

# Tratamiento de aguas contaminadas por plomo (II) mediante una técnica en continuo de bioadsorción en columna de corcho

B. Jacobs-Fantassi, A.C. Belaire-Cervantes

Artículo Trabajo de Fin de Grado

Grado en Ciencias Ambientales | Junio 2017 | Universidad Autónoma de Barcelona

Dirigido por: C. Palet<sup>a</sup>, M. Lopez-Mesas<sup>a</sup>, A. Hierro<sup>b</sup>

a: Grupo de Técnicas de Separación de la Universidad Autónoma de Barcelona

b: Departamento de física de las radiaciones de la Universidad Autónoma de Barcelona

## RESUMEN

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

**Palabras clave:** *Plomo (II), corcho, bioadsorción, columna, técnica en continuo.*

## Introducción

El agua, es un recurso valorado y apreciado por las sociedades y por eso se quiere evitar su contaminación (Hirat, 2003). El tipo de contaminación de origen artificial que se aborda en este trabajo, es una contaminación por metales pesados (Callender, 2003). El plomo (II) 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  $20^\circ\text{C}$  y su masa atómica es de  $207,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Lenntech, 2017). Se puede encontrar de manera natural en el medio. (Badillo, 1992). Este elemento químico es tóxico, denso y acumulativo, el cual afecta tanto a organismos vivos como seres humanos. (Lozano, 2009; IARC, 2016; Lodoño et al., 2016). 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. (BOE núm. 19 de 22 de enero del 2011).

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. (DOGC, núm. 4015, de 21 de noviembre de 2003)

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 (Polo et al., 2005). 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. (Fiol et al., 2003). 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 como adsorbente. (Pintor et al., 2012)

Recientemente, se ha llevado a cabo un estudio en el departamento del Grupo de Técnicas de Separación de la Universidad Autónoma de Barcelona, 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). Por los motivos descritos anteriormente, se ha considerado la continuidad del proyecto realizado por Alba Moreno y Raúl Polo, incorporando otros puntos a estudiar sobre este mismo biomaterial. Se realizará un estudio de la cantidad de corcho necesario y la influencia de la variación del caudal de entrada y del grado de compactación de la columna para poder observar toda la curva de saturación para el plomo (II).

Por último, se incluirá una elución del plomo (II), determinando la concentración de ácido nítrico y el tiempo necesario para eliminar el plomo (II) adsorbido en el corcho.

Los objetivos generales del estudio son los siguientes. Estudiar el corcho como bioadsorbente para la eliminación del Pb(II). Para ello: se cuantificará la cantidad de masa de bioadsorbente necesaria para obtener la curva de saturación de la columna, se estudiará la influencia de la compactación de la columna y del caudal de entrada. Y analizar la viabilidad de la reutilización del corcho mediante la elución de los metales adsorbidos con ácido nítrico. Para ello se buscará determinar el volumen de ácido nítrico y su concentración.

## 2. Metodología

### 2.1 Materiales y reactivos

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  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . La casa comercial del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  es PANREAC y tiene una pureza del 99%. El peso molecular de esta sal es de  $331,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  y su país de origen es España. Disolución de Pb (II)  $0,18 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  preparada mediante las soluciones anteriores de 1000 ppm. Disolución de ácido nítrico 1M preparada con ácido nítrico al 65%. Disolución bismuto (Bi) de 1 ppm a partir de la solución comercial de 1000 ppm, cuyas características con: en 5% de  $\text{HNO}_3$ . Casa comercial: Aldrich Chemical Company, Estados Unidos. Disolución Rinse de  $\text{HNO}_3$  al 2% de concentración en volumen agua MilliQ.

### 2.2 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. A esta disolución se le añadirá HCl hasta alcanzar un pH de 4, medido con un pH-metro (Modelo: MicropH-2001). A partir de ésta se realiza la disolución de trabajo, añadiendo un volumen determinado de disolución madre. La disolución madre tendrá una concentración de  $0,18 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  aproximadamente.

### 2.3 Preparación de columnas y fase de extracción

El corcho con el que se preparan las muestras viene en formato granulado de  $0,5\text{-}1,0 \text{ mm}$  de diámetro. Se pesa una muestra mediante una balanza (Modelo: AB 204-S) de los siguientes órdenes de magnitud másicos: 1,0 g, 1,5 g y 2,0 g. Paralelamente se añade una pequeña cantidad de lana de vidrio al fondo del recipiente y al principio para evitar pérdidas del bioadsorbente por arrastre y problemas de flotabilidad. En este estudio se emplea como recipiente de la columna una jeringuilla de 10 ml y 20 ml.

Se iniciará el proyecto con la columna de 1 g, en función de los resultados se podrá disminuir, aumentar o escoger esa cantidad de masa.

Para obtener los datos y representar la curva de saturación, se pasa un caudal de  $3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , de una solución  $0,18 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  de plomo (II), a través de la columna con la ayuda de la bomba peristáltica (Modelo: Miniplus 3) que se ha calibrado para dicho caudal. 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.

#### 2.4 2.4 Elución del adsorbato

Para llevar a cabo la elución se emplea una disolución de ácido nítrico  $0,1 \text{ M}$  o  $0,5 \text{ M}$  con un caudal de  $3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , durante un periodo de 30 minutos.

La elución se procede de la misma manera que para realizar fase de extracción, 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 empiece a salir un efluente. También, las muestras se analizarán en el espectrofotómetro de absorción atómico.

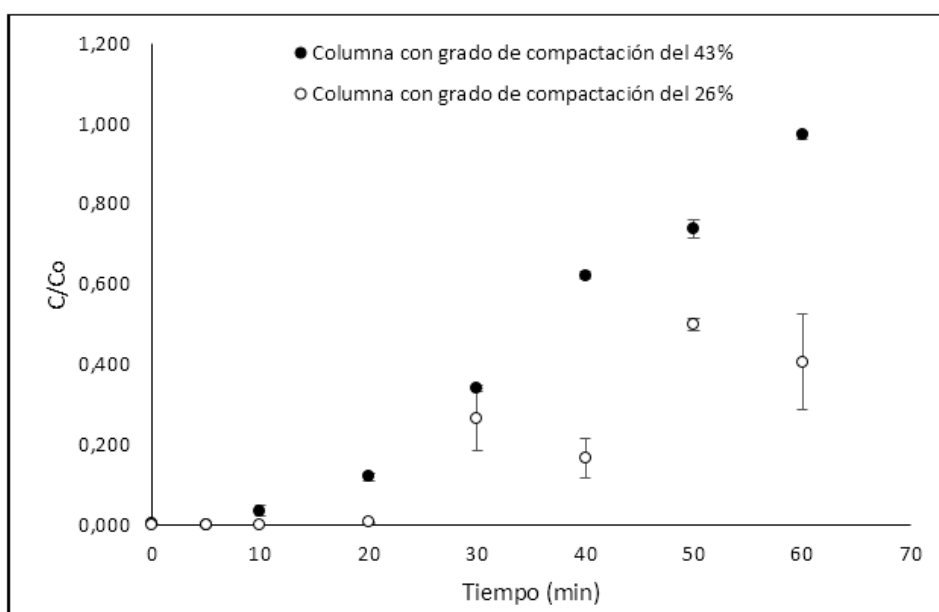
#### 2.5 Medición de las muestras en el ICP-MA

Para medir las muestras mediante un plasma de acoplamiento inductivo (ICP) con espectrofotómetro de masas (MS) (Modelo: VG Plasma Quad ExCell and XSeries 2) se ha llevado a cabo una técnica de análisis de patrón interno, para disminuir la aleatoriedad de la señal. El patrón interno utilizado es el bismuto de 1 ppm. La preparación de la muestra que se analizará se lleva a cabo tomando  $50 \mu\text{l}$  de disolución patrón interno,  $80 \mu\text{l}$  de muestra y se enrasa a  $10000 \mu\text{l}$  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.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Influencia del grado de compactación del corcho en la columna sobre la adsorción de $Pb^{2+}$ .

Para determinar la influencia que tiene el grado de compactación del corcho en la columna sobre la adsorción de  $Pb^{2+}$ , se han llevado a cabo experiencias de extracción en 2 columnas con distinto grado de compactación. Una con un grado de compactación del 43% preparada en una jeringuilla de 10 ml y otra columna con un grado de compactación del 26% preparada en una jeringuilla de 20 ml. Las propiedades de las columnas son mostradas en la tabla 1.



**Figura 1:**  $C/C_0$  para el  $Pb^{2+}$  para dos columnas de corcho con distinto grado de compactación (26% y 43%). Disolución de trabajo de  $Pb^{2+}$   $0,095 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  a pH 4.

**Tabla 1:** Parámetros físicos descriptivos de las columnas del experimento.

Parámetro	Columna compactada al 43%	Columna compactada al 26%
Masa de corcho (g)	1,0057	1,0009
Altura columna (cm)	5,20	5,50
Diámetro columna (cm)	1,60	2,00
Volumen columna (ml)	10,5	17,3
Volumen columna comprimida (ml)	4,5	4,5
Volumen muerto* (ml)	57,0	74,0
Grado de compactación (%)	43,0	26,0

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

Para llevar a cabo el experimento, se hizo pasar una disolución de  $Pb^{2+}$  con una concentración de  $0,095 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  por ambas columnas, a un caudal de  $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  durante un periodo de una hora, tomando muestras a intervalos de 10 minutos, a excepción de la muestra tomada a los 5 minutos.

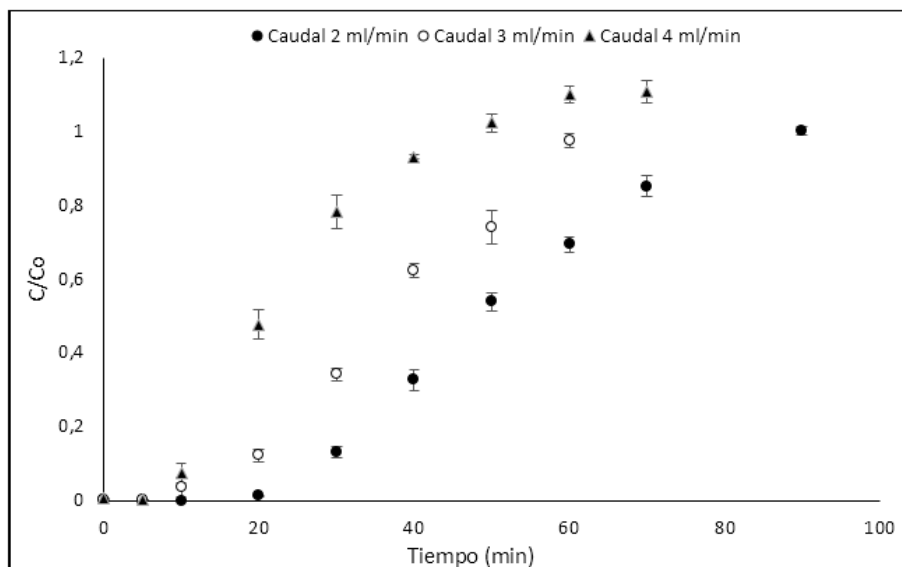
La figura 1, muestra que la columna con un grado de compactación del 26%, presenta oscilaciones de la concentración de  $Pb^{2+}$  en la salida, siendo inestable el tratamiento de adsorción.

Esto suceso puede deberse a al tamaño del diámetro y su elevada porosidad, producen que la muestra tome distintos caminos en su descenso por la columna hasta la salida, no entrando en contacto con todo el corcho.

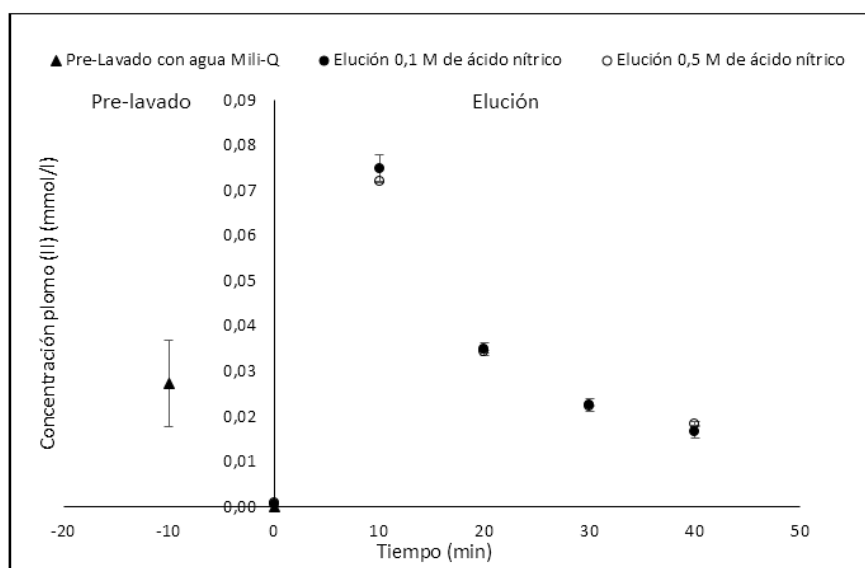
Por el otro lado, la columna compactada al 43% presenta una buena reproducibilidad de las concentraciones de salida para el  $Pb^{2+}$ . Se visualiza también, que prácticamente alcanza la saturación ( $C/C_0 = 0,975$ ) para un tiempo de 60 minutos de experimento.

#### 3.2 Influencia del caudal de tratamiento sobre 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  $4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . El procedimiento seguido es el mismo que en el apartado 3.1. En la figura 2 puede observarse la diferencia significativa que hay entre el uso de caudales distintos. 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. Para determinar cuál sería el mejor



**Figura 2:**  $C/C_0$  para el  $Pb^{2+}$  en una columna compactada al 43% para tres caudales de trabajo diferentes (2, 3 y 4  $ml \cdot min^{-1}$ ). Disolución de trabajo de  $Pb^{2+}$   $0,095 \text{ mmol} \cdot l^{-1}$  a pH 4.



**Figura 3:** Concentración de  $Pb^{2+}$  de salida en la columna, para dos eluciones con ácido nítrico de distintas concentraciones (0,1 M y 0,5 M) y para la etapa de pre-lavado de la columna con agua Mili-Q.

caudal a emplear, hay que fijarse si los resultados guardan proporción entre el volumen tratado y el valor de  $C/C_0$ . La relación que guarda de volumen tratado entre el caudal de 2  $ml \cdot min^{-1}$  y el caudal de 4  $ml \cdot min^{-1}$  es del doble, por cada ml que trata el primer caudal, el segundo trata 2 ml, no obstante, la proporción que guardan sus valores de  $C/C_0$  no es la misma, si se observa el valor para 20 minutos para estos caudales, se puede apreciar, que el valor de  $C/C_0$  para el caudal de 4  $ml \cdot min^{-1}$  es prácticamente 5 veces mayor que el valor de  $C/C_0$  para el caudal de 2  $ml \cdot min^{-1}$ . Al no guardar relación, será conveniente emplear el caudal que mayor volumen deja tratar sin alcanzar el punto crítico de  $C/C_0$  que se establece según interés para un momento dado.

Por último cabe destacar que el valor de  $C/C_0$  supera el valor de 1 para el caudal de 4  $ml \cdot min^{-1}$ , esto se debe a que la columna llega un punto en el que no adsorbe  $Pb^{2+}$  y además la disolución entrante de trabajo arrastra disolución que se encuentra absorbida en el corcho produciendo que la concentración de salida sea superior a la de entrada.

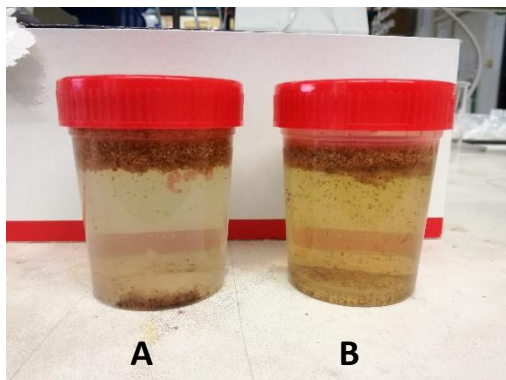
### 3.3 Influencia de la concentración de ácido nítrico en la etapa de elución.

Para determinar la influencia que tiene la concentración de ácido nítrico empleado en la fase de elución sobre la etapa de elución, se llevaron a cabo dos experiencias de elución con dos concentraciones de ácido nítrico, 0,1 M y 0,5 M. Pevio a la etapa de elución, se ha llevado a cabo un lavado con agua Mili-Q para arrastrar la disolución de trabajo absorbida en la columna. Las medias de los replicados se observan en la figura 2, en ésta, se puede visualizar que las eluciones realizadas con ácido nítrico a 0,1 M y 0,5 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  $mmol \cdot l^{-1}$  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 en qué punto detener la elución.

### 3.4 Estudio de la degradación del corcho.

A lo largo del estudio, el corcho de las columnas que se reutilizaban para los múltiples ensayos, mostraba indicios de degradación biológica (emisión de olores azufrados, el agua tratada presentaba tonalidad amarilla, el corcho había adquirido un color amarillento, como muestra la figura 4).

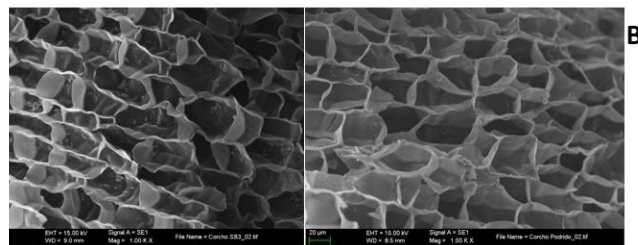
Esta degradación puede deberse a que la columna después de cada ensayo queda hidratada y en contacto con el aire por la parte superior. Para determinar si la degradación del corcho tiene origen biológico, se llevó a cabo un test simple que se describe a continuación. Se tomaron dos muestras del corcho 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 M. Se dejaron las muestras durante una semana en estas condiciones, en la figura (4) puede observarse visualmente los resultados.



**Figura 4:** Fotografía de las muestras de corcho sometidas a dos tratamientos diferentes para determinar si existe actividad biológica. (A) hidratación con agua Mili-Q más ácido nítrico 0,5 M, (B) hidratación con agua Mili-Q.

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 microbológica 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 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, con este ensayo no se puede conocer el estado en el que se encuentra el interior de las partículas de corcho.



**Figura 5:** Fotografías de las muestras de corcho sometidas a dos tratamientos diferentes para determinar si existe diferencias estructurales morfológicas a nivel superficial. (A) hidratación con agua Mili-Q más ácido nítrico 0,5 M, (B) hidratación con agua Mili-Q.

## 4. Conclusiones

De los resultados obtenidos en el estudio, se puede afirmar que el corcho puede usarse para adsorber  $Pb^{2+}$ . La curva de saturación alcanza a verse completamente empleando una columna con 1 gramo de corcho aproximadamente, un caudal de  $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , una concentración de  $Pb^{2+}$  de entrada de  $0,095 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  y un tiempo de 60 minutos. La compactación de la columna es un factor importante para que el tratamiento de bioadsorción en columna en continuo sea reproducible. Cuanto mayor es el caudal de entrada para tratar, antes se alcanza la saturación de la columna debido a que el tiempo de contacto entre el  $Pb^{2+}$  y el corcho no es suficiente. La elución de  $Pb^{2+}$  probada con concentraciones de 0,1 M y 0,5 M, prueba que dicha etapa no mejora sus resultados aumentando la concentración de ácido nítrico. La degradación del corcho tiene origen en la actividad microbológica, 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.

## 5. Agradecimientos

Gracias a Almudena Hierro, Montse López y Cristina Palet por ayudarnos y guiarnos en la elaboración de este proyecto. Agradecer al Grupo de Técnicas de Separación de la Universidad Autónoma de Barcelona por habernos facilitados los medios y equipos necesarios para llevar a cabo los ensayos del estudio.

## 6. Bibliografía

- Badillo, J. (1992). "Plomo". *BVSDE*, vol. 10, pp. 165-180.
- 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
- Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales. (2017) Consultado en: [www.iarc.fr](http://www.iarc.fr).
- 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.

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

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>

Lopez-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.

Pintor, A. M., I.A, C., Ferreira-Joana C, P., Correia, P., Silva, 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.

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.

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

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