceso de 1 mL de H_2SO_4 .
- 6) Se ajusta el volumen de la disolución hasta los 40 mL.
- 7) Se calienta hasta llegar a la ebullición.
- 8) Se añade KMnO_4 hasta que coge un color morado oscuro. Una vez ha adquirido dicho color, se añade un exceso de 2 gotas más de KMnO_4 . Si durante el proceso volviera a perder el color morado oscuro, se repetiría el proceso de añadir gota a gota KMnO_4 hasta que lo adquiriera de nuevo, incluyendo las 2 gotas en exceso.
- 9) Se deja hervir durante 2 minutos (puede formarse un sólido en suspensión en esta parte del proceso)
- 10) Se añade 1 mL de NaN_3 y se deja calentando. Si el color morado fuerte no desaparece al cabo de 30 segundos, se añade 1 mL más de NaN_3 , y si no fuera suficiente, se repite el proceso de añadir NaN_3 , esperando 30 segundos entre adición y adición hasta que desaparezca dicho color. Cuando tengamos la disolución de forma incolora y translúcida, casi transparente, el precipitado formado acaba desapareciendo si se deja calentándose 1-2 de minutos más.
- 11) Se deja enfriar un tiempo de 5 minutos y, posteriormente, se añade 5 gotas de H_3PO_4 .
- 12) Se enrasa el volumen de cada una de las disoluciones hasta que alcance los 100mL.



Figura 3-17 Naranja de Metilo y NH_4OH (Elaboración propia)

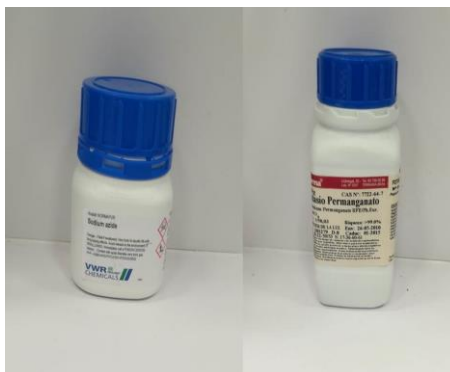


Figura 3-18 NaN_3 y KMnO_4 (Elaboración propia)

Una vez queda hecho este procedimiento, se realiza, tal y como viene desarrollado en el apartado 3.2.3.1 el procedimiento colorimétrico para la determinación de Cr (VI). Los resultados quedan expuestos en la Tabla 4-8.

4 RESULTADOS / VALIDACIÓN / PRUEBA

4.1 Resultados Fase 1

Las medidas se realizaron tanto antes de que se introdujeran los adsorbentes en las disoluciones, como después, obteniéndose:

4.1.1 Disoluciones iniciales.

Tal y como está descrito en el apartado 3.2.3.1, se llevó a cabo dicha práctica, obteniendo como resultados:

	Conductividad (μS/cm)	pH	ABSORBANCIA
Cromo	970	5,45	0,215
Cobre	932	5,82	0,308

Tabla 4-1 Resultados disoluciones iniciales Fase 1. (Elaboración propia)

4.1.2 Disoluciones Finales.

Tal y como está descrito en el apartado 3.2.3.1, se llevó a cabo dicha práctica, obteniendo como resultados.

		Conductividad (mS/cm)	pH	Concentración de metal remanente	Porcentaje de metal remanente	Absorbancia
Cromo (ABS-> 540nm)	Arthrospira platensis	1,8	5,96	0,451	0,0902%	0,278
	Porphyra umbilicales	1,52	6,68	0,337	0,0675%	0,208
	Torta Spinosum	1,25	5,75	0,088	0,0175%	0,054
	Puina Joyn Spinosum	2,53	6,05	0,118	0,0237%	0,073
	Carbon activo	0,96	6,3	0,329	0,0659%	0,203
Cobre (ABS-> 600nm)	Arthrospira platensis	1,3	3,87	681,079	136,2158%	0,404
	Porphyra umbilicales	1,22	3,36	510,809	102,1618%	0,303
	Torta Spinosum	1	4,31	392,800	78,5601%	0,233
	Puina Joyn Spinosum	1,57	4,3	288,278	57,6557%	0,171
	Carbon activo	1,55	3,19	499,008	99,8017%	0,296

Tabla 4-2 Resultados disoluciones finales fase 1. (Elaboración propia)

4.1.3 Discusión de los resultados.

Como es posible apreciar en la tabla, en el caso cromo, las 4 algas y además el carbón activo son capaces de adsorber más de un 99% del material contaminante, todo lo contrario que en el caso del cobre, donde solo la *Puina Joyn Spinosum* y el residuo de ésta han conseguido retirar el 42% y 22% del cromo contaminante respectivamente.

Estos resultados obtenidos para la adsorción del cobre, altamente más pobres que para el cromo, e incluso, aparentemente ilógicos en alguno de los casos, pueden ser achacados al factor de una posible reacción del cobre o a la liberación del propio material adsorbente de partículas, tal vez inocuas para el ser humano, pero que, al menos con el espectrofotómetro, no se pueden identificar pero si altera los valores de absorbancia medidos.

Este resultado invita a razonar que la biomasa de estas algas son adecuadas (de hecho, muy adecuadas) para la retención de metales de origen aniónicos, como es el caso del cromo (Cr(VI)) y, por el contrario, su uso a la hora de adsorber elementos catiónicos, como en este caso el Cobre (Cu²⁺) no es, en ningún caso, indicado.

4.2 Resultados fase 2

Previo al desarrollo de los experimentos, se realizó una mezcla de 3 muestras de agua destilada, por separado, con cada uno de los adsorbentes posibles, para comprobar la modificación que sufría el medio en cuanto al pH y a la conductividad por la adición de dicho adsorbente. El tiempo que estuvieron en contacto el medio y el adsorbente fue de 24 horas, en el shaker. (Figura 3-7)

Tal y como se aprecia en la Tabla 4-3, el mero hecho de añadir adsorbente aumenta, de por sí, la conductividad del medio. No obstante, el pH, que también varía, puede volverse más ácido o básico, en función del adsorbente seleccionado.

Disolución	Conductividad $\mu\text{S/cm}$	pH X
Agua desionizada	47,4	6,95
Carbón activo (10g/L)	788	2,81
Porphyra umbilicales (10g/L)	574	6,46
Arthrospira platensis (10g/L)	924	7,34

Tabla 4-3 Resultados disoluciones iniciales en agua desionizada o con adsorbente. (Elaboración propia)

4.2.1 Adsorción de Cromo con el alga *Porphyra umbilicales* (Sushi Nori).

Con antelación a la toma de medidas correspondientes a la Tabla 3-4 y a la Tabla 3-5, primero se realizó una toma de medidas a las disoluciones contaminadas únicamente con el adsorbato, sin depositar en ellas ningún tipo de adsorbente o contaminante adicional, quedando la toma de medidas de estas muestras como indica la Tabla 4-4

Disolución mg/L	Conductividad mS/cm	pH X
977	1,87	4,06
2000	3,84	4,11
3500	6,02	4,54
5000	7,51	4,77
6023	8,4	4,83

Tabla 4-4 Resultados disoluciones iniciales (Adsorción de Cromo con el alga *Porphyra umbilicales* (Sushi Nori).) Fase2. (Elaboración propia)

Tal y como está descrito en el apartado 3.2.4, se llevaron a cabo dichas mediciones, tanto con el propio, alga *Porphyra umbilicales*, como con el carbón activo, teniendo los resultados de las medidas representados en la Tabla 4-5 para la planta marina y en la Tabla 4-6 para el carbón activo.

Número de experimento	pH X	Conductividad mS/cm
1	5,31	3,8
2	5,89	4,32
3	5,15	7,24
4	5,64	7,44
5	5,6	3,87
6	5,8	4,1
7	5,75	7,42
8	5,72	7,59
9	5,34	6,66
10	5,64	7,01
11	6,31	1,34
12	5,86	7,88
13	5,41	6,85
14	5,66	6,85
15	5,84	7,11
16	5,71	7,03
17	5,63	6,88
18	5,52	7,12
19	5,56	6,78
20	5,53	7,01
Agua desionizada	6,95	0,05
Porphyra umbilicales	6,46	0,57

Tabla 4-5 Resultados disoluciones finales *Porphyra umbilicales* Fase 2. (Elaboración propia)

Número de experimento	pH X	Conductividad mS/cm
1	5,02	4,07
2	5,49	4,7
3	5,01	9,16
4	5,21	8,83
5	5,39	4,07
6	5,22	3,89
7	4,96	7,07
8	5,49	7,05
9	5,12	5,84
10	5,34	6,85
11	5	2,23
12	5,41	5,56
13	4,97	5,56
14	5,15	5,9
15	5,12	7,12
Agua desionizada	6,95	0,05
Carbón activo	2,81	0,79

Tabla 4-6 Resultados disoluciones finales (Carbón activo) Fase 2. (Elaboración propia)

4.2.1.1 Discusión de los resultados.

Si bien es cierto que en un medio de agua desionizada, el carbón activo disuelto en ella, eleva la conductividad de esa disolución en mayor medida que el alga *Porphyra umbilicales*, en un medio contaminado con cromo, no parece ser así. Según los resultados de la Tabla 4-5 y de la Tabla 4-6, la conductividad no resulta, al menos de forma evidente, ligada al tipo de adsorbente usado. Por el contrario, el carbón activo, que en una disolución con agua desionizada hace disminuir su pH francamente más que el alga *Porphyra umbilicales*, también lo disminuye más si el ambiente está contaminado con cromo, tal y como queda demostrado en los resultados obtenidos, plasmados en la Tabla 4-5 y en la Tabla 4-6, citadas previamente.

Respecto a la cantidad de cromo remanente en dichas disoluciones, la alta concentración inicial de las disoluciones realizadas, obligó a la repetición del proceso para poder calcularse la cantidad de adsorbato remanente de forma fiable y clara. Por este motivo se llevó a cabo una vez más el desarrollo experimental intercambiando el contaminante usado (*Arthrospira platensis* en lugar de *Porphyra umbilicales*) y decidiendo las concentraciones iniciales por diez, para poder obtener unos resultados de más fiable discusión para elaborar unas conclusiones más reales.

4.2.2 Adsorción de Cromo con el alga *Arthrospira platensis* (*Espirulina*).

Por su parte, en la determinación experimental del apartado 3.2.5, también se elaboraron las disoluciones necesarias para su desarrollo, y los resultados obtenidos en la medición de pH y conductividad fueron los indicados en la Tabla 4-7:

Disolución mg/L	Conductividad mS/cm	pH X
97,7	1,34	4,16
200	3,47	4,48
350	5,52	4,84
500	7	5,01
602,3	7,56	5,25

Tabla 4-7 Resultados disoluciones iniciales (Adsorción de Cromo con el alga *Arthrospira platensis* (Espirulina).) Fase 2(Elaboración propia)

Por último, y como se indica en el apartado Tabla 3-6, se realizó la toma de datos en este experimento, incluyendo la cantidad de Cr (VI) remanente, obteniendo en dicha medida los resultados de la Tabla 4-8

Número de experimento	pH X	Conductividad mS/cm	Absorbancia 540 nm	Concentración de metal remanente mg	% de metal ramentente %
1	5,94	0,96	1,068	1,721	17,21
2	6,88	1,7	0,937	1,510	15,1
3	5,71	1,64	1,874	3,020	12,08
4	6,41	2,35	1,262	2,034	8,14
5	6,31	1	1,034	1,666	16,66
6	6,06	0,97	0,913	1,471	14,71
7	5,34	1,39	2,219	3,576	14,3
8	5,61	1,55	2,213	3,566	14,26
9	5,57	0,98	1,602	2,582	14,75
10	5,67	1,03	1,568	2,527	14,44
11	6,74	1,05	0,304	0,490	10,03
12	5,81	1,59	0,629	1,014	3,37
13	6,21	1,33	1,664	2,682	15,32
14	6,08	1,5	0,67	1,080	6,17
15	5,89	1,16	0,919	1,481	8,46
Agua desionizada	6,95	0,05	x	x	x
<i>Arthrospira platensis</i>	7,34	0,92	x	x	x

Tabla 4-8 Resultados disoluciones finales *Arthrospira platensis* Fase 2. (Elaboración propia)

4.2.2.1 Discusión de los resultados.

Los datos experimentales pueden ser ajustados a un modelo cuadrático cuya expresión general es la siguiente.

$$FO = b_0 + b_1 A + b_2 B + b_3 C + b_{12} AB + b_{13} AC + b_{23} BC + b_{11} A^2 + b_{22} B^2 + b_{33} C^2$$

Donde A, B y C son la variables estudiadas, b_{ij} son los coeficientes de cada variable en la ecuación y FO es la función objetivo, es decir, el resultado del proceso de adsorción.

Tomando como función objetivo el porcentaje de adsorción de cromo en el alga, los coeficientes de la ecuación del modelo cuadrático son los siguientes para las variables codificadas (aquellas que toman valores $-\alpha$, -1, 0, +1, $+\alpha$)

$$\text{Cromo adsorbido (\%)} = +58.22 + 3.14 A + 9.56 B + 2.93 C - 0.050 A B - 2.55 A C - 5.80 B C - 14.28 A^2 - 0.30 B^2 - 7.46 C^2$$

Los coeficientes de la ecuación para variables reales son los siguientes

$$\text{Cromo adsorbido (\%)} = -112.90043 + 263.98172 \text{ Alga} + 0.15879 \text{ Cr (VI)} + 21.75256 \text{ Tiempo} - 1.33333\text{E-}003 \text{ Alga Cr (VI)} - 4.08000 \text{ Alga Tiempo} - 0.015467 \text{ Cr (VI) Tiempo} - 228.51260 \text{ Alga}^2 - 1.32889\text{E-}005 \text{ Cr (VI)}^2$$

Se ha usado el software *Design-Expert* (versión de prueba) para determinar los coeficientes de la ecuación cuadrática por ajuste a los datos experimentales. El mismo software permite realizar el análisis de varianza del modelo según se muestra en la Tabla 4-9. El análisis de varianza del ajuste de los datos experimentales a la ecuación cuadrática indica que el modelo cuadrático es estadísticamente significativo.

Response	1	Cr adsorbido				
ANOVA for Response Surface Quadratic Model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	5333.44	9	592.60	2.88	0.0575	significant
A-Adsorbent we	134.70	1	134.70	0.65	0.4374	
B-Cr(VI)	1248.99	1	1248.99	6.07	0.0335	
C-Time	117.31	1	117.31	0.57	0.4677	
AB	0.020	1	0.020	9.717E-005	0.9923	
AC	52.02	1	52.02	0.25	0.6260	
BC	269.12	1	269.12	1.31	0.2795	
A ²	2939.57	1	2939.57	14.28	0.0036	
B ²	1.29	1	1.29	6.259E-003	0.9385	
C ²	801.68	1	801.68	3.89	0.0767	
Residual	2058.32	10	205.83			
Lack of Fit	2058.32	5	411.66			
Pure Error	0.000	5	0.000			
Cor Total	7391.76	19				

Tabla 4-9 Análisis de varianza del primer ajuste de datos (Elaboración propia)

También queda mostrado que las variables significativas con mayor peso en el proceso de adsorción son (B, A² y C²), siendo éstas respectivamente: concentración de Cr (VI), el cuadrado de la masa de adsorbente, y el cuadrado del tiempo. El análisis estadístico de los resultados indica que un modelo cuadrático ajusta de forma adecuada los resultados experimentales para un 90% de confianza, siendo así sí significativo.

Aquellas variables con un valor de la probabilidad menor que 0,1 son significativas, mientras que aquellas con un valor superior no lo son y pueden eliminarse del modelo cuadrático. Así, el modelo quedaría reducido a la siguiente ecuación:

$$FO = b_0 + b_2 B + b_{11} A^2 + b_{33} C^2$$

El modelo puede usarse para predecir el porcentaje de adsorción de Cr (VI) en el espacio experimental estudiado. Se estudia la cantidad de adsorción producía en el desarrollo experimental en función al tiempo de contacto, la masa del adsorbente y la concentración del adsorbato.

Gráficamente se puede observar que se alcanza una mayor retención de cromo cuando se emplean mayores concentraciones de metal para valores intermedios de adsorbente (Figura 4-1).

Design-Expert® Software

Cr adsorbido (%)



X1 = A: Masa de adsorbente (g)

X2 = B: [Cr(VI)] (mg/l)

Actual Factor

C: Tiempo (h) = 5.50

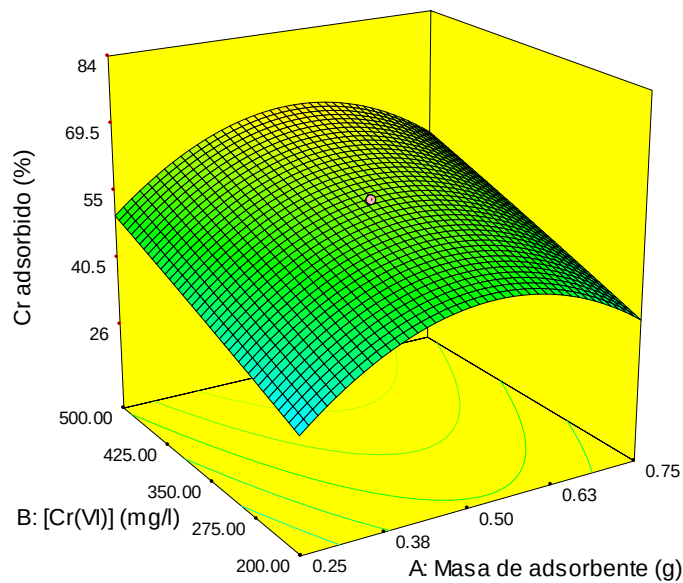


Figura 4-1 Adsorción en función de la concentración del adsorbato y la masa de adsorbente. (Elaboración propia)

De forma similar, la adsorción está favorecida para tiempos alrededor de las 5 h de contacto, con una cantidad de biomasa adsorbente de 0,5 g. Ambos valores corresponden con el punto central del espacio experimental estudiado Figura 4-2

Design-Expert® Software

Cr adsorbido (%)



X1 = A: Masa de adsorbente (g)

X2 = C: Tiempo (h)

Actual Factor

B: [Cr(VI)] (mg/l) = 350.00

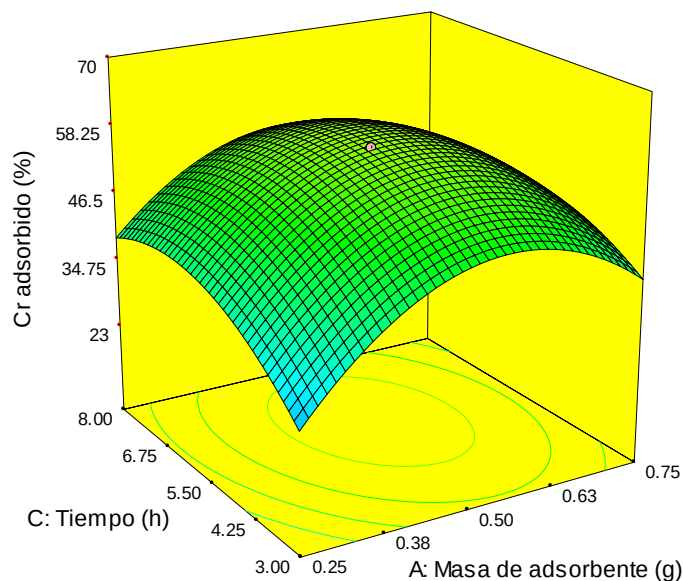


Figura 4-2 Adsorción en función del tiempo de contacto y la masa de adsorbente. (Elaboración propia)

Analizando la Figura 4-3 se puede observar que la adsorción está favorecida a concentraciones altas de cromo y tiempos de contacto intermedios.

Design-Expert® Software

Cr adsorbido (%)



X1 = B: [Cr(VI)] (mg/l)

X2 = C: Tiempo (h)

Actual Factor

A: Masa de adsorbente (g) = 0.50

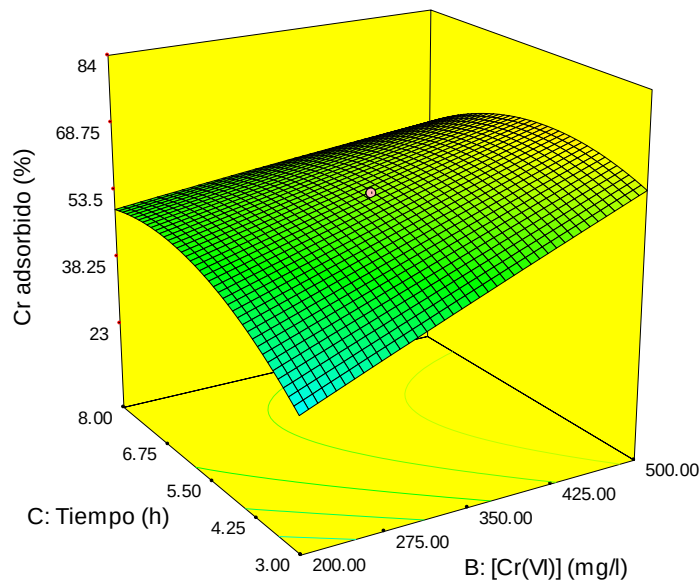


Figura 4-3 Adsorción en función del tiempo de contacto y la concentración de adsorbato. (Elaboración propia)

Tomando como función objetivo la adsorción de cromo en la biomasa de *Arthrospira platensis* expresada como “mg de cromo absorbido” por g de adsorbente, el modelo que mejor ajusta los resultados experimentales es un modelo lineal de forma:

$$FO = b_0 + b_1 A + b_2 B + b_3 C$$

El análisis estadístico del modelo indica que es significativo para un nivel de confianza del 99%, y que las variables significativas son la masa de adsorbente y la concentración inicial de cromo. El tiempo no es una variable significativa, por ver que su influencia en el proceso no llega al nivel necesario para serlo, y, por ello, puede ser eliminada del modelo, resultado dicho modelo entonces:

$$FO = b_0 + b_1 A + b_2 B$$

La ecuación del modelo para variables codificadas y para variables reales se muestra a continuación:

$$\text{Adsorción de Cromo (mg/g)} = +19.40 - 9.70 A + 11.31 B$$

$$\text{Adsorción de Cromo (mg/g)} = +11.29 - 38.79 \text{ Alga (g)} + 0,075 \text{ Cromo (VI) (mg/L)}$$

Response	1	Adsorción (mg/g)				
ANOVA for Response Surface Linear Model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	3034.25	3	1011.42	11.60	0.0003	significant
A-Masa adsorbente (g)	1284.43	1	1284.43	14.73	0.0015	
B-[Cr(VI)] (mg/l)	1746.29	1	1746.29	20.03	0.0004	
C-Tiempo (h)	3.53	1	3.53	0.040	0.8431	
Residual	1394.85	16	87.18			
Lack of Fit	1394.85	11	126.80			
Pure Error	0.000	5	0.000			
Cor Total	4429.10	19				

Tabla 4-10 Análisis de varianza del segundo ajuste de datos (Elaboración propia)

La representación gráfica del modelo en la Figura 4-4, Figura 4-5 y Figura 4-6 indica que la adsorción de cromo por unidad de masa de adsorbente es mayor para valores bajos de adsorbente y concentraciones crecientes de Cr (VI), no habiendo cambios significativos en la adsorción para el intervalo de tiempo estudiado.

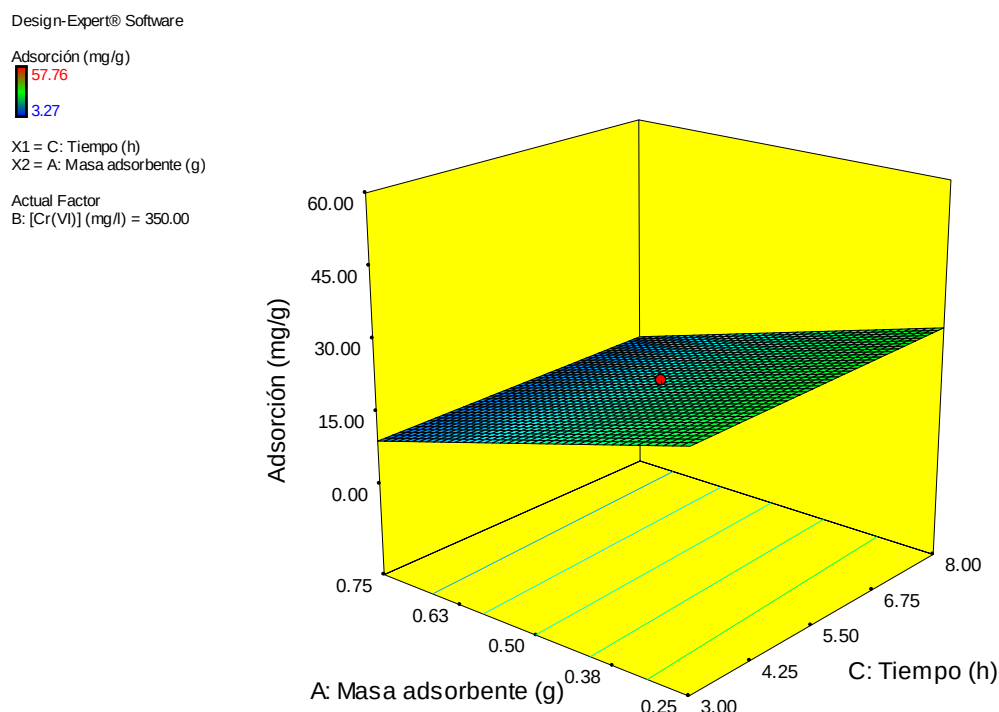


Figura 4-4 Adsorción en función de la masa de adsorbente y del tiempo de contacto. (Elaboración propia)

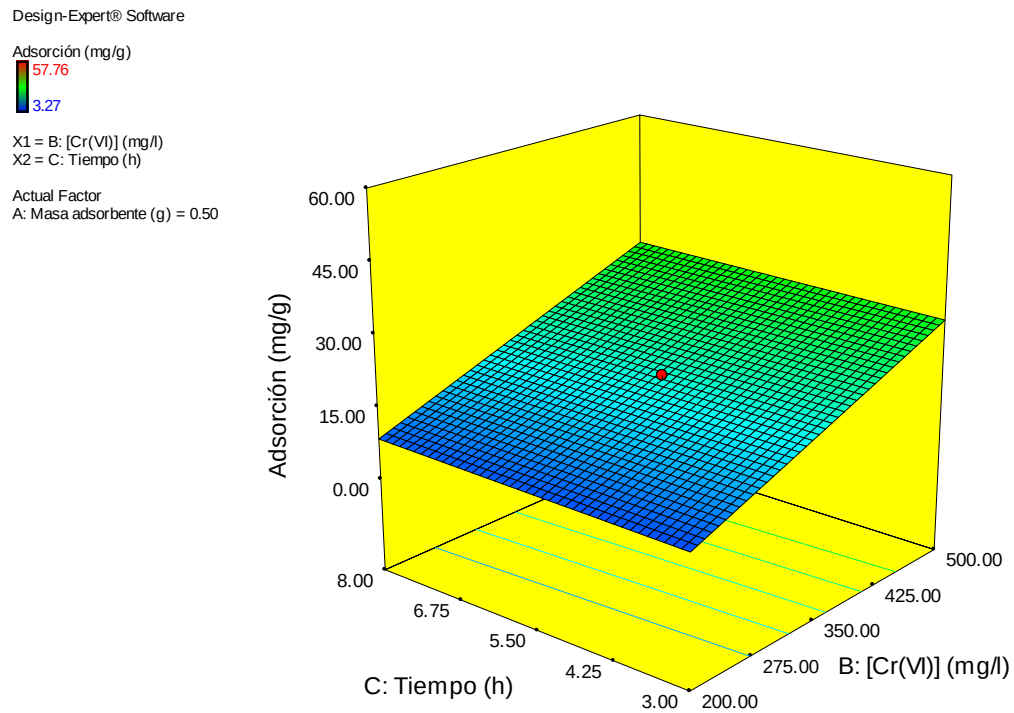


Figura 4-5 Adsorción en función del tiempo de contacto y de la concentración de adsorbato. (Elaboración propia)

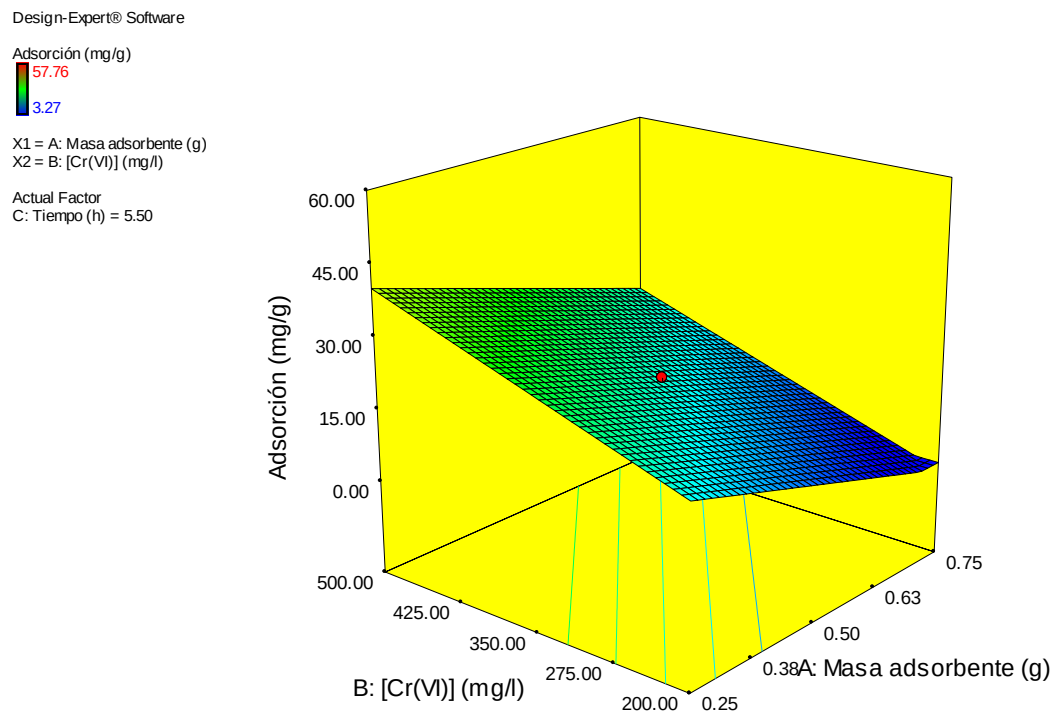


Figura 4-6 Adsorción en función de la concentración de adsorbato y de la masa de adsorbente. (Elaboración propia)

Por ello, y siendo verificado por los datos obtenidos a lo largo del trabajo, traducidos éstos en imágenes, tablas y gráficas, puede ser afirmado el siguiente enunciado: La mayor adsorción se alcanza a una concentración de 500 mg/L de cromo con 0.25 g de biomasa de *Arthrospira platensis*.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones.

El análisis de los resultados de los experimentos de adsorción obtenidos en este trabajo permite establecer las siguientes conclusiones:

1. La biomasa de algas es un adsorbente adecuado para la retención de metales aniónicos como el Cr (VI) (cromato y dicromato) mientras que no resulta adecuado para la retención de metales catiónicos, como el cobre.
2. En el proceso de adsorción la especie dicromato empleada es capaz de atacar al sustrato oxidándolo, mientras que el cromo se reduce transformándose en Cr (III). Por lo tanto, la retención de cromo en el adsorbente puede tener lugar tanto como metal aniónicos como catiónicos.
3. La determinación de la cantidad de dicromato adsorbido y remanente en la fase líquida requiere determinar el cromo total, transformando el Cr (III) en Cr (VI) para luego aplicar el método colorimétrico de determinación de Cr (VI).
4. Los resultados de adsorción de Cr (VI) en la biomasa del alga *Arthrospira platensis* indican que sí es posible la retención de dicromato o cromato con este alga. Se consiguen mayores porcentajes de adsorción a mayores concentraciones de cromo inicial para una relación sólido líquido de 0.5 g de adsorbente por 50 ml de disolución de metal, durante un tiempo de tratamiento aproximado de unas 5 horas. Valores de tiempo de tratamiento y de biomasa superior o inferior a estos, tienden a reducir significativamente la retención del cromo.
5. El análisis estadístico de los resultados indica que un modelo cuadrático ajusta de forma adecuada los resultados experimentales para un 90% de confianza. Según este modelo, las variables más significativas son: la concentración inicial de dicromato, el cuadrado de la cantidad de adsorbente y el cuadrado del tiempo de tratamiento
6. Tomando como función objetivo la adsorción de cromo por unidad de masa de adsorbente, el modelo lineal ajusta es significativo para un nivel de confianza del 99%. Las variables significativas son la concentración inicial de cromo y la masa de adsorbente.
7. Los mejores resultados de adsorción de cromo por unidad de masa se obtienen para 500 mg/L de cromo y 0,25 g de biomasa de *Arthrospira platensis*.

5.2 Líneas futuras.

Los resultados obtenidos en este trabajo han demostrado que la biomasa de algas tiene una especial capacidad para la adsorción de cromo en aguas contaminadas. A la vista de los resultados obtenidos se pueden sugerir las siguientes líneas de trabajo

1º Hacer un estudio detallado de la capacidad de adsorción de cromo con biomasa de algas, con el objetivo de seleccionar aquellas especies con mayor capacidad de adsorción. Sería interesante poder realizar dicho estudio tanto con macro algas como con micro algas. E incluso contemplar la posibilidad de estudiar aquellas especies más abundantes a nivel local.

2º Extender el espacio experimental estudiado en este trabajo a tiempos de contacto más cortos, mayores concentraciones de cromo, y diferentes relaciones adsorbente/adsorbato.

3º Realizar el estudio de la adsorción del cromo en biomasa de algas en un sistema en continuo, haciendo fluir una disolución de cromo a través de un lecho fijo de biomasa de alga. Se estudiaría la capacidad de retención del metal en función de la concentración de cromo y el caudal de la alimentación.

4º Realizar el estudio de la adsorción en continuo a mayor escala como paso previo para una posible implementación en casos reales.

5º Estudiar cual es el mecanismo intrínseco de la retención de cromo en la biomasa de alga, es decir, cual o cuales son los componentes responsables de la retención del cromo. La identificación de este mecanismo permitirá diseñar estrategias para mejorar la capacidad de adsorción.

6º Contemplar la posibilidad de un mecanismo que permitiera el aprovechamiento de las algas una vez hayan realizado su función adsorbente o, al menos, que permita su eliminación con el menor índice de contaminación.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. A. C. y. A. E. Navarro, «Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones,» *ResearchGate*, p. 7, 2008.
- [2] «SOBRE EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS,» 1991. [En línea]. Available: http://www.mapama.gob.es/es/agua/publicaciones/03_Manual_Directiva_91_271_CEE_tcm7-28959.pdf. [Último acceso: 24 enero 2018].
- [3] «DIRECTIVA 98/15/CE DE LA COMISIÓN,» 27 febrero 1998. [En línea]. Available: <https://www.boe.es>. [Último acceso: 24 enero 2018].
- [4] «<https://commons.wikimedia.org>,» [En línea]. Available: <https://commons.wikimedia.org>.
- [5] O. M. d. I. S. (OMS), «Guías para la calidad del agua potable,» 2006.
- [6] «<http://www3.gobiernodecanarias.org>,» [En línea]. Available: <http://www3.gobiernodecanarias.org>.
- [7] «<http://www.consorticioaa.com>,» [En línea]. Available: <http://www.consorticioaa.com>.
- [8] «<http://www.adremcorp.com>,» [En línea]. Available: <http://www.adremcorp.com>.
- [9] «<https://curiosoando.com>,» [En línea]. Available: <https://curiosoando.com>.
- [10] Á. V.-O. y. L. G.-J. Candelaria Tejada-Tovar, «Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico,» *TecnoLógicas*, p. 15, 2014.
- [11] E. B. ALCÁNTARA, «ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN RESIDUOS DE CAFÉ MODIFICADOS QUÍMICAMENTE,» Universidad autónoma de nuevo león, León, 2011.
- [12] M. M. Mateos, «ESTUDIO DE MATERIALES ADSORBENTES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON COLORANTES,» Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2012.
- [13] «<https://curiosoando.com>,» [En línea]. Available: <https://curiosoando.com>.
- [14] «<http://procesosdeadsorcion.blogspot.com.es>,» [En línea]. Available: <http://procesosdeadsorcion.blogspot.com.es>.

- [15] N. G. ASENJO, «UNA NUEVA GENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS DE ALTAS PRESTACIONES PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES,» Universidad de Oviedo, Oviedo, 2014.
- [16] «<http://procesosdeadsorcion.blogspot.com.es>,» [En línea]. Available: <http://procesosdeadsorcion.blogspot.com.es>.
- [17] «tesis.uson.mx,» [En línea]. Available: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/20980/capitulo1.pdf>. [Último acceso: 10 enero 2018].
- [18] «<http://procesosdeadsorcion.blogspot.com.es>,» [En línea]. Available: <http://procesosdeadsorcion.blogspot.com.es>.
- [19] «<https://spanish.alibaba.com>,» [En línea]. Available: <https://spanish.alibaba.com>.
- [20] «<http://www.elmundo.es>,» [En línea]. Available: <http://www.elmundo.es>.
- [21] «Web de La Moncloa,» [En línea]. Available: <http://www.lamoncloa.gob.es>. [Último acceso: 13 enero 2015].
- [22] J. Rodríguez y V. Fernández, Cómo redactar el estado del arte de un trabajo, Editorial Genios, 2010.
- [23] P. Martínez y A. García, Cómo escribir una buena memoria de TFG, Publicaciones del 2000, 2013.
- [24] A. Pérez, Cómo escribir una bibliografía, Nuevas publicaciones.
- [25] «<https://geoinnova.org>,» [En línea]. Available: <https://geoinnova.org>.
- [26] «https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Calcium_alginate_skeletal.svg,» [En línea]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Calcium_alginate_skeletal.svg.
- [27] «https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Calcium_alginate_skeletal.svg,» [En línea]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Calcium_alginate_skeletal.svg.