

Resumen

La eliminación de metales presentes en aguas por bioadsorción es una alternativa interesante al tratamiento convencional (precipitación decantación). En este trabajo a escala de laboratorio se tratan aguas residuales industriales ricas en cobre y zinc. El proceso adsorptivo se optimiza ajustando el pH del agua a 4,5-5,0, si se opera con dosis de producto de 2,5 g/l y manteniendo el contacto agua-bioadsorbente durante 1 hora. En función del producto concreto ensayado (se testaron diez bioadsorbentes de procedencia algal) se alcanzaron mejoras en la eliminación de hasta el 49,9% de cobre, del 44,3% de zinc. Respecto a la carga orgánica, la reducción fue del 57% de la obtenida con carbón activo comercial, usado como referente.

Palabras clave:

Bioadsorción, carbón activo, cobre, zinc, jar-test, COT.

Abstract**Bio-adsorption of metals present in waters by materials other than activated carbon**

Bio-adsorption is a valuable method to obtain the removal of metals present in waters against the conventional technique (pH-adjusting, oxidation, final precipitation). In this way, the results obtained in this work indicated that industrial wastewaters rich in copper and zinc can be treated by bio-adsorption by operating as follows: adjusting of pH to 4.5-5.0, dosing 2.5 g/l of bio-adsorbent product (ten products essayed) during a reaction time of 5 hours. These conditions allowed us to obtain (with different products) the removal of the 49.9% of the original copper and the 44.3% of the original zinc, as well as to reduce the organic load (expressed as TOC, mg/l) up to the 57% less than that generated by activated carbon treatment, used as referee.

Keywords:

Bio-adsorption, activated carbon, copper, zinc, jar-test, TOC.

Bioadsorción de metales por materiales alternativos al carbón activo

Por: **Marín Galvín, R.** (*,****); **Lodeiro, P.** (**,***); **Sastre de Vicente, M.E.** (***); **Rodríguez Mellado, J.M.** (****)

(*) **Empresa Municipal de Aguas de Córdoba, S.A. (Emacsa)**
C/ De los Plateros, 1- 14006 Córdoba
E-mail: rmargal@emacsa.es

(**) **Sorbital: adsorbentes ecológicos**
Vivero de empresa nº 1
Campus de Elviña. Universidad de A Coruña
E-mail: sorbital@viveros.udc.es, plodeiro@udc.es

(***) **Universidad de A Coruña**
Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I
Alejandro de la Sota, 1 - 15071 A Coruña
E-mail: eman@udc.es

(****) **Universidad de Córdoba**
Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada
Universitario de Rabanales, Edificio Marie Curie
14071 Córdoba
E-mail: qf1romej@uco.es

1. Introducción

Se entiende por adsorción la propiedad de algunos materiales de fijar en su superficie moléculas extraídas de la fase líquida o gaseosa en contacto con ellos. Es, pues, un fenómeno típico de transferencia de masa que depende de la propia capacidad adsorbente de la sustancia concreta y de la concentración de la impureza a adsorber [1, 2], además de variables inherentes al medio de reacción. Los modelos matemáticos que se ajustan más precisamente a la adsorción en aguas son los de Donnan y el de carga superficial, cuyo desarrollo no es objeto de este trabajo. Para más información sobre el particular consultar las referencias [3, 4].

Probablemente, el adsorbente más usado en tratamiento de aguas sea el carbón activo (granulado o en polvo). La adsorción de sustancias sobre este material se produce a través de tres mecanismos básicos [2, 5]:

- Mediante fijación por fuerzas de Van Der Waals.
- Mediante absorción química entre grupos de diferente polaridad.
- Mediante una acción biológica debida al crecimiento bacteriano sobre el lecho carbonoso, si el carbón activo se usa como relleño de unidades de filtración.

La capacidad adsorbente de un carbón está influenciada por la naturaleza o tipo de carbón y por la propia sustancia que es adsorbida. El carbón activo es un material inerte provisto de una red cuasi-cristalina que, mediante la técnica de la activación (térmica y química), desarrolla una red densa de poros cuyos diámetros varían entre 10 y 2.000 amstrongs. Esta intrincada disposición hace que este material presente una elevada superficie de adsorción (del orden de 750 a 1.500 m²/g), similar o incluso superior a la

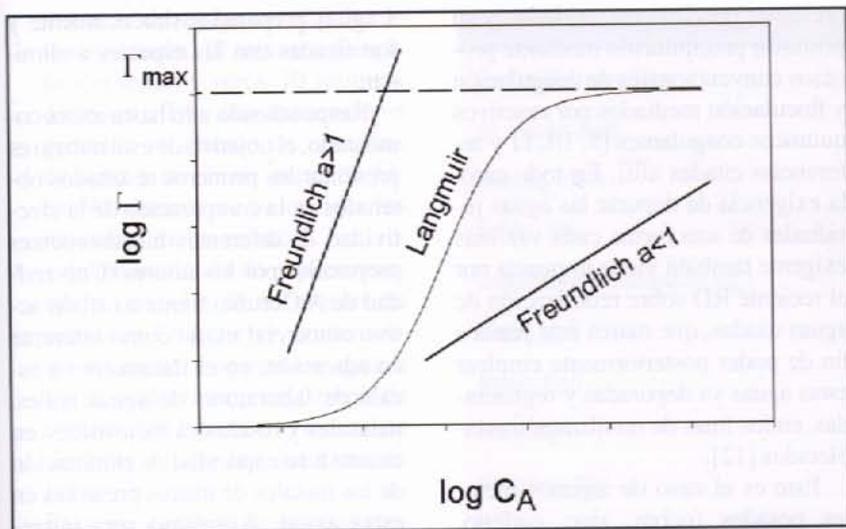


Figura 1. Isotermas de Freundlich y de Langmuir.

de otros materiales adsorbentes por antonomasia, como las zeolitas o las arcillas naturales.

En una estructura porosa carbonácea típica coexisten tres tipos de poros: microporos, cuyo mínimo tamaño (< 20 amstrongs) los hace adecuados para adsorción de gases; mesoporos, entre 20 y 40 amstrongs, aptos para retención de microcontaminantes del tipo de ácidos húmicos y fúlvicos, clorofenoles, y otras sustancias abundantes en aguas superficiales usadas para producción de agua potable; y, finalmente, poros mayores de 500 amstrongs con propiedades decolorantes al poder retener moléculas de alto peso molecular, así como también otras sustancias susceptibles de experimentar reacciones complejas de policondensación de polisacáridos.

Para una fase líquida, que en nuestro caso es agua, la afinidad de una impureza dada por la base adsorbente puede expresarse como una relación entre la cantidad de impureza adsorbida y la cantidad de impureza restante en el agua. A partir de ensayos de laboratorio a una temperatura dada, se pueden obtener las denominadas isotermas de adsorción para concretar el modo de adsorción específico en cada caso. Las isotermas pueden responder a tres esquemas básicos cuya formulación matemática es [2,5]:

- Isoterma de Langmuir:

$$[C/(x/m)] = (1/a \cdot b) + [(1/b) \cdot C]$$

siendo a y b constantes, m la masa de carbón activo utilizada, x la cantidad de impurezas adsorbidas y C la concentración final de impurezas una vez alcanzado el equilibrio. Representando C/(x/m) frente a C se obtendría una línea recta.

- Isoterma de Freundlich:

$$\log (x/m) = \log K + [(1/n) \cdot \log C]$$

siendo n y K dos constantes, típicas de cada proceso adsorbente concreto. Si se representa gráficamente log (x/m) frente a log C se obtendría una línea recta.

- Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller:

$$(x, m) = [A \cdot C \cdot x_0] / -\{(CS-C) \cdot [1 + (A+1) \cdot (CS-C)]\}$$

siendo en este caso x₀ la masa de impurezas adsorbidas en una primera capa adsorbente de material, CS la concentración de impurezas en la fase de saturación, y los demás parámetros son

los ya comentados más arriba. Si se representa C/[(CS-C)·(x/m)] frente a C/CS se obtendrá así mismo una línea recta.

La Figura 1 representa una comparación entre las isotermas de Freundlich y Langmuir que son las más útiles en estudios de adsorción de sólidos con propiedades heterogéneas que son los habitualmente existentes y susceptibles de ser adsorbidos en aguas [1]. Γ representa la concentración superficial de adsorbato sobre el adsorbente.

En todo caso, con cualquiera de las expresiones recogidas más arriba se puede estudiar el comportamiento práctico del carbón activo (u otro material) y estimar, de este modo, su potencial aplicación y comportamiento práctico para el tratamiento de aguas. A este respecto, las cualidades adsorbentes de un carbón en polvo o en grano (así como de otros adsorbentes) pueden medirse frente a sustancias estándar como iodo, laurilsulfato sódico o fenol, entre otras, debiendo lógicamente testarse para cada sustancia o grupo de sustancia contaminante concreta [1, 2, 5].

Para finalizar estas ideas introductorias sobre el tema, indíquese que el proceso de adsorción a escala práctica puede llevarse a cabo bien mediante la dosificación del adsorbente al agua, o en unión del proceso de filtración, si el adsorbente se usa como relleno mono capa o multicapa de unidades convencionales de filtración.

El empleo de carbón activo en sus dos modalidades ha experimentado en los últimos tiempos un crecimiento exponencial en el tratamiento industrial de aguas, tanto en nuestro país, como en países de nuestro entorno. Se emplea fundamentalmente para la reducción o minimización del contenido en compuestos orgánicos de síntesis (plaguicidas, fitosanitarios...) o metabolitos biológicos (cianotoxinas y compuestos procedentes de la actividad biológica -productora o degradadora- en aguas naturales) presentes en las aguas brutas prepotables utilizadas para producción de agua de consumo [6, y referencias ci-

tadas allí]. Su empleo en aguas ricas en triazinas, diurón, glifosato, MCPA y como secuestrante de precursores de trihalometanos (sustancias húmicas) está totalmente contrastada en aguas de toda España desde hace varios años [6, 7] y, especialmente, con la entrada en vigor del RD 140/2003 [8] sobre aguas de consumo humano que limita el contenido de trihalometanos en aguas de consumo público de nuestro país.

En este sentido, la eficacia del carbón activo ha derivado a que en algunas comunidades autónomas españolas sea de obligado empleo en la potabilización de aguas (por ejemplo en Andalucía desde 2005). Como otro ejemplo práctico de la efectividad del carbón activo ha de comentarse el episodio de fuerte contaminación experimentado por el río Umia (Galicia) en septiembre de 2006, a causa de un incendio en una planta química de la zona, que arrojó grandes cantidades de compuestos químicos de síntesis, cloruro férrico, sales de aluminio y sales de cobre a este río. La estrategia descontaminante llevada a cabo con éxito en el agua del propio río empleó un sistema compuesto por carbón activo, corteza de pino y magnesita [9].

Por lo dicho, y dado que la adsorción es una técnica muy prometedora, se está investigando sobre las posibilidades más ventajosas del uso de otros adsorbentes alternativos al carbón activo, no sólo ante problemas sobre los que el carbón activo es eficaz, sino también sobre otros problemas ante los que el carbón activo muestra una actividad más limitada.

En esta línea de investigación se inscriben los estudios sobre la depuración de aguas residuales ricas en especies metálicas, altamente contaminantes, que deben necesariamente ser depuradas antes de proceder a su vertido, tanto a cauce público como a redes públicas de saneamiento. Este tipo de aguas procedentes de actividades industriales (y domésticas, en muchos casos) se ha depurado históricamente mediante el ajuste del pH del agua residual a fin de reducir la solubilidad de las sales metálicas

presentes previamente oxidadas, y su posterior precipitación mediante procesos convencionales de coagulación y floculación mediados por reactivos químicos coagulantes [5, 10, 11 y referencias citadas allí]. En todo caso, la exigencia de depurar las aguas residuales de una forma cada vez más exigente también viene impuesta por el reciente RD sobre reutilización de aguas usadas, que marca esta pauta a fin de poder posteriormente emplear estas aguas ya depuradas y regeneradas, en los fines de reutilización establecidos [12].

Este es el caso de algunos metales pesados (cobre, zinc, cadmio, plomo, mercurio, etc.) que, procedentes esencialmente de actividades antropogénicas industriales, acceden a los medios hídricos naturales que se constituyen como fuente mayoritaria para captación de aguas destinadas a producción de aguas de consumo.

Estudios previos llevados a cabo por alguno de los autores de este trabajo han comprobado que la separación de metales pesados presentes en aguas contaminadas puede ser abordada como método alternativo al tradicional, mediante la adsorción a través de materiales biológicos, técnica también denominada bioadsorción. Como materiales biológicos se han testado subproductos agrícolas, cultivos bacterianos, hongos, levaduras y diversas algas, sustratos todos ellos capaces de separar varios metales de aguas contaminadas. En concreto, la bioadsorción de cadmio, plomo y mercurio ha sido investigada con resultados prometedores por alguno de los autores [13-17]. Se ha comprobado que variables críticas del proceso son el pH del medio de reacción, la concentración del metal o metales a separar, el tiempo de contacto, la temperatura de reacción y la presencia de determinados iones en disolución [14].

Si bien, como ya se ha indicado, los resultados de las experiencias realizadas más arriba han sido prometedores, un paso adelante en la estrategia seguida es el de comprobar la efectividad de los bioadsorbentes disponibles ante aguas reales, no frente

a aguas preparadas sintéticamente y fortificadas con las especies a eliminar.

Respondiendo a lo hasta ahora comentado, el objetivo de este trabajo es presentar los primeros resultados obtenidos en la comparación de la efectividad de diferentes bioadsorbentes preparados por los autores (Universidad de A Coruña) frente a carbón activo comercial usado como referente en adsorción, en el tratamiento a escala de laboratorio de aguas reales, naturales y residuales industriales, en cuanto a su capacidad de eliminación de los metales de interés presentes en estas aguas. Asimismo será interesante observar el comportamiento de estos bioadsorbentes frente a la carga orgánica inespecífica presente en las aguas sometidas a estudio. Todos estos resultados se enmarcan dentro de una línea de colaboración llevada a cabo entre Emacsa y las Universidades de Córdoba y de A Coruña.

2. Materiales y metodología seguida

Los ensayos de adsorción se han llevado a cabo empleando carbón activo en polvo comercial de uso práctico en la ETAP de Villa Azul (Emacsa, Córdoba) [18] con tamaño medio de grano de 0,9 mm (talla efectiva) y diez muestras de materiales adsorbentes de procedencia biológica, sometidos a secado y molturación a fin de lograr unas matrices con tamaño de partícula homogéneo comprendido entre 0,5 y 1 mm.

Las muestras de procedencia biológica vienen identificadas por número (2 al 11, ambos inclusive), correspondiendo la muestra número 1 a carbón activo comercial en polvo. Se ejecutaron dos tipos de ensayos de adsorción:

- Dos primeras tandas de experiencias mediante ensayos estándar de jar-test [19], realizados en vasos de precipitado de forma alta de 1 l, en que se introdujeron diferentes dosis de adsorbentes (dosis comprendidas entre 5 y 50 mg/l) siguiendo la rutina para contacto agua-adsorbente de 2

minutos de agitación rápida de la suspensión, 10 minutos de agitación lenta, y otros 10 minutos de reposo. Tras ésta secuencia se procedió al filtrado de alícuotas de agua a través de papel de filtro Whatman y se procedió a las analíticas de las mismas.

- Una tercera tanda de experiencias operó con 0,1 g de adsorbente en matraces Erlenmeyer conteniendo 40 ml de muestras de agua a tratar, manteniendo un tiempo de contacto de 1 hora, tras lo cual se llevaron a cabo las analíticas de las aguas.

Para los ensayos de las dos primeras tandas se operó con dos tipos de aguas a su vez: primero con agua bruta prepotable procedente de un embalse empleado habitualmente para aprovechamiento humano sin ningún tipo de tratamiento previo y, posteriormente, con un agua residual industrial asimismo sin ningún tratamiento de depuración rica en cobre y zinc. Para los ensayos de la tercera tanda se operó solamente con otra muestra de agua residual industrial real también con elevados contenidos originales de cobre y zinc.

Las determinaciones analíticas llevadas a cabo a las muestras de agua, metales totales sin digestión previa (Fe, Mn, Cu y Zn), así como de materia orgánica al permanganato, COT, color, turbidez, pH, nitritos y amonio, usaron las técnicas usuales empleadas para análisis de aguas [2, 5].

3. Resultados y discusión

3.1. Agua bruta natural prepotable

La **Tabla 1** presenta las características del agua bruta procedente del embalse de Guadalmellato. El agua bruta es de calidad muy aceptable, con contenidos muy bajos de metales mayoritarios en aguas naturales (hierro y manganeso, concentraciones como metal total), contenido salino bajo-medio, baja cantidad de materia orgánica

Tabla 1

Conductividad, micro S/cm	280
pH, unidades de pH	7,5
Color, mg/L Pt-Co	20
Turbidez, UNF	10
Oxidabilidad al permanganato, mg/l	3,8
Nitritos, mg/l	0,07
Amonio, mg/l	0,22
Hierro, mg/l	0,15
Manganeso, mg/l	0,25
Plaguicidas totales, microg/l	0,09

Tabla 1. Características del agua del embalse de Guadalmellato.

Tabla 2

Producto	Dosis óptima en mg/l	% eliminación de hierro	% eliminación de manganeso	% eliminación MO
1	20	12,5	8,5	45
2	40	13,1	8,7	38
3	35	14,8	9,6	40
4	45	11,5	7,8	38
5	35	12,9	8,6	35
6	40	6,5	2,3	29
7	45	11,8	7,9	33
8	30	6,7	5,5	42
9	45	9,3	4,3	39
10	35	8,2	4,3	31
11	35	8,9	6,1	47

Tabla 2. Jar-tests, agua bruta prepotable.

presente y exenta de compuestos orgánicos de síntesis.

Es previsible, a falta de otros datos y considerando la gran cantidad relativa de materia orgánica frente a la concentración de metales en disolución [1, 2], que las cantidades de hierro y manganeso presentes en el agua estén mayoritariamente en forma de compuestos órgano-metálicos, encontrándose en un porcentaje minoritario los metales como especies disueltas libres. En todo caso, el proceso adsorptivo investigado se

referirá al total de metal presente en origen.

Las muestras se sometieron a ensayos de jar-test con adiciones de dosis de los adsorbentes empleados (incluyendo carbón activo en polvo) comprendidas entre 5 y 50 mg/l. No se ajustó el pH de las aguas, manteniéndose el inicial y dejando discorrir el ensayo de forma natural. Los resultados pueden observarse en la **Tabla 2**.

Se comprueba que las tasas de adsorción de hierro y manganeso son

Tabla 3

Producto	Dosis óptima en mg/l	% eliminación de cobre	% eliminación de zinc
1	35	15,6	13,5
2	45	8,9	7,5
3	40	17,6	5,6
4	45	15,2	4,3
5	35	4,6	15,6
6	45	3,5	12,1
7	45	2,2	5,7
8	35	11,3	3,5
9	45	3,2	4,1
10	35	2,1	3,0
11	35	8,7	1,5

Tabla 3. Jar-tests, agua residual industrial-primera muestra.

bajas para todos los bioadsorbentes testados. Los valores más altos para dosis óptimas (máxima efectividad en la eliminación de metales) se situaron en el entorno del 15% para separación de hierro y del 10% para separación de manganeso. Estas cantidades fueron similares para los adsorbentes 2, 3, 4, 5 y 7 y carbón activo. Para el resto de productos los valores de separación obtenidos fueron aún más bajos.

Si nos fijamos en la evolución de la materia orgánica presente, la eficacia entre carbón activo y los mejores resultados conseguidos con los bioadsorbentes investigados no fue esencialmente distinta (Tabla 2).

Como conclusión podría establecerse en principio que ninguno de los productos testados ofreció resultados prometedores para eliminación de los metales mayoritarios presentes en el agua bruta natural prepotable. Así pues y a falta de más ensayos, no podría esperarse en principio que la técnica adsorbtiva fuera una posibilidad eficaz para eliminación de hierro y manganeso en potabilización industrial de aguas. Por otro lado, las dosis de los bioadsorbentes alternativos al carbón testados fueron superiores a las óptimas de carbón activo en polvo; sin embargo, una de las ventajas

de estos biomateriales es su gran abundancia en la naturaleza, lo que hace que se pueda disponer de ellos a un coste reducido.

3.2. Aguas residuales industriales ricas en cobre y zinc

Una primera muestra de aguas residuales procedentes de industrias que manufacturan derivados de cobre y latones, con contenidos originales de 15 mg/l de zinc y 10 mg/l de cobre se sometieron a ensayos de jar-test con los once adsorbentes disponibles.

Los resultados (Tabla 3) indicaron que las tasas de adsorción más altas, teniendo en cuenta ambos metales, se consiguieron operando con las muestras 3, 4, 5, 6 y 8, con las cuáles se logró eliminar aproximadamente, hasta un 18% del cobre y 16% del zinc originales. Estos resultados tampoco variaron sensiblemente de lo obtenido con carbón activo comercial en polvo. Puede deducirse, pues, que varios de los adsorbentes de procedencia biológica testados ofrecieron prestaciones similares a las logradas con el producto carbonado comercial. Además, debe indicarse que las diferencias entre bioadsorbentes en cuanto a la adsorción de cobre y zinc fue-

ron notables. Así, los productos que adsorbieron más cobre, adsorbían menos zinc, y viceversa. En este sentido, parece en primera instancia que la efectividad global del carbón activo era superior a la de cualquiera de los bioadsorbentes testados. Sin embargo, la constatada selectividad que presentan la mayoría de estos bioadsorbentes hacia distintos tipos de contaminantes puede ser de gran utilidad, puesto que nos permite separar y concentrar determinadas sustancias de interés.

Para el tercer tipo de ensayos, se partió de otra agua residual industrial real también de otra industria de procesado de cobre y sin ningún tipo de tratamiento previo. El contenido inicial de cobre fue de 22,2 mg/l y el de zinc de 2,2 mg/l.

Como introducción a estas series de resultados, indíquese que la secuencia seguida en estas experiencias modificó la llevada a cabo en las anteriores. Así, las dosis equivalentes de todos los productos adsorbentes fueron muy superiores a las empleadas en los primeros ensayos: 0,1 g de producto añadidos a 40 ml de agua, lo que suponía una adición estándar de 2,5 g/l. Además, el tiempo de contacto también se estandarizó hasta 1 hora.

Dicho lo anterior, continúe diciéndose que se llevaron a cabo dos modalidades de ensayos con esta agua. En una primera se dejó variar el pH de forma natural, con lo que el pH de equilibrio al final del ensayo osciló en todas las muestras entre el intervalo 1,6-1,8. En una segunda modalidad se ajustó el valor del pH de todas las alícuotas de muestra ensayadas a un valor estándar comprendido entre 4,5 y 5,0.

La Tabla 4 presenta los resultados obtenidos en el ensayo sin ajuste de pH. Las eliminaciones más altas de cobre se experimentaron con las muestras 3, 6 y 4, por este orden. A destacar el resultado logrado con la muestra 3 (21,2%). La tasa de adsorción con carbón activo, del 5,9%, fue comparable a

la lograda con los adsorbentes 11 y 8, y superior a la de los productos 2, 5, 9 y 10.

Si nos fijamos en la adsorción del zinc, los valores más elevados se obtuvieron con las muestras 5 (13,6%) y 7 (9,1%), siendo apreciablemente más modestas y similares entre sí las tasas de adsorción obtenidas con las muestras 2, 9 y con carbón activo. El resto de bioadsorbentes no ofrecieron resultados positivos. Es de destacar que en este tipo de ensayos tampoco hubo un bioadsorbente biológico que adsorbiese tanto cobre como zinc, situación que sí se pudo observar con el carbón activo en polvo. Esto podría solventarse trabajando con dos columnas en continuo; la primera columna retendría de forma mayoritaria el metal por el que el bioadsorbente presente mayor afinidad, disminuyendo considerablemente su concentración en disolución y permitiendo la retención del otro metal en la segunda columna.

Como consecuencia adicional deducida de esta serie de ensayos, debe incidirse que se comprobó una más alta reducción en el contenido global en materias orgánicas (expresado como COT final) de las muestras 8 y 11 (214 y 129 mg/l, respectivamente) frente a la adsorción obtenida con el carbón activo (225 mg/l), mientras que la muestra 3 presentó un contenido residual de carga orgánica similar al obtenido con el carbón activo (Figura 2). El dato más favorable de todos los obtenidos (muestra 11) indicó que se podía producir un agua tratada sólo con un 57% de la carga orgánica generada por la adsorción con carbón activo. Este efecto también es un dato positivo cuando se evalúa la potencial efectividad de un posible producto a emplear en tratamiento de aguas.

La segunda modalidad de ensayos con esta segunda agua residual se llevó a cabo con ajuste de pH. En este caso lo primero a destacar fue el notable incremento de las tasas de adsorción de todos los productos investigados. La Tabla 5 recoge todos los resultados obtenidos.

Tabla 4

Producto	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	% adsorción cobre	% adsorción zinc	COT (mg/l)
1	20,9	2,1	5,9	4,5	225
2	22,3	2,1	<0,5	4,5	257
3	17,5	2,2	21,2	<0,5	229
4	20,3	2,3	8,6	<0,5	299
5	22,2	1,9	<0,5	13,6	452
6	19,6	2,3	11,7	<0,5	329
7	22,5	2,0	<0,5	9,1	508
8	21,0	2,2	5,4	<0,5	214
9	22,3	2,1	<0,5	4,5	247
10	22,2	2,2	<0,5	<0,5	353
11	20,8	2,2	6,3	<0,5	129

Tabla 4. Ensayos con agua residual industrial-segunda muestra, sin ajuste de pH.

Reducción de carga orgánica

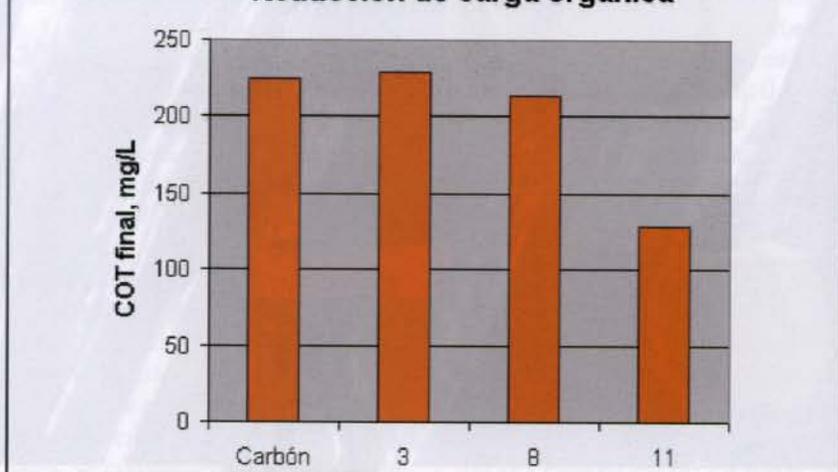


Figura 2. Reducción de carga orgánica por los adsorbentes.

Con respecto a la eliminación de cobre, y si bien la adsorción del carbón activo fue notable (31,2%), las muestras 3, 11 y 2 superaron el resultado con carbón, siendo las adsorciones con el resto de productos, inferiores.

Con relación a la eliminación de zinc, se obtuvo una tasa muy alta con la muestra 4 (44,3%) superándose ampliamente el resultado logrado con carbón activo (9,1%). También los bioadsorbentes 3, 11

y 2, por este orden, fueron más eficaces frente al zinc, mientras que el resto de productos rindió peores resultados que el carbón activo.

Tomando en conjunto las tasas de eliminación de los dos metales presentes en el agua residual industrial, las muestras 3, 4 y 11, superaron ampliamente la acción del carbón activo, la muestra 2 rindió resultados comparables, y el resto de productos ofrecieron una peor respuesta que el carbón activo (Figura 3).



Tabla 5

Producto	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	% adsorción cobre	% adsorción zinc
1	13,0	2,00	31,2	9,1
2	12,7	1,96	32,9	10,8
3	9,5	1,67	49,9	24,1
4	13,4	1,23	29,4	44,3
5	14,9	2,10	21,2	4,5
6	16,8	2,30	11,1	<0,5
7	17,6	2,10	6,9	4,5
8	13,1	2,20	30,6	0,5
9	17,7	2,20	6,3	<0,5
10	16,3	2,10	13,8	4,5
11	9,9	1,72	47,9	21,7

Tabla 5. Ensayos con agua residual industrial-segunda muestra, con ajuste de pH.

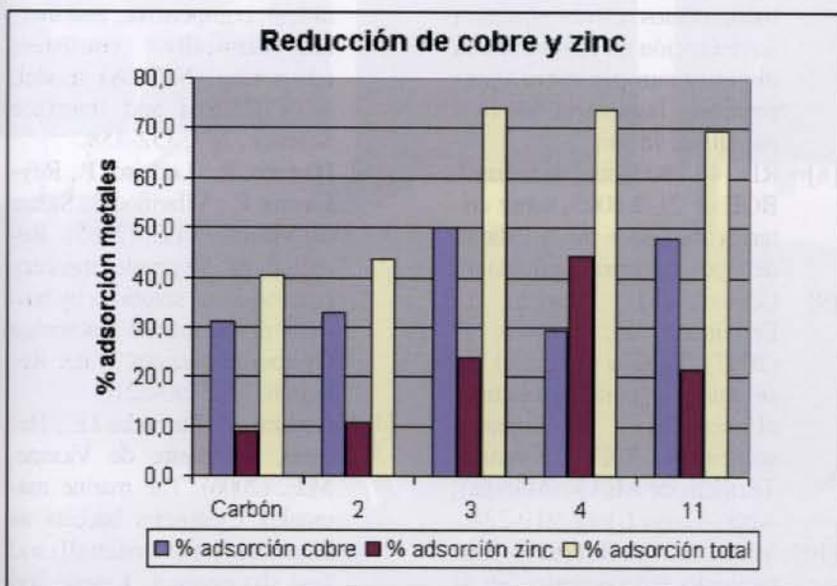


Figura 3. Eliminación de cobre y zinc por los adsorbentes.

Como conclusiones al respecto, puede indicarse que el proceso adsorbtivo discurre sensiblemente mejor cuando se ajusta el pH del agua en el intervalo 4,5 a 5,0, y que varias de las muestras adsorbentes de procedencia biológica testadas superaron apreciablemente la eficacia del carbón activo tanto en materias orgánicas como en los metales investigados, por lo que se constituyen en principio en serios candidatos a ser empleados con me-

jores resultados que el carbón activo convencional en tecnologías adsorbtivas susceptibles de aplicación a depuración de aguas ricas en metales.

Haciendo una lectura global de todos los resultados obtenidos, y considerando en conjunto la efectividad tanto frente a carga orgánica como frente a cobre y zinc, puede establecerse que se cuenta con productos adsorbentes (muestras 3, 4 y 11) cuya acción es más eficaz que la lograda

con carbón activo comercial. Respecto a esto, parece ser que el bioadsorbente 11 presentó la acción conjunta más eficaz de los investigados. Además, y dado que se comprobó que productos distintos eran diferentemente eficaces frente a los metales y la carga orgánica, una posibilidad que deberá ser investigada será la de emplear mezclas de productos que puedan complementar sus actividades, e incluso que puedan actuar de forma sinérgica.

Quedarían además por evaluar elementos clave en este tipo de investigaciones, como podrían ser las tecnologías concretas aplicables para manipulación, producción y adecuación de los adsorbentes biológicos antes de su empleo (secado, molidura-homogenización, activación..), balances económicos asociados, así como formas prácticas de aplicación al agua a tratar de los bioadsorbentes (dosificación directa y relleno de unidades clásicas abiertas o cerradas de filtración-adsorción) que están siendo objeto de investigaciones en la actualidad.

Evidentemente, los resultados presentados ahora constituyen una serie preliminar de evidencias muy positivas que han de ser más profundamente contrastadas mediante nuevos ensayos que consideren un mayor abanico de variables de las ahora tenidas en cuenta, pero sin duda ofrecen un campo muy prometedor que puede aventurar logros presumiblemente relevantes en el campo de la adsorción de metales presentes en aguas, especialmente en aquellas susceptibles de depuración, como una vía apta para conseguir una más eficaz depuración práctica de estos problemáticos efluentes.

4. Conclusiones

La utilización de bioadsorbentes en potabilización de aguas, y a falta de más ensayos, no parece mejorar la efectividad conseguida con carbón activo convencional. La aplicación de la bioadsorción en depuración de aguas residuales industriales ricas en cobre y zinc rindió en varias mues-

tras de las investigadas resultados superiores a los logrados con carbón activo comercial.

La secuencia más efectiva en la práctica del proceso bioadsorbente se obtuvo con el ajuste del pH del medio de reacción en el intervalo comprendido entre 4,5 y 5,0, aplicando dosis de productos de 2,5 g/l, y manteniendo el tiempo de reacción durante 1 hora.

El bioadsorbente más eficaz de los investigados produjo una reducción del contenido inicial en cobre del agua del 49,9%, frente al 31,2% logrado con carbón activo. El bioadsorbente más eficaz de los investigados produjo una reducción del contenido inicial en zinc del agua del 44,3%, frente al 9,1% logrado con carbón activo. Varios productos de los investigados consiguieron una tasa global de eliminación de cobre y zinc sensiblemente superior a la conseguida con carbón activo comercial: entre el 43,7% y el 74,0%, frente al 40,3% logrado con carbón activo. Uno de los bioadsorbentes investigado redujo la carga orgánica original del agua residual hasta un 57% de la obtenida con carbón activo comercial.

Finalmente, como consecuencia de nuestros resultados más que como conclusión, la investigación de mezclas de compuestos con actividad diferente frente a distintos contaminantes es una vía que deberá ser tomada en consideración.

5. Bibliografía

- [1] Rodríguez Mellado, J.M.; Marín Galvín, R. (1999). Físicoquímica de Aguas. Ed. Díaz de Santos S.A. (Madrid).
- [2] Marín Galvín, R. (2003). Físicoquímica y Microbiología de los Medios Acuáticos. Tratamiento y Control de Calidad de Aguas. Ed. Díaz de Santos S.A., (Madrid).
- [3] Lodeiro, P.; Barriada, J.L.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M.E. (2007). Electrostatic Effects in Biosorption. The Role of the Electrochemistry.

Portugaliae Electrochemica Acta, 25, 43-53.

- [4] Rey-Castro, C.; Lodeiro, P.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M.E. (2007). Acid-base properties of brown seaweed biomass considered as a Donnan Gel. A model reflecting electrostatic effects and chemical heterogeneity. Environmental Science Technology, 37, 5159-5167.
- [5] Marín Galvín, R. (1995). Análisis de Aguas y Ensayos de Tratamiento: Principios y Aplicaciones. Ed. G.P.E., S.A. (Barcelona).
- [6] Marín Galvín, R.; Rodríguez Mellado, J.M. (1999). Compuestos orgánicos y la nueva directiva europea 98/83 sobre aguas potables. Tecnología del Agua, 188, 46-55.
- [7] Marín Galvín, R. (1998). Trihalometanos: estrategias para su reducción en función de la directiva europea sobre aguas potables. Ingeniería Municipal, abril, 48-56.
- [8] RD 140/2003, de 7 de febrero, BOE de 21-2-2003, sobre criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- [9] Gómez, M.; Martín, J.; Fernández, E.; Piñeiro, P. (2007). Vertido tóxico, el río se muere. ¿cómo garantizar el suministro?. Problemas y soluciones. XXVII Jornadas Técnicas de AEAS, (Málaga), Actas-Tomo I, pág. 219-228.
- [10] Marín Galvín, R. (1997). Tratamiento físicoquímico en la depuración de aguas residuales domésticas. Tecnología del Agua, 170, 29-37.
- [11] Marín Galvín, R. (2000). Consideraciones sobre empleo de la precipitación química en depuración de aguas residuales urbanas o mixtas. Equipamiento y Servicios Municipales, 88, 37-47.
- [12] RD 1620/2007, de 7 de diciembre, BOE 294 de 8-12-2007, estableciendo el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.
- [13] Cordero, B.; Lodeiro, P.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M.E. (2004). Biosorption of Cadmium by *Fucus spiralis*. Environmental Chemistry, 1, 180-187.
- [14] Barriada, J.L.; Herrero, R.; Prada-Rodríguez, D.; Sastre de Vicente, M.E. (2007). Waste spider crab shell and derived chitin as low-cost materials for cadmium and lead removal. J. of Chemical Technology and Biotechnology, 82, 39-46.
- [15] Lodeiro, P.; Rey-Castro, C.; Barriada, J.L.; Sastre de Vicente, M.E.; Herrero, R. (2005). Biosorption of cadmium by the protonated microalga *Sargassum muticum*: Binding analysis with a nonideal, competitive, and thermodynamically consistent adsorption (NICCA) model. J. of Colloid and Interface Science, 289, 352-358.
- [16] Herrero, R.; Lodeiro, P.; Rey-Castro, C.; Vilariño, T.; Sastre de Vicente, M.E. (2005). Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. Water Research, 39, 3199-3210.
- [17] Lodeiro, P.; Barriada, J.L.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M.E. (2006). The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: Kinetic and equilibrium studies. Environmental Pollution, 142, 264-273.
- [18] Marín Galvín, R.; de la Fuente Darder, M.; González Jiménez, M.M. (2005). Utilización práctica de diferentes reactivos aptos para potabilización de aguas. InfoEnviro, 9, 63-69.
- [19] Marín Galvín, R. (1998). Jar-test en el tratamiento de aguas: una valiosa herramienta. Tecnología del Agua, 181, 25-32.