

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON PLOMO (II) MEDIANTE UN TÉCNICA EN CONTINUO DE BIOADSORCIÓN EN COLUMNA DE CORCHO

Alejandra Catalina Belaire Cervantes
Benjamín Jacobs Fantassi

Trabajo fin de grado
Ciencias ambientales

Tutoras:

Almudena Hierro
Montserrat López-Mesas
Cristina Palet

Bellaterra, junio 2017

Universidad Autònoma de Barcelona, Grupo de Tècniques de Separació

“No pretendamos que las cosas cambien si siempre hacemos lo mismo. La crisis es la mejor bendición que puede sucederle a personas y países, porque la crisis trae progresos.

La creatividad nace de la angustia como el día nace de la noche. Es en la crisis donde nace la inventiva, los descubrimientos y las grandes estrategias. Quien supera la crisis se supera a sí mismo sin quedar “superado”. Quien atribuye a la crisis sus fracasos y sus penurias, violenta su propio talento y respeta más a los problemas que a las soluciones.

La verdadera crisis es la crisis de la incompetencia.

El problema de las personas y los países es la pereza para encontrar las salidas y soluciones. Sin crisis no hay desafíos, sin desafíos la vida es una rutina, una lenta agonía. Sin crisis no hay méritos. Es en la crisis donde aflora lo mejor de cada uno, porque en crisis todo viento es caricia.

Hablar de Crisis es promoverla, y callar en la crisis es exaltar el conformismo.

En vez de esto, trabajemos duro. Acabemos de una vez con la única crisis amenazadora: que es la tragedia de no querer luchar por superarla.”

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Gracias a nuestras tutoras Almudena Hierro, Montse López y Cristina Palet por su apoyo y comprensión, y por ayudarnos y guiarnos en la elaboración y realización de este proyecto. También, agradecer a Jingjing Zhao la ayuda que nos ha proporcionado durante la realización del proyecto en el laboratorio y su tiempo dedicado únicamente a nosotros, haciendo más amena nuestra estancia allí. Por otro lado, agradecer al Grupo de Técnicas de Separación en Química de la Universidad Autónoma de Barcelona por habernos facilitados los medios y equipos necesarios para llevar a cabo los ensayos del estudio. Por último, agradecer a los directores del Trabajo de Fin de Grado, Dr. Martí Boada, Dra. Almudena Hierro y Dr. Joan Rieradevall por sus consejos y guías para la redacción del proyecto.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN, RESUM, ABSTRACT.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1 EL AGUA COMO RECURSO PARA LA VIDA.....	7
1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	7
1.2.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR METALES PESADOS.....	8
1.3 METALES PESADOS	9
1.3.1 PLOMO (Pb).....	10
1.3.2 CROMO (Cr).....	11
1.3.3 COBRE (Cu).....	12
1.3.4 CADMIO (Cd).....	12
1.4 NORMATIVA	13
1.4.1 ÁMBITO EUROPEO	13
1.4.2 ÁMBITO ESTATAL.....	14
1.4.3 ÁMBITO AUTONÓMICO	16
1.5 TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS CON METALES PESADOS ..	17
1.5.1 PRECIPITACIÓN QUÍMICA.....	17
1.5.2 COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN.....	17
1.5.3 SEDIMENTACIÓN/FLOTACIÓN.....	17
1.5.4 FILTRACIÓN POR MEMBRANAS.....	18
1.5.5 CAMBIO IÓNICO.....	18
1.5.6 TÉCNICAS ELECTROLÍTICAS.....	18
1.5.7 BIORREMEDIACIÓN.....	18
1.5.8 ADSORCIÓN.....	19
1.6 EL CORCHO	23
1.6.1 EL CORCHO COMO BIOADSORBENTE	23
1.6.2 CORCHO COMO SUBPRODUCTO	24
1.6.3 IMPACTOS AMBIENTALES DEL CORCHO	25
1.6.4 ESTUDIOS PREVIOS DE BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS CON CORCHO COMO BIOADSORBENTE	26
2. JUSTIFICACIÓN.....	29
3. OBJETIVOS	32
4. METODOLOGÍA.....	34
4.1 MATERIAL, REACTIVOS Y EQUIPOS.....	34

4.2 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES MADRE Y DISOLUCIONES DE TRABAJO	41
4.3 PREPARACIÓN DE COLUMNAS Y FASE DE EXTRACCIÓN	42
4.4 CALIBRACIÓN DEL CAUDAL INFLUENTE Y EFLUENTE DE LA COLUMNA ..	46
4.5 ACONDICIONAMIENTO Y LIMPIEZA DE LA COLUMNA.....	47
4.6 ELUCIÓN DEL ADSORBATO	47
4.7 MEDICIÓN DE LAS MUESTRAS EN EL ICP-MS.....	48
4.8 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL DEL CORCHO MEDIANTE SEM.....	49
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
5.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE DISEÑO DEL ESTUDIO....	51
5.1.1 INFLUENCIA DE LA COMPACTACIÓN DE LA COLUMNA DE CORCHO EN LA ADSORCIÓN DE Pb^{2+}	51
5.1.2 INFLUENCIA DEL CAUDAL EN LA ADSORCIÓN DE Pb^{2+}	56
5.1.3 ESTUDIO DE LA ETAPA DE ELUCIÓN DEL Pb^{2+} CON ÁCIDO NÍTRICO..	59
5.1.4 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL CORCHO.....	61
6. CONCLUSIONES	64
7. PROPUESTAS DE MEJORA.....	66
7.1 ESTRATEGIA A: CONTINUIDAD DEL PROYECTO ACTUAL	68
7.1.1 PROGRAMA A1: OPTIMIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA	68
Equipo Máquina de Soporte de Infusión al vacío Actualizado Dual Canales Sistema de Bomba de Jeringa De Inyección (Touch screen+commonly used function buttons).....	68
Equipo Bomba de vacío rotativa con caudal de vacío de 3,6 m ³ /h 120 W.....	69
7.1.2 PROGRAMA A2: OPTIMIZACIÓN DE LA FASE DE EXTRACCIÓN	69
7.1.3 PROGRAMA A3: OPTIMIZACIÓN DE LA FASE DE ELUCIÓN.....	71
7.2 ESTRATEGIA B: APLICACIÓN PARA OTROS METALES PESADOS	73
7.3 ESTRATEGIA C: APLICACIÓN DE OTROS BIOMATERIALES	74
7.4 ESTRATEGIA D: APLICACIÓN A ESCALA PILOTO	75
7.5 ESTRATEGIA E: APLICACIÓN DE OTROS MÉTODOS DE ANÁLISIS DE MUESTRAS.....	76
8. PROGRAMACIÓN.....	78
9. PRESUPUESTO	81
10. HUELLA DE CARBONO.....	85
11. BIBLIOGRAFÍA.....	88

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades físico-químicas y toxicidad de los metales pesados de este estudio.....	10
Tabla 1.2. Normas de Calidad Ambiental para algunos contaminantes, indicando la concentración máxima admisible.....	15
Tabla 1.3. Valores paramétricos del agua para la salud humana de los metales pesados de estudio.	16
Tabla 1.4. Biomásas empleadas en la eliminación de metales pesados.....	21
Tabla 1.5. Características físicas de los granulados de corcho de distintos diámetros.....	23
Tabla 1.6. Capacidad máxima de adsorción (q_{max}) por ajuste al modelo de Langmuir.....	26
Tabla 4.1. Características de las disoluciones madre.....	41
Tabla 4.2. Características de la disolución de trabajo.	42
Tabla 4.3. Mediciones de caudal de salida de la bomba peristáltica y de la columna.....	46
Tabla 4.4. Valores para la realización de la recta de calibrado.....	48
Tabla 5.5 Resultados de concentraciones del agua de pre-lavado para dos instantes de tiempo.....	59
Tabla 5.6 Resultados obtenidos para los ensayos de elución con concentraciones de ácido nítrico de 0,1 M y 0,5 M	60
Tabla 7.1. Tabla resumen de las líneas estratégicas de las propuestas de mejora.	66
Tabla 7.2. Ficha modelo de las acciones de mejora.....	67
Tabla 7.3 Automatización de la preparación de las columnas.	68
Tabla 8.1. Programación del proyecto fin de grado.....	78
Tabla 9.1. Costes asociados a los recursos humanos del proyecto.....	81
Tabla 9.2. Costes asociados al transporte del proyecto.....	81
Tabla 9.3. Costes asociados al material de laboratorio.....	82
Tabla 9.4. Costes asociados al análisis de las muestras del estudio.....	82
Tabla 9.5. Resumen del coste total del proyecto.....	83
Tabla 10.1. Huella de carbono de todo el proyecto.....	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. ICP-MS. Fuente: UAB, 2016.	35
Figura 4.2. Balanza analítica. Fuente: Mettler Toledo, 2015.....	36
Figura 4.3. Bomba peristáltica. Fuente: Labotaq, 2017.	37
Figura 4.4. pH-metro. Fuente: Stock, 2015.....	38
Figura 4.5. Columnas de corcho utilizada en el estudio. Columna compactada al 26% (A) y al 43% (B).....	43
Figura 4.6. Modelo de curva de saturación. Fuente: Ferrer et al., 2005.....	43
Figura 4.7. Perfil ideal de una columna de relleno. Fuente: Ferrer et al., 2005.	44
Figura 4.8. Montaje del ensayo de adsorción en continuo en columna.....	45
Figura 5.1. Representación C/Co y el tiempo de la fase de extracción en la columna compactada al 43%.....	50

Figura 5.2. Representación de C/Co frente al tiempo de la fase de extracción en la columna compactada al 26%.....	52
Figura 5.3. Representación de medias de C/Co frente al tiempo de la fase de extracción de ambas columnas.....	52
Figura 5.4. Representación de las medias de C/Co para los caudales de 2, 3 y 4 ml·min ⁻¹	55
Figura 5.5 Representación de las concentraciones de salida para la etapa de pre-lavado y eluciones para concentraciones de 0,1 M y 0,5 M.....	57
Figura 5.6. Fotos tomadas en el laboratorio de la columna degradada y el efluente de la columna. Fuente: Propia.....	58
Figura 5.7. Foto tomada de las muestras donde A está hidratada con Agua MiliQ y HNO ₃ 0,5 M y B está hidrtada con agua MiliQ. Fuente: Propia.....	59
Figura 5.8. Imagen SEM de corcho con hidratación con ácido nítrico (A) e hidratación con agua Mili-Q (B).....	59
Figura 10.1. Representación gráfica de los datos de la huella de carbono del proyecto.....	83

ÍNDICE DE ECUACIONES

(1) Ecuación para el cálculo de masa de sal de la disolución madre	41
(2) Ecuación de conversión de unidades mmol·l ⁻¹ a mg·l ⁻¹	41
(3) Ecuación de balance de masas	41
(4) Ecuación para el cálculo del promedio de caudal	46
(5) Ecuación para el cálculo del volumen muerto de la columna.....	¡Error!
Marcador no definido.	
(6) Ecuación para el cálculo de las emisiones de tren.....	82
(7) Ecuación para el cálculo de las emisiones totales de tren.....	82
(8) Ecuación para el cálculo de las emisiones asociadas al consumo eléctrico.....	82

RESUMEN, RESUM, ABSTRACT

RESUMEN

Actualmente, el agua es un recurso muy valorado y apreciado por las sociedades y por eso se quiere evitar su contaminación. Existen muchos tipos de contaminación, los cuales se pueden clasificar según su origen o tipo. El tipo de contaminación de origen artificial que se aborda en este trabajo es una contaminación por metales pesados. Los metales pesados son un grupo de elementos de la tabla periódica que comparten una serie de características en común, siendo las más destacables, su toxicidad (cambiando entre derivaciones del mismo elemento o su configuración electrónica), densidad, su movilidad en ambientes con pH ligeramente ácidos o su naturaleza metálica.

El plomo (Pb) será el metal pesado estudiado en el proyecto. El plomo es un metal pesado cuya densidad es de $11,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 20°C y su masa atómica es de $207,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y se puede encontrar de manera natural en el medio. Este elemento químico es tóxico, denso y acumulativo, el cual afecta tanto a organismos vivos como seres humanos.

Actualmente, existe normativa en materia de medioambiente de ámbito europeo, estatal y autonómico.

En ámbito europeo se encuentra La Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, 23 de octubre de 2000. De ámbito estatal se encuentra el Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de agua.

Y, por último, de ámbito autonómico se encuentra el Decreto Legislativo 3/2003, de 4 de noviembre, ordena las competencias en materia de aguas para regular la organización y funcionamiento de la Administración hidráulica en Cataluña.

Estas normativas han dado lugar al desarrollo y aplicación de tecnologías con la finalidad de tratar las aguas contaminadas.

Existen muchas técnicas de tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados como la precipitación, columnas de intercambio iónico, filtración. Debido a limitaciones técnicas o económicas se buscan nuevas tecnologías más baratas como la bioadsorción. Ésta es una técnica de tratamiento de caudales contaminados a bajas concentraciones, que consigue retener este agente mediante el uso de materiales de origen biológico inerte. Para esta técnica existe una amplia gama de biomateriales a estudiar como el algodón, microalgas, cáscaras de café y corcho. El corcho (*Quercus suber L.*) que se emplea como adsorbente, ha sufrido un proceso de triturado para obtener un tamaño de partícula pequeño (de entre 1-2 mm a 3-4 mm), y puede ser usado directamente sin ningún tipo de tratamiento.

En este proyecto se ha estudiado el corcho como un material bioadsorbente para la eliminación de plomo (II) del agua. Para ello se ha realizado una técnica en continuo en columna a un caudal y concentración de entrada constantes. En esta técnica existen dos claras etapas, las cuales se estudiarán a lo largo del proyecto. Estas son la fase de extracción, donde se adsorbe el plomo (II) al corcho, y la fase de elución, donde se extrae el plomo adsorbido con ácido nítrico.

De la fase de extracción se ha estudiado la influencia que tiene la compactación del corcho en la columna y la influencia del caudal de entrada sobre la adsorción del plomo (II) en el corcho, los cuales han demostrado ser factores a tener en cuenta en este tipo de técnicas. Se ha observado que es necesarios un mínimo grado de compactación para que los resultados sean reproducibles. También, se ha cuantificado la cantidad de biomaterial necesario y el tiempo de tratamiento del agua para poder visualizar toda la curva de saturación con su caudal correspondiente y concentración escogida, siendo esta masa de biomaterial 1 g.

De la fase de elución se ha estudiado la eliminación de plomo (II) adsorbido en corcho mediante una elución de ácido nítrico a distintas concentraciones, obteniendo entre ambas experiencias diferencias no significativas. Por último, se ha estudiado el posible origen del deterioro del corcho a lo largo de su uso como bioadsorbente.

Se ha demostrado que el corcho es un biomaterial útil para el tratamiento de aguas contaminadas por plomo (II).

RESUM

Actualment, l'aigua és un recurs molt valorat i apreciat per les societats i per això es vol evitar la seva contaminació. Existimen molts tipus de contaminació, els quals es poden classificar segons el seu origen o tipus. El tipus de contaminació d'origen artificial que s'aborda en aquest treball, és una contaminació per metalls pesants. Els metalls pesants són un grup d'elements de la taula periòdica que comparteixen una sèrie de característiques en comú, sent les més destacables, la seva toxicitat (canviant entre derivacions del mateix element o la seva configuració electrònica), densitat, la seva mobilitat en ambients amb pH lleugerament àcids o la seva naturalesa metàl·lica.

El plom (II) serà el metall pesat estudiat en el projecte. La seva densitat és de $11,34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a 20°C i la seva massa atòmica és de $207,19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i es pot trobar de manera natural al medi. Aquest element químic és tòxic, dens i acumulatiu, el qual afecta tant a organismes vius com a éssers humans.

Actualment, hi ha normativa en matèria de medi ambient d'àmbit europeu, estatal i autonòmic.

En àmbit europeu es troba La Directiva 2000/60 / CE del Parlament Europeu i del Consell, 23 d'octubre de 2000. D'àmbit estatal es troba el Reial Decret 60/2011, de 21 de gener, sobre les normes de qualitat ambiental en el àmbit de la política d'aigua.

I, finalment, d'àmbit autonòmic es troba el Decret Legislatiu 3/2003, de 4 de novembre, ordena les competències en matèria d'aigües per regular l'organització i funcionament de l'Administració Hidràulica a Catalunya.

Aquestes normatives han donat lloc al desenvolupament i aplicació de tecnologies amb la finalitat de tractar les aigües contaminades.

Existeixen moltes tècniques de tractament d'aigües contaminades amb metalls pesants com la precipitació, columnes d'intercanvi iònic, filtració. A causa de les limitacions tècniques o econòmiques es busquen noves tecnologies més barates com la bioadsorció. Aquesta és una tècnica de tractament de cabals contaminats a baixes concentracions, que aconsegueix retenir aquest agent mitjançant l'ús de materials d'origen biològic inert. Per a aquesta tècnica hi ha una àmplia gamma de biomaterials a estudiar com el cotó, microalgues, closques de cafè i suro. El suro (*Quercus suber* L.) que s'empra com adsorbent, ha sofert un procés de triturat per obtenir una mida de partícula petita (d'entre 1-2 mm a 3-4 mm), i pot ser usat directament sense cap tipus de tractament.

En aquest projecte s'ha estudiat el suro com un material bioadsorbent per a l'eliminació de plom (II) de l'aigua. Per a això s'ha realitzat una tècnica en continu en columna a un cabal i concentració d'entrada constants. En aquesta tècnica existeixen dues clares etapes, les quals s'estudiaran al llarg del projecte. Aquestes són la fase d'extracció, on s'adsorbeix el plom (II) al suro, i la fase d'elució, on s'extreu el plom adsorbit amb àcid nítric.

De la fase d'extracció s'ha estudiat la influència que té la compactació del suro a la columna i la influència del cabal d'entrada sobre l'adsorció del plom (II) en el suro, els quals han demostrat ser factors a tenir en compte en aquest tipus de tècniques. S'ha observat que és necessari un mínim grau de compactació perquè els resultats siguin reproduïbles. També, s'ha quantificat la quantitat de biomaterial necessari i el temps de tractament de l'aigua per poder visualitzar tota la corba de saturació amb el seu cabal corresponent i concentració escollida, sent aquesta massa de biomaterial 1 g.

De la fase d'elució s'ha estudiat l'eliminació de plom (II) adsorbit en suro mitjançant una elució d'àcid nítric a diferents concentracions, obtenint entre les dues experiències diferències no significatives. Finalment, s'ha estudiat el possible origen del deteriorament del suro al llarg del seu ús com bioadsorbent.

S'ha demostrat que el suro és un biomaterial útil per al tractament d'aigües contaminades per plom (II).

ABSTRACT

Currently, water is a highly valued and appreciated by societies and that is why pollution is to be avoided. There are many types of pollution, which can be classified according to their origin or type. The type of contamination of artificial origin that is approached in this work, is a contamination by heavy metals. The heavy metals are a group of elements of the periodic table that share a series of characteristics in common, being the most remarkable, its toxicity (changing between derivations of the same element or its electronic configuration), density, its mobility in environments with slightly acid pH or their metallic nature.

Lead (II) will be the heavy metal studied in the project. Lead is a heavy metal whose density is $11.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ at 20°C and its atomic mass is $207.19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ and can be found in nature. This chemical element is toxic, dense and cumulative, which affects both, living organisms and humans.

Currently, there are environmental regulations at European, state and regional level.

At European level, there is the Directive 2000/60 / EC of the European Parliament and of the Council, of 23 October 2000. At State level there is the Royal Decree 60/2011 of 21 January on environmental quality standards in Area of water policy.

And finally, at regional level there is the Legislative Decree 3/2003, of November 4, orders the water authority to regulate the organization and operation of the Water Authority in Catalonia.

These regulations have led to the development and application of technologies to treat contaminated water.

There are many techniques for treating water contaminated with heavy metals, such as precipitation, ion exchange columns, filtration. Due to technical or economic limitations, new cheaper technologies such as bioadsorption are being rehearsed. This is a technique of treatment of polluted water at low concentrations, which manages to retain pollutants through the use of materials of inert biological origin. For this technique there is a wide range of biomaterials to study such as cotton, microalgae, coffee husks and cork. The cork (*Quercus suber* L.), which is used as an adsorbent, has undergone a grinding process to obtain a small particle size (1-2 mm to 3-4 mm), and can be used directly without any type of treatment.

In this project, cork has been studied as a bioadsorbent material for the removal of lead (II) from water. To do so, a continuous column technique has been performed at a constant flow rate and concentration. In this technique there are two clear stages, which will be studied throughout the project. These are the extraction phase, where the lead (II) is adsorbed to the cork, and the elution phase, where the lead adsorbed to the cork is extracted with nitric acid.

From the extraction phase, we have studied the influence of cork compaction on the column and the influence of the input flow on the adsorption of lead (II) in the cork, which have been shown to be factors in this to take in consider for this techniques. It has been observed that a minimum degree of compaction of cork is necessary for the results to be reproducible. Also, the amount of biomaterial required and the treatment time of the water, have been quantified to be able to visualize the entire breakthrough curve with its corresponding flow and chosen concentration. This mass of biomaterial its 1 g.

From the elution phase, the removal of lead (II) adsorbed in cork with two solutions of nitric acid at different concentrations has been studied, obtaining between both experiences non significant differences. Finally, the possible origin of the deterioration of the cork during its use as bioadsorbent has been studied.

Cork has been shown to be a useful biomaterial for the treatment of water contaminated by lead (II).

1. ANTECEDENTES

1.INTRODUCCIÓN

En el siguiente apartado se comentan los antecedentes a partir de las referencias bibliográficas relacionadas con el presente proyecto.

1.1 EL AGUA COMO RECURSO PARA LA VIDA

El agua, es imprescindible para el desarrollo y mantenimiento de la vida sobre el planeta. Es un recurso muy valorado y apreciado por todas las sociedades debido a motivos culturales y económicos. No obstante, no ha sido hasta hace relativamente poco, que se ha vuelto a crear conciencia de que es un recurso limitado y, por tanto, muy importante de gestionar (Mazarí, 2003).

Se cuantificó que menos del 1% del agua dulce del planeta, que representa el 2% del agua total del planeta, es aprovechable para el ser humano (Unesco, 1998). Sus características las hacen aptas para el consumo humano, y, por tanto, se decidió implementar normativas y controles, que buscan una interacción entre la sociedad y el agua con la mínima aflicción, y que permitan a su vez, mantener la etiqueta de recurso renovable.

Actualmente, la normativa aplicable en materia de agua ha dado lugar a la limitación tanto de vertidos industriales como de procesos agrícolas en los lagos, ríos y arroyos. Además, la tecnología brinda la oportunidad del tratamiento del agua potable más o menos costosa mediante filtraciones y plantas de tratamiento. Por otro lado, se promueve en algunas ciudades, el tratamiento de aguas contaminadas de manera natural a través de tejados verdes o jardines de lluvia. Sin embargo, los países subdesarrollados tienen menos infraestructuras para el tratamiento de esta agua debido a motivos políticos, económicos y técnicos, dando como consecuencia a un aumento de la peligrosidad para las especies y los seres humanos (National Geographic, 2017).

1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación del agua puede ser clasificada por su naturaleza o por origen. Dentro del origen de la contaminación, se distinguen distintas fuentes naturales como, el aporte de sales a un lago por arrastre desde un yacimiento sedimentario salino o debido a la escorrentía superficial, y distintas fuentes artificiales como, el vertido de aguas residuales en un río (Echarri, 2010).

También, se puede clasificar por el tipo de contaminación. Es de tipo físico, por ejemplo, cuando se produce un vertido de agua a 35 °C en un sistema natural, donde la temperatura no supera los 20 °C. Es de tipo químico, como, por ejemplo, la contaminación de aguas subterráneas por aporte de fertilizantes inorgánicos a los cultivos agrícolas. Y, por último, se puede clasificar de manera biológica cuando se produce una contaminación del agua por microorganismo patógenos (Echarri, 2010).

Los efectos de la contaminación del agua se dan como consecuencia de un uso de nuevos materiales con contaminantes, por ejemplo, el uso de óxidos de metales en pinturas (Middag et al., 2015). Otro motivo, es debido a un aumento exponencial de la población, las cuales vierten contaminantes en este medio, dando lugar a que se sobrepase la capacidad natural de depuración de las aguas.

El tipo de contaminación que se aborda en este trabajo es una contaminación por metales pesados.

1.2.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR METALES PESADOS

Los metales pesados, por su toxicidad son un problema que afectan al ser humano desde la antigüedad. Se tiene conocimiento que los romanos sufrieron envenenamiento por plomo porque su sistema de canalización estaba hecho de plomo. También, se ha comprobado que esto produce un problema de ecosistemas, donde se produce acumulación biológica y acumulación de éstos en la cadena trófica. (Iran. J. Health & Environ., 2014)

Actualmente, este problema de contaminación se asocia a contaminación puntual de tipo industrial o minero, o generación de lixiviados en un vertedero. (Facs.com, 2017)

Se han dado múltiples casos donde la contaminación del agua por metales pesados ha dejado ver sus efectos negativos tanto en la salud humana como en los ecosistemas, como, por ejemplo, la enfermedad del saturnismo, producida por la exposición humana vía respiratoria al plomo. (Ferrer, 2003; Rubio et al., 2004)

Uno de los muchos casos por contaminación de aguas por metales pesados en países subdesarrollados se da en Ecuador, más concretamente en la zona de Ponce Enríquez. Esta zona pertenece a los distritos mineros de Bella Rica y San Gerardo, dando lugar a la contaminación de los ríos Gala, Tenguel, Siete y Chino, los cuales van a parar a la cuenca del Río Guayas (Isch et al., 2011). Los resultados más perjudiciales de esta situación se encuentran descritos en un estudio realizado por el Municipio de Guayaquil en 2008 (Solis, 2008). Estos resultados muestran una contaminación del agua de estos ríos por metales pesados como el metil-mercurio, cromo (VI) y cadmio (II), los cuales son cancerígenos a excepción del cromo (III) y el pentóxido de vanadio, el cual es posiblemente cancerígeno (IARC, 2016). Al no disponer de elementos económicos, técnicos y políticos para su tratamiento, actualmente, esta contaminación por minería representa un grave peligro para los ecosistemas y seres humanos de la región.

Otro de los casos de contaminación de aguas por metales pesados fue en 1956, conocido como el caso Minamata, una intoxicación grave por metil-mercurio a nivel local ocurrido en Minamata (Japón). Esto propició la investigación de soluciones para tratar dicho fenómeno, el cual según Rebecca Kessler (2013), "...atrajo la atención del mundo ante los devastadores efectos del mercurio..."

Gran parte de las actividades de producción industrial tienen una relación directa con metales, algunos de los cuales son pesados, por lo cual no es sorprendente que se hayan dado casos de contaminación, al no haber habido un control del sistema de producción. Actualmente, el aumento exponencial de la población ha dado lugar a mayores episodios de contaminación, y como consecuencia, al desarrollo de técnicas que cumplen un doble objetivo, el cumplimiento de la normativa vigente en cada momento y la mínima emisión posible de estos contaminantes al medio natural (Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 2004; Chávez et al., 2009).

1.3 METALES PESADOS

El término de metales pesados hace referencia a un grupo de elementos de la tabla periódica que reúnen una serie de características en común como, la densidad o la toxicidad. No obstante, es una terminología confusa debido a que no todos los elementos que se encuentran dentro de este grupo tienen las mismas propiedades. Aun así, se ha hecho imprescindible dicho término para referirse a este grupo de elementos químicos tanto en normativa como a nivel científico. (Callender, 2003)

El uso de metales pesados se extiende en un amplio abanico que va desde el uso industrial como la producción de pinturas, hasta su uso como catalizadores de reacciones químicas en la minería del oro o del cadmio o su uso como detonante en algunos combustibles. Su uso extendido hace que existan gran cantidad de entradas al medio ambiente de metales pesados en concentraciones traza o elevadas (Ministerio de Agricultura, Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 2017). Además, estos elementos son tóxicos y no biodegradables y se van acumulando en los sedimentos, seres humanos y organismos vivos, provocando impactos graves sobre el medio ambiente y la salud humana. (Lenntech.es, 2017)

Las características más destacables de este grupo de elementos son su toxicidad (cambiando entre derivaciones del mismo elemento o su configuración electrónica), densidad, su movilidad en ambientes con pH ligeramente ácidos o su naturaleza metálica.

En la tabla 1.1 se muestran las propiedades físico-químicas y la toxicidad de los metales pesados más frecuentes. Este proyecto se centrará en el plomo (II).

Tabla 1.1. Propiedades físico-químicas y toxicidad de los metales pesados de este estudio.

Elemento	Densidad (g·cm ⁻³) a 20 °C	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	Solubilidad	Toxicidad (IARC)*
Plomo	11,340	207,200	Insoluble	2B
Cromo (III)	7,200	51,996	Insoluble	3
Cromo (VI)	7,200	51,996	Insoluble	1
Cadmio	8,650	112,400	Insoluble	1
Cobre	8,960	63,546	Insoluble	3

*Nota: Grupo 1: Cancerígeno para humanos. Grupo 2B: Posiblemente cancerígeno para humanos. Grupo 3: No clasificable como cancerígeno para humanos. Fuente: Elaboración propia basada en datos de la empresa Lenntech y la IARC (International Agency for Research on Cancer).

Como se puede observar en la tabla 1.1, los elementos químicos con mayor toxicidad y los cuales son cancerígenos para los humanos son el cromo (VI) y el cadmio (II), ya que son absorbidos más rápidamente por el ser humano. Por otro lado, los metales pesados como el cobre, mercurio y el cromo III son tóxicos tanto para el medio ambiente como para los seres humanos, pero no son cancerígenos para éstos. (IARC, 2017)

A continuación, se describirán detalladamente los metales pesados más frecuentes encontrados en la bibliografía consultada. El plomo (II) será el metal pesado estudiado en el proyecto.

1.3.1 PLOMO (Pb)

El plomo es un metal pesado cuya densidad es de 11,34 g·cm⁻³ a 20°C y su masa atómica es de 207,19 g·mol⁻¹. Dicho metal se puede encontrar de manera natural en el medio, más concretamente en la corteza terrestre. Su proporción en la corteza terrestre es de aproximadamente de 15 mg·kg⁻¹, cuya cantidad total se estima en 3,8 · 10¹⁴ toneladas (Badillo, 1992). También, se puede encontrar de manera antropogénica debido a actividades humanas como, la quema de combustibles fósiles y minería. (Norlberg, 2008)

La exposición del plomo puede darse por ingestión de alimentos y agua potable contaminada, y por ingestión involuntaria como pintura de plomo o partículas de polvo del suelo. Además, “ el 95% del plomo inorgánico se absorbe por inhalación ” (IARC, 2016).

Este elemento químico es tóxico, denso y acumulativo, el cual afecta tanto a organismos vivos como seres humanos, pudiendo entrar en las cadenas alimenticias. Actualmente, la ingesta de este metal es reducida debido a los controles establecidos por la normativa a nivel industrial, dando lugar a menor riesgo de exposición (Lozano, 2009).

Este metal puede causar distintos efectos negativos como: (IARC; Lenntech.es, 2017)

- Perturbaciones de la biosíntesis de hemoglobina y anemia
- Incremento de la presión sanguínea
- Daño en los riñones
- Abortos y abortos sutiles
- Perturbaciones del sistema nervioso
- Daño cerebral
- Disminución de la fertilidad masculina
- Reducción del aprendizaje y perturbaciones en el comportamiento de los niños

El plomo es utilizado como metal en un 40%, un 25% se usa para aplicaciones en aleaciones y un 35% se emplea como compuestos químicos tanto de origen orgánico como inorgánico. Algunas de las principales aplicaciones son, óxido de plomo en la producción de pinturas y componentes de las baterías de los automóviles (Ubillus, 2003)

1.3.2 CROMO (Cr)

El cromo, como se ha mencionado anteriormente, es un metal pesado con una densidad de $7,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 20°C y una masa atómica de $51,996 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este elemento químico no puede ser encontrado de forma natural, pero uno de los minerales de cromo más importantes que se encuentra distribuido en la corteza terrestre es el cromito ferroso (FeCrO_2). (López-Mesas, 2011)

Este metal pesado tiene distintos estados de oxidación: II (cromosos), III (crómicos) y VI (cromatos). El estado de valencia II es inestable y oxida a estado crómico de manera rápida. En cambio, el estado crómico es muy estable, dando lugar a compuestos para aplicaciones comerciales como, el óxido crómico. Por otro lado, el estado de oxidación VI es ácido y tiene propiedades oxidantes (Norldeger, 2017).

El estado crómico es menos peligroso que el estado cromato, ya que éstos no se absorben en el aparato digestivo de manera rápida. Sin embargo, los compuestos de cromo con valencia VI son mayoritariamente tóxicos, ya que se absorben rápidamente tanto en la ingestión como en la inhalación (Instituto Nacional de seguridad e higiene en el trabajo, 2017).

La elevada concentración de cromo III puede ocasionar problemas de salud como, la erupción cutánea. Sin embargo, las altas concentraciones de cromo VI tiene efectos negativos en la salud humana como: (IARC; Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, 2017)

- Erupciones cutáneas
- Malestar de estómago y úlceras
- Problemas respiratorios
- Debilitamiento del sistema inmune

- Daño en los riñones e hígado

El cromo metálico tiene como aplicación más destacada, el cromato, el cual es utilizado en gran variedad de piezas de automóvil y equipos eléctricos. Además, sus aleaciones con hierro y níquel dan lugar al acero inoxidable. (Instituto Nacional de seguridad e higiene en el trabajo, 2017)

1.3.3 COBRE (Cu)

El cobre es un metal pesado no ferroso que tiene una densidad de $8,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 20°C y una masa atómica de $63,546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Además, se encuentra mayormente en forma de compuestos minerales, extrayéndose generalmente en forma de sulfuros (Lenntech.es, 2017).

Este elemento químico es un compuesto traza elemental para la salud humana, pero elevadas concentraciones de éste pueden producir daños en los seres humanos. En el medio ambiente, se puede encontrar cobre derivado de actividades humanas y procesos industriales, dando lugar a su acumulación tanto en animales como en plantas (Arnal, 2010).

Algunos de los efectos producidos en la salud humana por parte del cobre son: (IARC; Arnal, 2010; Londoño et al., 2016)

- Daño al hígado y riñones
- Gripe conocida como, la gripe del metal
- Dolor de cabeza y estómago
- Mareos, vómitos y diarreas

Algunas de las aplicaciones del cobre son, su uso en equipos eléctricos, así como en la construcción, pinturas, instrumentos musicales. Por otro lado, el sulfato de cobre es uno de los primeros compuestos utilizados en pesticidas y las sales de cobre tienen efectos alguicidas y fungicidas. (Repetto et al., 2012)

1.3.4 CADMIO (Cd)

El cadmio es un elemento químico, cuya densidad es de $8,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 20°C y su peso atómico es de $112,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este metal pesado tiene propiedades similares al zinc y, por tanto, generalmente coexiste con este metal en la naturaleza. También, se puede encontrar en los minerales y menas en una proporción 1:100. (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, 2017)

Este metal pesado puede ser absorbido de manera gastrointestinal mediante la ingestión. Otra manera de absorción es por vía pulmonar como consecuencia de la inhalación del humo de tabaco o por exposición profesional debido a la concentración de cadmio atmosférico. Se prevé que el porcentaje de absorción por vía pulmonar debido al polvo del cadmio es entre el 20 y 50%. (Norlberg, 2017).

Como se ha mencionado anteriormente, según la IARC, el cobre pertenece al grupo 1 de toxicidad y, por tanto, es cancerígeno para los seres humanos. Algunos de los efectos negativos para la salud humana pueden ser los siguientes: (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes; Agencia Química Europea, 2017)

- Daño tanto en el sistema nervioso central como en el sistema inmune
- Vómitos, dolor de estómago y diarreas
- Dificultad en la reproducción, llegando en algunos casos a la infertilidad

Este metal es característico por su resistencia a la corrosión, se utiliza principalmente para su electrodeposición en otros metales como, el acero y el hierro. Además, se utiliza para baterías pequeñas, portátiles y cargadoras para teléfonos móviles. Existen sales de cadmio de las cuales, la más importante es el estearato de cadmio, cuyo uso es estabilizar térmicamente los plásticos de PVC. (Agencia Química Europea, 2017)

1.4 NORMATIVA

A continuación, se detalla brevemente las legislaciones realizadas en ámbito europeo, estatal y autonómico en política de agua.

1.4.1 ÁMBITO EUROPEO

Como se ha mencionado anteriormente, en la actualidad, la legislación aplicable en materia de contaminación de aguas por metales pesados u otras sustancias con especial toxicidad, persistencia o acumulación biológica ha dado lugar al diseño de estrategias o medidas que permiten una limpieza eficaz y completa de las aguas contaminadas. La Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo (Directiva Marco del Agua), 23 de octubre de 2000, ha supuesto una base a nivel europeo para la protección de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas (BOE núm. 19 de 22 de enero del 2011).

Esta Directiva tiene como objeto prevenir el deterioro, proteger y mejorar el estado de los ecosistemas terrestres, acuáticos y humedales dependientes de los ecosistemas acuáticos. Además, promueve la conservación a largo plazo de los recursos hídricos disponibles y disminuye de manera progresiva la contaminación de agua tanto superficial como subterránea. Para conseguir dichos objetivos, el Parlamento Europeo y el Consejo adoptarán estrategias para evitar la contaminación de las aguas debido a contaminantes, los cuales sean un riesgo significativo para la salud humana y el medio acuático. Para ello, estas medidas estarán dirigidas a la disminución de manera progresiva de las pérdidas, emisiones, vertidos y la concentración de sustancias peligrosas prioritarias, de manera que se podrán detener gradualmente las emisiones, vertidos y pérdidas (DOCE, núm. 327, de 22 de diciembre de 2000).

Otra de las estrategias para la protección de este recurso fue la aprobación, de la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo para el cumplimiento del artículo 16 de la Directiva Marco del Agua. Dicha Directiva tiene como objetivo, lograr un buen estado químico de las aguas superficiales mediante la definición del umbral de la concentración de un grupo de contaminantes o un contaminante específico en el agua, biota o sedimentos que no tiene que sobrepasar este umbral con el fin de proteger la salud humana y medio ambiente. Este límite hace referencia a las normas de calidad ambiental (DOCE, núm. 327, de 22 de diciembre de 2000).

1.4.2 ÁMBITO ESTATAL

La implementación de las normas de calidad ambiental descritas en la Directiva Marco del Agua en la legislación española ha dado lugar a la consolidación de las disposiciones contenidas en el Real Decreto 995/2000 mediante el cual se determinan objetivos de calidad para sustancias contaminantes específicas y las secciones B y C del anexo I, y anexo II del Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo. El Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de agua, integra ambos textos, pudiendo así derogar estos posteriormente, para dar lugar a la normativa vigente conocida actualmente (BOE núm. 19 de 22 de enero del 2011).

Este Real Decreto establece las normas de calidad ambiental tanto a nivel europeo como estatal para los contaminantes u otras sustancias con elevado riesgo de contaminación, determinando posteriormente las técnicas de seguimiento de la calidad del agua, así como su análisis químico (BOE núm. 19 de 22 de enero del 2011).

En la tabla 1.2, se muestra las Normas de Calidad Ambiental (NCA) para los contaminantes utilizados en el presente estudio.

Tabla 1.2. Normas de Calidad Ambiental para algunos contaminantes, indicando la concentración máxima admisible.

N.º	Nombre de la sustancia	NCA-MA Aguas superficiales continentales * (g·l ⁻¹)	NCA-MA Otras aguas superficiales es* (g·l ⁻¹)	NCA-CMA Aguas superficiales continentales *(g·l ⁻¹)	NCA-CMA Otras aguas superficiales continentales *(g·l ⁻¹)
1	Plomo y sus compuestos	7,20	7,20	No aplicable	No aplicable
3	Cadmio	≤ 0,08 (Clase 1) 0,08 (Clase 2) 0,09 (Clase 3) 0,15 (Clase 4) 0,25 (Clase 5)	0,20	≤ 0,45 (Clase 1) 0,45 (Clase 2) 0,60 (Clase 3) 0,90 (Clase 4) 1,50 (Clase 5)	≤ 0,45 (Clase 1) 0,45 (Clase 2) 0,60 (Clase 3) 0,90 (Clase 4) 1,50 (Clase 5)
5	Cromo	50,00	No aplicable	---	---
4	Cobre	Dureza del agua (mg·l ⁻¹ CaCO ₃) CaCO ₃ ≤ 10 10 < CaCO ₃ ≤ 50 50 < CaCO ₃ ≤ 100 CaCO ₃ > 100	NCA-MA 5,00 22,00 40,00 120,00	25,00	---
6	Cromo VI	5,00	5,00	---	---

*Nota: NCA-CMA: Concentración máxima admisible. NCA-MA: Media Anual. Las aguas superficiales continentales incluyen los ríos y lagos y las masas de agua artificiales o muy modificadas. La sustancia 1, 2, 3 pertenecen al Anexo I del Real Decreto 60/2011, y las sustancias 4, 5, 6, 7 pertenecen al Anexo II. Por lo que respecta al cadmio y sus compuestos, los valores de la NCA varían en función de la dureza del agua con arreglo a cinco categorías Clase 1: < 40 mg CaCO₃ · l⁻¹, Clase 2: de 40 a < 50 mg CaCO₃ · l⁻¹, Clase 3: de 50 a < 100 mg CaCO₃ · l⁻¹, Clase 4: de 100 a < 200 mg CaCO₃ · l⁻¹ y Clase 5: ≥ 200 mg CaCO₃ · l⁻¹. Fuente: BOE núm. 19 de 22 de enero del 2011.

La tabla 1.2 muestra la concentración disuelta para los metales del anexo I y sustancias del anexo I, obtenida por filtración mediante una membrana de 0,45 mm u otro pretratamiento similar. Estos umbrales varían en cada sustancia dependiendo de su toxicidad, afección del medio acuático, persistencia o acumulación biológica en el entorno (BOE núm. 19 de 22 de enero del 2011).

Por otro lado, el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, establece los criterios sanitarios sobre la calidad del agua en el consumo humano y las instalaciones que suministran al consumidor para proteger la salud humana de los efectos negativos que pueden darse de la contaminación de las aguas. Este Real Decreto fue modificado por el Real Decreto 314/2016 añadiendo límites para las especies radioactivas. (BOE núm. 45, de 21 de febrero del 2003)

En la tabla 1.3, se puede observar el valor paramétrico de las concentraciones máximas de los metales pesados analizados en este proyecto.

Tabla 1.3. Valores paramétricos del agua para la salud humana de los metales pesados de estudio.

Parámetros	Valor paramétrico ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
Plomo	10
Cobre	2
Cromo	50
Cadmio	5

*Fuente: BOE núm. 45, de 21 de febrero del 2003.

A partir de los datos proporcionados en la tabla 1.3, se puede observar que los metales más restringidos como la concentración de cobre y cadmio. El incumplimiento de todos estos parámetros dará lugar a que la autoridad sanitaria valorará el agua como apta o no apta para el consumo humano en función del riesgo para la salud (BOE núm. 45, de 21 de febrero del 2003).

1.4.3 ÁMBITO AUTONÓMICO

El Decreto Legislativo 3/2003, de 4 de noviembre, por el que se aprueba el texto refundido de la legislación en materia de aguas de Cataluña, ordena las competencias en materia de aguas y obras públicas a la Generalitat y entidades locales para regular la organización y funcionamiento de la Administración hidráulica en Cataluña a través de medidas coordinadas, integradas y descentralizadas para lograr una mejora del medio, estableciendo un régimen planificador y económico-financiero del ciclo hidrológico. Este Decreto se dicta en cumplimiento del mandato establecido en la disposición final cuarta de la Ley 31/2002, de 30 de diciembre, de medidas fiscales y administrativas. Además, no establece límites más restrictivos para los contaminantes mencionados anteriormente en el apartado 1.4.2 de normativa de ámbito estatal. (DOGC, núm. 4015, de 21 de noviembre de 2003)

La Agencia Catalana del Agua desempeña las competencias de la Generalitat en materia de aguas y obras hidráulicas. Dicha Agencia tiene funciones como el control de la calidad de las playas y el agua, así como el control de la contaminación de las aguas a través del establecimiento de límites de emisión (DOGC, núm. 4015, de 21 de noviembre de 2003).

1.5 TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS CON METALES PESADOS

Para eliminar los metales pesados del agua, principalmente se emplean métodos físico-químicos, estos son los que producen cambios en la calidad del agua mediante aplicación de fuerzas físicas o reacciones químicas (Ferrer et al., 2005). Como se comentará más adelante, también existen tecnologías innovadoras que plantean el uso de microorganismos para la eliminación de metales pesados.

1.5.1 PRECIPITACIÓN QUÍMICA

Es el método más convencional para la eliminación de metales pesados, se aprovecha una de sus propiedades y es que precipitan a un pH básico del medio en forma de hidroxilo. Se suelen emplear sulfuros como agente precipitante, pero presenta la desventaja de ser caro y de ser un contaminante en sí, si con una primera precipitación no se alcanzan los límites establecidos por la normativa, se procede a una segunda precipitación con carbonatos con la siguiente etapa de ultrafiltración, ósmosis inversa o adsorción. (Ferrer et al., 2005; Reyes et al., 2006)

1.5.2 COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

Los procesos de coagulación y floculación siguen normalmente a la precipitación química y que preceden a la sedimentación/flotación. Son de carácter químico y físico respectivamente.

La coagulación consiste en desestabilizar cargas eléctricas alrededor de una molécula con la finalidad de obtener, coágulos cargados positiva o negativamente, de esta forma se dan lugar agregados de material. Se conoce también como fenómeno de compresión de la doble capa. Se lleva a cabo adicionando sales de aluminio o hierro y polímeros sintéticos muy complejos que favorecen procesos de puente intra partícula. (Aguilar, 2002)

La floculación consiste en la aglomeración de materia coloidal coagulada y de materia finamente dividida en suspensión como resultado de colisión de choque entre partículas. (Aguilar, 2002)

1.5.3 SEDIMENTACIÓN/FLOTACIÓN

Son operaciones en las cuales se elimina material suspendido en un medio líquido por decantación o arrastre, utilizando el hecho de su mayor o menor densidad respecto al líquido, es decir, por la fuerza gravitatoria. (Ferrer et al., 2005). Como los metales suelen encontrarse en estado iónico en el agua, deben aplicarse técnicas que consigan hacer sedimentable o flotar el flóculo de metal pesado. La flotación en ocasiones se suele acompañar de una introducción de aire para ayudar a hacer flotar el flóculo.

1.5.4 FILTRACIÓN POR MEMBRANAS

No son la tecnología más frecuente para eliminación de metales, consiste en la separación de partículas de determinado tamaño de un fluido. Se emplean la ultrafiltración o la ósmosis inversa como procesos de filtración, estos se diferencian simplemente en el tamaño de paso de la membrana, siendo el primero de un rango entre 0,001 – 0,200 μm y la ósmosis inversa todas aquellas partículas con un diámetro inferior a 0,002 μm . (Reyes, 2006)

Otra técnica de separación con membranas más innovadora es la electrodiálisis, que consiste en separar iones de un disolvente haciéndolos pasar a través de membranas forzados por un campo eléctrico. (Ferrer et al., 2005)

1.5.5 CAMBIO IÓNICO

Es una tecnología que aprovecha el principio de equilibrio químico para intercambiar iones de carga similar entre una disolución y un sustrato sólido con grupos funcionales ácidos o básicos. Estos sustratos sólidos suelen ser resinas sintéticas colocadas en una columna a través de la cual se hace pasar el fluido a tratar. Cada tipo de resina es muy selectiva para uno varios metales en concreto, dependiendo de los grupos funcionales que posea (Ferrer et al., 2005; Arellano, 2001).

Cuando la columna está saturada del metal pesado, esta se puede regenerar, primero haciendo pasar una disolución capaz de arrastrar los iones adsorbidos a la superficie de la resina, y seguidamente se añade una solución, para regenerar de los grupos funcionales que ha perdido la columna (Usualmente, HCl para grupos funcionales ácidos y NaOH para grupos funcionales básicos). (Ferrer et al., 2005; Arellano, 2001)

1.5.6 TÉCNICAS ELECTROLÍTICAS

Siguen el mismo principio que una pila electroquímica, donde por aplicación de una corriente eléctrica, se da una reacción de tipo redox con los iones de una disolución, provocando su precipitación sobre el cátodo. Son aplicadas principalmente para procesos de galvanización, y poco frecuente para tratamiento de aguas residuales debido a su elevado coste. (Caviedes, 2015)

1.5.7 BIORREMEDIACIÓN

El uso de biomasa activa para la eliminación de metales pesados es una técnica reciente muy competitiva desde el punto de vista económico frente a tecnologías que trabajan en un rango de concentraciones bajo. La eliminación de metales pesados con microorganismos se puede llevar a cabo a través de tres procesos distintos, que son, la acumulación biológica, la mineralización por actividad biológica y la biotransformación. (Vullo, 2003)

1.5.8 ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de extracción de materia de una solución, conocido como adsorbato, concentrando ésta sobre la superficie de una fase, generalmente sólida, conocido como adsorbente. Dentro de la adsorción se han reconocido tres tipos de adsorción según el tipo de atracción que haya entre el adsorbente y el adsorbato, estas son atracciones de tipo eléctrico, de van der Waals o de naturaleza química. La mayor parte de los procesos de adsorción son una combinación de estas tres y es difícil diferenciar entre un tipo u otro. (Ferrer et al., 2005)

Existen diversos materiales que se usan para un proceso de adsorción, éstos son los siguientes:

- *Carbón activo*: Es el más común de todos ellos y el más eficiente actualmente que se encuentra en el mercado, su eficiencia se debe a su superficie específica que ronda entre los 500-1200 m²·g⁻¹ en función del diámetro de partícula. Los carbones comerciales suelen producirse a partir de madera, pizarra, carbón bituminoso, residuos de petróleo y cáscara de coco. (Ferrer et al., 2005)
- *Quelantes*: Son sustancias que reaccionan con metales pesados en forma iónica (Waalkes et al., 1983). Suelen emplearse normalmente para tratar casos de envenenamiento por metales pesados, pero también se han empleado para eliminación de metales de soluciones. (Zhimin et al 2015)
- *Cenizas volantes*: Debido a la naturaleza alcalina y su composición casi principalmente de silicio, las hace un gran adsorbente para metales pesados. (Zhimin et al 2015)
- *Nuevos componentes inorgánicos*: Se han desarrollado nuevas tecnologías que son las zeolitas (Demerçivi et al., 2010), las nanopartículas de carácter magnético (Zelmanov et al., 2014) y sílica gel (Armor et al 2014), que resultan ser prometedores debido a los buenos resultados obtenidos en distintos ensayos.
- *Biomasa*: Un grupo emergente de materiales que surge por la necesidad de obtener técnicas de tratamientos eficientes y más económicos, además abre un nuevo camino al uso de subproductos, que vienen siendo residuos de procesos productivos. Hay una gran variedad de biomásas y existe un gran número de investigaciones detrás de ellos con el fin de comercializar este tipo de tecnología. Un proceso de adsorción que emplea biomasa inerte se conoce como bioadsorción. (Zhimin et al 2015)

1.5.8.1 BIOADSORCIÓN

La bioadsorción es una técnica de tratamiento de caudales contaminados con un agente a bajas concentraciones, que consigue eliminar o retener este agente mediante el uso de materiales de origen biológico inerte. Son muy útiles ya que consiguen buenos rendimientos de forma económica donde otras técnicas como la precipitación química, la separación por membranas o pierden su eficacia. (Fiol et al., 2003)

La bioadsorción ocurre en dos fases, una rápida donde se está produciendo una adsorción de tipo físico en la superficie del material biológico inerte, y una segunda más lenta que se lleva a cabo por procesos químicos en la superficie del material. (Fiol et al., 2003). Dentro de estos procesos químicos se engloban la precipitación química, el intercambio iónico, la quelación y la hidrolización. (Machado et al., 2002)

La biomasa puede llegar a ser muy útil en un amplio rango de materiales de distinta naturaleza por la heterogeneidad que presenta de grupos funcionales, a día de hoy se está investigando acerca de muchos tipos de biomateriales con distintos tipos de contaminantes como metales pesados o compuestos orgánicos. Los compuestos más estudiados para extraer de una solución por bioadsorción son metales pesados. (Pintor et al., 2012)

En la tabla 1.4 se presenta una colección de distintas biomasas empleadas en varias investigaciones para eliminar los metales pesados que se tratarán en este estudio.

Tabla 1.4. Biomosas empleadas en la eliminación de metales pesados.

Material	Tratamiento	Metal	q_{\max} (mg·g ⁻¹)*	Técnica	pH	Referencia
Cáscara de arroz	Baño en solución 1,5% alcalina	Pb ²⁺	58,10	Batch	6	Krishnani et al., 2008
<i>Sargassum ilicifolium</i>	Triturado a partículas de 0,355-0,500 mm	Pb ²⁺	195,00	Batch	3,7	Tabaraki et al., 2014
Fibras de algodón	-	Cd ²⁺	15,74	Batch	6,5	Zhang et al., 2008
<i>Galaxura oblongata</i>	Lavado, secado y tamizado de 500-850 mm	Cd ²⁺	85,50	Batch	5	Wael, 2011
Fibras de yute	Calentado con microondas	Cu ²⁺	41,549	Batch	5	Zhaolin et al., 2016
Fibras de yute	Oxidación con peróxido de hidrógeno	Cu ²⁺	7,73	Batch	6	Shukla et al., 2005
<i>Galaxura oblongata</i>	Lavado, secado y tamizado de 500-850 mm	Cr ³⁺	105,20	Batch	5	Wael, 2011
<i>Palmaria palmate</i>	Secado	Cr ³⁺	33,80	Batch	2	Murphy et al., 2008

*Nota: q_{\max} es la capacidad máxima de adsorción de cada biomaterial para las condiciones seleccionadas.

1.5.8.1.1 Tipos de sistemas de bioadsorción

Existen dos modalidades de trabajo en la bioadsorción, en discontinuo o “batch” y en continuo o “en columna”. (Ferrer et al., 2005)

El sistema discontinuo consiste en añadir una cantidad del bioadsorbente en un volumen de agua que contenga el contaminante de estudio, en este caso el metal pesado correspondiente. De esta manera, el bioadsorbente permanece en la disolución un tiempo determinado para posteriormente analizar la concentración del contaminante adsorbido en la biomasa con respecto a la concentración inicial del volumen añadido. Así, se puede determinar la capacidad de adsorción de la biomasa. (Ferrer et al., 2005). Para mejorar el contacto entre el bioadsorbente y el contaminante se llevan a cabo agitaciones de tipo mecánico o con ultrasonidos. (Safinejad et al., 2016).

Este sistema tiene una desventaja respecto a los sistemas en continuo, y es que la concentración de contaminante en contacto con la capa superficial del bioadsorbente disminuye con el tiempo, disminuyendo así su efectividad.

Un sistema en continuo sigue el mismo principio que una columna de cambio iónico. Consiste en una columna rellena de uno o varios biomateriales, a través de la cual se hace pasar una disolución acuosa con una concentración de contaminante aproximadamente constante, donde los contaminantes van quedando adsorbidos en la superficie de la biomasa y de esta manera, el caudal de salida contendrá menor concentración de contaminante. (Ferrer et al., 2005)

Una ventaja que presentan las columnas de bioadsorbentes frente a las de cambio iónico, es que el relleno, es un desecho de alguna industria, reutilizado para la descontaminación, y que es 100% biodegradable. Por otro lado, las resinas sintéticas tienen un coste de producción más elevado y no son biodegradables. (Corticeira, 2009)

1.5.8.1.2 Parámetros que afectan a la bioadsorción

A este proceso le afectan varios parámetros,

- La presencia de otros metales pesados influye de manera negativa en los resultados de eliminación de un metal pesado en concreto, esto se debe a afinidades entre el adsorbente y el metal. (López-Mesas et al., 2011)
- El diámetro de la partícula, relacionado directamente con la superficie específica, de modo que a menor diámetro mayor superficie específica, y a mayor superficie específica mayor adsorción ya que la zona de contacto entre la especie y el adsorbente es mayor. (Chubar et al., 2003)
- La concentración de la especie. Se ha comprobado en varios estudios, que conforme aumenta la concentración del adsorbato, mayor es la capacidad de adsorción por unidad de adsorbente pero peor es el porcentaje de eliminación total de metales. (Safinejad et al., 2016)
- El pH, de los parámetros que más influyen en la adsorción, ya que tiene influencia sobre el grado de ionización (Ferrer et al., 2005). No tiene una regla general para todas las sustancias, pero se estudia un rango de valores entre los cuales la eficacia de la bioadsorción es la máxima. (Villaescusa et al., 2000; Safinejad et al., 2016)
- La temperatura, la adsorción aumenta cuando disminuye la temperatura ya que se tratan de reacciones normalmente exotérmicas, de todas formas, los efectos de la temperatura son pequeños debido a que las variaciones de entalpía en la adsorción no son muy grandes. (Ferrer et al., 2005; Safinejad et al., 2016)

1.6 EL CORCHO

La corteza del *Quercus suber* L., árbol típicamente mediterráneo, es el material que se conoce como corcho, el corcho es cosechado en periodos de entre 9 y 12 años (Silva et al., 2005), esta cosecha se hace de tal manera que se consigue no dañar al árbol, permitiendo que vuelva a crecer otra capa de corcho alrededor del tronco del árbol, lo que lo convierte en un recurso de tipo renovable (Fernández et al., 2010).

El *Quercus suber* L. produce corcho de distintas calidades según haya sido su extracción, siendo peor la corteza virgen de corcho, extraído de un árbol con 25 años, y mejorando su calidad en las siguientes extracciones. (Pereira, 1988)

A escala microscópica presenta diferencias de otros materiales lignosos, tiene una estructura hexagonal, parecido a un panel de abeja, de hecho su observación a microscopio fue lo que dio en su origen nombre a la célula (del inglés “cell” que hace referencia a las celdas del panel). A nivel químico se observa que su composición principal consta de lignina, polisacáridos, celulosa, ceras y compuestos taninos. (Silva et al., 2005).

El corcho es un material que tiene muchas utilidades como el aislamiento de edificios, conglomerados, ecocerámicas, y el más tradicional de todos ellos, creación de tapones de corcho para botellas. (Gil, 2007)

En la actualidad está creciendo mucho el interés en las propiedades del corcho y están publicando muchos artículos acerca del corcho para funciones muy distintas como revalorización energética o su uso para la eliminación de metales pesados de efluentes industriales. (Pintor et al., 2012)

1.6.1 EL CORCHO COMO BIOADSORBENTE

A continuación, se detallarán las características físicas y químicas del corcho como adsorbente.

1.6.1.1 Caracterización física

El corcho que se emplea como adsorbente, ha sufrido un proceso de triturado para obtener un tamaño de partícula pequeño (de entre 1-2 mm a 3-4 mm), y puede ser usado directamente como adsorbente o someterse a una pirolisis para obtener un carbón activado de corcho con mayor superficie específica. En la tabla 1.5 se resumen parámetros físicos y químicos del corcho natural.

Tabla 1.5. Características físicas de los granulados de corcho de distintos diámetros.

Diámetro de partícula (mm)	Superficie específica (m ² ·g ⁻¹)	Volumen de poros (cm ³ ·g ⁻¹)	Humedad (% p·p ⁻¹)*
1-2	16,3	2,24	6%
3-4	10,7	2,83	

*Nota: Datos tomados para unas condiciones de temperatura de 20 °C y una humedad relativa del aire del 65%. Fuente: Elaboración propia en base a (Domínguez, 2005)

Como se observa en la tabla 1.5, una disminución de la superficie específica con el aumento del diámetro de la partícula, pero con un aumento en el volumen de poros, puede significar que la superficie de adsorción del corcho es puramente externa y no interna, esto es un factor importante, porque quiere decir, que hay menos superficie de reacción con los contaminantes.

La humedad es otro de los factores importantes a contemplar ya que influencia en la polaridad del adsorbente, y por tanto su capacidad de adsorción (Pintor et al., 2012). El contenido de humedad es bajo como se observa en la tabla 6, pero estudios han comprobado que el corcho puede ganar un 50% de humedad si se sumerge en agua el corcho. (González-Adrados et al., 1984)

1.6.1.2 Caracterización química

Por último, cabe caracterizar lo que se conoce como el punto de carga neutra, es un parámetro importante para observar presencia de grupos alcalinos o ácidos funcionales. El punto de carga neutra es el rango de pH donde la superficie del adsorbente no presenta cargas eléctricas. Se determinó un valor de $1,88 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ de grupos ácidos que corresponden a ácidos fuertes y grupos fenólicos. (Olivella et al., 2014)

A nivel estructural químico, se realizó un estudio de qué grupo funcional del corcho era el que llevaba a cabo principalmente la función de adsorbente de metales pesados, al corcho se le sometió a una esferificación Fisher, lo que se consigue con este proceso es bloquear todos aquellos grupos carboxílicos del corcho. Se estudió este material tratado y se comprobó que la eficacia de adsorción disminuye considerablemente, y que el zinc no era adsorbido, por tanto, se llegó a la conclusión que en gran medida, el poder de adsorción del corcho depende de los grupos funcionales carboxílicos. (Chubbar et al., 2003)

En conclusión, vistas las características que presenta el corcho para su uso como bioadsorbente en la eliminación de metales pesados, surgen iniciativas que plantean aprovechar el residuo del sistema de producción del corcho, como un material bioadsorbente.

1.6.2 CORCHO COMO SUBPRODUCTO

El Decreto 93/1999, de 6 de abril, sobre procedimiento de gestión de residuos, establece en el artículo 29, la figura del subproducto y regula la gestión de residuos como subproductos. Por tanto, para que un residuo pueda ser gestionado como subproducto, debe disponer de una resolución de la Agencia de Residuos de Cataluña, la cual lo declara como subproducto (La Bolsa de Subproductos de Cataluña, 2014).

Actualmente, hay una demanda creciente por el corcho para su utilización como subproducto, como se puede observar en los siguientes ejemplos.

Las líneas estratégicas del ICSuro son aumentar el valor del territorio corchero mediante la investigación y desarrollo de nuevas aplicaciones de éste. En estos últimos años, se han producido grandes incendios forestales, dando lugar a elevadas masas de alcornocal quemado, creando una necesidad de valorizar esta materia para obtener un rendimiento. Una de las aplicaciones podría ser la impresión 3D (ICSuro, 2016).

Otro de los ejemplos destacados es La Masía Vallformosa, la cual es una empresa tradicional vitivinícola pionera en la replantación de viñas no contaminadas. Esta empresa mediante la colaboración del ICSuró y Retcork (Red Europea de Territorios Corcheros) se ha comprometido a gestionar internamente el corcho como subproducto. A raíz, de un acuerdo firmado con la empresa Cork 2000, el corcho como residuo se incorporará nuevamente al proceso productivo. Esta gestión por parte de la empresa Cork 2000 consiste en la mezcla de corcho residual junto con corcho granulado comprado para la posterior elaboración de productos como, aislamientos para la construcción (La Bolsa de Subproductos de Cataluña, 2016).

El empleo de subproductos como materia prima produce una disminución de los costes en el proceso productivo y en su eliminación, dando lugar a una reducción de su impacto sobre el medio ambiente (La Bolsa de Subproductos de Cataluña, 2014).

En este estudio se llevará a cabo la utilización del corcho como subproducto mediante su utilización para la descontaminación de agua por metales pesados.

1.6.3 IMPACTOS AMBIENTALES DEL CORCHO

El producto del corcho más importante es el corcho granulado. Se llevó a cabo un análisis del ciclo de vida sobre el granulado de corcho para observar los impactos ambientales de éste (Rives et al., 2012). En este análisis se incluyen las operaciones realizadas posteriormente a la gestión del bosque, así como la extracción de los recursos para la utilización de estos productos intermedios. Mediante este estudio, se llegó a la conclusión de que las etapas de trituración y clasificación del tamizado son las que más impacto ambiental tiene en la producción de granulado. Por otro lado, el 35% de la materia prima pasó a ser polvo durante la producción, el cual puede ser usado como combustible para la sustitución de otras fuentes de energía.

Este mismo estudio concluyó que se emiten aproximadamente 770 kg de CO₂ equivalentes por tonelada de corcho granulado, incluyendo las operaciones mencionadas en el párrafo anterior. Además, el impacto del transporte tiene efectos poco significativos ya que este transporte ocurre a escala local. Sin embargo, si se incrementase la distancia podría resultar un impacto ambiental significativo. Por dicho motivo, es preferible que el transporte se realice a escala local.

La gestión de residuos de tapones de corcho como subproducto puede contribuir de manera positiva en el medio, presentando las siguientes ventajas según el ICSuró:

- Disminuye los costes de la obtención de la materia prima mediante la gestión de sus residuos.
- Contribuirá a la ejecución de los requerimientos de sus sistemas de gestión ambiental.
- Mejora el balance total de emisiones de CO₂.
- Reducirá los residuos destinados a un depósito controlado.

1.6.4 ESTUDIOS PREVIOS DE BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS CON CORCHO COMO BIOADSORBENTE

En la tabla 1.6, se plasman resultados de múltiples trabajos, acerca de valores de bioadsorción para distintos metales en función de la granulometría y el pH de la muestra, que son, los parámetros más notorios a la hora de la adsorción.

Tabla 1.6. Capacidad máxima de adsorción (q_{\max}) por ajuste al modelo de Langmuir.

Metal	Granulometría del corcho (mm)	pH óptimo	q_{\max} (mg·g ⁻¹)*	Técnica	Referencia
Cu (II)	0,050- 0,100	5,0	20,0	Batch	Chubar et al., 2003
	0,425-0,850	6,0-7,0	2,96	Batch	Villaescusa et al., 2003
Cr(III)	0,200-0,355	6,0-7,0	6,30	Batch	Machado et al., 2002
Cr (VI)	1,000-1,500	2,0-4,7	17,0	Batch	Fiol et al., 2003
Pb (II)	1,000-2,000	3,0-3,5	5,30	Batch	Mota et al. (2006)
	0,500-1,000	5,0	13,6	Batch	López-Mesas et al., 2011
Cd (II)	0,500-1,000	5,0	2,40	Batch	López-Mesas et al., 2011

*Nota: q_{\max} es la capacidad de adsorción máxima para cada metal pesado en unas condiciones determinadas. Fuente: Extraído de (Pintor et al., 2012)

Como se observa en la tabla 1.6, aquellas experiencias con tamaño pequeño de partícula son los que obtienen mejores resultados de adsorción. Vista la gran variedad de parámetros a modificar que tendrán un efecto sobre el resultado final, el proceso de optimización de bioadsorción con cada material para cada metal, requiere de mucha experimentación y tiempo.

Recientemente, se ha llevado a cabo un estudio, en el cual su objetivo final era investigar la viabilidad del corcho como bioadsorbente en un proceso de tratamiento en continuo (Moreno et al., 2017). Para ello prepararon columnas, en tubos de vidrio, con un relleno de corcho de 0,10 gramos que previamente se dejó en remojo durante 12 horas.

Una vez preparada la columna, se hacen varios ensayos, donde se hace circular un caudal continuo de $4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ mediante el uso de una bomba peristáltica, que correspondía a una velocidad de 20 r.p.m. (revoluciones por minuto).

En cada ensayo se hace circular una solución con un metal en disolución, los metales estudiados fueron Pb (II), Cu (II), Cd (II) y Cr (III), cuyas concentraciones fueron de $0,18 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ para cada metal pesado. A medida que se hacían circular las distintas soluciones por la columna en diferentes ensayos, se fueron tomando muestras en intervalos de 5 minutos hasta llegar a los 30 minutos de ensayo. Posteriormente, se tomaron muestras a intervalos de 15 minutos hasta los 120 minutos de ensayo.

Estas muestras recogidas se analizaron en un espectrofotómetro de emisión atómica, mediante una técnica de patrón interno (se empleó bismuto a concentración de $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), y se representaron las curvas cinéticas de adsorción.

2. JUSTIFICACIÓN

2. JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, ha habido un incremento de la demanda para la descontaminación de agua potable por metales pesados. Esto es debido a que dichos metales son tóxicos tanto para el medio ambiente como para el ser humano, produciendo en éste efectos adversos en la salud humana, llegando incluso a ser cancerígenos (Iran. J. Health & Environ., 2014; IARC, 2016).

A partir de esta demanda, surge normativa aplicable en materia de agua como es el caso de La Directiva 2000/60/CE, la cual aplica estrategias para lograr una descontaminación del agua lo más eficaz y completa posible, dando lugar a la creación de normas de calidad ambiental. Estas normas dictan los límites de vertidos industriales para poder controlar la concentración de los metales pesados, y como consecuencia, una disminución del riesgo para la salud humana (BOE núm. 19 de 22 de enero del 2011). Esta legislación ha dado la oportunidad al desarrollo de nuevas tecnologías para cumplir con dichos objetivos, como, por ejemplo, la bioadsorción.

La bioadsorción es el método escogido en este estudio, ya que es más económico que otras técnicas como la precipitación química o la separación de membranas. Además, es un método más eficiente para concentraciones pequeñas de contaminantes, pudiendo utilizar como biomaterial, el subproducto de cadenas de producción (Fiol et al., 2003). Este biomaterial es completamente biodegradable, teniendo por tanto menor impacto ambiental. También, es más económico que una resina artificial. En este proyecto se emplea el corcho como subproducto para la descontaminación de aguas por contaminadas por plomo (II) debido a sus propiedades físicas y químicas mencionadas anteriormente.

El uso de este biomaterial como subproducto para la descontaminación de metales pesados, puede dar lugar a una disminución de impactos ambientales y a ofrecer ventajas competitivas a las empresas como es el caso de, el cumplimiento de los requisitos de los sistemas de gestión ambiental (ICSuró, 2014).

Por todos estos motivos, se ha considerado como buena opción la continuidad del proyecto realizado por Alba Moreno y Raúl Polo llevado a cabo en el departamento de Grupo de Técnicas de Separación mencionado anteriormente en el apartado 1.6.4, incorporando otros puntos a estudiar sobre este mismo biomaterial.

A diferencia del proyecto anterior, se realizará un estudio de la cantidad de corcho necesario para poder observar toda la curva de saturación para el plomo (II). Se estudiará la influencia que tiene el grado de compactación del corcho de la columna en la fase de extracción. Además, se estudiará la influencia de la variación del caudal de entrada para la curva de saturación del plomo (II).

También, se incluirá una elución del plomo (II), obteniendo así por una parte corcho descontaminado y listo para reutilizar, y, por otra parte, una solución con metales pesados a una alta concentración y revalorizable, determinando la influencia de la concentración de ácido nítrico en la elución y el tiempo necesario para eliminar el plomo (II) adsorbido en el corcho.

Por último, se estudiará el posible deterioro de la estructura del corcho. Para ello se utilizará una técnica microscopia electrónica de barrido o SEM.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

1. Estudiar el corcho como bioadsorbente para la eliminación del Pb(II).

1. Cuantificar la cantidad de masa de bioadsorbente necesaria con el fin de obtener una curva de saturación de la columna.
2. Estudiar la influencia de la compactación de la columna sobre la eficacia de adsorción del corcho.
3. Estudiar el deterioro del corcho.
4. Estudiar la influencia del caudal de muestra sobre la eficacia de adsorción del corcho.

2. Analizar la viabilidad de la reutilización del corcho mediante la elución de los metales adsorbidos con ácido nítrico

1. Determinar el volumen de ácido nítrico necesario para la elución.
2. Determinar la concentración del ácido nítrico necesario para la elución

4. METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

A continuación, se explicará detalladamente los materiales, reactivos y equipos necesarios para el desarrollo del estudio, así como los pasos a seguir para su realización.

4.1 MATERIAL, REACTIVOS Y EQUIPOS

El material empleado para llevar a cabo el estudio es el siguiente:


- Tubos de la bomba peristáltica: rojos, negros-lilas, grandes básicos y pequeños.
- Lana de vidrio
- Jeringuillas de 10 ml y 20 ml
- Micropipetas manuales de 1-5 μl , de 30-100 μl y de 200-1000 μl .
- Micropipetas eléctricas de 20-200 μl y de 1000-5000 μl .
- Material básico: vaso de precipitado, tubo de ensayo, matraz aforado, probeta, cuentagotas, espátula, gradilla para tubos de ensayo.
- Corcho triturado como bioadsorbente de 0,5-1,0 mm de diámetro, de la empresa Surochem S.L.

Las soluciones, disoluciones y reactivos utilizados a lo largo del proyecto son los siguientes:

- Solución de Pb (II) de 1000 ppm realizada a partir de Pb (NO₃)₂. La casa comercial del Pb (NO₃)₂ es PANREAC y tiene una pureza del 99%. El peso molecular de esta sal es de 331,21 g·mol⁻¹ y su país de origen es España..
- Disolución de Pb (II) 0,18 mmol preparada mediante las soluciones anteriores de 1000 ppm.
- Disolución de ácido nítrico 1M preparada con ácido nítrico al 65% de concentración en volumen.
- Disolución bismuto (Bi) de 1 ppm a partir de la solución comercial de 1000 ppm. La solución comercial de 1000 ppm tiene las siguientes características:
 - Bismuto: en 5% de HNO₃. Casa comercial: Aldrich Chemical Company, Estados Unidos.
- Disolución Rinse de HNO₃ al 2% de concentración en volumen.
- Agua Mili-Q

Los equipos empleados para la medición, recogida de datos y resultados se especifican a continuación.

	FICHA TÉCNICA DE EQUIPOS ICP - MS	
DESCRIPCIÓN	<p>El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización a presión atmosférica que junto a un espectrofotómetro de masas (MS) a vacío, constituye el equipo ICP-MS. Este equipo ofrece un análisis cuantitativo con un intervalo de concentraciones desde $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ a $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. También, ofrece análisis cualitativos mediante el espectro de masas. Incluye casi todos los elementos de la tabla periódica. (upc.edu, 2013)</p>	
MODELO	VG Plasma Quad ExCell and XSeries 2	ID: ----
LABORATORIO	Grupo de técnicas de separación en química UAB.	
COMPAÑÍA Y PAÍS	Thermo Scientifics, Estados Unidos	
<p style="text-align: center;">FUNCIONAMIENTO</p> <p>En las técnicas de plasma acoplado inductivo (ICP) se introduce una corriente de Ar en un campo de radiofrecuencia donde la energía cinética de los iones Ar^+ pueden generar temperaturas de 8000 K. A esta temperatura se produce la ionización, excitación y posterior emisión de la radiación de los elementos presentes en la muestra (átomos e iones). Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llega al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra. Este quipo es altamente sensible y preciso. (uab.cat, 2016).</p>	 <p>Figura 4.1. ICP-MS. Fuente: UAB, 2016.</p>	
Proceso en el que se desarrolla	Análisis cuantitativo del contenido de metales pesados en la muestra.	

	FICHA TÉCNICA DE EQUIPOS BALANZA	
DESCRIPCIÓN	Es un instrumento que sirve para medir la masa. Puede medir de μg a g. La carcasa es de aluminio fundido a presión, lacado y la plantilla es de acero al cromo-níquel. (Mettler Toledo, 2008)	
MODELO	AB 204-S	ID: GTS 0008
LABORATORIO	Grupo de técnicas de separación en química UAB.	
COMPañÍA Y PAÍS	Mettler Toledo, España	
FUNCIONAMIENTO La funcionalidad del equipo está garantizada hasta temperaturas ambiente de 5-40°C. Las características técnicas son válidas en condiciones ambientales con una humedad relativa del aire del 15-80% a 31°C con disminución lineal hasta el 50% a 40°C sin condensación. (Mettler Toledo, 2008)		 <p>Figura 4.2. Balanza analítica. Fuente: Mettler Toledo, 2015.</p>
Proceso en el que se desarrolla	Se utiliza para pesar las muestras de corcho y reactivos necesarios.	

	FICHA TÉCNICA DE EQUIPOS BOMBA PERISTÁLTICA	
DESCRIPCIÓN	Es un equipo está diseñado para satisfacer las necesidades de manejo de líquidos en el laboratorio. (Labotaq, 2017)	
MODELO	Minimupls 3 (4 canales)	ID: GTS 0002-03
LABORATORIO	Grupo de técnicas de separación en química UAB.	
COMPAÑÍA Y PAÍS	Gilson, España	
FUNCIONAMIENTO La bomba peristáltica tiene un control de velocidad del microprocesador con un motor de paso a paso de alto par. Los cabezales de la bomba son resistentes a productos químicos, equipada con 10 rodillos de acero inoxidable, los cuales establecen velocidades de flujo reproducibles a presiones más bajas, así como, el flujo bajo de pulso suave y el rendimiento de producción. (Labotaq, 2017)		 Figura 4.3. Bomba peristáltica. Fuente: Labotaq, 2017.
Proceso en el que se desarrolla	Se utiliza para el bombeo de una disolución acuosa desde un vaso de precipitado hasta nuestra columna.	



Figura 4.3. Bomba peristáltica. Fuente: Labotaq, 2017.

	FICHA TÉCNICA DE EQUIPOS pH-metro	
DESCRIPCIÓN	Es un instrumento que mide el pH de una disolución, es decir, la diferencia de potencial a través de una membrana de vidrio que separa dos disoluciones de distinta concentración de protones. Tiene una resolución de 0,01 pH. (upc.edu, 2012)	
MODELO	MicropH-2001	ID: GTS 0192
LABORATORIO	Grupo de técnicas de separación en química UAB.	
COMPAÑÍA Y PAÍS	Crison, España	
FUNCIONAMIENTO <p>El pH-metro dispone de un soporte para electrodos con ubicación para sujetar el cable y evitar su rotura. Antes de la medición de la disolución, hay que realizar una calibración del equipo. Una vez realizado esto, se introducirá el electrodo en la muestra a valorar agitada, mostrando la lectura una vez se ha estabilizado el piloto. (upc.edu, 2012)</p>		
		
Figura 4.4. pH-metro. Fuente: Stock, 2015.		
Proceso en el que se desarrolla	Se utiliza para controlar que las disoluciones preparadas se encuentren a un pH óptimo de 4.	



Figura 4.4. pH-metro. Fuente: Stock, 2015.

	FICHA TÉCNICA DE EQUIPOS Microscopio electrónico de barrido	
DESCRIPCIÓN	Puede llevar a cabo funciones de alto vacío, presión variable, presión extendida y hacer fotos mediante detectores de alta tecnología (Zeiss.com, 2017).	
MODELO	EVO MA-10	ID: GTS 0192
LABORATORIO	Servicio de Microscopia UAB.	
COMPañÍA Y PAÍS	Zeiss, Alemania	
FUNCIONAMIENTO Los detectores que se encuentran en el microscopio electrónico de barrido captan los electrones acelerados mediante un diferencial de potencial y ofrece una imagen de alta resolución de la superficie de la muestra (Zeiss.com, 2017).		
Proceso en el que se desarrolla		Se utiliza para observar con 250 aumento la estructura del corcho sin degradación y del corcho degradado.



Figura 4.5. SEM. Fuente: Propia.

	FICHA TÉCNICA DE EQUIPOS Recubrimiento por pulverización catódica	
DESCRIPCIÓN	Es un proceso electroquímico donde los cationes metálicos pasan a ser sedimentados sobre un objeto conductor creando una capa metalizada (QuorumTech.com, 2017)	
MODELO	EMITECH K550X	ID: GTS 0192
LABORATORIO	Servicio de Microscopia UAB.	
COMPañÍA Y PAÍS	Quorum Technologies, Reino Unido.	
FUNCIONAMIENTO Es antagónico a una celda galvánica. La pieza que se desea recubrir se sitúa en el cátodo mientras que en el ánodo el del metal con el que se desea recubrir la pieza. EL metal del ánodo se va consumiendo, reponiendo y depositado.		 Figura 4.6. EMITECH K500X Fuente: Propia
Proceso en el que se desarrolla	Se utiliza para metalizar las muestras antes de introducirlas en el microscopio electrónico de barrido.	



Figura 4.6. EMITECH K500X Fuente: Propia

4.2 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES MADRE Y DISOLUCIONES DE TRABAJO

Se preparará 1 l de disolución madre de 1000 ppm de plomo (II) a partir de la siguiente sal: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Para ello, se añadirá la masa de sal correspondiente, calculada mediante la ecuación 1. A estas disoluciones se les añadirán HCl hasta alcanzar un pH de 4.

$$M_{\text{sal}} = C_{\text{madre}}(\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot \frac{1}{P_a(\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1})} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \cdot \frac{P_m(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}{1 \text{ mol}} V_{\text{madre}}(\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}) \quad (1)$$

En la tabla 4.1. se muestra los datos obtenidos para la preparación de la disolución de plomo (II).

Tabla 4.1. Características de las disoluciones madre.

Sal	P_m ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Metal	$P_a(\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1})^*$	M_{sal} (g)	C_{madre} ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) [*]	V_{madre} (l) [*]
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331,2	Pb(II)	207,2	1,6	1000	1

*Nota: P_m es el peso molecular de la sal. P_a es el peso atómico del metal pesado. C_{madre} es la concentración de la disolución madre. V_{madre} es el volumen de la disolución madre.

Anteriormente, se ha llevado a cabo la preparación de la disolución madre. A partir de ésta se realiza la disolución de trabajo, añadiendo un volumen determinado de su correspondiente disolución madre. La disolución madre tendrá una concentración de $0,18 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$.

La ecuación usada para convertir $0,18 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ es la siguiente:

$$C_{\text{trabajo}}(\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}) = 0,18 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot P_a(\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}) \quad (2)$$

En la ecuación 3, se muestra cómo se obtiene el volumen de disolución madre a añadir.

$$V_{\text{madre}}(\text{l}) = \frac{C_{\text{trabajo}}(\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot V_{\text{trabajo}}(\text{l})}{C_{\text{madre}}(\text{mg} \cdot \text{l}^{-1})} \quad (3)$$

En la tabla 4.2, se especifica el volumen de disolución madre a añadir a la disolución de trabajo del plomo (II).

Tabla 4.2. Características de la disolución de trabajo.

Metal	P_a(mg·mmol⁻¹)*	C_{madre} (mg·l⁻¹)*	V_{madre} (l·10⁻³)*	C_{trabajo} (mg·l⁻¹)*	V_{trabajo} (l)*
Pb (II)	207,2	996	37,3	37,3	1

*Nota: La concentración de trabajo se ha pasado de 0,18 mmol·l⁻¹ a mg·l⁻¹ para facilitar las operaciones de cálculo. P_a es el peso atómico. C_{madre} es la concentración de la disolución madre. V_{madre} es el volumen de la disolución madre. C_{trabajo} es la concentración de la disolución trabajo. V_{trabajo} es el volumen de la disolución trabajo.

4.3 PREPARACIÓN DE COLUMNAS Y FASE DE EXTRACCIÓN

Las columnas de corcho son el objeto principal de este estudio, su preparación requiere de cierta delicadeza con el fin de obtener un medio poroso por el cual la disolución a tratar pueda fluir sin dificultad.

El corcho con el que se preparan las muestras viene en formato granulado de 0,5-1,0 mm de diámetro, se pesa una muestra de los siguientes órdenes de magnitud máxicos: 1,0 g, 1,5 g y 2,0 g. Cada muestra se conserva en un tarro de plástico y se anota el resultado real de la pesada.

Cada muestra se le añade un volumen indeterminado de agua Mili-Q y se deja reposar 30 minutos, con el fin de hidratar el corcho y que aumente su tamaño, evitando de esta manera un taponamiento de poros en la columna por una hidratación post preparación de la columna.

Paralelamente se añade una pequeña cantidad de lana de vidrio al fondo del recipiente que contendrá el corcho, con el objetivo de evitar pérdidas de bioadsorbente por arrastre. En este estudio se emplea como recipiente de la columna una jeringuilla de 10 ml y 20 ml.

Transcurrido el tiempo de hidratación del corcho, se trasvasa a la jeringuilla el total de su contenido, ayudándose de agua Mili-Q para arrastrar todo el corcho hacia la jeringuilla. A medida que se efectúa el trasvase, se aplicará en repetidas ocasiones una ligera presión con el émbolo de la propia jeringuilla, con el fin de compactar un poco el material, homogeneizando su estructura y evitando la creación de macroporos que puedan afectar en el rendimiento de la bioadsorción.

Finalmente, se añade otra pequeña cantidad de lana de vidrio en la parte superior de la columna, con el fin de evitar problemas de flotabilidad del corcho, y distribuir homogéneamente el influente por toda la superficie de la columna.



Figura 4.5. Columnas de corcho utilizada en el estudio. Columna compactada al 26% (A) y al 43% (B)

Se han marcado usar estas cantidades de corcho para comprobar con qué cantidad, las curvas de saturación que se preparen para el Pb^{2+} , se observe todo el proceso de saturación de la columna de una forma progresiva. Se iniciará el proyecto con la columna de 1 g y la curva de saturación de Pb (II), en función de los resultados se podrá disminuir, aumentar o escoger esa cantidad de masa.

En las operaciones de adsorción sobre corcho en columnas de lecho fijo se establece un régimen no estacionario en el cual el corcho adsorbe cantidades crecientes de metales pesados, a lo largo del periodo útil de operación. (Ferrer et al., 2005)

En la figura 4.1 se muestra el modelo de adsorción correspondiente a un adsorbente de lecho fijo en estado no estacionario. Al comienzo de la operación el soluto se adsorbe más rápidamente en las capas superiores de corcho, ya que éstas están en contacto con la solución a la máxima concentración C_0 . (Ferrer et al., 2005)

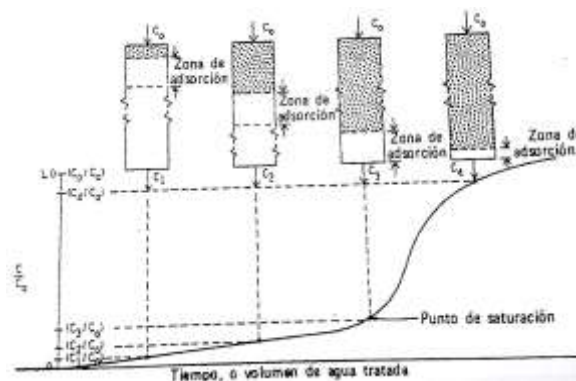


Figura 4.6. Modelo de curva de saturación. Fuente: Ferrer et al., 2005.

La concentración de soluto en el efluente durante el periodo inicial es prácticamente 0. ($C=0$). La “zona primaria de adsorción” (Zona de la columna para la que la concentración de soluto pasa teóricamente de C_0 a 0) se encuentra inicialmente en la parte superior de la columna. A medida que el agua contaminada fluye a través de la columna, las capas superiores de corcho llegan a saturarse con el soluto, haciendo que la zona primaria de adsorción se desplace hacia abajo donde el adsorbente está menos saturado.

Este desplazamiento se acompaña por el deslizamiento del frente de concentración C_0 , así como por un aumento de la concentración del soluto en el efluente. La representación gráfica de C/C_0 en función del tiempo (para un caudal constante) o el volumen del agua tratada se denomina curva de saturación, y para la mayoría de las operaciones de adsorción en el tratamiento del agua y agua residual exhibe una forma de “S” característica. El punto de operación para el cual, para todos los efectos prácticos, la columna está en equilibrio con el agua de alimentación, se denomina punto de saturación, y más allá de ese punto la adsorción será pequeña. En este punto es necesario reactivar o sustituir el corcho. (Ferrer et al., 2005)

En la figura 4.2 se ha representado un perfil ideal de una columna de relleno, al representar $C(z, t)/C_0$ en función de la altura del lecho se obtiene una onda a la entrada del adsorbente, que se propaga con el tiempo a través del lecho, con velocidad constante VAZ . (Ferrer et al., 2005)

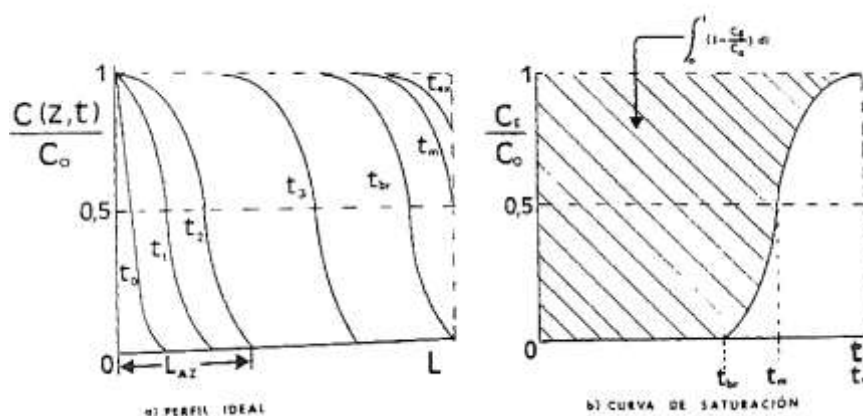


Figura 4.7. Perfil ideal de una columna de relleno. Fuente: Ferrer et al., 2005.

El tamaño de la zona de adsorción (LAZ) viene determinado por factores tales como la forma de la isoterma en equilibrio, la resistencia al transporte y la concentración a la entrada. (Ferrer et al., 2005)

Para obtener los datos y representar la curva de saturación, se hace pasar un caudal de $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, de una solución $0,18 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ de un metal pesado, a través de la columna con la ayuda de la bomba peristáltica. Previamente se ha medido el tiempo que se tarda en transportar un volumen determinado desde el vaso de precipitados donde se encuentra hasta la salida de éste por la columna.



Figura 4.8. Montaje del ensayo de adsorción en continuo en columna.

Una vez iniciada la experiencia, se espera el tiempo determinado anteriormente para empezar a coger muestras. El periodo de muestreo es de 60 minutos y se toma una muestra cada 5 minutos.

Las muestras se analizarán en el espectrofotómetro de absorción atómico, y con los resultados obtenidos se hará la representación de las curvas de saturación y de las isotermas.

En la figura 4.9, se representa de forma esquemática el proceso de la fase de extracción del plomo (II) en continuo en columna de corcho.

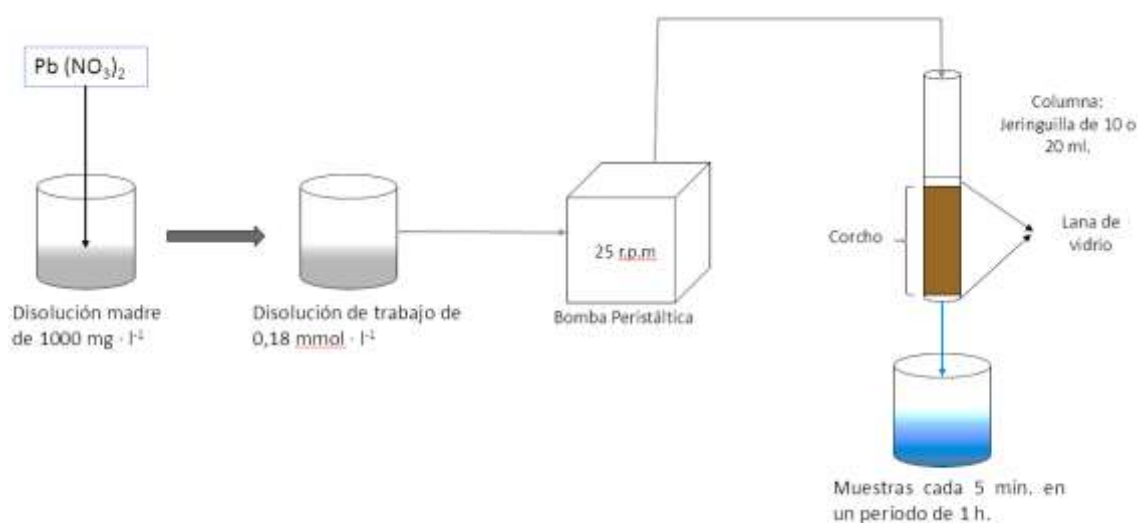


Figura 4.9. Esquema del proceso llevado a cabo en la fase de extracción del plomo (II).

4.4 CALIBRACIÓN DEL CAUDAL INFLUENTE Y EFLUENTE DE LA COLUMNA

El equipo con el que se genera un caudal que fluye a través de la columna, es una bomba peristáltica, y tiene un control de la velocidad de este caudal mediante la modificación de la velocidad de rotación (r.p.m) del cabezal rodante de la bomba.

Se determinó que el flujo máximo que permite trabajar a la columna de 10 ml en condiciones estacionarias (Influente = Efluente), es de 25 r.p.m. Se llevaron a cabo 3 mediciones del caudal de salida de la bomba peristáltica y de la columna, estos datos se reflejan en la tabla 4.

Tabla 4.3. Mediciones de caudal de salida de la bomba peristáltica y de la columna.

Lugar	Tiempo medido (min)	Volumen medido en la salida (ml)	Caudal de salida (ml·min ⁻¹)
Tubo de la bomba peristáltica	1,0	3,0	3,0
	1,0	3,0	3,0
	1,0	3,0	3,0
Columna	1,0	3,0	3,0
	1,0	2,9	2,9
	1,0	2,9	2,9

*Nota: El caudal de salida es el producto del tiempo medido y el volumen medido en la salida en el tubo de la bomba peristáltica.

A partir de los datos de la tabla 4.3, se obtiene la media del valor del caudal efluente de la bomba peristáltica y la columna mediante la ecuación 4.

$$\bar{Q} = \frac{\sum q_i}{n} \quad (4)$$

Como se observa, las diferencias entre el caudal de salida de la bomba peristáltica y la columna son poco significativas, por ello se determinó que el caudal de funcionamiento del sistema es de 3 ml·min⁻¹.

4.5 ACONDICIONAMIENTO Y LIMPIEZA DE LA COLUMNA

El acondicionamiento consiste en someter al sistema a condiciones similares que a las de operación, para ello se deja pasar un caudal de $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, de agua Milli-Q, durante un periodo aproximado de 30 minutos, como consecuencia, el agua consigue caminos por donde fluir y llegar al otro extremo de la columna sin dificultades de paso.

Cabe mencionar que después de cada experiencia con el plomo (II), es necesario realizar una limpieza de la columna para eliminar las trazas de este metal pesado que hayan podido quedarse en los tubos de la bomba peristáltica y arrastrar todo lo que haya adsorbido la columna. Para realizar esta limpieza se deja pasar durante 30 minutos, a un caudal de $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, una disolución de ácido nítrico 0,1 M

4.6 ELUCIÓN DEL ADSORBATO

Para llevar a cabo la elución se emplea una disolución de ácido nítrico 0,1 M o 0,5 M con un caudal de $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, durante un periodo de 30 minutos. En primer lugar, se limpian los tubos de la bomba peristáltica después de cada ensayo con esta disolución, para evitar un error en el resultado debido a un aporte extra de plomo (II) que hayan podido permanecer en estos tubos.

La elución se procede de la misma manera que para realizar el estudio de la curva de saturación, sustituyendo la disolución de metal pesado por la de ácido nítrico, y siendo el tiempo entre cada muestra de 2 minutos. La etapa de muestreo se inicia desde el primer momento que empieza a salir un efluente.

Las muestras se analizarán en el espectrofotómetro de absorción atómico, y con los resultados obtenidos se hará la representación de las curvas de elución de cada metal.

En la figura 4.10, se representa de forma esquemática el proceso de la fase de elución del plomo (II) adsorbido al corcho.

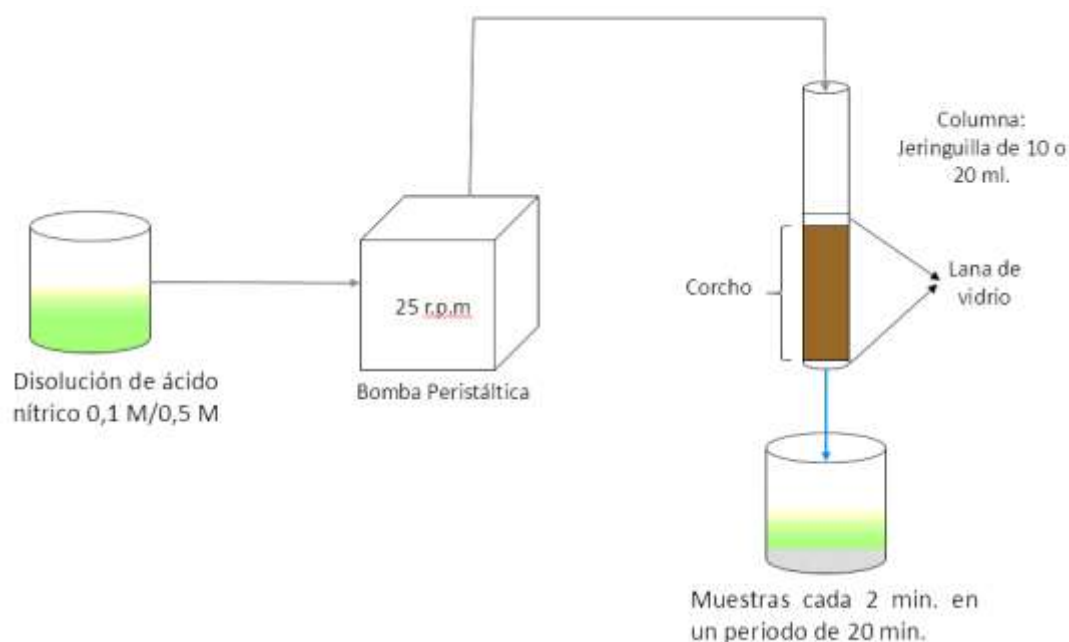


Figura 4.10. Esquema del proceso de la etapa de elución.

4.7 MEDICIÓN DE LAS MUESTRAS EN EL ICP-MS

Para medir las muestras se ha llevado a cabo una técnica de análisis de patrón interno, el motivo es disminuir la aleatoriedad de la señal. El patrón interno utilizado es el bismuto con una concentración de 1 ppm.

En la tabla 4.4, se muestran los valores para realizar la recta de calibración para el plomo (II) con el fin de interpolar las señales obtenidas de las muestras y determinar así su concentración.

La preparación de la muestra que se analizará se lleva a cabo tomando 50 μl de disolución patrón interno, 80 μl de muestra y se enrasa a 10000 μl con disolución Rinse. La dilución de la muestra se lleva a cabo porque la sensibilidad del equipo es muy elevada y no determina concentraciones altas.

Tabla 4.4. Valores para la realización de la recta de calibrado.

C_{patrón} (ppb)	V_{patron interno} (μl)	V_{muestra} (μl)	V_{Rinse} (μl)
0	50,00	---	9950
5	50,00	50,00	9900
10	50,00	100,0	9850
20	50,00	200,0	9750
50	50,00	500,0	9450
100	50,00	1000	8950

En la figura 4.11, se representa de forma esquemática el proceso de medición de las muestras en el ICP-MS.

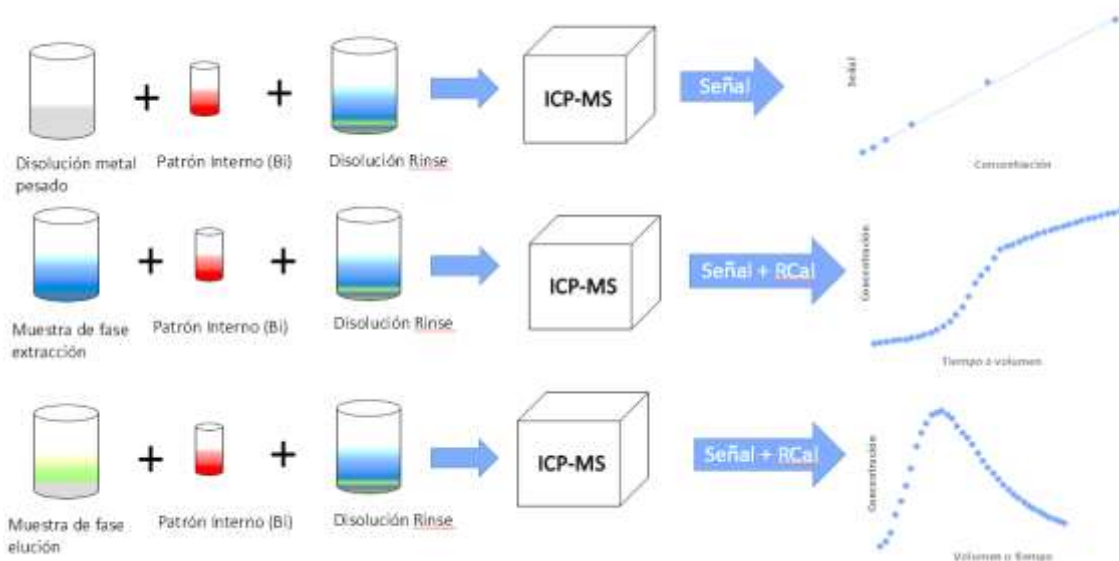


Figura 4.11. Esquema del proceso de medición de las muestras en el ICP-MS.

4.8 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL DEL CORCHO MEDIANTE SEM.

Para poder visualizar las muestras por microscopia electrónica de barrido o SEM, las muestras pasan por un pre-tratamiento de metalización.

Para llevar a cabo este proceso de metalización, la muestra se esparce uniformemente sobre unas placas que contienen un adhesivo para que mantengan retenidas, estas placas se colocan dentro de un contenedor de un instrumento de electrodeposición catódica.

Este equipo lo que lleva a cabo un vacío en el contenedor, para a continuación recubrir superficialmente la muestra con una capa que contiene una mezcla de paladio y oro. Se consigue que la mezcla de paladio y oro quede adherida a la superficie porque se ha aplicado un diferencial de potencial muy alto dentro de la cámara.

Una vez metalizada la muestra, se introduce dentro del tambor de muestras del SEM. Por último, dentro del SEM, se aplica un vacío otra vez, y se procede a observar las muestras con los aumentos deseados.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente apartado se muestra los resultados obtenidos en el laboratorio de distintos ensayos y su interpretación.

5.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE DISEÑO DEL ESTUDIO

En los ensayos que se exponen a continuación, se ha estudiado la influencia de la compactación de la columna de corcho y el caudal de entrada en la fase de extracción. Por otro lado, se han estudiado distintas concentraciones de ácido nítrico en la fase de elución, 0,1 M y 0,5 M. Estos ensayos se han llevado a cabo con plomo debido a que se ha demostrado en estudios anteriores, que es el que mejores resultados de adsorción presenta con el corcho granulado. (Pintor et al., 2012)

5.1.1 INFLUENCIA DE LA COMPACTACIÓN DE LA COLUMNA DE CORCHO EN LA ADSORCIÓN DE Pb^{2+}

Para el estudio de la influencia de la compactación, se llevó a cabo una extracción con una disolución de Pb^{2+} a una concentración de $0,095 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ a un caudal de $3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 5.2 y 5.3.

Las columnas empleadas tendrán una masa aproximada de 1 g de corcho, ya que se alcanza a visualizar la curva de saturación. En la tabla 5.1 se muestran los parámetros de la columna compactada al 43% y la columna compactada al 26%.

La columna compactada al 43% se constituye de una jeringuilla de 10 ml y la columna compactada al 26% por una jeringuilla de 20 ml, ambas con aproximadamente un gramo de corcho en su interior.

El porcentaje de volumen muerto de la columna, expresado en la tabla 5.1, es un factor que expresa el espacio de aire entre las partículas de corcho. Este se obtiene a partir del volumen que ocupa el corcho en la columna, y a partir del volumen que ocupa el corcho comprimido al máximo posible. Estos tres parámetros se medirán individualmente en la columna compactada y la no compacta. El porcentaje de volumen muerto se expresa en la ecuación (5).

$$V_m = \frac{V_{Total} - V_c}{V_{Total}} \cdot 100 \quad (5)$$

V_m : Volumen muerto, en porcentaje

V_{Total} : Volumen total de la columna de corcho, en ml.

V_c : Volumen de corcho comprimido, en ml.

Tabla 5.1. Parámetros físicos descriptivos de las columnas de corcho del experimento

Parámetro	Columna compactada 43%	Columna compactada 26%
Altura columna (cm)	5,20	5,50
Diámetro columna (cm)	1,60	2,00
Volumen columna (ml)	10,5	17,3
Volumen columna comprimido (ml)	4,50	4,50
Grado de compactación (%)	43	26
Volumen muerto* (ml)	57,0	74,0
Masa de la columna (g)	1,00057	1,00002

*Nota: Definido como el espacio existente entre partículas de corcho de la columna.

En la tabla 5.2 se observan los resultados obtenidos para 2 ensayos de extracción (adsorción) realizados en la columna compactada al 43%. Tal y como se expresa, en esta tabla, la concentración de la muestra para un tiempo determinado se expresa como C_t , en $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. La concentración de la disolución de entrada en la columna se expresa como C_o , la cual tiene un valor de $0,095 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$.

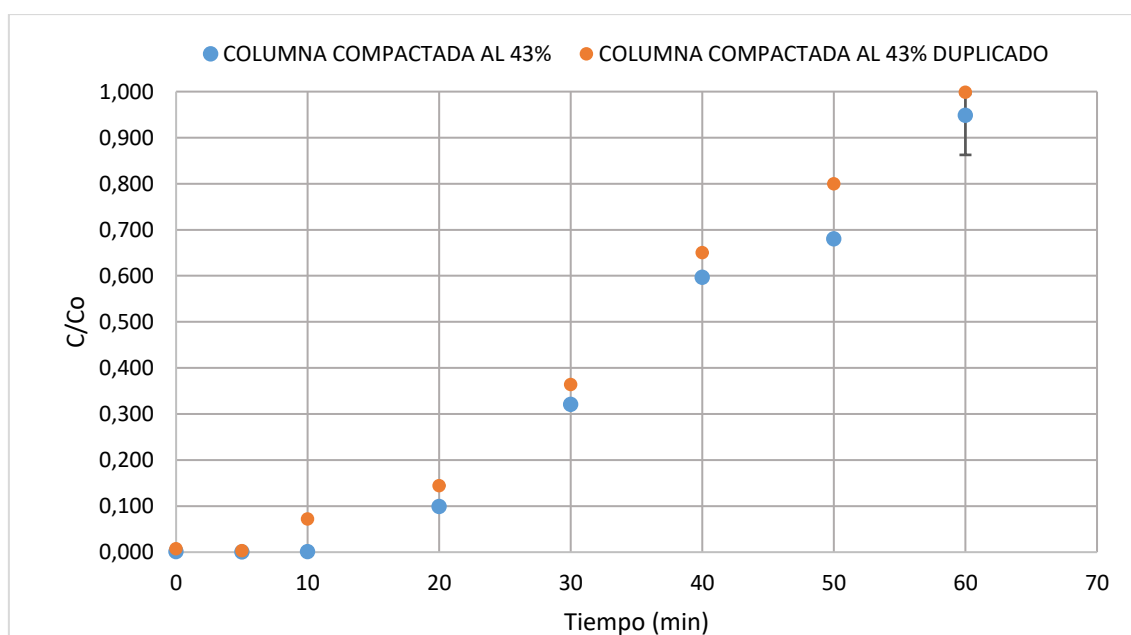
Tabla 5.2. Resultados de la columna compactada al 43% en la fase de extracción para el Pb^{2+} .

Columna compactada al 43 %		
Tiempo (min)	C (mmol·l ⁻¹)	C/Co*
0	0,00012	0,001
5	0,00002	0,000
10	0,00011	0,001
20	0,00941	0,099
30	0,03045	0,321
40	0,05667	0,597
50	0,06461	0,680
60	0,09013	0,949

Duplicado de columna compactada al 43%		
Tiempo (min)	C (mmol·l ⁻¹)	C/Co
0	0,00069	0,007
5	0,00030	0,003
10	0,00682	0,072
20	0,01373	0,145
30	0,03457	0,364
40	0,06178	0,650
50	0,07595	0,800
60	0,09484	0,998

*Nota: C es la concentración de Pb^{2+} para un tiempo determinado y Co es la concentración de Pb^{2+} inicial de la disolución de trabajo. El valor de Co es de 0,095 mmol·l⁻¹.

Estos datos se representan gráficamente en la figura 5.1 para visualizar de una manera más sencilla los datos de la tabla 5.2.

**Figura 5.1.** Representación C/Co y el tiempo de la fase de extracción en la columna compactada al 43%.

Se observan que los datos obtenidos entre el primer ensayo y su duplicado siguen una misma tendencia, sin diferencias significativas según el test estadístico "t" con un valor de 0,033 con un nivel de confianza del 95%. Se aprecia que se llega casi a alcanzar la saturación para un tiempo de 60 minutos. También, se ha comprobado que el error de las muestras no alcanza a visualizarse debido a que la desviación estándar de las muestras es muy pequeña y solo aumenta cuando supera el límite de la curva de patrón, 100 ppb.

En la tabla 5.3 se plasman los resultados obtenidos para 2 ensayos en la columna compactada al 26%.

Tabla 5.3. Resultados de la columna compactada al 26% en la fase de extracción para el Pb²⁺.

Columna compactada al 26%		
Tiempo (min)	C (mmol·l⁻¹)	C/Co
0	0,00017	0,002
5	0,00002	0,000
10	0,00001	0,000
20	0,00086	0,009
30	0,00575	0,061
40	0,02825	0,297
50	0,05120	0,539
60	0,06865	0,723
Duplicado de columna compactada al 26%		
Tiempo (min)	C (mmol·l⁻¹)	C/Co
0	0,00032	0,003
5	0,00003	0,000
10	0,00014	0,001
20	0,00091	0,010
30	0,04460	0,469
40	0,00350	0,037
50	0,04412	0,464
60	0,00866	0,091

Los datos de la tabla 5.3 se representan en la figura 5.2.

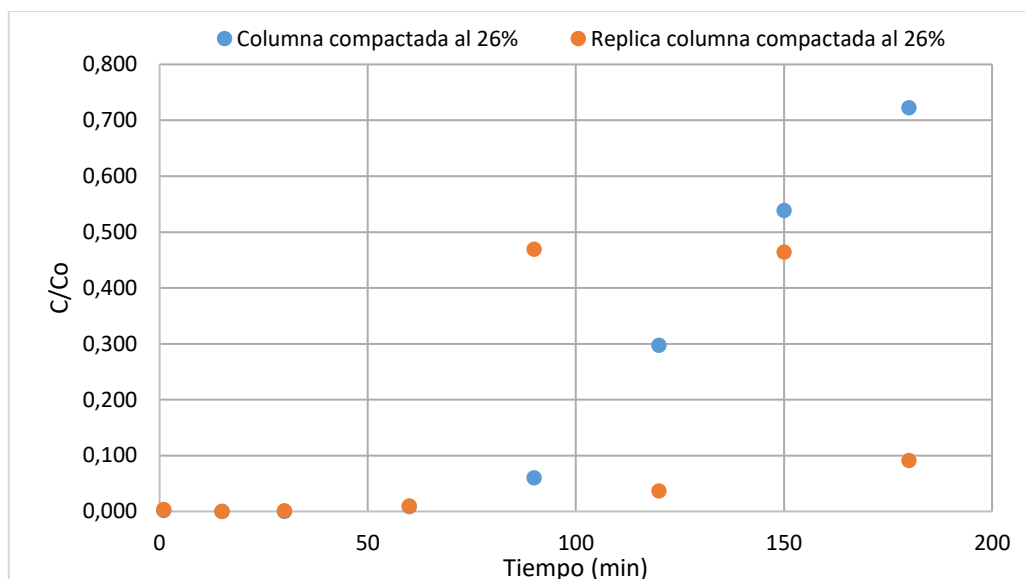


Figura 5.2. Representación de C/Co junto con el tiempo de la fase de extracción en la columna compactada al 26%.

En la figura 5.2 se observa una diferencia significativa entre los dos ensayos según el test estadístico “t” con un nivel de confianza del 95%, donde el duplicado presenta una oscilación muy grande de las concentraciones de salida a lo largo del tiempo. Esta variación puede deberse a que la columna tiene un elevado porcentaje de volumen muerto y, por tanto, la disolución de trabajo tomará distintos caminos en la columna, saturándose de forma irregular el corcho.

Para finalizar, en la figura 5.3 se comparan los resultados de las medias entre ambas columnas.

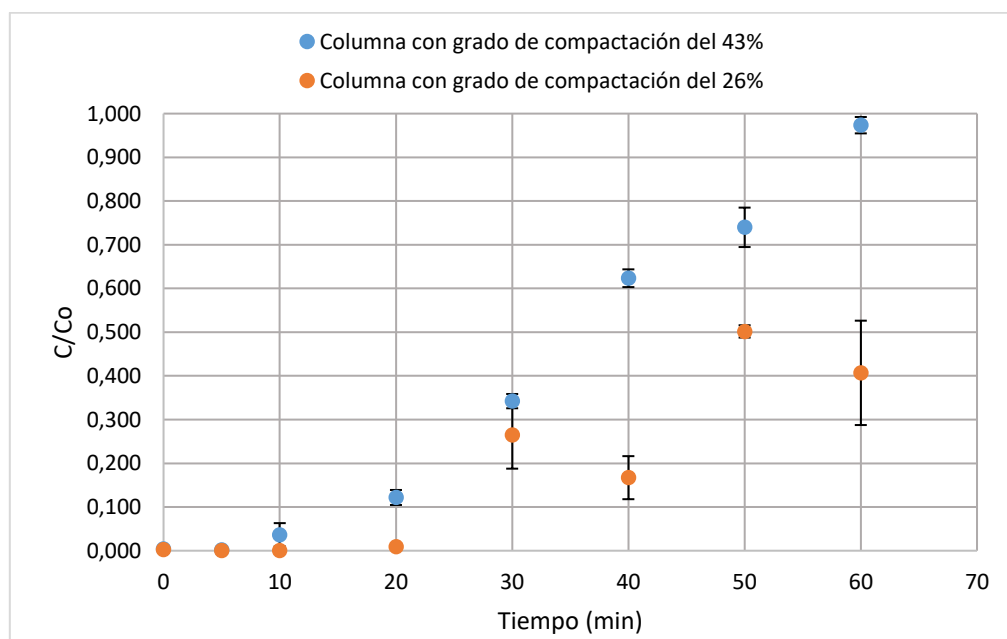


Figura 5.3. Representación de las medias de C/Co y el tiempo de la fase de extracción de ambas columnas.

La figura 5.3, muestra que la columna con un grado de compactación del 26%, presenta oscilaciones de la concentración de Pb^{2+} en la salida, siendo inestable el tratamiento de adsorción. Este suceso, como se ha comentado en el punto anterior, puede deberse al tamaño del diámetro de la jeringuilla y su elevado volumen muerto. Esto produce que la muestra tome distintos caminos en su descenso por la columna hasta la salida, no entrando en contacto con todo el corcho. Por el otro lado, la columna compactada al 43% presenta una buena reproducibilidad de las concentraciones de salida para el Pb^{2+} . Se visualiza también, que prácticamente alcanza la saturación ($C/Co= 0,975$) para un tiempo de 60 minutos de experimento.

A raíz de estos resultados, se ha decidido seguir estudiando los demás factores de influencia en la adsorción con la columna que está compactada al 43%, debido a su alta reproducibilidad y a que se puede observar la curva de saturación.

5.1.2 INFLUENCIA DEL CAUDAL EN LA ADSORCIÓN DE Pb^{2+}

Para determinar la influencia que tiene el caudal de tratamiento sobre la adsorción de Pb^{2+} se han llevado a cabo ensayos de extracción en columnas compactadas al 43% con dos caudales distintos de 2 y 4 $ml \cdot min^{-1}$. Para ello se ha hecho pasar una disolución con Pb^{2+} a pH 4 con una concentración de 0,095 $mmol \cdot l^{-1}$ a través de la columna y se han tomado muestras a intervalos de tiempo de 10 minutos. En la tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos para el primer y segundo ensayo y su media para los de caudales de 2 y 4 $ml \cdot min^{-1}$.

Tabla 5.4. Resultados de los ensayos de extracción para caudales de 2 y 4 ml·min⁻¹

Caudal de 2 ml·min⁻¹			
Tiempo (min)	C/Co 1^{er} ensayo	C/Co 2^o ensayo	C/Co Media
0	0,000	0,002	0,001
5	0,000	0,001	0,001
10	0,000	0,000	0,000
20	0,016	0,009	0,013
30	0,154	0,109	0,132
40	0,373	0,280	0,326
50	0,577	0,500	0,538
60	0,724	0,663	0,693
70	0,897	0,806	0,851
90	1,019	0,984	1,001

Caudal de 4 ml·min⁻¹			
Tiempo (min)	C/Co 1^{er} ensayo	C/Co 2^o ensayo	C/Co Media
0	0,003	0,007	0,005
5	0,001	0,004	0,003
10	0,035	0,116	0,075
20	0,415	0,539	0,477
30	0,715	0,852	0,783
40	0,921	0,940	0,930
50	0,985	1,061	1,023
60	1,068	1,133	1,100
70	1,064	1,152	1,108

En la figura 5.4, se representan gráficamente los datos de las medias de C/Co para un caudal de 2 y 4 ml·min⁻¹, los cuales se pueden observar en la tabla 5.4, junto con la media de los datos de C/Co para un caudal de 3 ml·min⁻¹ que se pueden observar en la tabla 5.2.

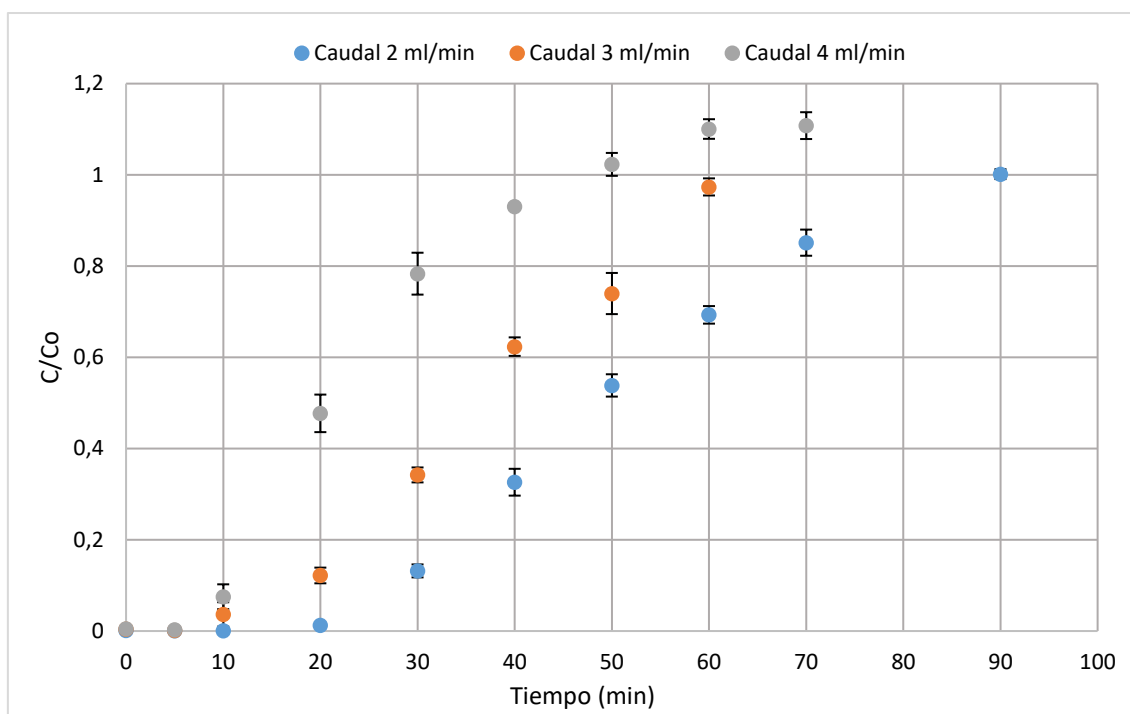


Figura 5.4. Representación de las medias de C/Co para los caudales de 2, 3 y 4 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

En la figura 5.4 puede observarse la diferencia significativa que hay entre el uso de caudales distintos según el test estadístico 't' con un nivel de confianza del 95% con un valor de 0.08. En primer lugar, la saturación de la columna se alcanza antes conforme mayor sea el caudal, siendo el tiempo de saturación de 50, 60 y 90 min para los caudales de 4, 3 y 2 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivamente.

Observando la figura 5.4, para comparar cual sería la mejor opción a emplear de los caudales estudiados, hay que tener en mente, que el volumen de muestra tratado a cada tiempo para cada caudal es distinto, por ejemplo, a los 20 minutos el volumen de muestra tratado para el caudal de 2 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ es de 40 ml y para el caudal de 4 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ es de 80 ml, es decir, el doble. No obstante, si se observa el valor de saturación de C/Co para el ejemplo puesto, se ve que para el caudal de 2 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ tiene un valor de 0,013 y un valor de 0,477 para el caudal de 4 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, prácticamente 5 veces superior.

En resumen, el volumen tratado para el caudal de 4 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ duplica al tratado por el del caudal de 2 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, pero no guarda proporción en cuanto a su grado de saturación.

Otro punto clave a destacar es que para el caudal de 4 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, se alcanza un valor de C/Co superior a 1, es decir la concentración de salida es superior a la de entrada. Este fenómeno se explica teniendo en cuenta que el corcho es un material muy absorbente. Llegado un punto donde la columna ya no retiene más Pb^{2+} por adsorción, la disolución entrante pasa por la columna de corcho, no sólo sin disminuir su concentración, sino que además arrastra la disolución que se encuentra absorbida en el corcho, produciendo que la concentración de salida sea superior a la de entrada. También, se pueden estar dando reacciones de desorción de Pb^{2+} del corcho.

5.1.3 ESTUDIO DE LA ETAPA DE ELUCIÓN DEL Pb^{2+} CON ÁCIDO NÍTRICO

Para determinar la influencia que tiene la concentración de ácido nítrico empleado en la fase de elución, se han llevado dos experiencias de elución con dos concentraciones de ácido nítrico, 0,1 M y 0,5 M. Previo a la etapa de elución, se ha llevado a cabo un lavado durante 10 minutos a un caudal de $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ con agua Mili-Q para arrastrar la disolución de trabajo absorbida en la columna. Se tomó una muestra al inicio y al final del pre-lavado.

Los resultados de las concentraciones de Pb^{2+} con las que salía el agua Mili-Q empleada como pre-lavado se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 Resultados de concentraciones del agua de pre-lavado para dos instantes de tiempo.

Muestra	$[\text{Pb}^{2+}] \text{ (mmol} \cdot \text{l}^{-1})$	Media $[\text{Pb}^{2+}] \text{ (mmol} \cdot \text{l}^{-1})$
A0* (HNO_3 0,5 M)	0,03347	0,02738
A0 (HNO_3 0,5 M)	0,03341	
A0 (HNO_3 0,1 M)	0,02537	
A0 (HNO_3 0,1 M)	0,01727	
A10* (HNO_3 0,5 M)	0,00020	0,00018
A10 (HNO_3 0,5 M)	0,00028	
A10 (HNO_3 0,1 M)	0,00015	
A10 (HNO_3 0,1 M)	0,00010	

*Nota: A0 es la muestra de agua tomada en el minuto 0 y A10 es la muestra de agua tomada en el minuto 10.

Como se puede observar en la tabla 5.5, mediante la etapa de lavado se ha conseguido eliminar la disolución de trabajo que quedó absorbida de ensayos previos de extracción, siendo la concentración de salida a los 10 minutos prácticamente $0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$.

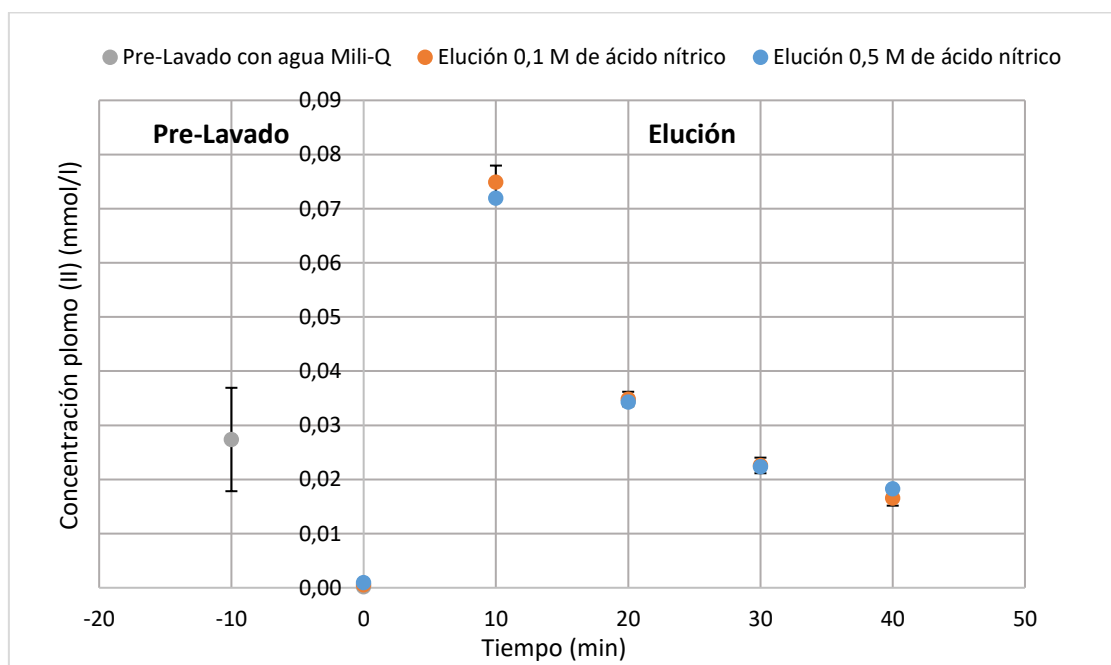
Los resultados para las eluciones realizadas con concentraciones de ácido nítrico 0,1 M y 0,5 M se muestran en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Resultados obtenidos para los ensayos de elución con concentraciones de ácido nítrico de 0,1 M y 0,5 M

Elución con ácido nítrico 0,1 M			
Tiempo	[Pb ²⁺] (mmol·l ⁻¹) 1 ^{er} ensayo	[Pb ²⁺] (mmol·l ⁻¹) 2 ^o ensayo	[Pb ²⁺] (mmol·l ⁻¹) Media
0	0,00056	0,00047	0,00052
10	0,07505	0,07481	0,07493
20	0,03466	0,03504	0,03484
30	0,02237	0,02280	0,02259
40	0,01616	0,01700	0,01658

Elución con ácido nítrico 0,5 M			
Tiempo	[Pb ²⁺] (mmol·l ⁻¹) 1 ^{er} ensayo	[Pb ²⁺] (mmol·l ⁻¹) 2 ^o ensayo	[Pb ²⁺] (mmol·l ⁻¹) Media
0	0,00063	0,00125	0,00094
10	0,07457	0,06932	0,07194
20	0,03545	0,03313	0,03429
30	0,02363	0,02113	0,02238
40	0,01951	0,01705	0,01828

Se representa gráficamente en la figura 5.5, las medias de datos obtenidos de la etapa de pre-lavado y las medias de concentraciones obtenidas en la elución para las dos concentraciones.

**Figura 5.5** Representación de las concentraciones de salida para la etapa de pre-lavado y eluciones para concentraciones de 0,1 M y 0,5 M.

En la figura 5.5 se puede observar las 2 etapas explicadas en este punto, el pre-lavado con agua Mili-Q y la elución con ácido nítrico para las dos concentraciones diferentes.

En la etapa de pre-lavado como se ha comentado anteriormente, se puede observar una disminución de la concentración hasta alcanzar prácticamente $0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, con lo que se puede confirmar que la disolución de trabajo ha sido totalmente arrastrada con los 10 minutos de pre-lavado con agua Mili-Q.

En segundo lugar, las eluciones realizadas con ácido nítrico a $0,1 \text{ M}$ y $0,5 \text{ M}$ tienen la misma tendencia de disminución de concentración, y no presentan diferencias significativas entre las concentraciones de salida de Pb^{2+} . La concentración de salida de Pb^{2+} alcanza valores cercanos a $0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ para ambas eluciones. Cabe destacar que la diferencia de concentración de salida entre el min 30 y 40 no es muy grande, y por ello cabría estudiar hasta qué punto es interesante seguir prolongando la etapa de elución, pues puede resultar contraproducente al obtenerse un volumen de residuo muy elevado con una concentración de Pb^{2+} no muy elevada y, por lo tanto, económicamente no re-aprovechable.

5.1.4 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL CORCHO.

Durante el proyecto, el corcho de las columnas fue reutilizado para múltiples ensayos, después de cada ensayo el corcho quedaba hidratado y en contacto con el aire por la parte superior de la columna, con el tiempo, la columna indicaba indicios de lo que podía ser putrefacción del corcho, ya que segregaba malos olores, la tonalidad del agua que pasaba por ella era amarillenta y el corcho había adquirido otro color, como se muestra en la figura 5.6.

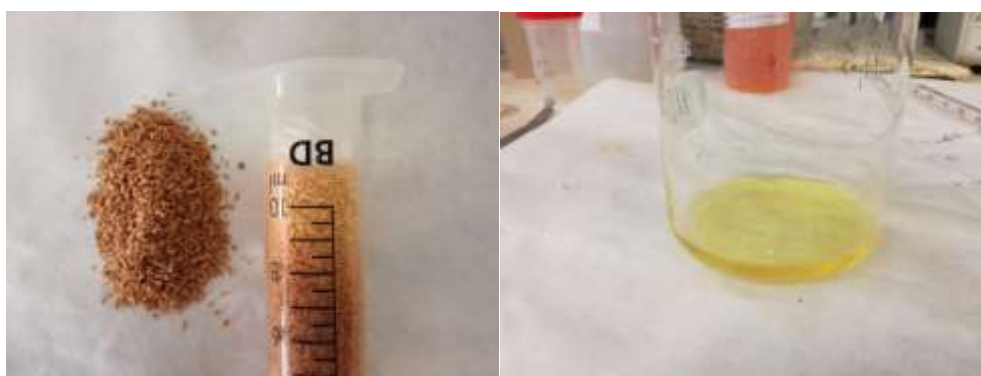


Figura 5.6. Fotos tomadas en el laboratorio de la columna degradada y el efluente de la columna.
Fuente: Propia

Para determinar que estos fenómenos estaban asociados a actividad microbiológica se llevó a cabo un experimento sencillo. Se cogieron dos muestras de corcho utilizado como materia prima para los ensayos. Una muestra se sumergió en 10 ml agua Mili-Q y la otra se sumergió con 10 ml agua Mili-Q y se le adicionó 1 ml de ácido nítrico $0,5 \text{ M}$. Se dejaron las muestras durante una semana en estas condiciones, en la figura 5.7 puede observarse visualmente los resultados.

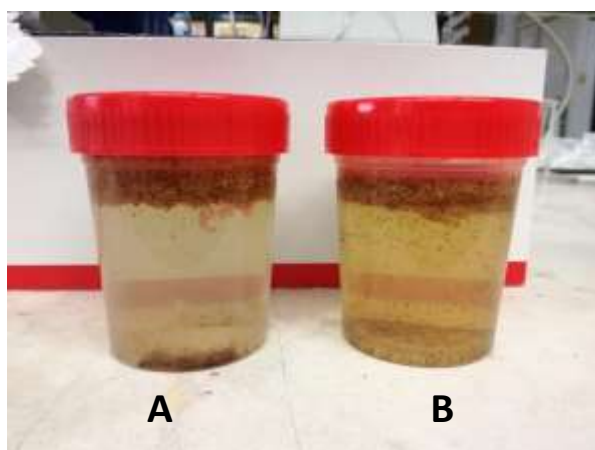


Figura 5.7. Foto tomada de las muestras donde A está hidratada con Agua MiliQ y HNO_3 0,5 M y B está hidratada con agua MiliQ. Fuente: Propia.

La muestra a la que se le adiciono 1 ml de ácido nítrico 0,5 M no desprendía olores y la tonalidad de su disolución no tenía una tonalidad tan oscura como la muestra que solo tenía agua Mili-Q, y que además desprendía olores. Esta simple experiencia puede demostrar que existe actividad microbiológica en el corcho y que puede ser inhibida si el corcho se encuentra en un medio fuertemente ácido.

También se decidió estudiar si había alguna variación en la estructura morfológica del corcho, para ello se estudiaron las dos muestras con un microscopio electrónico de barrido.

La figura 5.8 muestra las fotos tomadas a las dos muestras de corcho con SEM para el estudio de la de la degradación. No se aprecian diferencias estructurales entre la imagen (A) y la imagen (B). No obstante, no se puede conocer el estado en el que se encuentra el interior de las partículas de corcho.

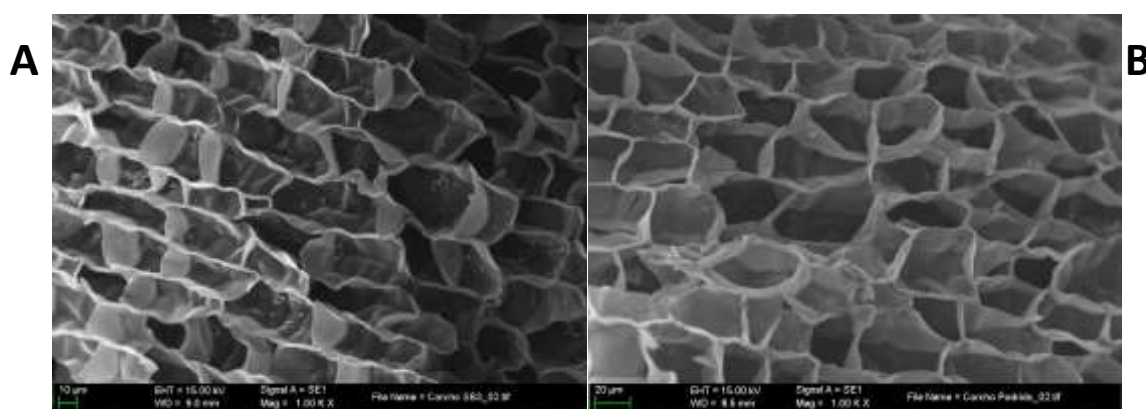


Figura 5.8. Imagen SEM de corcho con hidratación con ácido nítrico (A) e hidratación con agua Mili-Q (B).

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Con todo el estudio realizado a lo largo de este proyecto, se puede concluir que el corcho es un biomaterial útil en la descontaminación de aguas que contienen plomo (II). El tratamiento en continuo en **columna con 1 g de corcho** seguido en este estudio ha dado la posibilidad de **visualizar prácticamente toda la curva de saturación para el plomo (II)** ($C/C_{o \text{ medio}} = 97,5 \%$) para un periodo de tiempo de **una hora** de funcionamiento a **3 ml·min⁻¹** en la fase de extracción (adsorción).

Para esta técnica se han estudiado múltiples factores que afectan al rendimiento de eliminación del plomo (II). Estos son; el grado de compactación de la columna, y la concentración del ácido nítrico en la fase de elución.

En este proyecto se comparan dos columnas con distinto grado de compactación, una con 26% de compactación del corcho, y otra con un 43% de compactación. La columna con mayor grado de compactación (43%) presenta mayor reproducibilidad. Por tanto, se concluye que es necesario un **mínimo grado de compactación para que el ensayo sea reproducible**.

El estudio de las variaciones de caudal ha demostrado que **cuanto mayor es el caudal, antes se alcanza la saturación de la columna**, siendo el tiempo de saturación de 50, 60 y 90 min para los caudales de 4, 3 y 2 ml·min⁻¹ respectivamente. También se ha demostrado que **la saturación de la columna no es proporcional al volumen de muestra tratado** entre los caudales estudiados.

En la fase de elución, se han estudiado dos concentraciones de ácido nítrico, 0,1M y 0,5M. Con ambas concentraciones, se consigue una eliminación del plomo (II) adsorbido en el corcho, además, no se aprecian diferencias significativas entre los resultados obtenidos ambas concentraciones de ácido nítrico. Por ello, se concluye que se debe **aumentar el periodo de tiempo de la fase de elución**.

La degradación del corcho tiene origen en la actividad microbiológica, esta puede inhibirse con manteniendo el corcho en un medio ácido. No observan diferencias a nivel estructural morfológico entre el corcho degradado y el corcho no degradado.

Por último, en cuanto a metodología del estudio se han detectado un **punto crítico: La reproducibilidad a la hora de preparar las columnas**. El grado de compactación de la columna no es reproducible debido a que su elaboración es manual.

7. PROPUESTAS DE MEJORA

7. PROPUESTAS DE MEJORA

En el siguiente apartado se presentan una serie de propuestas de mejora que se han dividido en líneas estratégicas, las cuales se dividen en programas. Esto se encuentra especificado en la tabla 7.1.

Tabla 7.1. Tabla resumen de las líneas estratégicas de las propuestas de mejora.

LÍNEA ESTRATÉGICA	PROGRAMA	ACCIÓN
A. Continuidad del proyecto actual	A.1 Optimización de la metodología	A.1.1 Automatización de la preparación de las columnas.
		A.1.2 Deshidratación de la columna después de cada ensayo.
	A.2 Optimización de la fase de extracción	A.2.1 Optimización del caudal de entrada.
		A.2.2 Optimización del grado de compactación.
		A.2.3 Cálculo de la capacidad máxima de adsorción del corcho para el Plomo (II).
	A.3 Optimización de la fase de elución	A.3.1 Optimización del caudal de entrada
		A.3.2 Optimización de la concentración de ácido nítrico.
		A.3.3 Optimización del periodo de tiempo de elución.
B. Aplicación para otros metales pesados	--	B.1 Optimización de los parámetros de influencia de adsorción para Cd^{2+}
C. Aplicación de otros biomateriales	--	C.1 Mezcla de distintas biomasas en la columna.
D. Aplicación a escala piloto	--	D.1 Sistema a escala piloto de la columna con biomaterial
E. Aplicación de otros métodos de análisis de muestras	--	E.1 Análisis de muestras mediante voltamperometría.

A continuación, se define brevemente la terminología empleada en las fichas de acciones.

- **Código:** número identificativo de la acción
- **Línea estratégica:** título de la línea estratégica
- **Programa:** título del programa
- **Acción:** título de la acción
- **Objetivo:** es lo que quiere conseguir a través de la implantación de la acción
- **Descripción:** resumen de la acción propuesta
- **Duración:** periodo de tiempo que conlleva la acción
 - **Corto:** menos de 6 meses.
 - **Medio:** entre 6 meses y 2 años.
 - **Largo:** más de 2 años.
- **Prioridad:**
 - **Baja:** no es una acción necesaria para llevar a cabo otras acciones.
 - **Media:** acción intermedia para realizar otras acciones.
 - **Alta:** es una acción esencial para el proyecto.
- **Coste económico:** presupuesto estimado para la consecución de la acción.
- **Equipo** (no presente en todas las fichas): el necesario para llevar la acción.
- **Responsable:** persona encargada de llevar a cabo la acción.
- **Beneficios:** los impactos positivos que aporta la acción.

La tabla 7.2 muestra una ficha modelo de las acciones de mejora.

Tabla 7.2. Ficha modelo de las acciones de mejora.

Código	Acción		
Línea estratégica			
Programa			
Descripción			
Objetivo			
Duración	Prioridad		Coste económico
Equipo (solo presente en algunas fichas)		Responsable	
Beneficios			

7.1 ESTRATEGIA A: CONTINUIDAD DEL PROYECTO ACTUAL

En base a todo lo aprendido a lo largo de la realización de este proyecto se han visto necesarias las siguientes acciones para mejorar la calidad de los resultados obtenidos.

7.1.1 PROGRAMA A1: OPTIMIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA

Tabla 7.3 Automatización de la preparación de las columnas.

Código A.1.1	Acción Automatización de la preparación de las columnas	
Línea estratégica Continuidad del proyecto actual		
Programa Optimización de la metodología		
Descripción Debido a que no se consigue una buena reproducibilidad de la compactación de corcho en la columna de manera manual, se busca una automatización de este proceso.		
Objetivo Conseguir reproducibilidad de la compactación de la columna.		
Duración Corta	Prioridad Alta	Coste económico 700€
Equipo Máquina de Soporte de Infusión al vacío Actualizado Dual Canales Sistema de Bomba de Jeringa De Inyección (Touch screen+commonly used function buttons)		Responsable Técnicos de laboratorio
Beneficios Alta reproducibilidad de la columna.		

Tabla 7.4 Deshidratación de la columna después de cada ensayo.

Código A.1.2	Acción Deshidratación de la columna después de cada ensayo.	
Línea estratégica Continuidad del proyecto actual		
Programa Optimización de la metodología		
Descripción Se busca deshidratar la columna después de cada ensayo, ya que al quedar humedad en ella se produce la degradación biológica del corcho.		
Objetivo Evitar la putrefacción en el corcho de la columna.		
Duración Corta	Prioridad Alta	Coste económico 315€
Equipo Bomba de vacío rotativa con caudal de vacío de 3,6 m³/h 120 W.		Responsable Técnicos de laboratorio
Beneficios Ausencia de putrefacción en la columna.		

7.1.2 PROGRAMA A2: OPTIMIZACIÓN DE LA FASE DE EXTRACCIÓN

Tabla 7.5 Optimización del caudal de entrada de la fase de extracción.

Código A.2.1	Acción Optimización del caudal de entrada	
Línea estratégica Continuidad del proyecto actual		
Programa Optimización de la fase de extracción		
Descripción Se busca el caudal óptimo de entrada para el plomo (II), modificando el caudal respecto al estudiado (2, 3 y 4 ml · min ⁻¹). Se puede comenzar modificando entre caudales, como pasando un caudal de 2,5 ml · min ⁻¹ . Y a raíz de los resultados dados, aumentar o disminuir hasta hallar el caudal óptimo de funcionamiento de la columna de 1 g de corcho para el tratamiento de una disolución de plomo (II) 0,18 mmol.		
Objetivo Mejorar la adsorción de Pb ²⁺ en la columna de corcho		
Duración Corta	Prioridad Media	Coste económico Por consultar
Responsable Técnicos de laboratorio		
Beneficios Mayor capacidad de retención de plomo (II) en el corcho		

Tabla 7.6 Optimización del grado de compactación

Código A.2.2	Acción Optimización del grado de compactación	
Línea estratégica Continuidad del proyecto actual		
Programa Optimización de la fase de extracción		
Descripción Se busca el grado de compactación óptimo para la reproducibilidad y adsorción del plomo (II), variando la compactación estudiada en el proyecto, es decir, se empezaría variando entre un 26% y un 43% de compactación, comenzando con un 30%. Se variará esta cifra según los resultados obtenidos.		
Objetivo Mejorar la adsorción de Pb ²⁺ en la columna de corcho.		
Duración Corta	Prioridad Media	Coste económico Por consultar
Responsable Técnicos de laboratorio		
Beneficios Mayor capacidad de retención de plomo (II) en el corcho y buena reproducibilidad del tratamiento.		

Tabla 7.7 Cálculo de la capacidad máxima de adsorción del corcho para el Plomo (II)

Código A.2.3	Acción Cálculo de la capacidad máxima de adsorción del corcho para el Plomo (II)	
Línea estratégica Continuidad del proyecto actual		
Programa Optimización de la fase de extracción		
Descripción Se busca determinar la capacidad máxima de adsorción del corcho ya que esto nos permitiría comparar con otros materiales adsorbentes y así poder comprobar que es competente respecto a otros biomateriales.		
Objetivo Determinar la capacidad máxima de adsorción del corcho para el metal pesado estudiado.		
Duración Corta	Prioridad Media	Coste económico Por consultar
Responsable Técnicos de laboratorio		
Beneficios Poder comparar con otros materiales adsorbentes.		

7.1.3 PROGRAMA A3: OPTIMIZACIÓN DE LA FASE DE ELUCIÓN

Por otro lado, para conocer la viabilidad técnica de la reutilización del corcho, se ve necesario optimizar parámetros en la fase de elución, para lograr un corcho reutilizable generando el mínimo volumen de residuos posible.

Tabla 7.8 Optimización del caudal de entrada de la fase de elución.

Código A.3.1	Acción Optimización del caudal de entrada	
Línea estratégica Continuidad del proyecto actual		
Programa Optimización de la fase de elución		
Descripción Se busca el caudal óptimo de entrada para la elución del plomo (II) adsorbido en el corcho, modificando el caudal respecto al estudiado (3 ml · min ⁻¹). Se puede comenzar modificando a un caudal inferior, es decir, 2 ml · min ⁻¹ . Y a raíz de los resultados obtenidos, aumentar o disminuir hasta hallar el caudal que consiga eliminar la mayor cantidad de plomo adsorbido en el corcho en el menor tiempo posible.		
Objetivo Mejorar la elución de Pb ²⁺ en la columna de corcho.		
Duración Corta	Prioridad Media	Coste económico Por consultar
Responsable Técnicos de laboratorio		
Beneficios Poder reutilizar el corcho y mínimo volumen de residuos generados.		

Tabla 7.9 Optimización de la concentración de ácido nítrico.

Código A.3.2	Acción Optimización de la concentración de ácido nítrico.	
Línea estratégica Continuidad del proyecto actual		
Programa Optimización de la fase de elución		
Descripción Se busca la concentración óptima de entrada de ácido nítrico para la elución del plomo (II) adsorbido en el corcho. La concentración estudiada durante el proyecto es de 0,1 M y 0,5 M y, por tanto, se comenzaría en un primer momento con concentraciones superiores a la estudiada y a partir de los resultados decidir si es rentable usar una concentración de ácido nítrico mayor que la del estudio para conseguir así un volumen reducido de residuo.		
Objetivo Mejorar la elución de Pb ²⁺ en la columna de corcho.		
Duración Corta	Prioridad Media	Coste económico Por consultar
Responsable Técnicos de laboratorio		
Beneficios Poder reutilizar el corcho y mínimo volumen de residuos generados.		

Tabla 7.10 Optimización del periodo de tiempo de elución.

Código A.3.2	Acción Optimización del periodo de tiempo de elución.	
Línea estratégica Continuidad del proyecto actual		
Programa Optimización de la fase de elución		
Descripción Se busca el optimizar el tiempo para la elución del plomo (II) adsorbido en el corcho, ya que se consigue minimizar el gasto de disolución de ácido nítrico y minimizar el volumen de residuo obtenido. Antes de optimizar este parámetro es importante tener optimizada la concentración de ácido nítrico.		
Objetivo Mejorar la elución de Pb ²⁺ en la columna de corcho.		
Duración Corta	Prioridad Media	Coste económico Por consultar
Responsable Técnicos de laboratorio		
Beneficios Poder reutilizar el corcho y mínimo volumen de residuos generados.		

7.2 ESTRATEGIA B: APLICACIÓN PARA OTROS METALES PESADOS

El presente estudio de la influencia de distintos parámetros en la adsorción se ha realizado sobre el Pb^{2+} . En cambio, en otros estudios realizados con distintos metales pesados, se ha observado que el Cd^{2+} es el que peor resultado de adsorción presenta para el corcho (López-Mesas et al., 2011).

Tabla 7.11 Optimización de los parámetros de influencia de adsorción para Cd^{2+} .

Código B.1	Acción Optimización de los parámetros de influencia de adsorción para Cd ²⁺ .	
Línea estratégica Aplicación para otros metales pesados		
Programa --		
Descripción El cadmio (II) es el metal pesado que peor es adsorbido por el corcho según un estudio realizado mediante una técnica en discontinuo (López-Mesas et al., 2011). Por tanto, se busca optimizar los parámetros para éste, empleando una técnica en continuo en columna para conseguir una eficiencia mayor en la eliminación del resto de metales pesados de una disolución.		
Objetivo Optimizar los parámetros de influencia de adsorción para Cd ²⁺		
Duración Media	Prioridad Baja	Coste económico Por consultar
Responsable Técnicos de laboratorio		
Beneficios Un funcionamiento apto de la columna para Cr ³⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ y Cd ²⁺ .		

7.3 ESTRATEGIA C: APLICACIÓN DE OTROS BIOMATERIALES

En la bibliografía consultada para este proyecto, se ha comprobado que existen muchos estudios que tratan de eliminar metales pesados en el agua con distintos biomateriales. Cada biomaterial presenta una mejor capacidad de adsorción para un metal en concreto (Krishnani et al, 2008 y Tabaraki et al, 2014).

Tabla 7.12 Mezcla de distintas biomasas en la columna.

Código C.1	Acción Mezcla de distintas biomasas en la columna.	
Línea estratégica Aplicación de otros biomateriales		
Programa --		
Descripción Usar distintos biomateriales conjuntamente con el corcho en la columna.		
Objetivo Usar distintos biomateriales en la columna conjuntamente con el corcho, seleccionándolos según su capacidad máxima de adsorción para los metales pesados a eliminar, y teniendo en cuenta que los periodos de degradación biológica entre biomateriales sean similares.		
Duración Larga	Prioridad Baja	Coste económico Por consultar
Responsable Técnicos de laboratorio		
Beneficios Un sistema más eficiente a la hora de tratar disoluciones complejas.		

7.4 ESTRATEGIA D: APLICACIÓN A ESCALA PILOTO

Actualmente, se buscan nuevas técnicas de tratamiento de aguas para eliminación de contaminantes. Por este motivo plantea la siguiente acción con el fin de obtener un sistema de tratamiento de aguas con biomateriales a mayor escala, eficaz y competente económicamente frente a las técnicas ya existentes.

Tabla 7.13 Sistema a escala piloto de la columna con biomaterial

Código D.1	Acción Sistema a escala piloto de la columna con biomaterial	
Línea estratégica Aplicación a escala piloto		
Programa --		
Descripción Una vez fijados los parámetros óptimos de funcionamiento, se plantea diseñar un sistema a escala piloto 200 veces mayor a la del proyecto de este estudio, es decir, la cantidad de corcho determinada en este proyecto es de 1 g, por tanto, se quiere aumentar a una escala piloto con 200 g de corcho y con un aumento de caudal mínimo 30 veces superior al estudiado en el proyecto (3 ml·min ⁻¹). A partir, de dichos parámetros se irán aumentando o disminuyendo para comprobar que el sistema funciona a mayor escala y más adelante optimizarlo.		
Objetivo Diseñar un equipo a escala piloto funcional.		
Duración Larga	Prioridad Baja	Coste económico Por consultar
Responsable Técnicos de laboratorio		
Beneficios 1- Probar la factibilidad y confiabilidad de un proceso 2- Obtener información de diseño 3- Obtener cantidades de producto con fines de ensayo y promoción.		

7.5 ESTRATEGIA E: APLICACIÓN DE OTROS MÉTODOS DE ANÁLISIS DE MUESTRAS

Por último, la siguiente acción sugiere un cambio de técnica de análisis de las muestras para ver si difieren los resultados de la nueva técnica propuesta a los de la técnica utilizada en este estudio (IPC-MS).

Tabla 7.14 Análisis de muestras mediante voltamperometría

Código E.1	Acción Análisis de muestras mediante voltamperometría		
Línea estratégica Aplicación de otros métodos de análisis de muestras			
Programa --			
Descripción --			
Objetivo Determinar la posibilidad de analizar muestras de manera fiable con voltamperometría.			
Duración Corta	Prioridad Baja	Coste económico Por consultar	
Equipo Voltamperómetro		Responsable Técnicos de laboratorio	
Beneficios Disminución del coste de los análisis.			

8.PROGRAMACIÓN

8. PROGRAMACIÓN

En la tabla 5.1 se muestra mediante un diagrama Gantt, la previsión del tiempo requerido de cada actividad del proyecto.

Tabla 8.1. Programación del proyecto fin de grado.

PLANIFICACIÓN DE TIEMPOS DEL PROYECTO																					
Fecha inicial del proyecto	27/02/2017	Fecha inicial	Fecha final	Duración (h)	SEMANAS																
Duración total del proyecto (h)	446				Febrero	Marzo				Abril				Mayo				Junio			
ACTIVIDAD					4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Plan de acogida		21-feb	21-feb	2																	
Seminarios formativos		16-feb	25-may	32																	
Reuniones		01-mar	27-jun	15																	
Preparación de disoluciones	Madre	02-mar	31-mar	1																	
	Trabajo	02-mar	05-may	3																	
Preparación de columnas		03-mar	18-may	5																	
Extracción de los metales pesado	Plomo caudal 3 ml · min ⁻¹	03-mar	17-may	25																	
	Plomo caudal 2 ml · min ⁻¹	17-may	07-jun	5																	
	Plomo caudal 4 ml · min ⁻¹	17-may	07-jun	5																	
	Duración total			36																	
Elución de los metales pesado	Concentración de HNO ₃ 0,1 M	17-mar	08-jun	18																	
	Concentración de HNO ₃ 0,5 M	29-mar	08-jun	10																	
	Duración total			28																	
Análisis de muestras SEM		16-jun	16-jun	2																	

Actividad		Fecha inicial	Fecha final	Duración (h)	Semanas																
					Febrero	Marzo				Abril				Mayo				Junio			
					4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Análisis de muestras ICP-MS		06-mar	19-jun	35																	
Tratamiento de datos y modelización		06-mar	21-jun	30																	
Redacción de memoria	Búsqueda bibliográfica	05-mar	06-jun	21																	
	Antecedentes, justificación y objetivos	05-mar	28-mar	53																	
	Metodología, programación y bibliografía	13-mar	21-jun	21																	
	Resultados y discusión	20-abr	21-jun	42																	
	Artículo y poster científico	05-jun	20-jun	8																	
	Conclusiones y análisis económico	14-may	21-jun	25																	
Preparación de defensa y presentaciones		20-mar	28-jun	18																	

*Nota: El color verde son las actividades realizadas.

9.PRESUPUESTO

9. PRESUPUESTO

En el siguiente apartado se desglosará el presupuesto total del proyecto incluyendo los costes de recursos humanos, transporte, material de laboratorio, análisis de muestras, costes indirectos y el IVA.

En la tabla 9.1 y 9.2, se muestran los gastos asociados a los recursos humanos y transporte necesarios a lo largo de la realización del estudio.

Tabla 9.1. Costes asociados a los recursos humanos del proyecto.

RECURSOS HUMANOS					
Descripción	Unidades	Cantidad	N.º operarios	Precio simple (€/unidad)	Importe (€)
trabajo de laboratorio	h	120	2	25,00	6.000,00
redacción de informe	h	150	2	18,00	5.400,00
técnico de laboratorio	h	40	1	30,00	1.200,00
trabajo en sala blanca	h	30	2	35,00	2.100,00
TOTAL					14.700,00

Tabla 9.2. Costes asociados al transporte del proyecto.

TRANSPORTE					
Descripción	Unidades	Cantidad	N.º operarios	Precio simple (€/unidad)	Importe (€)
Desplazamiento en ferrocarril català	Billetes de transporte trimestrales	2	2	145,00	580,00
TOTAL					580,00

Tabla 9.3. Costes asociados al material de laboratorio.

MATERIAL DE LABORATORIO				
Descripción	Unidades	Cantidad	Precio simple (€/unidad)	Importe (€)
Vasos de precipitados	ud	4	3,00	12,00
Matraces aforados	ud	1	4,00	4,00
Jeringuilla (10 ml)	ud	6	0,30	1,80
Probetas de muestras	ud	500	0,08	40,00
Gradillas de plástico	ud	3	5,00	15,00
Puntas de micropipeta	ud	250	0,05	12,50
Lana de vidrio	kg	0,02	0,23	0,00
Agua MilliQ	L	30	3,85	115,50
Pb(NO ₃) ₂	kg	0,0016	1,63	0,00
Ácido nítrico (65%)	L	0,15	10,00	1,50
TOTAL				202,31

En la tabla 9.3, se especifican los materiales empleados en el laboratorio para llevar a cabo los ensayos del proyecto. Como se puede observar, el coste mayor es el empleado en Agua MiliQ con un coste de 3,85 € el litro, ya que es un elemento imprescindible tanto en la limpieza del material empleado durante cada ensayo como en la limpieza, preparación y acondicionamiento de cada columna de corcho antes de su correspondiente ensayo.

Tabla 9.4. Costes asociados al análisis de las muestras del estudio.

ANÁLISIS DE MUESTRAS				
Descripción	Unidades	Cantidad	Precio simple (€/unidad)	Importe (€)
Análisis ICP-MS	h	27	78,46	2.118,42
Muestras SEM	h	1	22,00	22,00
Metalización	ud.	2	6,00	12,00
TOTAL				2.118,42

Como se puede observar en la tabla 9.4, el coste mayor en análisis de muestras es el referido al análisis mediante el ICP-MS con un precio de 79€ aproximadamente la muestra medida.

En la siguiente tabla se muestra el coste definitivo del proyecto con I.V.A incluido junto con el importe total de los respectivos gastos que son necesarios para la realización del estudio.

Tabla 9.5. Resumen del coste total del proyecto.

TABLA RESUMEN DE COSTES DEL PROYECTO	
Descripción	Importe (€)
Recursos humanos	14.700,00
Transporte	580,00
Material de laboratorio	202,31
Análisis de muestras	2.118,42
Total	17.600,73
Costes generales (4%)	704,03
Costes indirectos (1%)	176,01
Coste definitivo del proyecto sin I.V. A	18.480,76
Coste definitivo del proyecto con I.V.A (21%)	22.361,72

Como se puede observar en la 9.5, el coste definitivo del proyecto es de 22.361,72 € con todo incluido. Los recursos humanos es lo que más cuesta del proyecto seguido del análisis de muestras mediante el ICP-MS y el SEM. El coste menos significativo es el referido al material de laboratorio empleado durante la realización del proyecto.

10.HUELLA DE CARBONO

10. HUELLA DE CARBONO

La huella de carbono es un indicador que se emplea con el fin de calcular las emisiones de los gases de efecto invernadero (GEH) asociados al ciclo de vida de un producto, servicio o empresa. Se expresa en emisiones de CO₂ equivalentes que son liberadas a la atmósfera. Además, su cálculo se basa en estándares como el Protocolo de gases con efecto invernadero, la ISO 14064 y PAS 2050.

En la tabla 10.1, se muestra la huella de carbono a lo largo del proyecto en función de CO₂ equivalentes asociado al transporte y electricidad respectivamente.

Para el cálculo de las emisiones del transporte, se ha tenido en cuenta el factor de conversión de 2016 proporcionado por la Generalitat de Catalunya (Gencat.cat, 2016), el cual se especifica a continuación:

- Ferrocarril de la Generalitat de Catalunya (FGC): 0,03 Kg CO₂ eq./Km

La obtención del valor de emisiones del tren se calcula a partir de la ecuación 8 y 9.

$$\begin{aligned} \text{Emisiones (Kg CO}_2 \text{ eq.)} \\ = \text{Distancia (Km)} \cdot \text{Factor de conversión (Kg CO}_2 \text{ eq./Km)} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{Emisiones de tren (Kg CO}_2 \text{ eq.)} = n^{\circ} \text{ viajes} \cdot \text{Emisiones (Kg CO}_2 \text{ eq.)} \quad (7)$$

Por otro lado, para el cálculo de las emisiones producidas por el consumo eléctrico se ha calculado aplicando el factor de conversión proporcionado por World Wildlife Fund (García y Monzón, 2015).

$$\begin{aligned} \text{Emisiones (Kg CO}_2 \text{ eq.)} \\ = \text{potencia bombilla/ordenador (KW)} \cdot \text{horas de trabajo} \\ \cdot 0,24 \text{ Kg CO}_2 \text{ eq./KWh} \end{aligned} \quad (8)$$

Para las bombillas se ha utilizado una aproximación de que se ha hecho servir tres bombillas de bajo consumo de 26 W cada una por persona y para el consumo de laboratorio se han utilizado bombillas fluorescentes de 40W (Leroymerlin.es, 2017). Por otro lado, en cuanto a ordenadores el valor estándar que se utilizará es de 30 W (Alonso, 2015).

En la tabla 10.1, se muestra la huella de carbono con las emisiones de transporte y electricidad incluidas a lo largo de la realización de todo el proyecto.

Tabla 10.1. Huella de carbono de todo el proyecto.

HUELLA DE CARBONO					
Transporte	Distancia (Km)	Viajes	Pasajeros	Factor de conversión (Kg CO ₂ eq./Km)	Emisiones (Kg CO ₂ eq.)
Tren	26	50	2	0,03	78
Consumo Eléctrico	Potencia (KW)	Unidades	Horas de trabajo	Factor de conversión (Kg CO ₂ eq./Km)	Emisiones (Kg CO ₂ eq.)
Bombillas	0,026	6	325	0,24	12,2
Bombillas	0,040	4	150		5,76
Ordenador	0,030	2	365		5,3
TOTAL					95,5

Para visualizar mejor los resultados y poder determinar cuál es el factor que más contribuye a la huella de carbono del proyecto, se ha decidido representar gráficamente los resultados.

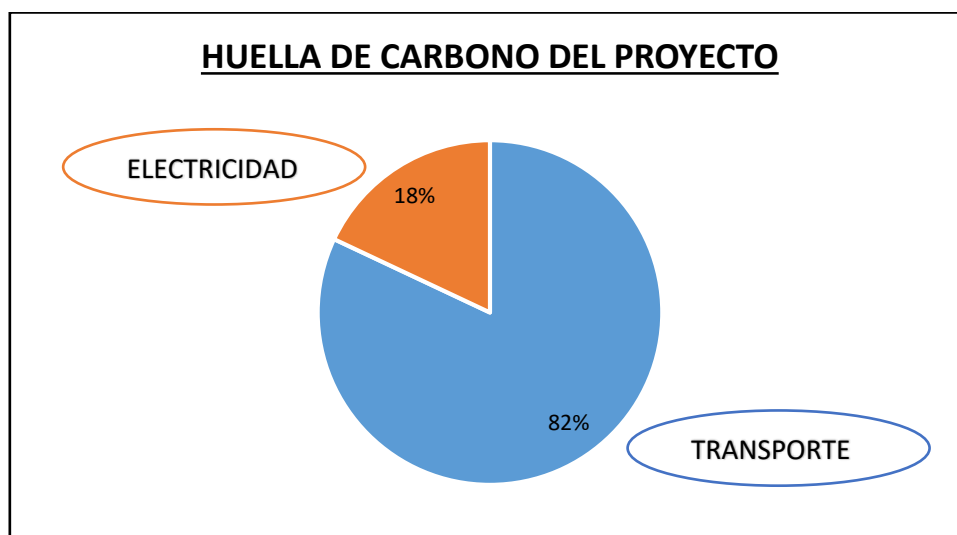


Figura 10.1. Representación gráfica de los datos de la huella de carbono del proyecto.

Como se puede observar en la figura 10.1, el factor que más contribuye con un 82% en la huella de carbono es el transporte.

11.BIBLIOGRAFÍA

11.BIBLIOGRAFÍA

Agencia de residuos de Catalunya. (2016). "Residuos de tapones de corcho como materia prima para materiales de construcción aislantes". Barcelona.

Aguilar, M., Sáez, J., Llorens, M., Soler, A., & Ortuño, J. (2002). "Tratamiento físico químico de aguas residuales: Coagulación floculación". Murcia: Universidad de Murcia.

AMBISAT. (2014). "Estudio de la prevención de contaminación de lodos de depuración por actividades industriales".

Argilent Technologies (2013). Espectrometría de Masas de Plasma (ICP-MS). Universidad de Burgos.

Arnal, N. (2010). "Intoxicación por cobre. Efectos sobre la composición lipídica y el sistema de defensa antioxidante". La Plata: UNLP.

Badillo, J. (1992). "Plomo". *BVSDE*, vol. 10, pp. 165-180.

Ben Amor, T., I. Ddhaouadi, I., B. Lebeau, B., M. Tlili, M. M.B. (2014). "Amor Synthesis, characterization and application of glucamine-modified mesoporous silica type SBA-15 for the removal of boron from natural water Desalination", pp. 82-87 "

C. Rubio, A.J. Gutiérrez, R.E Martín Izquierdo, C. Revert, G. Lozano, A. Hardisson. (2004). "El plomo como contaminante alimentario". *Revista de Toxicología*, v, vol. 21, núm. 2-3, 2004, pp. 72-80

Callender, E. (2003). "Heavy metals in the enviroment-Historical trends". *ScienceDirect*, pp. 67-105.

Chubar, N., Carvalho, J., & Correia, M. (2003). "Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II), and Ni (II). Colloids and surfaces". *Physicochemical and Engineering aspects*, pp. 57-65.

Corriere Amorim, S. (2009). "Sustainable absorbents". *CORKSORB*.

Demirçivi P., G. Nasün-Saygili, G. (2010). "Removal of boron from waste waters using HDTMA-modified zeolites Desalin". *Water Treat*, pp. 110-117.

Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (2012). "Micro pH-metro Crison". Universidad Politécnica de Cataluña (UPC)

Drupal (2016). *ICP*. Universidad Autónoma de Barcelona. Obtenido de: <http://sct.uab.cat/saq/es/content/icps>

Edgar-Isch, L., K, A. C., Barrera, A. R., & Nieto, C. (2011). Contaminación de las aguas y políticas para enfrentarla. Quito.: Alpallana.

European Chemicals Agency. (2017). Obtenido de <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.028.320>

Fernandes, E., Correlo, V., Chagas, J., Mano, J., & Reis, R. (2010). "Cork based composites using polyolefin's as matrix: Morphology and mechanical performance". *Composites science and technology*, p. 2310-2318.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., & Serarols, J. (2003). "Biosorption of Cr (VI) using low cost sorbents". *Enviromental Chemistry Letters*, pp. 135-139.

González-Adrados, J., & Calvo-Haro, R. (1994). "Variación de la humedad de equilibrio del corcho en plancha con la humedad relativa. Modelos de regresión no lineal para las isotermas de adsorción". *Investigación Agraria: Sistemas y recursos forestales*.

Zhimin Guan Z., Jiafei Lv, J., Peng BaiBai, P., Xianghai Guo, X. (2016). "Boron removal from aqueous solutions by adsorption — A review". vol. 383, pp. 29–37.

Hiriat, M. M. (2003). "El agua como recurso". *Comoves*.

Wael M. Ibrahim, W. M. "Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae", pp. 1827–1835.

Institut Català del Suró. (2014). "Caso práctico: La gestión de un residuo como subproducto". Departament de Territori i Sostenibilitat. Generalitat de Catalunya.

Institut català del Suró. (2017). Obtenido de <http://www.icsuro.com/licsuro-presenta-una-nova-sortida-per-valoritzar-el-subproducte-de-suro-al-taller-internacional-de-lassociacio-europea-dinnovacio-en-agricultura/?lang=es>

Iran. J. Health & Environ. (2014). "A Survey of Mercury Concentrations in Soft Tissue of Bivalves *Callista umbonella*, *Saccostrea cucullata* and Sediment in the Coastline of Bandar Abbas" *ScienceDirect*.

Jové, P., Olivellà, M., & Cano, L. (2011). "Study of variability in chemical composition of bark layers of *Quercus Suber*. L from different production areas". *Bio resources*, pp. 1806-1815.

K.K. Krishnani, K., Meng, X., C. Christodoulatos, C., V.M. Boddu, V.M. (2008). "Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk". *Hazard. Mater*, pp. 1222–1234.

L, G. S. (2007). "Technical Manual: Cork as a building material". *APCOR*, pp. 195-201.

Lenntech. (2017). *Lenntech*. Obtenido de <http://www.lenntech.es/metales-pesados.htm>

Londoño, L. F., Londoño, P. t., & Muñoz, F. G. (2016). "Risk of heavy metals in human and animal health". *SCielo*, pp. 145-153.

López-Mesas, M., Navarrete, E. R., Carrillo, F., & Palet, C. (2017). "Bioseparation of Pb (II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step". *ScienceDirect*, pp. 9-17.

Machado, R., Carvalho, J., & Joana Neiva Correia, M. (2002). "Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, pp. 1340-1348.

Mettler Toledo (2007). *Línea de balanzas B-S/FACT, instrucciones de manejo*. Obtenido de: http://www.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Generic/8/AB-S-FACT_PB-S-FACT_Operating_instructions_Editorial-Generic_1109912177440_files/ab-s-pb-s-fact-ba-sp-11780764c.pdf

Mettler Toledo (2015). *Línea de balanzas B-S/FACT, especificaciones*. Obtenido de: http://www.mt.com/mx/es/home/phased_out_products/Laboratory_Weighing_Solutions/Analytical/AB-S_FACT/AB204-S_FACT.html

Middag, R., Vvan Hulten, M., Van Aken, H., Rijkenberg, M., G. L., P., d. B., & H.J.W. (2015). "Dissolved aluminium in the ocean conveyor of the West Atlantic Ocean: Effects of the biological cycle, scavenging, sediment resuspension and hydrography". *Marine chemistry*, Vol. 177.

Ministerio de agricultura y pesca, alimentación y medio ambiente (2017). Obtenido de <http://www.prtr-es.es/Cd-Cadmio-y-compuestos,15605,11,2007.html>

Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. (2015). "*Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad*". Madrid.: BOE.

Nordberg, G. (1998). *Metales: Propiedades químicas y tóxicas*. En J. M. Stellman, *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*. Madrid: Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. Subdirección general de publicaciones.

Pereira, H. (1988). "Chemical composition and variability of cork from Quercus Suber L". *Wood science and technology*, pp. 211-218.

Pintor, A. M., I.A, C., Ferreira-Joana C, P., Correia, P., Sllva, S. P., & Vitor J.P. Vilar, C. M. (2012). "Use of cork powder and granulates for the adsorption of pollutants: A review". *Elsevier*, pp. 3152-3166.

Polo, J. F., & Torrecillas, A. S. (2005). *Tratamientos físicos y químicos de aguas residuales*. Valencia: Editorial Universitat Politècnica de Valencia.

Prim, L. E. (2010). "Origen de la contaminación del agua". Navarra: Universidad de Navarra.

Registry, Agency for Toxic Substances & Disease. (2017). Obtenido de <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=22>

Repetto, M. y Sanz, P (2012). "Toxicología de los metales". Postgrado en Toxicología. 1 ed. Sevilla (España): Ilustre Colegio oficial de Químicos de Sevilla, pp-192.

Jesús Rives, J.F.-R. I., Xavier, G., & Rieradevall, J. (2012). "Environmental analysis of cork granulate production in Catalonia – Northern Spain". *ScienceDirect*, pp. 132-142.

Safinejad, A. & Arab-Chamjangali, M. (2016). "Synthesis and characterization of

a new magnetic bio-adsorbent using walnut shell powder and its application in ultrasonic assisted removal of lead". *ScienceDirect*.

Silva, S., Sabino, M., Fernandes, E., Correlo, V., Boesel, L., & Reis, R. (2005). "Cork: properties, capabilities, and applications. International materials review". *DesignCork*, pp. 345-365.

Sofia, A., Tzayhrí, G., Osorio, G., & López, M. (2002). "Aplicación de los modelos de Gouy-Chapman y Stern al intercambio iónico dependiente del pH de arcillas pilareadas de aluminio". *SciELO*, pp. 120-124.

Solostocks.ma (2001). "Ph-mètre crison microph". *Obtenido de:* <http://www.solostocks.ma/vente-produits/analyseurs/ph-metre/ph-metre-crison-microph-2001-1449316>

Tabaraki, R., A. Nateghi, A., S. Ahmady-Asbchin, S. (2014). "Biosorption of lead (II) ions on *Sargassum ilicifolium*: Application of response surface methodologyInt". *Biodeterior. Biodegrad*, pp. 145–152.

Taty, V., Fauduet, H., Porte, C., Ho., Y. (2005). "Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column". *J. Hazard. Mater*, vol. B123, pp. 135-144.

Toriz, E. D., Córdova, F. d., & Herrera, M. A. (2006). "Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa". *Ingenierías*, pp. 59-65.

Ubilus Limo, J. (2003). "Estudio sobre la presencia de plomo en el medio ambiente de Talara". *Talara: Biblioteca Central de la UNMSM*.

UNESCO. (1998). "Water: A looming crisis?". Paris: IHP-V.

Urbano, P. H. (2012). "Lead poisoning. A case report". *SCielo*, pp. 168-173.

Vullo, D. L. (2003). "Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente". *QuímicaViva*, pp. 50-62.

Waalkes, M.P. Watkins, J.B. y Klaassen, C.D. (1983). "Toxicology Applied Pharmacology; Minimal role of metallothionein in decreased chelator efficacy for cadmium". pp. 392-398.

Zelmanov G., R. Semiat R. (2014). "Boron removal from water and its recovery using iron (Fe^{+3}) oxide/hydroxide-based nanoparticles (NanoFe) and NanoFe-impregnated granular activated carbon as adsorbent dDesalination" *ScienceDirect*, pp. 107–117

Zhang G., R. Qu R., C. Sun C., C. Ji C., H. Chen H., C. Wang C., Y. Niu Y. (2008). "Adsorption for metal ions of chitosan coated cotton fiber". *Journal of Applied Polymer ScienceJ. Appl. Polym. Sci.*, pp. 2321–2327.

Zhaolin Du., Tong Z.heng, Peng Wang., Linlin Hao., Yanxia Wang. (2016). "Assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose-biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water", pp 41–49.