

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



BIOSORCIÓN DE NÍQUEL CON RESIDUOS VEGETALES.
VALORIZACIÓN DEL BIOSORBENTE AGOTADO MEDIANTE
TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS.

TESIS DOCTORAL

Ana Isabel Almendros Molina

Enero 2016

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Ana Isabel Almendros Molina
ISBN: 978-84-9125-817-9
URI: <http://hdl.handle.net/10481/43538>

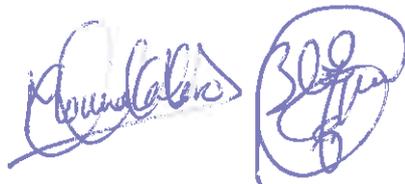
La doctoranda Ana Isabel Almendros Molina y los directores de la tesis la Dra. Mónica Calero de Hoces y el Dr. Gabriel Blázquez García:

Garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que el trabajo ha sido realizado por la doctoranda bajo la dirección de los directores de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Granada, 21 de Diciembre de 2015

Director/es de la Tesis

Doctorando



Fdo.: Dra. Mónica Calero de Hoces y
Dr. Gabriel Blázquez García

Fdo.: Ana Isabel Almendros Molina

AGRADECIMIENTOS

La realización de esta Tesis ha sido un trabajo complicado, de mucha dedicación, que me ha servido para profundizar en el tan interesante campo de la tecnología de biosorción, me ha hecho ponerme en contacto y vivir la experiencia tan apasionante de la investigación científico-técnica, que tanto anhelaba, por la que siempre he sentido una gran devoción y a la que nunca me he podido dedicar profesionalmente pues tenía que compatibilizar mi vocación científica con el trabajo diario en otra profesión.

Es por ello, que quiero mostrar mi agradecimiento a las personas que me han acompañado a lo largo de este recorrido, y sin las cuales, no hubiera sido posible.

En primer lugar quiero dar las gracias a mis directores de tesis, la Dra. Mónica Calero de Hoces y el Dr. Gabriel Blázquez García, por brindarme la oportunidad de trabajar con ellos, y en segundo lugar, por toda la ayuda, dedicación, información y consejos que me han aportado, no sólo desde el punto de vista de la investigación, sino también personal.

Agradecimiento especial a la Dra. Mónica Calero por darme esos ánimos para seguir adelante, en esos momentos difíciles en los que te absorbe el trabajo y te falta el tiempo. Sin sus ánimos y contagioso entusiasmo por la ciencia, no hubiera podido seguir adelante.

También al grupo RNM-152 Concentración de sólidos y biorrecuperación, especialmente a la Dra. M^a Ángeles Martín-Lara y a Alicia Ronda, así como a M^a Carmen, M^a José y Nuria. Me es difícil imaginar todo este trabajo sin vuestra ayuda y consejo. Todas ellas, con su claro ejemplo de equidad, de ética, responsabilidad, disposición hacia el trabajo en equipo, su alegría, su amistad, valores que sin duda, me han impulsado a seguir adelante.

Agradecimientos sinceros a mi querida familia, mis padres y mi hermano, siempre dispuestos a ayudarme con su comprensión y afecto, en esa ausencia de tiempo compartido con vosotros para poder dedicarme a esto, y que sin duda, recuperaremos.

Gracias a todas mis amigas y amigos que siempre sé que están ahí para animarme y alegrarme los días. Y también a mis excelentes compañeros de trabajo del I.E.S. Iliberis de Atarfe, por alegrarme los desayunos y apoyarme en el estudio y trabajo de esta tesis.

ÍNDICE GENERAL

BIOSORCIÓN DE NÍQUEL CON RESIDUOS VEGETALES. VALORIZACIÓN DEL BIOADSORBENTE AGOTADO MEDIANTE TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS.

ÍNDICE GENERAL

Resumen.....	II
--------------	----

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminación del agua	4
1.2. Registro de emisiones y fuentes contaminantes en España	26
1.3. Antecedentes	34
1.4. Valorización energética del biosorbente agotado	74

CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS RESIDUOS PARA SU USO COMO BIOSORBENTES Y COMO COMBUSTIBLE

2.1. Introducción	98
2.2. Materiales y métodos	100
2.3. Resultados y discusiones	105
2.4. Conclusiones	120

CAPÍTULO 3: ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DEL Ni(II) MEDIANTE BIOSORCIÓN CON RAMÓN DEL OLIVO Y CÁSCARA DE PIÑA SIGUIENDO LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

3.1. Introducción	131
3.2. Materiales y métodos	133
3.3. Resultados y discusión	139
3.4. Conclusiones	161

CAPÍTULO 4: ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS BIOSORBENTES. ANÁLISIS CINÉTICO

4.1. Introducción	171
4.2. Materiales y métodos	175
4.3. Resultados y discusión	177

4.4. Conclusiones260

CAPÍTULO 5: LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

5. Líneas futuras de investigación.....276

ANEXOS

RESUMEN

BIOSORCIÓN DE NÍQUEL CON RESIDUOS VEGETALES. VALORIZACIÓN DEL BIOADSORBENTE AGOTADO MEDIANTE TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS.

RESUMEN

La sociedad actual está cada vez más concienciada con la necesidad de un uso adecuado de los recursos y una minimización y control del impacto ambiental que las actividades humanas generan.

Así, por una parte, los problemas ambientales generados por los vertidos de efluentes industriales han dado lugar al desarrollo de un marco normativo cada vez más restrictivo, que hace necesario el desarrollo de tecnologías eficientes y económicamente viables que permitan reducir los niveles de contaminación de estos efluentes a los límites que marca la legislación, generando el menor impacto posible.

Por otra parte, la gestión inadecuada de los residuos produce impactos notables en los medios receptores, y puede provocar contaminación en el agua, en el suelo, en el aire, contribuir al cambio climático y afectar a los ecosistemas y a la salud humana. Sin embargo, cuando los residuos se gestionan de forma adecuada se convierten en recursos que contribuyen al ahorro de materias primas, a la conservación de los recursos naturales, del clima y al desarrollo sostenible.

Las tecnologías de tratamiento de aguas residuales son, en muchos casos, poco efectivas y/o suponen un elevado coste. La biosorción surge, en los últimos años, como una tecnología alternativa a las ya existentes.

Entre los residuos que pueden utilizarse como biosorbentes, se encuentra los derivados de industrias agroalimentarias, como es el caso de los residuos del cultivo de olivar y la industria del aceite de oliva, o residuos forestales como la cáscara de piña o la cáscara de piñón. Estos sólidos presentan unas características favorables para su uso como biosorbentes como son, una buena capacidad de biosorción, una gran disponibilidad y un bajo coste.

En lo que se refiere a la biosorción, una vez efectuado el proceso, la regeneración y la reutilización del material biosorbente, son dos aspectos fundamentales a la hora de estudiar la eficiencia y viabilidad del proceso. En muchos casos, se estudia la posibilidad de realizar un tratamiento regenerador o recuperador

mediante el empleo de técnicas como la dilución en ácidos o bases fuertes, lo que permite recuperar el metal y obtener un biosorbente que puede volver a ser utilizado en un nuevo ciclo de biosorción. No obstante, cuando el biosorbente se encuentra totalmente agotado, las soluciones que más se plantean son el vertido controlado o la incineración, ya que muchos de los sólidos que se utilizan como materiales biosorbentes son residuos agrícolas y forestales que hoy día tienen su aplicación como combustibles. En ese sentido, la biosorción podría ser complementaria a la combustión, gasificación o pirólisis, si el material agotado se destina a la producción de energía.

Mediante el presente trabajo de investigación, se ha evaluado el uso de dos residuos, el ramón del olivo y la cáscara de piña, como biosorbentes para la eliminación de níquel de medios acuosos y, posteriormente, la posibilidad de utilizar el biosorbente agotado con fines energéticos en procesos de pirolisis, gasificación y combustión.

A continuación se incluye un breve resumen del esquema de trabajo planteado en esta Tesis Doctoral, que se ha estructurado en los siguientes capítulos:

1. Introducción.
2. Caracterización físico-química de los residuos para su uso como biosorbentes y como combustibles.
3. Estudio de la eliminación del Ni(II) mediante biosorción con ramón del olivo y cáscara de piña siguiendo la metodología del diseño de experimentos.
4. Estudio termogravimétrico de los biosorbentes. Análisis cinético.
5. Conclusiones.

La presente memoria se inicia con un capítulo de introducción, en el que se describe la problemática ambiental asociada a la presencia de metales pesados en el medio ambiente acuático y especialmente a la contaminación por níquel. Se incluye una revisión del marco legislativo autonómico, nacional y europeo aplicable al vertido de metales pesados y se presentan las técnicas convencionales de eliminación de estas sustancias. Se describen las principales tecnologías empleadas en la eliminación de metales pesados de medios acuosos y se dedica un apartado a

la tecnología de biosorción, señalando los mecanismos implicados en el proceso, los principales factores que influyen en la retención de los metales pesados y los materiales empleados como biosorbentes. Finalmente, se dedica un apartado a la descripción de los procesos relacionados con la valorización energética del biosorbente agotado.

El segundo capítulo está dedicado a la caracterización físico-química del ramón del olivo y la cáscara de piña. Para ello, se han determinado todas aquellas propiedades que puedan estar relacionadas con el uso de dichos residuos como biosorbentes y como combustibles. Así, características como la granulometría, la superficie específica y porosidad y el contenido en humedad, han mostrado que estos sólidos pueden ser utilizados como biosorbentes y como combustibles sin ningún tipo de tratamiento previo, lo que resulta de interés especialmente desde un punto de vista económico. El análisis elemental y el análisis próximo son similares al de otros residuos agrícolas y forestales, que son utilizados también en la actualidad como combustibles y como biosorbentes. El estudio de IR de los residuos antes y después de su uso como biosorbentes y de las titulaciones potenciométricas, muestran la presencia de una gran cantidad de grupos funcionales en la superficie de los sólidos, que pueden estar implicados en el proceso de biosorción. Finalmente, el poder calorífico de los dos residuos, ramón del olivo y cáscara de piña, es muy parecido entre si y similar al de otros residuos, lo que confirma la posibilidad de su utilización como combustibles.

En el siguiente capítulo, se ha estudiado la eliminación de Ni(II) mediante biosorción con los dos residuos, ramón del olivo y cáscara de piña, utilizando la metodología del diseño de experimentos. En este sentido, se ha analizado el efecto de tres factores, caudal de alimentación, altura de relleno y concentración inicial de níquel, en la biosorción en una columna de lecho fijo. Los resultados muestran que el porcentaje de níquel retenido y el tiempo de ruptura son mayores cuando el caudal disminuye, la altura de lecho es mayor y la concentración de níquel es menor.

Para encontrar las condiciones óptimas del proceso de biosorción, se ha utilizado un diseño un diseño factorial completo 3^3 , para establecer cómo los distintos parámetros de operación interactúan en la retención del níquel, además de

obtener los modelos matemáticos que muestren la influencia de cada variable y sus interacciones. Se ha obtenido un buen ajuste de los modelos para las dos respuestas analizadas, el porcentaje de níquel retenido y la capacidad de biosorción, así como, se han obtenido unos valores óptimos de los parámetros, caudal, masa de biosorbente y concentración inicial de metal, para obtener el máximo porcentaje de níquel retirado e, igualmente, los valores óptimos de los parámetros para obtener la capacidad máxima de biosorción.

Del proceso de optimización se ha podido determinar que, el parámetro más influyente tanto en la capacidad de biosorción como en el porcentaje de níquel retirado es la concentración inicial de Ni(II). Así mismo, se observó que todos los factores tienen una influencia más significativa sobre el ramón que sobre la cáscara de piña.

Las curvas de ruptura obtenidas para los valores óptimos de los parámetros de operación, se han ajustado a los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta, encontrándose que el modelo Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce dichas curvas, aunque con unos valores de la capacidad máxima de biosorción inferiores a los experimentales.

El último capítulo de la memoria está centrado en el estudio termogravimétrico del ramón del olivo y la cáscara de piña, antes y después de su uso como biosorbentes de níquel, con el objetivo de determinar la posibilidad de utilizar el biosorbente agotado con fines energéticos. La primera parte del capítulo, está dedicada al estudio del efecto de la velocidad de calentamiento y el tipo de atmósfera en la descomposición térmica de los biosorbentes naturales. Los resultados de las curvas TG muestran que un aumento de la velocidad de calefacción produce un desplazamiento de las curvas a temperaturas mayores sin un cambio significativo de su forma, siendo mucho más evidente en presencia de oxígeno. Además, se aprecia que el aumento en la velocidad de calefacción, no causa cambios importantes en la pérdida de peso global en atmósfera inerte, mientras que en los ensayos de gasificación, el residuo sólido final aumenta. Por otra parte, a medida que la atmósfera contiene más oxígeno, en rampas de

calentamiento de 5 °C/min y 10 °C/min aparece un nuevo pico, que no se aprecia en la rampa de 20 °C/min.

Con respecto a las distintas atmósferas, se observa que en todas ellas hay tres etapas diferenciadas de pérdida de masa, identificadas por el cambio de pendiente en la curvatura de la línea TG. Sin embargo, según la atmósfera empleada, la curvatura de la línea es diferente y por lo tanto, los rangos de temperaturas en que transcurren las etapas también cambian aunque, los rangos de temperaturas para estas principales etapas donde transcurre la pérdida de masa, son similares para ambos biosorbentes. Estas tres etapas corresponden, la primera a la pérdida de humedad y también a una posible eliminación de compuestos volátiles, arrastrados por el vapor de agua, la segunda a la descomposición de la hemicelulosa y la tercera se atribuye principalmente a la degradación de la celulosa. Finalmente, aunque es menos acusada, puede apreciarse una cuarta etapa de pérdida de masa denominada zona pasiva, que puede atribuirse a la conversión de la lignina. En atmósferas con presencia de oxígeno, las curvas TG muestran un cambio más acusado de pendiente y a medida que aumenta el porcentaje de oxígeno, se pueden visualizar dos efectos. Por una parte, en atmósferas oxidantes las etapas en que se degrada la hemicelulosa y la celulosa, ocurren a temperaturas ligeramente más bajas y, por otra parte, en atmósferas oxidantes aparece una nueva etapa, claramente diferenciada en combustión que corresponde a la aparición de un nuevo pico en las curvas DTG.

A continuación, se analizó el efecto de la presencia de níquel en los sólidos, después de su uso como biosorbentes, en la descomposición térmica de los mismos. Los resultados muestran la misma forma de trazado de las curvas TG para el biosorbente natural y saturado de níquel. Sin embargo, se observa un aumento en la estabilidad térmica de los biosorbentes saturados de níquel en las primeras etapas de descomposición, encontrándose un ligero desplazamiento de las curvas hacia la derecha en la primera mitad de la curva, y, hacia abajo a temperaturas más altas, modificando los rangos de temperaturas a los que ocurren las principales descomposiciones térmicas. Además, la fracción másica residual de los sólidos saturados resulta menor que con los sólidos naturales, lo que podría deberse al un

efecto inhibitor y/o catalítico que ejercería el níquel sobre las reacciones primarias y secundarias que tienen lugar durante la degradación térmica de los principales constituyentes de los biosorbentes, celulosa, hemicelulosa y lignina, lo que conduciría a una disminución en la proporción del producto sólido resultante

La segunda parte de este capítulo está dedicada al estudio de modelos cinéticos capaces de describir la descomposición térmica de los biosorbentes, en todo el rango de conversión y en las diferentes atmósferas de reacción. En este trabajo, se han utilizado los modelos isoconversionales integrales de Flynn-Ozawa-Wall (FOW) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y el modelo isoconversional diferencial de Friedman (FR), para determinar la energía de activación para cada grado de conversión y cada atmósfera de reacción. Los resultados son muy similares con los tres modelos y muestran que la energía de activación determinada no se mantiene constante en función de la conversión. Los valores obtenidos demuestran que la etapa de degradación considerada no puede representarse mediante un único modelo cinético, esto es, el mecanismo de reacción es complejo y no puede ser descrito por una única reacción o un único tipo de degradación para todo el proceso. No obstante, pueden distinguirse tres etapas, una primera etapa a grados de conversión bajos, otra a grados de conversión intermedios que tiene mayores energías de activación y puede estar asociada principalmente a la degradación de la celulosa, y una tercera etapa con valores más bajos de la energía de activación para los grados de conversión altos, que podría atribuirse a la degradación de la lignina.

Por otra parte, si se comparan los resultados obtenidos cuando los sólidos contienen níquel, se observa que, para las atmósferas oxidantes, se produce en general una ligera disminución de los valores de energía de activación lo que podría indicar que el proceso de descomposición en atmósfera oxidante es catalizado por dicho metal, como ya había sido indicado anteriormente.

Una vez conocida la variación de la energía de activación durante la degradación, se ha utilizado el método de Coats & Redfern para determinar qué mecanismos de reacción dirigen el proceso. El método se ha aplicado en intervalos de conversión en los cuales la energía de activación se puede considerar

aproximadamente constante, que además coincide con los intervalos en los que aparecen picos marcados en la curva DTG, es decir, los intervalos correspondientes a la degradación de la hemicelulosa, la celulosa y a la combustión del char en atmósfera oxidante. Los resultados muestran que la función que parece determinar el modelo cinético del mecanismo de degradación térmica asociado al paso principal de degradación, tanto de la cáscara de piña como del ramón del olivo (con y sin níquel) es la reacción de orden n , siendo el orden de reacción más habitual el tercer, cuarto o quinto orden. Puede destacarse además que, aunque la presencia de níquel en el biosorbente no influye en el mecanismo de degradación si disminuye ligeramente el orden de reacción con respecto a los residuos sin saturar.

Finalmente, se han analizado las implicaciones medioambientales del uso de los biosorbentes saturados con níquel con fines energéticos, atendiendo particularmente al efecto de la presencia del metal en el proceso de descomposición térmica, determinando si éste permanece en el residuo sólido o, por el contrario, pasa parcial o totalmente a los gases. Un análisis del residuo sólido que queda después de calcinar el biosorbente saturado de níquel, ha mostrado que todo el metal presente inicialmente en el sólido, permanece en las cenizas después de la calcinación de la muestra. Por otro lado, un ensayo de termogravimetría con análisis de los gases por infrarrojos, ha permitido confirmar que no hay presencia de níquel en los gases de salida. Por tanto, se puede concluir que el níquel permanece en el residuo sólido, no siendo emitido a la atmósfera durante el proceso de descomposición térmica como constituyente de los gases.

OBJETIVOS

BIOSORCIÓN DE NÍQUEL CON RESIDUOS VEGETALES. VALORIZACIÓN DEL BIOADSORBENTE AGOTADO MEDIANTE TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS.

OBJETIVOS

La aplicación de un proceso de biosorción para la depuración de efluentes industriales que contienen metales pesados, requiere de un estudio profundo de distintos aspectos implicados en el mismo, entre los que se encuentran: el conocimiento de las características físico-químicas del biosorbente utilizado, la determinación de los mecanismos implicados y los factores que influyen en los mismos, incluyendo el diseño y optimización del proceso, y el destino del biosorbente una vez agotada su capacidad de retención.

En general, existen numerosas investigaciones que han analizado el estudio de la eliminación de níquel de aguas residuales mediante biosorción. Dichos estudios se han llevado a cabo principalmente en sistemas discontinuos y, muchos de ellos, incluyen la modelización del proceso y la caracterización del biosorbente empleado. Sin embargo, hay pocos estudios que incluyan en un mismo trabajo los tres aspectos anteriormente mencionados. Por ello, el objetivo general del presente trabajo de investigación ha sido el estudio de la eliminación de níquel utilizando ramón del olivo y cáscara de piña como biosorbentes, analizando las características físico-químicas de los sólidos, optimizando las condiciones de operación del proceso de biosorción de níquel en continuo y planteando la posibilidad de reutilizar el biosorbente agotado con fines energéticos.

Este objetivo general se ha desarrollado a través de los siguientes objetivos específicos:

- Realización de una minuciosa caracterización del ramón del olivo y de la cáscara de piña, analizando todas aquellas propiedades que son de interés tanto para el uso de los sólidos como biosorbentes, como para su empleo como combustibles.
- Estudio del proceso de biosorción de níquel en columna de relleno con ramón del olivo y cáscara de piña, analizando la influencia de los distintos parámetros de operación: concentración inicial de metal, caudal de alimentación a la columna y masa de biosorbente o altura de relleno.

- Optimización del proceso de biosorción mediante la realización de un diseño factorial completo, para establecer cómo la concentración inicial de Ni(II), la masa de biosorbente y el caudal, interactúan en la retención del níquel, además de obtener los modelos matemáticos que muestran la influencia de cada variable y sus interacciones.
- Estudio de la descomposición térmica de los biosorbentes mediante ensayos termogravimétricos, analizando la influencia de la velocidad de calentamiento y del tipo de atmósfera de reacción empleada, así como, el efecto que puede tener en la descomposición térmica de los biosorbentes, la presencia de níquel en los mismos.
- Estudio de modelos cinéticos capaces de describir la descomposición térmica de los biosorbentes, en todo el rango de conversión y en las diferentes atmósferas de reacción, tanto para los sólidos naturales como saturados de níquel. El objetivo es validar la posibilidad de utilizar los biosorbentes saturados de níquel como combustibles en instalaciones de combustión, pirólisis y gasificación, analizando especialmente la influencia de la presencia de níquel en la cinética de termodegradación.
- Análisis, desde un punto de vista medioambiental, del comportamiento del níquel en el proceso de descomposición térmica de los biosorbentes saturados, determinando si éste permanece en el residuo sólido o, por el contrario, pasa parcial o totalmente a los gases, con objeto de establecer las posibles implicaciones del uso de dichos biosorbentes agotados como combustibles.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Biosorción de níquel con residuos vegetales. Valorización del biosorbente agotado mediante tratamientos termoquímicos.

ÍNDICE CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminación del agua.....	4
1.1.1. Presencia de metales pesados en el medio ambiente acuático	4
1.1.2. Contaminación ambiental por níquel. Impacto humano y ambiental	6
1.1.2.1. Características del níquel	7
1.1.2.2. Fuentes de emisión y aplicaciones del níquel	8
1.1.2.3. Efectos sobre el medio ambiente y la salud humana	14
1.1.4. Marco legislativo en materia de aguas residuales y emisiones de metales pesados	19
1.2. Registro de emisiones y fuentes contaminantes en España.....	26
1.2.1. Emisiones de níquel en España.....	28
1.3. Antecedentes	34
1.3.1. Tecnologías convencionales de eliminación de metales pesados	34
1.3.1.1. Precipitación química	35
1.3.1.2. Tecnología de membranas.....	37
1.3.1.3. Extracción con disolventes	38
1.3.1.4. Intercambio iónico	38
1.3.1.5. Métodos electroquímicos	39
1.3.1.6. Adsorción	41
1.3.1.7. Biosorción	42
1.3.1.8. Comparación de los tratamientos de eliminación de metales pesados en medios acuosos.....	45
1.3.2. Eliminación de metales pesados mediante biosorción.....	47
1.3.2.1. Mecanismos implicados en el proceso de biosorción	48
1.3.2.2. Principales factores que influyen en la biosorción	49
1.3.2.3. Materiales empleados como biosorbentes	60

1.3.2.3.1. Ramón del olivo	67
1.3.2.3.2. Cáscara de piña piñonera.....	70
1.4. Valorización energética del biosorbente agotado	74

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminación del agua

1.1.1. Presencia de metales pesados en el medio ambiente acuático

No hay duda de que la liberación de metales pesados al medio ambiente representa un grave peligro para la salud de los seres vivos. Los persistentes niveles de contaminación han sido objeto de preocupación por parte de la población, debido al continuo deterioro de la calidad de las aguas (Lim y Aris, 2014). Hoy en día, con el aumento exponencial de la población, se requiere un mayor control de las emisiones de metales pesados al medio ambiente. Este control debe efectuarse sobre la fuente de emisión, antes de que los metales tóxicos entren a formar parte de ecosistemas más complejos, ya que seguir el destino de las especies metálicas una vez que entran en el ecosistema resulta muy difícil, además de los daños que pueden generar cuando estos se desplazan a través de los distintos niveles tróficos (Ramachandra et al., 2005). Los metales pesados se acumulan en los tejidos vivos a través de la cadena alimentaria, en la que los humanos se sitúan en el nivel superior. Como consecuencia, se producen problemas de salud agudos y crónicos, que afectan no solo al bienestar de las personas sino a los costes de la atención sanitaria de la sociedad. Controlar los vertidos de metales pesados y eliminarlos de los efluentes, se ha convertido en un reto para el siglo XXI.

Las plantas de tratamiento de aguas municipales no están diseñadas ni equipadas para el tratamiento de metales pesados. La toxicidad de los metales persiste incluso en los lodos y demás subproductos generados en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Por tanto, estos metales deben ser eliminados en la fuente de emisión, mediante un pretratamiento diseñado específicamente para tal fin y de bajo coste, ya que en la mayoría de los casos se tratan grandes volúmenes de efluentes.

A medida que los niveles de emisión se limitan, las tecnologías convencionales de eliminación de metales pesados se hacen cada vez más inadecuadas y a menudo

costosas. La tecnología ideal por tanto, debe ser eficiente y económicamente rentable (Volesky, 2001).

- Definición de metal pesado:

Se considera metal pesado a aquel elemento que tiene una densidad igual o superior a 5 gr/cm^3 cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (Abbas et al., 2014) (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos). Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0,1 % y casi siempre menor del 0,01 %. Junto a estos metales pesados hay otros elementos químicos, que aunque son metales ligeros o no metales, se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados; es este el caso del As, B, Ba y Se.

Dentro de los metales pesados hay dos grupos:

- Oligoelementos o micronutrientes, que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Mo, Mn, Se y Zn.
- Metales pesados, sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos (Ramachandra et al., 2005). Son, principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi (Abbas et al., 2014)

En la Tabla 1.1 se describen las principales fuentes de contaminación por el uso de algunos metales pesados y su efecto sobre la salud (Tejada-Tovar et al., 2015):

Tabla 1.1. Fuentes de contaminación de los principales metales pesados y efectos sobre la salud.

Metales	Fuentes de contaminación	Efecto sobre la salud
Cd	Plantas de aleaciones, pigmentos, plásticos, pilas y procesos de refinación	Irritación grave del estómago, lo que produce vómitos y diarrea, daño en los riñones, en ciertas ocasiones la muerte
Zn	Industrias galvanizado y la fabricación de acero y otras aleaciones, baterías y pigmentos	La ingestión de niveles altos de zinc durante varios meses puede producir anemia, daño del páncreas
Cr	Galvanoplastia, la fabricación de colorantes y pigmentos, la producción de aceros y aleaciones, así como conservantes de la madera	Erupciones cutáneas, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración del material genético e incluso la muerte
Ni	Fabricación de acero, en baterías y en la producción de algunas aleaciones	Dolores de estómago y efectos adversos en la sangre, los riñones, o bronquitis crónica y alteraciones del pulmón
Hg	Minería, producción de cloro sosa caustica, policloruro de vinilo, espuma de poliuretano	Daño en los riñones, afaxia, temblores, daños neurosensoriales y cognitivos

1.1.2. Contaminación ambiental por níquel. Impacto humano y ambiental

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre y se encuentra de forma natural en el medio ambiente. No obstante, cuando los niveles normales de estos metales son sobrepasados, o no pueden ser asumidos por el ecosistema, ocurre el fenómeno de la contaminación, lo que provoca efectos perjudiciales, menoscabando el bienestar del medio ambiente, reduciendo la calidad de vida y, con el tiempo, incluso provocando la muerte (Ramachandra et al., 2005).

Para los seres vivos, como ya se ha comentado anteriormente, algunos de estos metales pesados son esenciales para mantener el metabolismo. Sin embargo, cuando se superan ciertas concentraciones, pueden ocasionar problemas graves e incluso la muerte.

1.1.2.1. Características del níquel

El níquel puro es un metal duro, blanco-plateado, que tiene propiedades que lo hacen muy interesante para combinarse con otros metales y formar mezclas llamadas aleaciones. Es buen conductor de la electricidad y del calor. Dos propiedades mecánicas muy significativas de este elemento, son su elevada ductilidad y maleabilidad, pudiendo laminarse, pulirse y forjarse fácilmente, además de presentar cierto ferromagnetismo.

Es una sustancia resistente a la corrosión alcalina, y se disuelve lentamente en ácidos diluidos liberando hidrógeno. Su estado de oxidación más habitual es +2, pero puede presentar otros (0, +1 y +3), formando parte de compuestos de coordinación ó complejos, aunque son muy poco habituales. La mayoría de los compuestos de níquel son verdes ó azules por la hidratación ó unión de otros ligandos al metal.

Algunos de los metales con los cuales se combina el níquel son el hierro, cobre, cromo y zinc. Estas aleaciones se usan para fabricar monedas y joyas y en la industria para fabricar artículos tales como válvulas e intercambiadores de calor. La mayor parte del níquel se usa para fabricar acero inoxidable. El níquel también se combina con muchos otros elementos tales como el cloro, azufre y oxígeno para formar compuestos de níquel. Muchos de los compuestos de níquel son solubles en agua (se disuelven fácilmente en agua). El níquel y sus compuestos no tienen ni olor ni sabor característico. Los compuestos de níquel se usan para niquelado, colorear cerámicas, fabricar baterías, y como sustancias conocidas como catalizadores, que aceleran la velocidad de reacciones químicas.

El níquel ocurre en forma natural en la corteza terrestre combinado con otros elementos. Se encuentra en todos los suelos y es liberado por volcanes. El níquel

ocupa el lugar número 24 en la lista de elementos más abundantes. En el ambiente se encuentra principalmente combinado con oxígeno o azufre en forma de óxidos o sulfuros. El níquel también se encuentra en meteoritos y en el fondo del océano formando masas de minerales llamadas nódulos del fondo del mar. El centro de la tierra está compuesto de 6 % de níquel. El níquel es liberado a la atmósfera cuando se mina y por industrias que fabrican o usan níquel, aleaciones de níquel o compuestos de níquel. Estas industrias también pueden desechar níquel en aguas residuales. El níquel también es liberado a la atmósfera por plantas de energía que queman petróleo o carbón y por incineradores de basura.

1.1.2.2. Fuentes de emisión y aplicaciones del níquel

Aproximadamente el 61 % del níquel consumido, se emplea en la fabricación de acero inoxidable y el 12 % en superaleaciones de níquel. El restante 27 % se reparte entre otras aleaciones como por ejemplo en la fabricación de baterías recargables, en procesos de acuñación de monedas y para recubrimientos metálicos (P.R.T.R., Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes).

De todas las aleaciones y compuestos de níquel caben destacar:

- Las aleaciones níquel-cobre (monel) que son muy resistentes a la corrosión, y se utilizan en motores marinos e industria química.
- La aleación níquel-titanio (nitinol-55) que se utiliza en la industria electrónica, concretamente en robótica.

En la naturaleza, el níquel se encuentra formando parte de las enzimas hidrogenasas, que son las encargadas de la oxidación del hidrógeno en el cuerpo humano, aunque también se localizan en enzimas metil CoM reductasa y en bacterias metanogénicas.

En la Figura 1.1 se muestran los usos principales del níquel en Europa (El níquel en la Unión Europea, 2012).

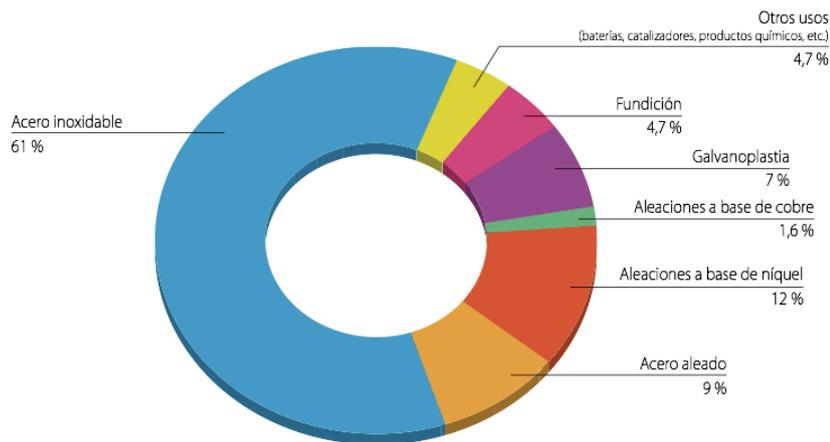


Figura 1.1. Usos principales del níquel

A continuación se detallan los usos del níquel (El níquel en la sociedad, 2010):

- El 61 % del níquel se utiliza para fabricar acero inoxidable. El acero inoxidable al níquel permite una enorme variedad de acabados, muy resistente al desgaste y la corrosión y ofrece una gama casi infinita de formas y usos (estructuras, edificios, maquinaria industrial, utensilios de cocina, cubiertos, barriles de cerveza, instrumentación quirúrgica, implantes médicos, odontología y ortodoncia, blindajes electromagnéticos, redes de abastecimiento de agua, vagones de tren, elevadores, barras de refuerzo de carreteras y puentes, en plantas químicas basadas en acero inoxidable al níquel, para recuperar el azufre y producir ácido sulfúrico, en tuberías y tanques de almacenamiento, bombas industriales para agua de mar, estructuras bajo el agua, tuberías de explotaciones de petróleo y gas natural, tubos, válvulas y almacenamiento de sales en centrales termosolares, instalaciones de energía eólica, nuclear, etc.).
- Estampado de telas mediante pantallas rotativas de malla de níquel. Las pantallas de níquel también sirven para crear una fina capa de tinta impresa, por lo que se utilizan no sólo para estampar productos textiles, sino también para imprimir gráficos, etiquetas, envases y papel pintado.

- Fabricación de intercambiadores de calor de acero inoxidable al níquel. Estos intercambiadores son altamente resistentes a la corrosión por los gases ácidos y condensaciones líquidas.
- En aleaciones de níquel y titanio que se emplean en las monturas de lentes.
- Se utiliza en la fabricación de engranajes con acero al níquel y cobalto, bajo en carbono, para los trenes de aterrizaje de aviones. También para otros muchos tipos de engranajes, desde los microengranajes empleados en los dispositivos electrónicos y los relojes de precisión, hasta los enormes engranajes utilizados en las turbinas eólicas.
- En aleaciones de níquel especiales, como las empleadas en los motores de reacción de los aviones, ya que les permite funcionar a temperaturas más altas y reducir el peso del fuselaje.
- El niquelado electrolítico se aplica a todo tipo de piezas de hierro, acero y aleaciones cuprosas para conseguir una capa de níquel de suficiente espesor (de 8 a 15 μm). Consiste en introducir dichas piezas en un baño de sulfato de níquel, cloruro amónico y ácido bórico, manteniendo dicho baño a 50 °C y con una densidad de corriente inferior a 5 A/dm^2 . Si es necesario un espesor menor puede utilizarse el niquelado químico mediante una simple inmersión de las piezas en un baño de diversas sales de níquel.
- En la mayoría de las baterías recargables de iones de litio, el níquel es el componente esencial de los interruptores automáticos, que es el mecanismo de seguridad de estas baterías. Este interruptor mantiene los niveles de seguridad de voltaje y la corriente durante carga y descarga.
- En las baterías de níquel y cadmio, batería recargable que está disponible en tamaños de uso general como AAA, AA, C y D. Las baterías de NiCd tienen la ventaja de que no se descargan aunque no se usen. Del mismo modo se usa el níquel en las baterías NiZn.
- En las baterías de iones de níquel e hidruro metálico (NiMH), baterías recargables y de mayor duración que las anteriores. Son utilizadas en automóviles eléctricos e híbridos. El níquel que contienen las baterías de NiMH de alta capacidad, es un material ligero parecido a una esponja porosa. Esta "espuma de níquel" se utiliza como material para el electrodo, ya que

tiene una amplia superficie y gran conductividad. El material se obtiene por electrodeposición del níquel sobre espuma de poliuretano. Posteriormente se quema el poliuretano mediante un proceso especial, dejando únicamente la espuma de níquel puro. Cada año sigue mejorando la tecnología de las baterías de NiHM; el último modelo utiliza una estructura prismática, lo que facilita la liberación de calor y la instalación de la batería.

- En las baterías Litio Níquel y óxido de Manganeso y Cobalto (NMC), típicamente con un tercio de níquel, un tercio de manganeso y un tercio de cobalto, usadas en herramientas eléctricas, bicicletas eléctricas y trenes.
- En las baterías Litio Níquel óxido de Cobalto y Aluminio (NCA); esta variación fue la elegida por los vehículos Tesla (Níquel esencial hoy, esencial mañana, 2015).
- El níquel representa el 1 % del peso total de un teléfono móvil, formando parte de piezas, chips electrónicos y en los condensadores de nueva generación.
- El níquel forma parte de los cabezales magnéticos de lectura y escritura de las unidades de disco duro de ordenadores, teléfonos móviles, ipad, consolas, videojuegos, etc.
- El níquel puro se emplea en la fabricación del molde electroformado para fabricar CDs, DVDs y discos de Blu-ray.
- Se emplea en la fabricación del ánodo de las pilas de combustible SOFC de alta temperatura.
- El papel del níquel como catalizador tal vez sea el menos conocido de sus usos. Los catalizadores a base de níquel finamente divididos son la clave de varias reacciones fundamentales. Por ejemplo, el óxido de níquel es un producto químico que se usa habitualmente como catalizador en la industria petroquímica para procesos como la metátesis olefínica. También se utilizan catalizadores de níquel para hidrogenar el aceite vegetal al producir margarina y fertilizantes.

En la Figura 1.2 se muestran los principales usos de las aleaciones de níquel (Hernández, 2009).

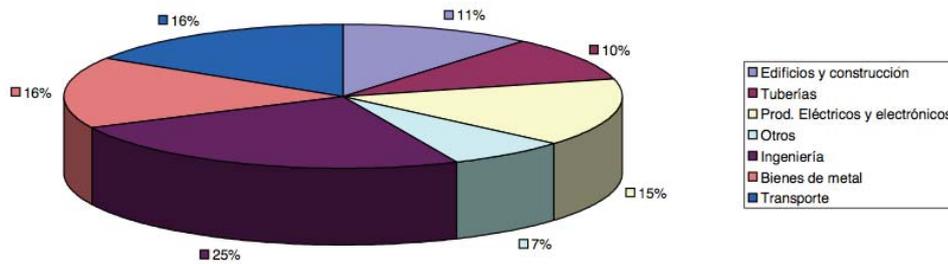


Figura 1.2. Usos de las aleaciones del níquel

En cuanto a extracción y producción de níquel, en la Figura 1.3 se visualizan los países extractores y productores de níquel a nivel mundial.

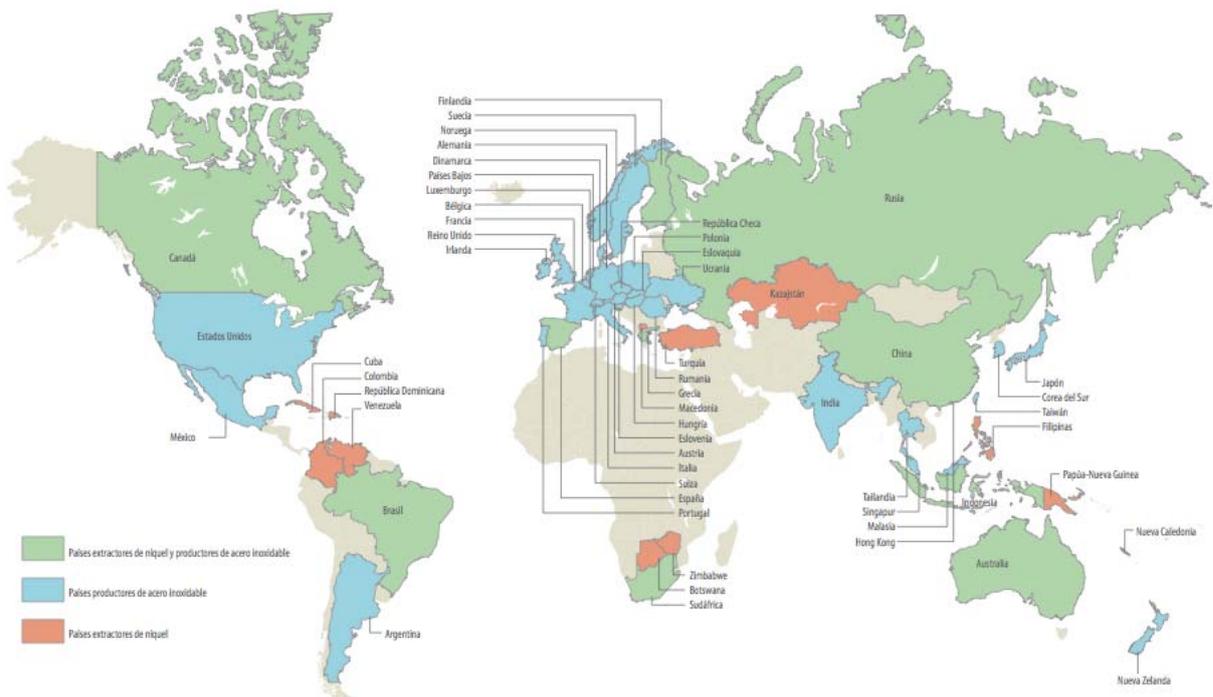


Figura 1.3. Industria mundial del níquel por países

Después de China, la Unión Europea es el mayor productor y exportador mundial de acero inoxidable. La Unión Europea utiliza aproximadamente 700.000 toneladas de níquel al año; en 2008 se extrajeron 387.200 toneladas de las minas, y el resto se obtuvo a partir de materiales reciclados, sobre todo acero inoxidable. La mayor parte

del níquel se usa para producir más de 8 millones de toneladas de acero inoxidable, alrededor del 35 % de la producción mundial. (El níquel en la Unión Europea, 2012).

La Figura 1.4 muestra los países de la Unión Europea que extraen o producen níquel.

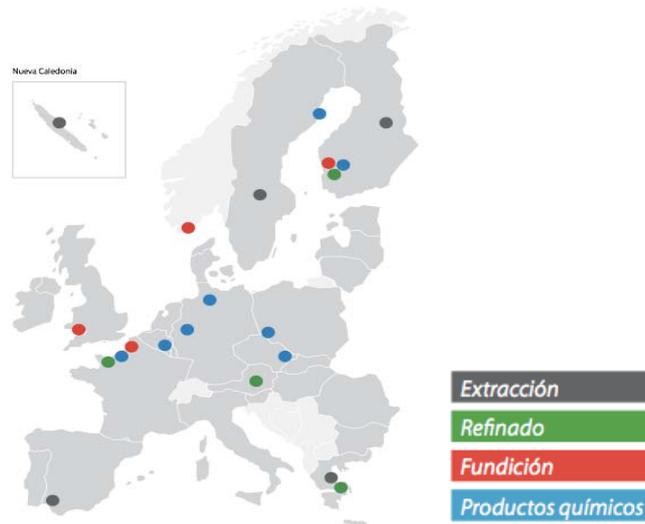


Figura 1.4. Principales productores de níquel en Europa

La extracción de mineral de níquel se localiza principalmente en Finlandia, Grecia, Francia (Nueva Caledonia) y, en menor escala, en España. Suecia, el país donde se identificó por primera vez el elemento químico, tiene una larga tradición en la extracción de níquel y está explorando la posibilidad de ampliar este sector. Normalmente se funde el mineral que contiene níquel para producir materia prima destinada a la industria siderúrgica (“ferroníquel”) o para después refinarlo y fabricar níquel metálico o compuestos de níquel (El níquel en la Unión Europea, 2012).

La producción de níquel en España comenzó en 2005, con la extracción del mineral en la mina Aguablanca, situada en la localidad de Monesterio (Badajoz). Se trata de la primera mina productora de sulfuro de níquel del suroeste de Europa y es propiedad de la empresa canadiense Lundin Mining Corporation. Durante el año 2011 no hubo producción, pero se recuperó la actividad en 2012, si bien con una reducción de la producción del 62,5 % con respecto al 2010. El depósito está formado por una mineralización de sulfuros que contiene níquel, cobre y elementos

del grupo del platino, siendo pirrotina, petlandita y calcopirita los principales sulfuros presentes. La mineralización se extiende, en la zona principal, hasta una profundidad de 450 metros, y en la zona norte hasta los 160 metros. La mina a cielo abierto se planteó para una vida productiva de 10 años y medio, con unas reservas de 15,7 Mt de mineral, con 0,66 % Ni, 0,46 % de Cu y 0,47 g/t de metales del grupo del platino (I.G.M.E., Instituto Geológico y Minero de España, 2015).

1.1.2.3. Efectos sobre el medio ambiente y la salud humana

El níquel es liberado a la atmósfera por industrias que manufacturan o usan este metal, sus aleaciones o compuestos. También es liberado a la atmósfera por plantas que queman petróleo o carbón, y por incineradores de basura.

En el aire, se adhiere a pequeñas partículas de polvo que se depositan en el suelo o son retiradas del aire por la lluvia o la nieve. Generalmente el níquel tarda días en ser eliminado del aire. Si el níquel se adhiere a partículas muy pequeñas, puede tardar más de un mes en depositarse en el suelo.

El níquel liberado en desagües industriales termina en el suelo o en los sedimentos, donde se adhiere fuertemente a partículas que contienen hierro o manganeso.

En pequeñas cantidades el níquel es un elemento esencial para el ser humano, pero cuando es ingerido en altas dosis, puede ser peligroso para la salud. Igualmente, para los animales el níquel, es un elemento esencial en pequeñas cantidades, pero puede ser también peligroso cuando se excede la máxima cantidad tolerable. En general, el níquel no parece acumularse en peces o en otros animales usados como alimento. No se ha podido demostrar que el níquel sea un elemento acumulativo en plantas ó animales, por lo que no se biomagnifica en la cadena alimenticia.

A continuación se describen los principales efectos tóxicos del níquel, en animales, plantas y seres humanos.

- **Toxicidad en animales**

Los síntomas de la toxicidad del níquel en animales, ya sea por vía oral, inhalación o

cutánea, son los mismos que para los seres humanos. Las diferencias en las actividades tóxicas observadas dependen del modo de exposición, dosis, absorción, transporte, distribución, retención y de la capacidad de reaccionar con objetivos celulares y moleculares específicos. Estos factores dependen tanto de la solubilidad, la estructura y el tamaño de partícula, así como de la actividad de óxido-reducción de diversas formas del níquel. Utilizar animales de experimentación permite conocer la importancia de todos estos factores (Hernández, 2009).

En animales expuestos a compuestos de níquel se han observado inflamación del pulmón y daño de los senos nasales. La exposición a concentraciones más altas produce daño suficientemente grave como para afectar la función pulmonar. La exposición prolongada a niveles más bajos de compuestos de níquel solubles en agua no produjo cáncer en animales. La exposición prolongada de ratas a compuestos de níquel poco solubles en agua produjo cáncer del pulmón (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2005).

En ratas, a las que se les impregnó la piel con sales de níquel, se observó que el metal fue retenido en la dermis. Asimismo, se han encontrado lesiones hepáticas después de la exposición dérmica, entre las que se incluyen la lipoperoxidación, inflamación local y degeneración hidrópica, así como lesiones testiculares, lo que indica la posibilidad de una distribución sistémica.

En estudios reproductivos con ratas se ha observado que la exposición al níquel ocasiona principalmente los siguientes efectos: disminución del peso corporal, incremento en el número de crías, disminución en el peso de las crías y, en su caso, la muerte, cuando la exposición al níquel ha sido muy alta. También se ha encontrado que el níquel cruza la barrera placentaria, se acumula en los embriones y los fetos, e incrementa, en consecuencia, su malformación.

Además, se ha documentado que los compuestos de níquel pueden ser carcinogénicos para los animales. La potencia carcinogénica parece ser inversamente proporcional a la solubilidad de los compuestos de níquel en agua. Los compuestos de níquel que son escasamente solubles en agua, a 37 °C, son: el polvo de níquel, sulfuro de níquel, carbonato de níquel, óxido de níquel, carbonilo de

níquel y el bis-dimetilglioxima de níquel divalente. Las lesiones que se desarrollan en diferentes tejidos del cuerpo, después de la inyección de compuestos insolubles de níquel, son principalmente histocitomas fibrosos malignos.

En estudios con ratas sobre la relación entre la inhalación de níquel (en forma de $\text{Ni}(\text{CO})_4$) y el cáncer pulmonar se establece que se puede desarrollar cáncer pulmonar con una sola exposición del animal a una alta concentración de carbonilo de níquel, así como con repetidas inhalaciones durante un año, empleando concentraciones del compuesto inferiores a la letal. La aparición del cáncer se observó hasta dos años después de la exposición inicial. Las lesiones que se desarrollaron en las ratas después de las inhalaciones del tetracarbonilo de níquel, incluyeron los tipos comunes de cáncer de pulmón, es decir: carcinoma de células escamosas, adenocarcinoma y carcinoma anaplásico. Estos tumores se asemejan mucho a los encontrados en los trabajadores de las refinerías de níquel (Hernández, 2009).

- **Toxicidad en plantas**

En las plantas, el níquel ocasiona deficiencia de hierro, clorosis y necrosis foliar. Así, el exceso de níquel afecta la absorción de los nutrientes por la raíz, el desarrollo de ésta y su metabolismo; asimismo, inhibe la fotosíntesis y la transpiración. El níquel puede reemplazar al cobalto y a otros metales localizados en los sitios activos de las metaloenzimas, con lo que se inhibe su actividad enzimática. También reduce el crecimiento de las raíces y tallos, ocasionando una pobre ramificación y deformación de varias partes de las plantas, disminuye la producción de materia vegetal, da origen a flores con forma anormal e inhibe la germinación.

Las altas concentraciones de níquel inhiben el metabolismo de las plantas, provocando varios efectos que dependen del tipo de planta afectada y de las condiciones ambientales. Las concentraciones tóxicas varían de 0,5 a 300 mg/L, dependiendo de la planta en cuestión. Se consideran fitotóxicas concentraciones iguales o superiores a 100 ppm de níquel. Para la carófito *Nitellopsis*, por ejemplo, se encontró una concentración letal de 17 ppm en 4 días. Para la planta macrófito *Elodea*, se encontró una concentración letal de 11,7 ppm durante 7 días.

Para las plantas terrestres más grandes, las raíces son usualmente el primer blanco para cualquier daño inducido por metales pesados, dado que ellas están en contacto directo con el suelo, el cual contiene la solución con el metal. Casi toda la captación del metal pesado ocurre a través de este órgano. La inhibición de las funciones de la raíz por metales pesados se ha observado en un nivel de concentraciones ambientalmente posibles.

Concentraciones de níquel de 15 a 94 ppm reducen los rendimientos de las cosechas de lechuga, rábano y de otros productos agrícolas. En algunas partes del mundo, la concentración de níquel del suelo es tan alta que evita el crecimiento de las plantas. (Hernández, 2009).

- **Toxicidad en los seres humanos**

En pequeñas cantidades el níquel es un elemento esencial para el ser humano. Sin embargo cuando es ingerido en altas dosis, puede ser peligroso para la salud humana, pudiendo causar los siguientes efectos, según la A.T.S.D.R. (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2005):

- La inhalación de esta sustancia puede provocar inflamaciones y ulceraciones de la cavidad nasal.
- En contacto con la piel de forma reiterativa, puede provocar dermatitis y sensibilización de la misma.
- Enfermedades y mareos después de la exposición al gas de níquel.
- Embolia de pulmón y fallos respiratorios.
- Respirar níquel puede causar una lesión o perforación en el “hueso” (septo) que divide el interior de la nariz.
- Defectos de nacimiento.
- Asma y bronquitis crónica.
- Reacciones alérgicas como son erupciones cutáneas (mayormente de las joyas)
- Desordenes del corazón.

Además el níquel es un probable cancerígeno . El níquel y sus compuestos están

listados por la I.A.R.C. (Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer) en el “*Grupo 1. Carcinógeno para el hombre. Cáncer primitivo del etmoides y de los senos nasales. Cáncer bronquial.*” Supone elevadas probabilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata.

En trabajadores que respiraron polvo que contenía altos niveles de compuestos de níquel durante el trabajo en refinerías de níquel o en plantas de procesamiento de níquel se observó un aumento de cáncer de los pulmones y de los senos nasales.

Los peligros de la exposición de los seres humanos al níquel se reconocieron por primera vez en la época del Renacimiento, cuando aparecieron efectos tóxicos sobre los pulmones de los trabajadores de las minas de “Kupffer-nickel”, en el área de Schneeberg, Alemania.

Los primeros estudios experimentales de la toxicidad del níquel en animales se atribuyen a Gmelin (1826) y Stuart (1884). Las investigaciones clínicas, epidemiológicas y experimentales aumentaron rápidamente después de que el carbonilo de níquel fuera descubierto por Mond en 1889, y fuera utilizado en la metalurgia, exponiendo a centenares de trabajadores a un compuesto altamente tóxico. Los trastornos respiratorios agudos o la muerte, provocados por la inhalación del carbonilo del níquel, fue prevenida al poco tiempo tomando medidas técnicas adecuadas; sin embargo, los efectos nocivos, tales como la dermatitis y el cáncer de las vías respiratorias, resultantes de exposiciones crónicas en bajas dosis, continúan todavía como problemas de salud. Para resolverlos ha sido necesario corroborar tanto el reconocimiento completo de todos los síntomas, como el estudio de los mecanismos de su toxicidad.

Los efectos más serios del níquel sobre la salud ocurren cuando se inhala de manera crónica, ya sea en forma de partículas finas o con el humo de combustión, ya que existe el riesgo latente de padecer algún tipo de cáncer respiratorio. Las exposiciones tanto al óxido como al sulfuro de níquel, se han asociado con el cáncer de pulmón y nasofaríngeo de los trabajadores de las refinerías del metal, en varias partes del mundo, tales como en Wales, Gran Bretaña; Canadá, Noruega y los Estados Unidos de América (Hernández, 2009).

1.1.4. Marco legislativo en materia de aguas residuales y emisiones de metales pesados

La problemática de la contaminación por metales pesados ha dado lugar al desarrollo de normativa en esta materia, y al establecimiento de límites de emisión, ya que es fundamental abordar esta problemática en el origen.

A continuación se da paso al marco jurídico actual, relativo a aguas residuales y metales pesados.

Normativa Europea:

- **Directiva 91/271/CEE** del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. La presente Directiva tiene por objeto la recogida, el tratamiento y el vertido de las aguas residuales urbanas y el tratamiento y vertido de las aguas residuales procedentes de determinados sectores industriales (DOUE, nº135, de 30.5.1991, p. 40).
- **Directiva 2000/60/CE**, de 23 de octubre de 2000, por el que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Esta Directiva ha supuesto, entre otros aspectos, el inicio de un nuevo camino para diseñar una estrategia que permita luchar contra la contaminación del agua, de una forma más completa y efectiva. En concreto, de conformidad con sus artículos 4 y 16, se establece la obligación de aplicar las medidas orientadas a reducir progresivamente los vertidos, las emisiones y las pérdidas de las sustancias prioritarias e interrumpir o suprimir gradualmente las emisiones, los vertidos y las pérdidas de sustancias peligrosas prioritarias (DOUE, nº 327, de 22.12.2000, p. 1).
- **Directiva 2006/11/CE**, de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad. Esta directiva deroga a la Directiva 76/464/CEE, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad Europea. Su ámbito

de aplicación incluye las aguas interiores superficiales, aguas del mar territoriales y las aguas interiores del litoral, e insta a los Estados miembros a que adopten las medidas apropiadas para eliminar la contaminación de las aguas indicadas anteriormente, causada por las sustancias peligrosas incluidas en las categorías y grupos de sustancias enumerados en la lista I del anexo I, así como a reducir la contaminación de dichas aguas ocasionada por las sustancias peligrosas incluidas en las categorías y grupos de sustancias enumerados en la lista II del anexo I. Dentro de esta segunda lista se encuentra el grupo de los metaloides, metales y sus compuestos, el cual incluye el níquel (DOUE, nº 64, de 4.3.2006, p. 52).

- **Directiva 2008/1/CE**, de 15 de enero de 2008, relativa a la prevención y el control integrados de la contaminación. Esta Directiva tiene por objeto la prevención y la reducción integradas de la contaminación procedente de las actividades que Figuran en su anexo I. En ella se establecen medidas para evitar o, cuando ello no sea posible, reducir las emisiones de las citadas actividades en la atmósfera, el agua y el suelo, incluidas las medidas relativas a los residuos, con el fin de alcanzar un nivel elevado de protección del medio ambiente considerado en su conjunto.

La finalidad de un enfoque integrado del control de la contaminación es evitar las emisiones a la atmósfera, al agua y al suelo, siempre que sea practicable, tomando en consideración las mejores técnicas disponibles a fin de alcanzar un elevado grado de protección del medio ambiente en su conjunto (DOUE, nº 24, de 29.1.2008, p. 8).

- **Directiva 2008/105/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental (NCA) en el ámbito de la política de aguas. Esta directiva supone un paso más de la estrategia de protección de las aguas, y se aprueba como cumplimiento del artículo 16 de la Directiva 2000/60. Su objeto es establecer normas de calidad ambiental para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes, con el objetivo de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales (DOUE, nº 348, de 24.12.2008, p. 84).

- **Directiva 2009/90/CE** de la Comisión, de 31 de julio de 2009, por la que se establecen, de conformidad con la Directiva 2000/60/CE, las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas. Esta directiva se establece como complemento a la regulación establecida hasta la fecha en relación con el seguimiento del estado químico de las aguas (DOUE, nº 201, de 1.8.2009, p. 36).

NORMATIVA ESTATAL

- **Real Decreto 849/1986**, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico (DPH), y desarrolla ciertos títulos de la antigua Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. Si bien esta Ley fue derogada por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, el Reglamento 849/1986 que la desarrolla sigue actualmente en vigor. Esta norma establece unos valores límites para los vertidos realizados en bienes de DPH, fijando unos valores máximos para el Ni (II) de 10 mg/l, respectivamente (BOE, nº 103, de 30.4.1986, p. 15500).
- **Real Decreto 509/1996**, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. El Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, incorporó al ordenamiento jurídico español los preceptos de la Directiva 91/271/CEE, de 21 de mayo, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, complementando las normas sobre recogida, depuración y vertido de dichas aguas. En dicho Real Decreto-Ley se impone a determinadas aglomeraciones urbanas la obligación de disponer de sistemas colectores para la recogida y conducción de las aguas residuales, y de aplicar a éstas distintos tratamientos antes de su vertido a las aguas continentales o marítimas. En la determinación de estos tratamientos se tiene en cuenta si los vertidos se efectúan en *zonas sensibles* o en *zonas menos sensibles*, lo que determinará un tratamiento más o menos riguroso.

El Real Decreto 509/1996, completa la incorporación de la citada Directiva, desarrollando lo dispuesto en el Real Decreto-Ley, para lo cual fija los requisitos técnicos que deberán cumplir los sistemas colectores y las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales, los requisitos de los vertidos procedentes de instalaciones secundarias o de aquellos que vayan a realizarse en zonas sensibles y regula el tratamiento previo de los vertidos de las aguas residuales industriales cuando éstos se realicen a sistemas colectores o a instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas.

Los vertidos procedentes de las instalaciones de tratamiento secundario o de un proceso equivalente, deberán cumplir los requisitos que figuran en el anexo I de este Real Decreto. No obstante, las autorizaciones de vertidos podrán imponer requisitos más rigurosos cuando ello sea necesario para garantizar que las aguas receptoras cumplan con los objetivos de calidad fijados en la normativa vigente.

Los vertidos de las aguas residuales industriales en los sistemas de alcantarillado, sistemas colectores o en las instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas serán objeto del tratamiento previo que sea necesario para garantizar entre otros, que no se obstaculice el funcionamiento de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales y que los vertidos de las instalaciones de tratamiento no tengan efectos nocivos sobre el medio ambiente y no impidan que las aguas receptoras cumplan los objetivos de calidad de la normativa vigente (BOE, nº 77, de 29.3.1996, p. 12038).

- **Real Decreto 140/2003**, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. El presente Real Decreto tiene por objeto establecer los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano y las instalaciones que permiten su suministro desde la captación hasta el grifo del consumidor y el control de éstas, garantizando su salubridad, calidad y limpieza, con el fin de proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas. En su anexo I establece los valores máximos permitidos para distintos

parámetros microbiológicos y químicos, fijando un valor para el níquel de 20 µg/l (BOE, nº 45, de 21.2.2003, p. 7228).

- **Real Decreto 1514/2009**, de 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro. Este Real Decreto tiene por objeto establecer criterios y medidas específicos para prevenir y controlar la contaminación de las aguas subterráneas, mediante la evaluación del estado químico de las aguas subterráneas y la adopción de medidas destinadas a prevenir la entrada de contaminantes en las aguas subterráneas y evitar el deterioro del estado de todas las masas de agua subterránea (BOE, nº 255, de 22.10.2009, p. 88201).
- **Real Decreto 60/2011**, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Este Real Decreto tiene como finalidad trasponer todos los aspectos contenidos en la Directiva 2008/105/CE. Asimismo, incorpora los requisitos técnicos sobre análisis químicos establecidos en la Directiva 2009/90/CE, es decir, los criterios mínimos que se deberán aplicar a los métodos de análisis para el seguimiento del estado de las aguas, sedimentos y seres vivos, así como las normas dirigidas a demostrar la calidad de los resultados analíticos. De este modo ambos textos legislativos quedan incorporados al ordenamiento interno español.

Por otro lado, este Real Decreto incorpora al derecho español a través de su anexo II, el apartado 1.2.6 del anexo V de la Directiva 2000/60/CE, donde queda definido el procedimiento para el establecimiento de Normas de Calidad Ambiental (NCA) de contaminantes en aguas, sedimento o biota. Dicho procedimiento deberá aplicarse para obtener la NCA de los contaminantes relevantes de cada demarcación hidrográfica. El anexo II de este Real Decreto, establece las NCA para sustancias preferentes, y según el tipo de masa de agua, diferenciando entre “aguas superficiales continentales” y “otras aguas”. Según el Real Decreto, se entiende por NCA, la concentración de un determinado contaminante o grupo de contaminantes en el agua, los sedimentos

o la biota, que no debe superarse para la protección de la salud humana y el medio ambiente. Este umbral puede expresarse como Concentración Máxima Admisible (NCA-CMA) o como Media Anual (NCA-MA).

Así mismo, el Real Decreto define a las aguas superficiales continentales como todas las aguas quietas o corrientes en la superficie de la tierra que no entran en las categorías de aguas costeras ni de aguas de transición. Incluyen ríos y lagos y las masas de agua artificiales o muy modificadas asimilables a estas categorías.

En el caso del níquel y sus compuestos, se fija como NCA, una media anual de 20 µg/l para las aguas superficiales continentales y 20 µg/l para otras aguas superficiales.

En el anexo III se establecen una relación de sustancias contaminantes, entre las que se encuentran los metales y sus compuestos.

En resumen, el Real Decreto 60/2011 tiene por objeto establecer las NCA para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes de riesgo en el ámbito europeo; y para las sustancias preferentes de riesgo en el ámbito estatal.

Asimismo, incorpora las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas, y fija el procedimiento para calcular las NCA de los contaminantes con objeto de conseguir un buen estado de las aguas (BOE, nº 19, de 22.1.2011, p.6854).

NORMATIVA DE LA COMUNIDAD AUTÓNOMA DE ANDALUCÍA

- **Ley 7/2007**, de 9 de julio, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental. El objeto de esta Ley es establecer un marco normativo adecuado para el desarrollo de la política ambiental de la Comunidad Autónoma de Andalucía, a través de los instrumentos que garanticen la incorporación de criterios de sostenibilidad en las actuaciones sometidas a la misma. En cuanto a calidad de las aguas, se desarrolla lo dispuesto en la Directiva 2000/60/CE, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de

aguas. En este sentido, se facilita un marco para la protección global de las aguas continentales, litorales, costeras y de transición siguiendo los criterios empleados en dicha Directiva. Por otro lado, se contempla el establecimiento de programas de actuación para prevenir la contaminación de origen difuso para determinados contaminantes (BOJA, nº 143, de 20.7.2007, p.4).

- **Decreto 109/2015, de 17 de marzo**, por el que se aprueba el Reglamento de Vertidos al Dominio Público Hidráulico (DPH) y al Dominio Público Marítimo-Terrestre (DPMT) de Andalucía. Este nuevo Reglamento pretende unificar tanto la gestión administrativa de los vertidos realizados a DPH y a DPMT, así como de revisar los límites de emisión de sustancias contaminantes y de los objetivos de calidad de las aguas afectadas por los mismos, entre otros fines. Así pues, deroga el Decreto 14/1996, de 16 de enero, por el que se aprueba el Reglamento de la calidad de las aguas litorales, estableciendo en su anexo IV unos nuevos valores límites de vertido, para las aguas costeras y de transición y para las aguas superficiales. En la Tabla 1.2 se representan los límites máximos de vertido de níquel.

Tabla 1.2. Valores límites de emisión de níquel establecidos en el Decreto 109/2015

	Aguas costeras y de transición			Aguas superficiales		
	Valor mensual	Valor diario	Valor puntual	Valor mensual	Valor diario	Valor puntual
Níquel total (mg/l)	0,6	0,66	0,72	0,2	0,22	0,24

También queda derogada la Orden 14 de febrero de 1997, por la que se clasifican las aguas litorales andaluzas y se establecen los objetivos de calidad de las aguas afectadas directamente por los vertidos, en desarrollo del Decreto 14/1996, a excepción de los límites establecidos en su anexo II, hasta que no se aprueben nuevos documentos normativos. En dicho anexo se especifican los objetivos de calidad para cada una de las aguas que estén afectadas directamente por los vertidos (aguas especiales, aguas limitadas, aguas normales y aguas menos limitadas).

Para el caso del níquel, se fija un valor de 50 µg/l en el caso de aguas limitadas y un valor de 25 µg/l para todas las demás.

NORMATIVA LOCAL

La Ley 7/1985, de 2 de abril, de bases reguladora de las Bases del Régimen Local, establece en su artículo 25 que los municipios ejercerán, en todo caso y de acuerdo con la legislación del Estado y de las Comunidades Autónomas, competencias en materia de alcantarillado y tratamiento de aguas residuales (BOE, nº 80, de 3.4.1985, p. 8945). Por tanto, a nivel local, existen normativas dictadas por los Ayuntamientos de cada municipio, conocidas como Ordenanzas Municipales, las cuales regulan el vertido de aguas residuales al sistema de alcantarillado municipal y su posterior tratamiento. En el caso de Granada, es la Ordenanza Municipal de 20 de julio de 2010, la que regula los vertidos a la red de alcantarillado del Ayuntamiento de Granada. Así mismo, establece que el control y gestión del saneamiento integral del municipio, la gestión de los vertidos de aguas residuales a las redes públicas de alcantarillado, el transporte de aquellas a las estaciones depuradoras, su depuración y el vertido a los cauces públicos en las condiciones exigidas por la legislación vigente y en el ámbito de sus competencias, corresponden a la Empresa Municipal de Abastecimiento y Saneamiento de Granada, S.A. (EMASAGRA). En esta ordenanza se establecen los límites de vertido para determinados parámetros físico químicos, entre los que se encuentra el níquel, para el que se fija un valor máximo de 4 mg/l (BOP, nº 137, de 20.7.2010, p. 58).

1.2. Registro de emisiones y fuentes contaminantes en España

E-PRTR son las siglas de European Pollutants Release and Transfer Register (Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes). El 18 de enero de 2006 se adoptó el Reglamento (CE) Nº 166/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al establecimiento de este Registro. Este Reglamento E-PRTR establece a escala comunitaria un registro de emisiones y transferencia de contaminantes, integrado en forma de base de datos electrónica accesible al público, y determina las normas para su funcionamiento (DOUE, nº 33, de 4.2.2006, p. 1). El

E-PRTR sustituye al Inventario Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER) a partir del 2007 (primer año de referencia). El E-PRTR se basa en los mismos principios que el EPER, pero va más allá que éste, ya que exige que se comuniquen información sobre un mayor número de contaminantes y actividades, e incorpora además las emisiones al suelo, las emisiones de fuentes difusas y las transferencias fuera del emplazamiento.

El Reglamento E-PRTR incluye así información específica sobre:

- Emisiones atmosféricas, al agua y al suelo.
- Emisiones accidentales y difusas.
- Transferencias fuera del emplazamiento del complejo industrial de residuos y de contaminantes en aguas residuales destinadas a tratamiento.

Asimismo, el E-PRTR incluirá datos relativos a tráfico viario y calefacción doméstica, cuando esta información esté disponible. Contiene por tanto, la información notificada (contaminantes emitidos, residuos transferidos, etc.) anualmente por aproximadamente 24.000 complejos industriales que comprenden 65 actividades económicas en toda Europa.

El Real Decreto 508/2007, de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas (y sus modificaciones posteriores), tiene por objeto establecer las normas adicionales sobre el suministro de la información necesaria para cumplir con el Registro Europeo PRTR regulado en el Reglamento (CE) N° 166/2006 antes citado.

Están obligados al suministro de dicha información, los titulares de los complejos industriales que realicen una o varias actividades de las incluidas en el anexo I del Real Decreto 508/2007 por encima de los umbrales de capacidad (cuando se especifiquen) recogidos en el mismo. Si no se especifica ningún umbral de capacidad, todos los complejos de la actividad relevante deberán facilitar información (BOE, nº 96, de 21.4.2007, p. 17686).

En la Tabla 1.3 se muestran los umbrales de emisión establecidos para el níquel

según el anexo II del RD 508/2007 (kg/año.).

Tabla 1.3. Umbrales de emisión de níquel establecidos según RD 508/2007 (kg/año.)

Nº	Número CAS	A.1.Contaminantes/sustancias respecto de los que hay que suministrar información cuando se emitan de forma significativa, de acuerdo con el art. 3.4	Valores umbrales de información pública de emisiones		
			A.2. A la atmósfera (kg/año)	A.3. Al agua (kg/año)	A.4. Al suelo (kg/año)
22	7440-02-0	Níquel y sus compuestos	50	20	20

1.2.1. Emisiones de níquel en España

Atendiendo a la información registrada en el PRTR, en la Figura 1.5 se muestran las emisiones indirectas al agua, por contaminantes de la actividad de producción y transformación de metales, en España durante el año 2013.

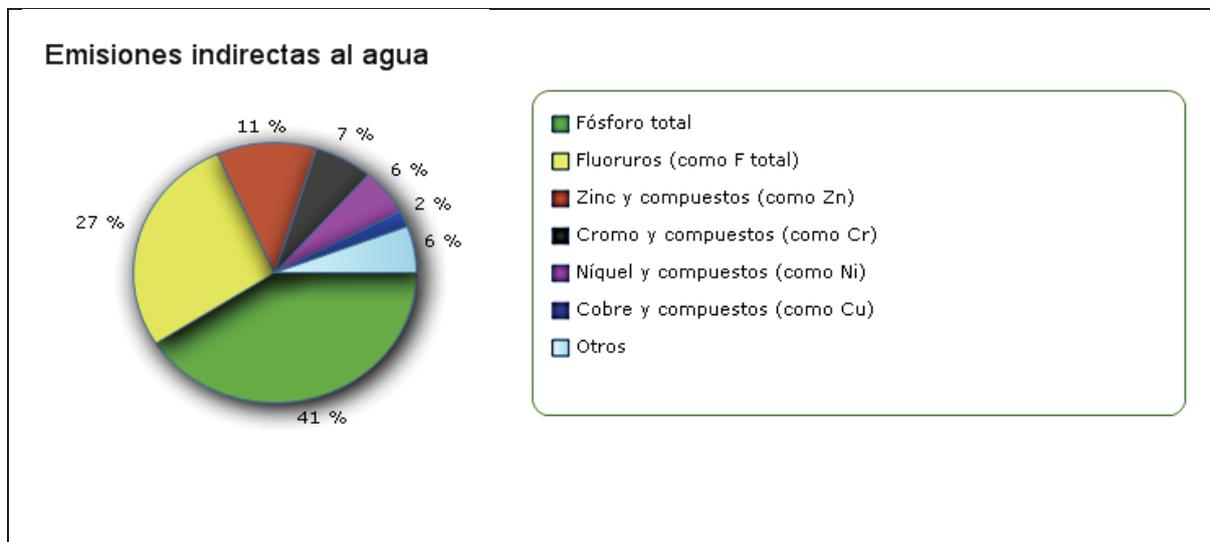


Figura 1.5. Emisiones indirectas al agua, por contaminantes de la actividad de producción y transformación de metales, en España 2013

Como se observa, las emisiones de níquel y sus compuestos al agua, son del 6 %, del orden de las emisiones de cromo y sus compuestos, y muy por encima de las emisiones de cobre.

En las Figuras 1.6 y 1.7 se muestran las emisiones de níquel y sus compuestos al agua, por actividad industrial, a nivel nacional y de la comunidad andaluza, correspondientes al año 2013, respectivamente.

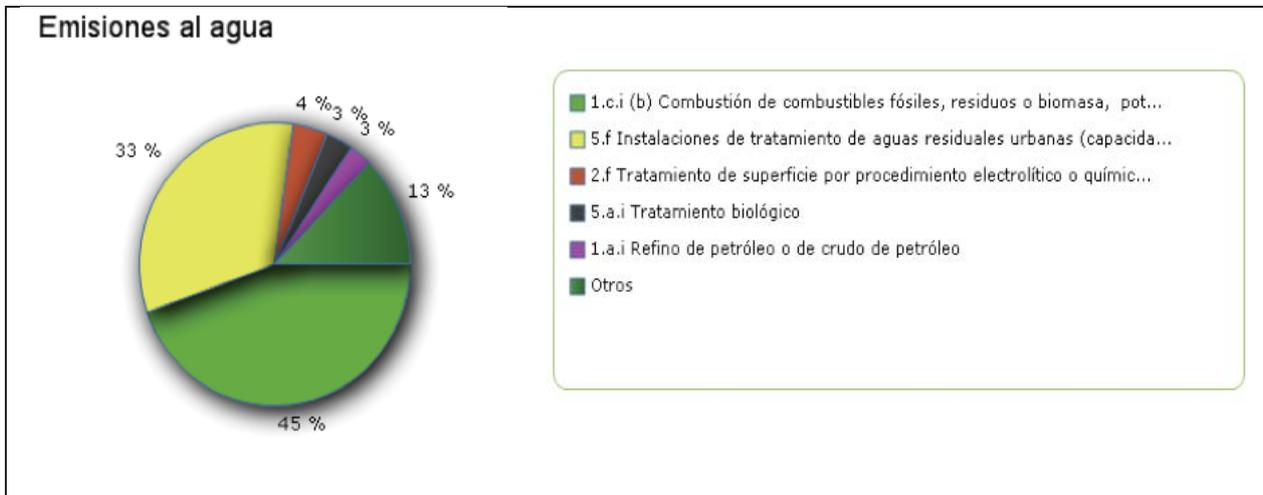


Figura 1.6. Emisiones de níquel y sus compuestos, por actividad industrial, en España durante año 2013

Atendiendo a la Figura 1.6, se observa que en España casi la mitad del níquel emitido al medio hídrico procede de las centrales de combustión de combustibles fósiles, residuos o biomasa, de potencia térmica nominal total > 50 MW, seguidas de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, con un 33 %. En menor grado se encuentran las emisiones procedentes de instalaciones de tratamientos de superficie por procedimiento electrolítico o químico (4 %), las de tratamiento biológico (3 %) y el refino de petróleo (3 %), además de otras actividades como explotaciones mineras, fabricación de papel y cartón, fabricación de productos cerámicos, fabricación de colorantes y pigmentos, de gases y explosivos y tratamiento de superficies.

Respecto a las emisiones de níquel en la Comunidad Autónoma de Andalucía (Figura 1.7), el mayor porcentaje de las mismas corresponde a las instalaciones de tratamientos de aguas residuales urbanas, seguidas con igual relevancia de las actividades de producción de fundición o aceros brutos y de los procedimientos químicos para la fabricación de medicamentos. En tercer lugar, se encuentra el

refino de petróleo y la fabricación de hidrocarburos oxigenados y por último, la fabricación de pasta de papel.

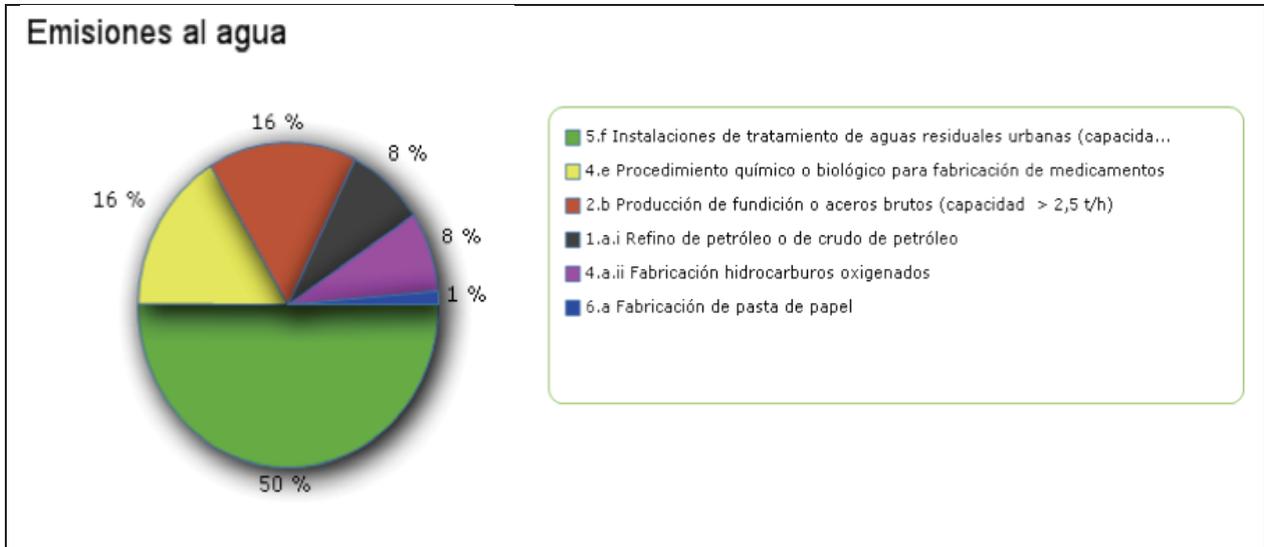


Figura 1.7. Emisiones de níquel y sus compuestos, por actividad industrial, en Andalucía durante el año 2013

Respecto a la relevancia de las zonas geográficas donde se sitúan estas instalaciones propias de las actividades que conllevan emisión de níquel al agua, en la Tabla 1.4 y en la Figura 1.8, se presentan los datos de las cantidades (t/año) emitidas al agua de dicho contaminante y el porcentaje respecto del total por comunidades autónomas, respectivamente.

Tabla 1.4. Emisiones de níquel y sus compuestos al agua en España, por comunidades autónomas, durante el año 2013

CC.AA.	Cantidad total de níquel al agua (t/año)
Andalucía	1,521
Aragón	0,025
Asturias	0,397
Islas Baleares	-
Canarias	12,806
Cantabria	0,045
Castilla y León	1,927
Castilla-La Mancha	0,173
Cataluña 8,	121
Ciudad Autónoma de Ceuta	-
Ciudad Autónoma de Melilla	-
Comunidad Valenciana	0,139
Galicia	0,295
Murcia	0,144
Navarra	0,105
País Vasco	2,111

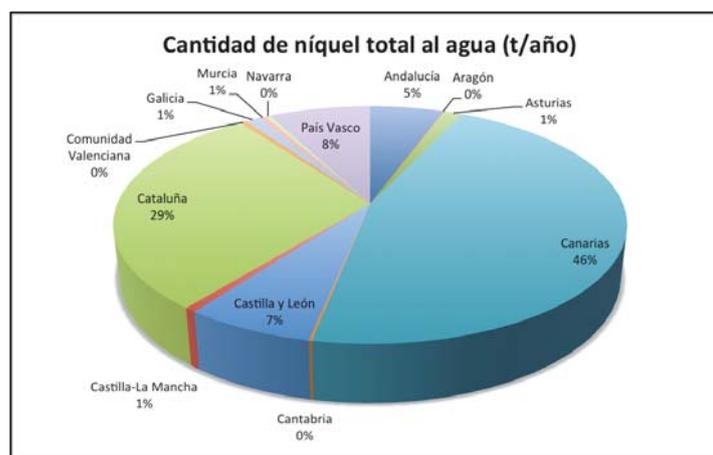


Figura 1.8. Emisiones de níquel y sus compuestos al agua en España, por comunidades autónomas, durante el año 2013

Como se pone de manifiesto, Andalucía se encuentra en quinto lugar entre las comunidades autónomas de España, con mayor emisión de níquel a sus aguas. Los complejos andaluces con emisiones de níquel y sus compuestos se muestran en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Complejos andaluces con emisiones de níquel y sus compuestos

Código PRTR	Nombre del complejo	Cantidad total atmósfera (t/año)	Cantidad total agua (t/año)	Cantidad accidental agua (t/año)
8709	EDAR PUNTA UMBRÍA		0,029 0,	000588
7593	EDAR DE SANTA CATALINA		0,042 0,	000846
6893	EDAR ESTEPONA		0,080 0,	002
6890	EDAR ARROYO LA VIBORA		0,033	
6885	EDAR ANTILLA		0,053 0,	001
6878	EDAR SUR - CHURRIANA		0,059 0,	001
6877	EDAR MOTRIL - SALOBREÑA		0,033 0,	000648
6869	EDAR DE LA GOLONDRINA		0,097 0,	002
6864	EDAR EL BOBAR		0,074 0,	001
6863	EDAR GUADALETE		0,129 0,	001
6862	EDAR RANILLA		0,099 0,	002
6861	EDAR DE LA LINEA DE LA CONCEPCION		0,034 0,	000688
5977	COOSUR VILCHES	0,172		
5032	ACEITES SIERRA SUR, S.A.	0,177		
3537	CENTRAL TÉRMICA LITORAL DE ALMERÍA	0,111		
3531	CENTRAL TÉRMICA LOS BARRIOS	0,595		
3469	PLANTA DE COGENERACIÓN DE GRELVA	0,261		
3421	FÁBRICA DE HUELVA (ATLANTIC COPPER, S.L.U.)	0,076		
2115	C.T. PUENTE NUEVO	0,074		
1619	FÁBRICA DE PALOS DE LA FRONTERA (CEPSA QUÍMICA)		0,032	
1615	LUBRICANTES DEL SUR, S.A.	1,010		

Tabla 1.5. (Continuación)

Código PRTR	Nombre del complejo	Cantidad total atmósfera (t/año)	Cantidad total agua (t/año)	Cantidad accidental agua (t/año)
1610	FÁBRICA DE GUADARRANQUE (CEPSA QUÍMICA)		0,089	
1606	ACERINOX, S.A.		0,243	
1600	COMPLEJO INDUSTRIAL DE HUELVA		0,021	
1482	REFINERÍA LA RÁBIDA	0,198	0,031	
1479	REFINERÍA GIBRALTAR	5,450	0,095	
1004	FÁBRICA DE GRANADA (PULEVA FOOD, S.L. SOCIEDAD UNIPERSONAL)	0,053		
257	FÁBRICA DE VILLARICOS (DERETIL, S.A.)		0,248	
Total:	8,177	1,521		

Respecto al sector de la producción de fundición o acero, en Andalucía, el complejo con mayores emisiones de níquel al agua, es Acerinox, situado en Cádiz. En la Figura 1.9 se muestra la tendencia hacia el aumento de las emisiones de níquel al agua, en el transcurso de los últimos años en dicho complejo industrial.

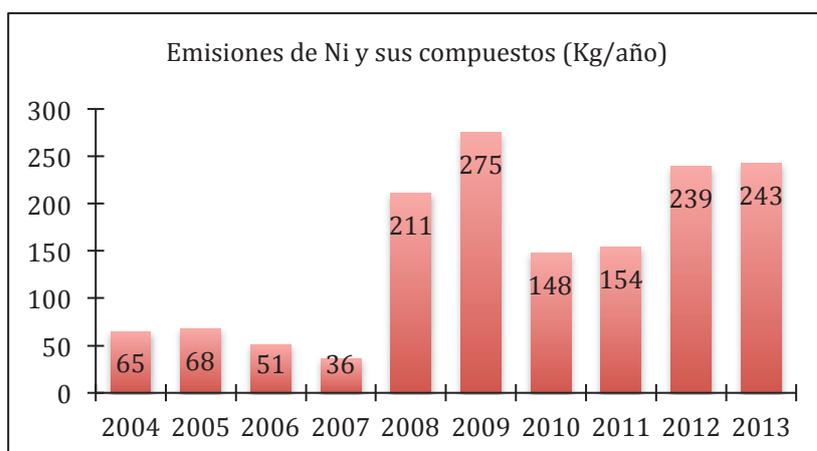


Figura 1.9. Emisiones de níquel y sus compuestos al agua en el complejo industrial Acerinox

El complejo Deretil, S.A. (Fábrica de Villaricos, Almería), perteneciente según codificación del PRTR, a las instalaciones químicas que utilizan procedimientos químicos o biológicos para la fabricación de medicamentos, incluidos los productos intermedios, también sigue una tendencia al aumento de las emisiones de níquel al agua con el transcurso de los años, como pone de manifiesto la Figura 1.10.

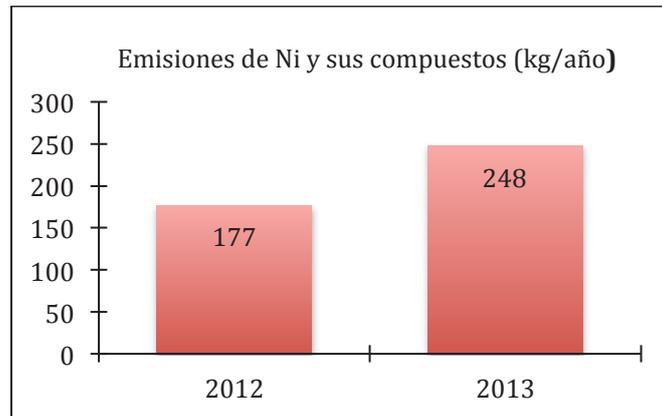


Figura 1.10. Emisiones de níquel y sus compuestos al agua en el complejo industrial Deretil

1.3. Antecedentes

1.3.1. Tecnologías convencionales de eliminación de metales pesados

Existen numerosas tecnologías para la eliminación de metales pesados de efluentes industriales. No obstante, en la mayoría de los casos resultan ser poco efectivas y muy costosas o inadecuadas, teniendo en cuenta la enorme cantidad de aguas residuales que requieren tratamiento. Las tecnologías tradicionales suelen emplearse para efluentes de elevadas concentraciones de metales (entorno a cien o miles de mg/l). No obstante, para concentraciones de metales, de menor rango, se requieren otros métodos más sofisticados y por tanto costosos (Volesky, 2003).

En resumen, los factores clave a la hora de elegir el tratamiento más adecuado, serían la aplicación técnica, la simplicidad de la planta de tratamiento, el bajo coste y la alta eficacia. Todos estos factores deberían tenerse en cuenta para seleccionar el tratamiento más efectivo y menos costoso, al objeto de proteger el medio ambiente (Lim y Aris, 2014).

Entre las tecnologías empleadas en la eliminación de metales pesados de efluentes destacan las siguientes:

1.3.1.1. Precipitación química

La precipitación química quizás sea la tecnología más empleada. La precipitación química consiste en la separación de los iones metálicos de una disolución como consecuencia de la disminución de la solubilidad de los metales con el incremento del pH (Izquierdo, 2010).

La relación entre la solubilidad del metal y el pH de la disolución depende del tipo de metal que se considere. Existe un pH de mínima solubilidad que es diferente para cada metal, y que no se encuentra necesariamente en el intervalo 6,5–9,5, especificado como estándar para las corrientes residuales descargadas, lo que implica que el ajuste de pH a un valor alrededor de 8,5 puede no producir resultados satisfactorios en la depuración. Por ejemplo, el Ni requiere al menos un pH de 10 para su precipitación (Eilbeck y Mattock, 1987).

El proceso tiene lugar al desolubilizarse el metal y formarse el precipitado, de manera que se distinguen tres pasos:

1. Coagulación: En esta etapa las fuerzas entre las partículas de los contaminantes se reducen o eliminan mediante la adición de productos químicos, lo que permite la interacción de partículas mediante el movimiento molecular y la agitación física. La mezcla rápida permite la dispersión en el agua residual del producto químico utilizado en el tratamiento y promueve el choque de partículas, lo que hace que las partículas se agrupen para formar otras de mayor tamaño, es decir, la coagulación. Los productos químicos añadidos para promover dicha agregación se denominan coagulantes y tienen dos propósitos básicos: El primero es desestabilizar las partículas, lo que permite la interacción, y el segundo es promover la agrupación de partículas reforzando así la floculación.

2. Floculación: Se produce después de un período de mezcla rápida, para lo que es necesario disminuir la velocidad de la mezcla para que se formen flóculos más grandes. (Si la velocidad de mezcla es alta, los flóculos continúan siendo destruidos por excesivo contacto físico).
3. Sedimentación: Debido al tamaño grande de las partículas, los flóculos formados sedimentarán por acción de la gravedad. Como resultado, se forman dos capas claramente visibles: una sólida y una líquida, que pueden separarse fácilmente.

La capacidad de eliminación de los metales por precipitación química depende de dos factores (Landford, 1990):

- a. La solubilidad de la especie más soluble del metal que puede formarse, la cual es función del producto de solubilidad, pH del medio y concentración de la especie precipitante.
- b. La separación del sólido de la disolución acuosa.

Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado y, en muchos casos, la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución. Para superar estas dificultades suele usarse un tratamiento de coprecipitación, que consiste en añadir hidróxido de hierro o de aluminio conjuntamente con el agente precipitante, con el fin de que actúen como coagulante o bien que adsorban los metales que no han precipitado. Además, la presencia de ciertos compuestos en el agua residual puede producir interferencias que disminuyan la eficacia de la precipitación. Tal es el caso de los agentes complejantes, que se coordinan con los metales dando lugar a la formación de complejos altamente solubles, inhibiéndose la precipitación.

La precipitación química es un método de relativa facilidad de aplicación, ya que no requiere un equipo sofisticado ni personal cualificado, pero las interferencias anteriormente mencionadas, junto con las dificultades para controlar el proceso, ocasionan con frecuencia la aparición de concentraciones residuales de metales tras

el tratamiento por encima de los valores requeridos para el vertido. Además, tiene la problemática añadida de la necesidad de gestión del fango con elevadas concentraciones de metales que se genera tras el tratamiento.

1.3.1.2. Tecnología de membranas

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado.

La filtración con membranas tiene especial interés en el tratamiento de efluentes inorgánicos ya que son capaces de eliminar no solo los sólidos en suspensión y compuestos orgánicos, si no contaminantes inorgánicos como los metales pesados.

Dependiendo del tamaño de partícula, existen diferentes tipos de membranas de filtración. La Tabla 1.6 resume las características de los tres tipos de tecnologías de membranas más empleadas: Microfiltración (M.F.), Ultrafiltración (U.F.) y Ósmosis Inversa (O.I.).

Tabla 1.6. Resumen de las características de las tecnologías de membranas más empleadas

Tecnología	Sustancias que pasan		Sustancias que retienen		
	Tipo	Fuerza impulsora	Estado físico	Tipo	Dimensión
M.F.	Agua y sólidos disueltos	0 - 1 atm	Suspendidos	Bacterias, sílice	> 500.000 g/mol (0,02 - 10 mm)
U.F.	Agua y sustancias de bajo peso molecular	0 - 10 atm	Suspendidos Coloides disueltos	Macromoléculas Coloides	> 500 g/mol (0,001 - 0,02 mm)
O.I.	Agua	1 - 6 atm	Inorgánicos Coloides orgánicos	Inorgánicos Coloides orgánicos	> 50 g/mol

1.3.1.3. Extracción con disolventes

El tratamiento con disolventes para la eliminación de metales pesados consiste en la extracción del metal por contacto del efluente contaminado con un disolvente orgánico, seguido de una separación de la fase orgánica del efluente descontaminado. Una vez alcanzada la separación de fases, el disolvente orgánico cargado de metal pesado se pone en contacto con una corriente acuosa para recuperar el metal y permitir la reutilización del disolvente. Esta técnica es utilizada para la recuperación del metal cuando su concentración en la corriente residual es elevada.

La extracción de cationes se lleva a cabo generalmente por formación de complejos con agentes complejantes ácidos presentes en el disolvente orgánico, mientras que la extracción de aniones se realiza mediante la formación de enlaces iónicos con compuestos alquilamínicos de cadena larga o compuestos de amonio cuaternario presentes en el disolvente orgánico. Silva et al. (2005) utilizaron esta técnica para recuperar parte de los metales pesados presentes en un fango industrial. Para ello, separaron los metales del fango utilizando una disolución ácida que posteriormente fue sometida al procedimiento de extracción con disolventes, en el que se utilizó ácido fosfórico disuelto en keroseno como disolución de extracción.

Los mayores inconvenientes de esta tecnología son el elevado coste por el gran consumo de disolvente y la contaminación cruzada de la corriente acuosa con el disolvente orgánico.

1.3.1.4. Intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico han encontrado un hueco en el actual mercado de tratamiento de aguas residuales, al eliminar los metales pesados en disolución muy efectivamente. Sin embargo, además de su elevado coste de instalación, que puede llegar a ser prohibitivo para las plantas de menor tamaño, las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos y son afectadas por la presencia de iones magnesio y calcio, además de ser susceptibles a la alteración de su

funcionamiento por la presencia de precipitados y de compuestos orgánicos (Atkinson et al., 1998).

El intercambio iónico se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que tienen lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil (Vigneswaran et al., 2004). Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia.

Una resina de intercambio iónico puede considerarse como una estructura de cadenas hidrocarbonadas, a las que se encuentran unidos de forma rígida grupos iónicos libres. Estas cadenas se encuentran unidas transversalmente formando una matriz tridimensional que proporciona rigidez a la resina y donde el grado de entrecruzamiento determina la estructura porosa interna de la misma. Como los iones deben difundirse en el interior de la resina para que ocurra el intercambio, la selección del grado de reticulación puede limitar la movilidad de los iones participantes. Dicha resina es capaz de retener selectivamente sobre su superficie los iones disueltos en el agua, los mantiene temporalmente unidos a ella, y los cede a una disolución con un fuerte regenerante. Normalmente, se trata de un proceso rápido y reversible, y depende en gran medida de la fuerza iónica del agua. Con una fuerza iónica alta, existe una gran competencia entre los cationes solubles en solución por los sitios de intercambio sobre la superficie del sólido. Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el intercambio iónico puede ser una tecnología alternativa válida frente a otras tecnologías como la tecnología de membranas o las extracciones orgánicas (Hidalgo, 2004).

1.3.1.5. Métodos electroquímicos

Están basados en la utilización de técnicas electroquímicas, haciendo pasar una corriente eléctrica a través del agua (que necesariamente ha de contener un

electrolito) y provocando reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo (Chen, 2004; Soune y Ghate, 2004). Por tanto, se utiliza energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental, siendo su coste una de las principales desventajas de este proceso. Sin embargo, como ventajas cabe destacar la versatilidad de los equipos, la ausencia tanto de la utilización de reactivos como de la presencia de fangos y la selectividad, pues controlar el potencial de electrodo permite seleccionar la reacción electroquímica dominante deseada (Baker, 2004).

Es conocido el uso de la electrodiálisis para la desalinización de agua de mar con el objetivo de obtener agua apta para el consumo humano, así como la concentración del agua de mar para producir sal. No obstante, nuevas aplicaciones han sido probadas en diferentes industrias. Así, en los años 90 del siglo pasado surgieron diversos estudios en los que se aplican procesos electroquímicos para la recuperación de metales pesados (Acar y Alshwabkeh, 1993; Ottosen, 1995; Ribeiro, 1998).

Las consecuencias de las reacciones que se producen pueden ser indirectas, como en el caso de la electrocoagulación, electroflotación o electrofloculación, donde los productos formados por electrolisis sustituyen a los reactivos químicos, y supone una alternativa con futuro a la clásica adición de reactivos (Chen, 2004; Khemis et al., 2005).

Sin embargo, la aplicación que está adquiriendo mayor importancia es el tratamiento de aguas residuales industriales, a través de una oxidación o reducción directa:

- Oxidación en ánodo: En el ánodo se puede producir la oxidación de determinados iones metálicos. Esta oxidación se puede producir directamente por una transferencia de electrones en la superficie del ánodo o bien por la generación de un agente oxidante "in situ". En este último caso se evita manipular agentes oxidantes. El rango de concentraciones con posibilidades de utilizar este tipo de tratamiento también es muy amplio (Kraft et al., 2003).
- Reducción en cátodo: Se ha utilizado en situaciones, no poco frecuentes, de reducción de metales catiónicos desde varios miles de ppm de concentración

hasta valores incluso por debajo de un ppm. Hay una primera etapa de deposición del metal sobre la superficie del cátodo que ha de continuarse con la retirada del mismo. Esto se puede hacer por raspado, disolución en otra fase, etc.

El reactor electroquímico utilizado suele ser de tipo filtro-prensa, semejante a las pilas de combustible. Este sistema permite un crecimiento modular del área. Básicamente cada módulo se compone de un elemento catódico de bajo sobrevoltaje a hidrógeno (Pt, Au, Ni, acero inoxidable, etc.) y un elemento anódico que utiliza como base óxidos de metales nobles.

Esta tecnología presenta el inconveniente de que pueden interferir la presencia de otros metales no contaminantes, de manera simultánea o preferencialmente, en la deposición sobre los electrodos, lo que conllevaría un tratamiento posterior.

El otro gran inconveniente, es la gran inversión de capital que supone, además del elevado coste de suministro eléctrico. Sin embargo, con la estricta legislación ambiental, relativa a vertidos de aguas residuales, los métodos electroquímicos han recuperado su importancia en todo el mundo durante las últimas dos décadas (Fu y Wang, 2011).

1.3.1.6. Adsorción

El proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles, en la superficie de un sólido. El compuesto que se adsorbe se denomina adsorbato y el sólido donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente.

Los adsorbentes más usados son: carbón activado, zeolita, sílica gel y alúmina activada.

El proceso de adsorción puede dividirse en tres fases:

- 1) Transferencia de las moléculas de adsorbato a través de la capa que rodea al adsorbente.
- 2) Difusión a través de los poros si el adsorbente es poroso.

- 3) Adsorción de las moléculas del adsorbato por la superficie activa, incluyendo la formación de enlaces entre el adsorbato y el adsorbente.

Las fases 1 y 2 se desarrollan a velocidad limitada, mientras que la fase 3 se produce rápidamente.

Un parámetro fundamental en este proceso, es la superficie específica del sólido, dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en la superficie del mismo.

La aplicación más importante de la adsorción es la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables, así como aguas residuales municipales e industriales.

La adsorción es un método efectivo de eliminación con bajos niveles de iones metálicos. Sin embargo, la viabilidad económica de este proceso depende de la existencia de un medio eficaz de regeneración del sólido una vez agotada su capacidad de adsorción (Quintelas y Tavares, 2001).

1.3.1.7. Biosorción

El término “biosorción” o “bioadsorción” se ha acuñado para describir el fenómeno de captación pasiva de sustancias y compuesto de diversa naturaleza química presentes en disoluciones acuosas, basado en la propiedad que ciertos tipos de materiales de origen natural poseen para retener y concentrar en su superficie este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, etc.) (Vegliò y Beolchini, 1997; Zouboulis et al., 1999; Volesky, 2001; Davis et al., 2003; Gavrilescu, 2004; Baytak y Turkes, 2005 y Zhang y Banks, 2006).

El término biosorción hace referencia a un tipo específico de adsorción. En el proceso participan una fase sólida, el biosorbente, y una fase líquida, el solvente, que contiene las especies disueltas que conviene separar de la disolución (adsorbato). Como consecuencia de la elevada afinidad entre el biosorbente y el adsorbato, éste es atraído y retenido sobre el biosorbente por una serie de procesos

complejos que incluyen la complejación, la adsorción en superficie y en los poros, el intercambio iónico, la adsorción de naturaleza física, etc.

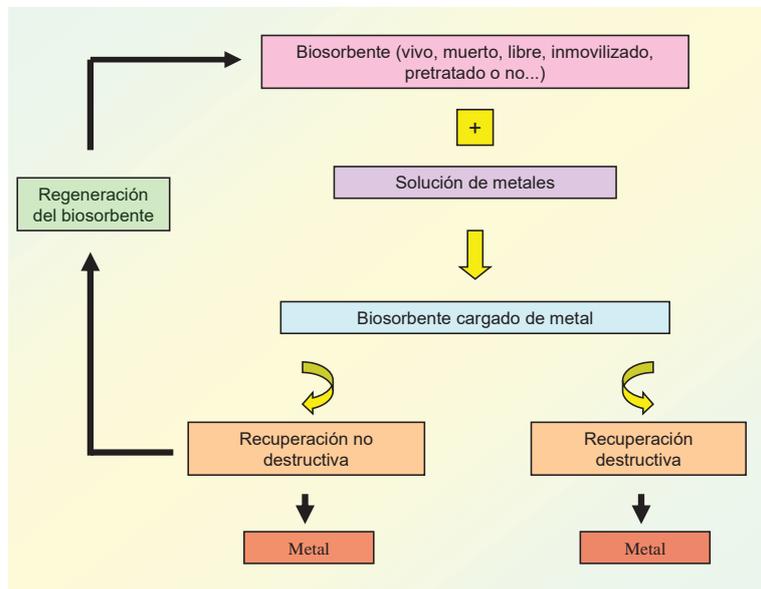


Figura 1.11. Proceso de biosorción (Martín-Lara, 2008)

Las **ventajas** más importantes de la biosorción frente a otros tratamientos son:

- Se trata de una tecnología de bajo coste, por el reducido coste de los materiales biosorbentes (utiliza biomasa que se encuentra de forma abundante en la naturaleza, o bien residuos de operaciones industriales), la escasa necesidad de reactivos y el reducido consumo energético del proceso.
- Presenta una elevada eficacia, especialmente cuando la concentración de metal en el agua residual es baja, situación, por otro lado, en la que las técnicas convencionales se muestran ineficaces.
- Es posible la regeneración de un gran número de biosorbentes, pudiéndose utilizar en ciclos sucesivos de adsorción-desorción.
- Puede permitir la recuperación del metal tras el proceso de regeneración en el que se obtiene una solución concentrada en el compuesto de interés.
- Frente a la precipitación, la biosorción no genera fangos químicos, y el único residuo del proceso es el biosorbente agotado tras sucesivos ciclos de biosorción/regeneración.
- Permite la valorización de residuos que se utilizan como biosorbentes.

- Al emplearse materiales residuales de diversa procedencia sin tratamiento previo, y en especial sin carbonización previa, el impacto ambiental se reduce considerablemente frente al de los adsorbentes tradicionales como los carbones activados.

Todas estas características pueden jugar un papel importante en el tratamiento de aguas residuales a escala industrial, bien en el caso de efluentes que presenten una concentración de contaminantes inferior a 100 mg/L, cuando otras técnicas resulten poco efectivas y demasiado costosas (Michalak et al., 2013) o bien como tratamiento complementario a las tecnologías convencionales.

Los **inconvenientes** más importantes con los que se enfrenta esta tecnología son los siguientes:

- Las técnicas convencionales están ampliamente extendidas y son muy conocidas en diversos sectores industriales, lo que dificulta enormemente su sustitución.
- Las interacciones de los metales de la disolución y de los biosorbentes con otros compuestos presentes en las aguas residuales pueden ocasionar cambios en las capacidades de retención, disminuyendo la eficacia del proceso. Por ello, es importante caracterizar adecuadamente las aguas residuales a tratar para evitar interacciones indeseables, y programar adecuadamente los ciclos de operación, para conseguir el máximo aprovechamiento del sistema manteniendo las condiciones de calidad requeridas al efluente.
- La selección de los materiales biosorbentes debe realizarse atendiendo a la disponibilidad de los mismos en cantidad y reducido coste para conseguir una aplicación extendida de la biosorción a nivel industrial.

La configuración más eficaz para la aplicación industrial de esta tecnología es la columna de lecho fijo, que consiste en un lecho de biosorbente a través del cual circula la disolución que contiene el contaminante que se desea eliminar.

La alimentación sufre interrupciones periódicas con el fin de regenerar el biosorbente, por lo que para una operación continua es necesario contar con al menos dos unidades en paralelo. Uno de los aspectos más importantes en la

operación de estos sistemas es la buena distribución uniforme del flujo. Suele recomendarse la circulación del fluido desde la base hacia la cabeza de la columna, para evitar la aparición de caminos preferenciales y asegurar un buen contacto entre la disolución y el sólido.

1.3.1.8. Comparación de los tratamientos de eliminación de metales pesados en medios acuosos

En el apartado anterior se han descrito los diferentes procesos de eliminación de metales pesados de aguas residuales más utilizados en la actualidad. Observando que cada uno presenta diferentes características, distintos rangos de utilización, ventajas y limitaciones. En la Tabla 1.7 se muestran los rangos de aplicación en función de algunos parámetros, así como las ventajas e inconvenientes de cada una de las técnicas (modificada de Martín-Lara, 2008)

Aunque todas estas técnicas se pueden emplear para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales, es importante mencionar que la selección de la técnica de tratamiento más adecuada depende de la concentración inicial del metal, la composición de las aguas residuales, el coste de la inversión de capital y costes operativos, la flexibilidad y la fiabilidad de plantas de tratamiento, el impacto ambiental, etc. (Barakat, 2011).

Tabla 1.7. Métodos convencionales de eliminación y/o recuperación de metales pesados en efluentes acuosos

Tecnología aplicada	Tolerancia a cambios de pH	Selectividad a los metales	Influencia de sólidos en suspensión	Tolerancia a sustancias orgánicas	Niveles de metal óptimos soportables, mg/L	Ventajas	Inconvenientes
Precipitación química	Alta	Baja	Baja	Alta	> 10	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad de operación • Bajo costo de operación 	<ul style="list-style-type: none"> • El agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización. • Poco efectiva con concentraciones bajas de metales porque se necesita exceso de agente precipitante • La presencia de otros compuestos • Lodo final de difícil eliminación • Elevado costo de instalación • Las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos • El proceso se ve fuertemente afectado por la presencia de otros cationes, por precipitados y compuestos orgánicos
Intercambio iónico	Baja	Alta	Muy alta	Inactivan la resina	< 100	<ul style="list-style-type: none"> • Efectiva • Efluente puro • Recuperación del metal 	<ul style="list-style-type: none"> • No es selectivo • Sólo efectiva para bajos niveles de metales pesados • Alta dependencia del pH • La viabilidad económica depende de un medio de regeneración del sólido agotado. • Alto costo energético • Las membranas tienen baja tasa de vida media
Adsorción sobre carbón activo	Baja	Baja	Muy alta	Pueden inactivar el carbón	< 10	<ul style="list-style-type: none"> • Convencional • Altamente efectivo a muy bajas concentraciones • Adsorbente (carbón) 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto costo energético para crear la diferencia de potencial necesaria • Pueden interferir otros metales depositándose en los electrodos.
Tecnología de membranas	Baja	Moderada	Muy alta	Intolerancia	> 10	<ul style="list-style-type: none"> • Efluente puro • Proceso automatizado • Recuperación del metal posible 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto costo energético para crear la diferencia de potencial necesaria • Pueden interferir otros metales depositándose en los electrodos.
Procesos electroquímicos	Alta	Moderada	Baja	Alta	> 10	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperación del metal • Versatilidad de equipos • Ausencia de fangos • Ausencia de reactivos 	<ul style="list-style-type: none"> • Coste • Requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores • Sólo viable para concentraciones de metales elevadas
Extracciones orgánicas	Media	Alta	Muy alta	Intolerancia	> 5000	<ul style="list-style-type: none"> • Selectividad 	<ul style="list-style-type: none"> • Coste • Requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores • Sólo viable para concentraciones de metales elevadas
Biosorción	Baja	Moderada	Alta	Alta	< 100	<ul style="list-style-type: none"> • Biosorbentes renovables • Bajo coste • Rápida y eficiente en la eliminación de metales • Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados 	<ul style="list-style-type: none"> • Rápida saturación. Cuando los sitios de interacción con el metal están ocupados es necesario regenerar el biosorbente • Es sensible al pH • Presencia de otros compuestos.

1.3.2. Eliminación de metales pesados mediante biosorción

El término “sorción” se refiere a un proceso físico-químico por el cual una sustancia se adhiere a otra. El prefijo “bio” implica el uso de materia biológica (Gadd, 2009), por lo que el concepto de biosorción, se refiere a un proceso pasivo de secuestro del metal por los sitios químicos presentes en la biomasa, de forma natural, incluso cuando se trata de naturaleza inerte (Volesky, 2001). El proceso de biosorción conlleva dos fases: una fase sólida (biomasa, sorbente o biosorbente) y otra líquida (el solvente) que contiene las especies disueltas que serán sorbidas (sorbato). Este proceso es metabólicamente independiente y ocurre rápidamente. Se debe distinguir por tanto del término bioacumulación, el cual utiliza el metabolismo de microorganismos para la eliminación de compuestos, siendo un proceso más lento que la biosorción (Volesky, 2001; Abbas et al., 2014). Otra desventaja de la bioacumulación es que las células metabólicamente activas en algunos casos, pueden repeler los iones metálicos, especialmente los más tóxicos, como mecanismo de autodefensa. Cuando la actividad metabólica de la célula es suprimida, los sitios de unión químicos de la biomasa pueden atraer los iones metálicos de la solución. Por el contrario, la masa inerte es inmune a la toxicidad y condiciones abióticas externas. Además, dado que la biomasa está metabólicamente inactiva, es posible controlar y optimizar el proceso de eliminación del metal en los reactores (Volesky, 2003).

Sin embargo, la sorción hacia un material biológico no es tan sencilla como puede ser percibida. Uno de los conceptos es la bioadsorción frente a la bioabsorción (Gadd, 2009). La sorción es un término que se ha usado para ambos (absorción y adsorción). La absorción es la incorporación de la sustancia en un estado a otro de diferente estado (por ejemplo, los líquidos que se absorben en un sólido, ó gases que se absorben en agua), dentro de una matriz tridimensional. La adsorción es la adherencia física o la adhesión de iones y moléculas sobre la superficie de otra molécula en una superficie bidimensional.

Muchos investigadores consideran la biosorción como una subcategoría de la

adsorción, donde el sorbente es una matriz biológica (Michalak et al., 2013).

En el siguiente apartado se describen los mecanismos implícitos en el proceso de biosorción.

1.3.2.1. Mecanismos implicados en el proceso de biosorción

Para entender el proceso de biosorción, es fundamental conocer cómo el metal se une al biosorbente. Existen diferentes mecanismos de unión del metal al biosorbente (intercambio iónico, complejación, microprecipitación y adsorción). Debido a la complejidad de los biomateriales utilizados, es bastante posible que al menos algunos de estos mecanismos actúen simultáneamente, en distinta medida, dependiendo del biosorbente y de las condiciones del medio. En efecto, los biomateriales ofrecen numerosos grupos moleculares que funcionan como sitios de intercambio iónico, siendo los principales los grupos carboxílos, sulfato, fosfato y amino.

Cuanto mejor se comprendan los mecanismos de biosorción, mejor se podrá optimizar el proceso a nivel molecular, como por ejemplo, la manipulación de la selectividad de un biosorbente por un metal determinado, o de las propiedades de la biomasa. La capacidad de estos materiales para inmovilizar metales pesados puede ser más o menos selectiva dependiendo del tipo de biomasa, del tipo de pretratamiento de la biomasa y/o los procesos físico-químicos implicados (Volesky, 2001).

Adsorción en superficie.

Ocurre cuando la unión entre la superficie del sorbente y el metal se produce por fuerzas de atracción electrostática o de Van der Waals. La adsorción física no es específica y las fuerzas de atracción entre el adsorbato y la superficie del sólido son relativamente débiles.

Intercambio iónico

El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más

iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia.

Estudios previos proponen el intercambio iónico como el principal mecanismo en la biosorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} con corteza de pino (Al-Asheh y Duvnjak, 1998). Así mismo, Fiol et al. (2006) determinaron que el mecanismo predominante en la biosorción de níquel por hueso de aceituna es el intercambio iónico.

Complejación

Son reacciones en las que un metal se une o compleja con centros activos presentes en la pared celular, formando complejos. El metal se puede unir a estos centros a través de ligaduras simples o a través de quelación.

Microprecipitación

Consiste en la precipitación del metal como consecuencia de un cambio en las condiciones locales, como pueden ser cambios de pH localizados, lo que ocasiona la superación del límite de solubilidad del metal.

Pero la microprecipitación se puede producir también por una interacción entre el metal y la superficie celular a través de la formación de un complejo, seguida de su hidrolización y la precipitación del metal en forma de una especie hidrolizada en la pared celular (Vegliò y Beolchini, 1997).

1.3.2.2. Principales factores que influyen en la biosorción

El proceso de biosorción de metales pesados en aguas residuales puede estar influenciado por varios factores físico-químicos, los cuales se describirán a continuación:

- Naturaleza del biosorbente.
- Tamaño de partícula del biosorbente.
- Cantidad del biosorbente
- pH de la disolución

- Temperatura
 - Concentración inicial de metal
 - Fuerza iónica
 - Competencia con otros iones
 - Presencia de agentes complejantes
 - Tiempo de equilibrio
 - Método de contacto
 - Selectividad
 - Pretratamiento del biosorbente
- **Naturaleza del biosorbente**

Existe una gran variedad de biosorbentes, de diferentes orígenes y composiciones. La capacidad de biosorción del material depende, por un lado, de la composición y reactividad química de su superficie (que determina y condiciona los mecanismos de retención de los adsorbatos), y por otro lado de las propiedades físicas del biosorbente, como la densidad, la porosidad, la resistencia mecánica o el tamaño, la forma de partícula, etc.

También es muy importante la caracterización de los centros activos del biosorbente, atendiendo a los grupos funcionales presentes, ya que facilitan la identificación de los mecanismos de interacción entre biosorbente y metal. La importancia de cada grupo funcional en el proceso de biosorción depende tanto de la cantidad de centros activos con dicho grupo presentes en el material como de su accesibilidad, así como de su estado químico y de la afinidad con el adsorbato. En general, la presencia de grupos funcionales con oxígeno favorece la biosorción de metales pesados. Éstos pueden ser diferentes según el biosorbente, siendo los más comunes los grupos carboxílicos, fenólicos, fosfatos, sulfatos, amino, amida e hidroxilo (Plette et al., 1996; Cox et al., 1999).

En particular, los grupos ácidos como los carboxílicos y fenólicos pueden disociarse e intercambiar protones por iones metálicos de la disolución si el pH de la misma es superior al logaritmo de la constante de disociación del grupo

ácido (pKa). Asimismo, los grupos amino y amida son neutros cuando están desprotonados y cargados positivamente cuando están protonados; por tanto, éstos atraen aniones si el pH de la disolución es bajo.

En la Tabla 1.8 se muestran los principales grupos funcionales responsables de la biosorción de metales.

Tabla 1.8. Principales grupos presentes en los biosorbentes responsables de la unión con metales (Volesky, 2007)

Grupo de unión	Fórmula estructural	pKa	HSAB Clasificación	Átomo de unión	Ocurrencia de biomoléculas seleccionadas
Hidroxilo -OH		9,5-13	Fuerte	O	PS, AU, SPS, AA
Carbonilo >	C=O	-	Fuerte	O	Enlace Peptídico
Carboxilo	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1,7-4,7	Fuerte	O	AU, AA
Sulfhidrilo -S	H	8,3-10,8	Débil S		AA
Sulfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—S=O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,3	Fuerte	O	SPS
Tioéter >	S	-	Débil	S	AA
Amina NH	-	8-11	Intermedio	N	Quitosan, AA
Amina secundaria	> NH	13	Intermedio	N	Quitosan, PG, Enl.P
Amida	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	-	Intermedio	N	AA
Imidazole	$\begin{array}{c} \text{—C—N—H} \\ \quad \\ \quad > \text{CH} \\ \\ \text{H—C—N} \end{array}$	6,0	Débil	N	AA

Tabla 1.8. (Continuación)

Grupo de unión	Fórmula estructural	pKa	HSAB Clasificación	Átomo de unión	Ocurrencia de biomoléculas seleccionadas
Imina	= NH	11,6-12,6	Intermedio	N	AA
Fosfonato	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ - \text{P} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0,9-2,1 6,1-6,8	Fuerte	O	PL
Fosfodiéster	$\begin{array}{c} > \text{P} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1,5	Fuerte	O	TA, LPS

PS: polisacárido; AU: ácido urónico; SPS: polisacárido sulfatado; Cto: quitosan; PG: peptidoglucano; AA: amino ácido; TA: ácido teicoico; PL: fosfolípido; LPS: lipopolisacárido.

(Fuente: elaboración propia a partir de datos publicados por diferentes investigadores).

En la Tabla 1.9 se muestra la afinidad entre los principales grupos funcionales y los iones metálicos.

Tabla 1.9. Principales grupos funcionales y su afinidad por los iones metálicos

Tipo de ligandos	Ligandos	Grupo de metales
I: ligandos que prefiere el grupo A	F ⁻ , O ₂ , OH ⁻ , H ₂ O, CO ₃ ²⁺ , SO ₄ ⁻ , RO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ROH, RCOO ⁻ , C=O, ROR	Grupo A: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Se, Rb, Sr, Y, La, Fr, Ra, Ac, Al, Lantánidos, Actínidos
II: otros ligandos	Cl ⁻ , Br ⁻ , N ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NH ₃ , N ₂ , RNH ₂ , R ₂ NH, =N-, -CO-N-, R, O ₂ , O ₂ ⁻ , O ₂ ²⁻	Iones intermedios: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As
III: ligandos que prefieren al grupo B	H ⁺ , I ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , CO, S ²⁻ , RS ⁻ , R ₂ S, R ₃ AS	Grupo B: Rh, Pd, Ag, Lr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Con base en la tabla 1.9, los metales del grupo A tienden a formar enlaces con los ligandos de tipo I a través del átomo de oxígeno. Los elementos del grupo B, a su vez muestran una gran afinidad por los ligandos tipo III, pero además establecen fuertes uniones con los ligandos tipo II. Los iones metálicos intermedios, grupo en el que se encuentra el níquel, pueden establecer uniones con los tres tipos de ligandos con diferentes preferencias (Tejada-Tovar et al., 2015).

Algunas de las técnicas más habitualmente utilizadas para la identificación de los grupos funcionales y de los mecanismos de interacción involucrados en la biosorción son las valoraciones potenciométricas, la Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y la Difracción de Rayos X (DRX).

Por todo ello, la caracterización del material biosorbente utilizado es muy importante.

- **Tamaño de partícula del sorbente**

El tamaño de partícula puede tener efecto en la capacidad de biosorción debido al aumento en el área total de superficie disponible, necesaria para la unión del metal. Varios autores investigaron este factor observando que a menor tamaño de partícula el porcentaje de metal retenido por el biosorbente era mayor. Banerjee et al. (2012) demostraron que un menor tamaño de partícula de la cáscara de sandía proporcionaba una mayor eficiencia en la eliminación de Cu(II). Así mismo, Kannan y Veemaraj (2010) observaron que la eliminación de Cd(II) aumentaba de 10,07 % a 53,16 % al disminuir el tamaño de partícula del carbón de semilla de yaca (*Artocarpus heterophyllus*) de 250 a 90 μm , atribuyendo este hecho al incremento en el área superficial disponible.

- **Cantidad del biosorbente**

Diversos estudios relacionan una mayor eficacia en la eliminación de metales pesados con el incremento en la dosis de biosorbente. Por ejemplo, Ewecharoen et al. (2008), encontraron que la eliminación de Ni(II) incrementaba rápidamente al aumentar la dosis de médula de coco. Este hecho se atribuye al incremento en el número de sitios de adsorción disponibles.

- **pH de la disolución**

El valor de pH puede afectar la carga superficial del biosorbente, el grado de ionización y especiación de los metales así como la competencia de los iones metálicos con los iones existentes en la disolución (Park et al., 2010). La gran influencia del pH en el mecanismo de biosorción podría explicarse por la implicación de los grupos funcionales en la retención del metal, así como de la química del metal. Como norma general, cuando el pH de la solución aumenta, la eliminación de cationes disminuye. A valores de pH bajos toda la carga superficial del biosorbente se vuelve positiva y los protones compiten con los cationes metálicos provocando una disminución en la capacidad de biosorción.

Cuando el valor de pH aumenta, la superficie del biosorbente se carga negativamente, lo que favorece la retención de iones metálicos debido a la interacción electrostática. No obstante, a pH elevados, la biosorción cesa, iniciándose la precipitación del metal en forma de hidróxido. Nguyen et al. (2013) determinaron que valores de pH por encima de 6.0 provocaban la precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, en el caso de la biosorción de $\text{Cu}(\text{II})$ mediante piel de patata.

Cada biosorbente tiene un valor de pH óptimo. Éste valor puede estar asociado con los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de la pared celular del biosorbente, lo que hace que cada biosorbente presente una capacidad máxima de adsorción a diferentes pH. Gonen y Serin (2012) obtuvieron un pH de 5,0 para la eliminación de Ni mediante cáscara de naranja.

Del mismo modo, Rani et al. (2013) analizaron el efecto del pH en la biosorción de níquel con *Aspergillus fischeri*, obteniendo también el mismo valor óptimo de pH de 5,0.

Por otro lado, para caracterizar el comportamiento ácido-base del biosorbente, se utiliza el valor del pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}), que corresponde al valor del pH al cual la densidad de carga superficial del adsorbente es 0 (Dzombak y Morel, 1990). Cuando el pH de la disolución es inferior al pH_{pzc} , la carga total sobre la superficie del biosorbente será positiva, dificultando la interacción con especies de la disolución cargadas positivamente. Por el

contrario, si el pH de la disolución es superior al pH_{pzc} , la carga de la superficie del adsorbente es negativa, y la capacidad de adsorción de las especies catiónicas se incrementa. En el caso de especies aniónicas, ocurre lo contrario.

- **Temperatura**

Los cambios en la temperatura de la disolución afectan no solo a la velocidad de difusión de los iones metálicos sino a la solubilidad de estos (Park et al., 2010). Dependiendo de los grupos funcionales presentes en el biosorbente, la temperatura tendrá un mayor o menor impacto en la capacidad de biosorción. El efecto de la temperatura presenta diferentes comportamientos dependiendo del biosorbente y del metal estudiado. Así, Aksu y Kutsal (1991), Ajmal et al. (2003), Martins et al. (2004) y Kobya et al. (2004) encuentran que, en la biosorción de cadmio mediante diferentes microorganismos, al aumentar la temperatura se alcanzan mayores capacidades de biosorción. Sin embargo, no existe relación entre la capacidad de biosorción de Ni(II) mediante corcho y la temperatura (Chubar et al., 2004).

En general, el efecto de la temperatura sobre la biosorción depende de la termodinámica del proceso (del calor de adsorción o cambio de entalpía). Generalmente, cuando el calor de adsorción es negativo, la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando el calor de adsorción es positivo, el proceso es endotérmico y se ve favorecido por altas temperaturas (Glasstone et al., 1941).

Park et al. (2010) manifestaron que la biosorción de metales pesados era un proceso endotérmico por naturaleza. Estos investigadores plantearon que a temperaturas elevadas mejoraba la eliminación de metales pesados debido al aumento en la actividad en superficie así como en la energía cinética. En cualquier caso, este factor no tiene una importancia relevante desde el punto de vista de aplicar esta tecnología a la industria, ya que la modificación de la temperatura para favorecer la biosorción encarece la operación y, en consecuencia, la forma habitual de operar es a temperatura ambiente.

- **Concentración inicial de metal**

La concentración inicial de metal influye directamente en la capacidad de biosorción, debido a que el gradiente entre la concentración inicial y la concentración de equilibrio es la fuerza conductora de proceso (Martínez Nieto et al., 2010), de manera que cuanto mayor sea este gradiente, mayor será la capacidad de biosorción de equilibrio del proceso. Por tanto, las altas concentraciones de metal favorecen el proceso. Este efecto es común a la mayoría de autores.

Cuando la biosorción se lleva a cabo en continuo, la concentración inicial de metal tiene el efecto contrario, es decir, la columna se satura antes cuando la concentración de metal es alta. A mayores concentraciones de metal, la retención de iones por el biosorbente tiene lugar más rápidamente que a bajas concentraciones; como resultado se consigue más rápidamente la ruptura y saturación de la columna (Yan et al., 2001).

La pendiente de la curva es una medida de la eficiencia de la columna para llegar a la saturación; cuanto mayor sea la pendiente, mejor será el rendimiento de la columna. Al analizar este parámetro, la mayoría de los autores coinciden en que la pendiente de las curvas de ruptura aumentan al aumentar la concentración inicial de metal en el efluente (Naja y Volesky, 2006; Singh et al., 2012).

- **Fuerza iónica**

La fuerza iónica de una disolución es función de la concentración de todos los iones presentes en ella y juega un papel muy importante en la distribución de la carga eléctrica en la interfase sólido-líquido.

Por lo general, el aumento en la fuerza iónica conlleva una disminución en la capacidad de retención del metal debido a la disminución de la actividad del ión metálico y a la competencia entre los cationes, aunque depende de los casos concretos.

Njoku et al. (2011) observaron que el efecto del Ca^{2+} en la biosorción de metales era más significativo que la del Na^+ . Este hecho se debe a que el ión

divalente, Ca^{2+} , presenta mayor afinidad por los sitios activos, pudiendo competir de manera más fuerte por los sitios de unión que los iones monovalente de Na^+ .

Por otro lado, Reddy et al., (2010) investigaron el efecto de iones metálicos como el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , en la biosorción de Pb(II) por hojas de *M. oleífera*, llegando a la conclusión de que no tenían efectos significativos.

- **Competencia con otros iones**

Una de las principales dificultades en el estudio del proceso de biosorción de metales pesados de efluentes industriales, se debe, entre otros aspectos, a que en ellos se encuentran presentes generalmente más de una especie metálica. Cuando en el medio acuoso hay más de un metal, pueden tener lugar fenómenos de interferencia y competencia por lo que la evaluación, interpretación y representación de los resultados resulta mucho más compleja. La capacidad de biosorción puede verse afectada por tanto, por la presencia de otros metales pesados en la disolución, dependiendo de la diferente afinidad entre las especies iónicas de la disolución y los centros activos del material, apareciendo efectos de competitivos entre ambos metales y, en consecuencia una variación de la capacidad de retención de los metales, respecto a su capacidad en disoluciones con un único adsorbato.

Goyal y Srivastava (2009) obtuvieron que los porcentajes de eliminación de metales pesados por *Zea mays* en soluciones de un solo metal (Pb 87.34 %, Cd 79.36 %, Ni 71.98 % y Cr 76.43 %) eran mayores que los encontrados en disoluciones de varios metales (Pb 81.21 %, Cd 73.72 %, Ni 64.03 % y Cr 68.91 %).

Algunos autores que han estudiado sistemas con mezclas, han concluido que los biosorbentes suelen presentar mayor afinidad por los iones de mayor radio iónico (Puranik y Paknikar, 1999; Iqbal y Edyvean, 2005; Han et al., 2006; Chen y Wang, 2004; Fagundes-Klen, 2007; Shouaib et al., 2011; Ozacar y Sengil, 2005; Dionisio, 2012).

Otros investigadores, llegaron a la conclusión de que la interferencia en la biosorción de arseniato era más fuerte cuanto mayor era la valencia de los iones competidores (Nguyen et al., 2013).

- **Presencia de agentes complejantes**

La importancia de la presencia de agentes complejantes en las aguas residuales con metales pesados, radica en el hecho de que modifican la especiación de los metales presentes en la disolución y, en consecuencia, el proceso de biosorción se ve afectado notablemente. Aunque este factor no ha sido ampliamente estudiado y el número de trabajos al respecto es reducido, cabe destacar su importancia, especialmente en el tratamiento de aguas residuales industriales, ya que existen numerosas industrias que emplean agentes complejantes en su proceso productivo, como las pertenecientes al sector de tratamiento de superficies metálicas.

- **Selectividad**

La selectividad sería la preferencia o afinidad de un biosorbente por determinados metales pesados. Por ejemplo, Vimala y Das (2009) encontraron que la seta de ostra (*Pleurotus platypus*) mostraba una capacidad de adsorción mayor por el Cd, mientras que el champiñón común (*Agaricus bisporus*) presentaba mayor adsorción por el Pb(II).

- **Tiempo de equilibrio**

El tiempo de equilibrio es el instante a partir del cual se satura el biosorbente, por lo que a partir de éste no aumenta la cantidad de metal retenido por el mismo. La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio es fundamental para determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso (Lee et al., 2004; Blázquez et al., 2005). La reacción de biosorción de metales pesados normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocas horas (Izquierdo 2010).

- **Método de contacto**

Las dos formas de contacto posibles entre el biosorbente y el metal son en discontinuo (reactor encamisado) o en continuo (columna de lecho fijo), siendo el método de contacto otro factor que puede afectar a la capacidad de retención de los biosorbentes. Este efecto ha sido recogido en la bibliografía por diversos autores. Así, Gabaldón et al. (2000) observaron una mayor eliminación de cadmio y cobre sobre carbón activado en ensayos realizados en continuo respecto a la obtenida en ensayos en discontinuo, con desviaciones comprendidas entre el 20 % y el 40 % para el cadmio y entre el 15 % y el 22 % para el cobre. Palma et al. (2003) observaron un aumento en el rendimiento de eliminación de varios metales cuando se realizaron ensayos en columna de lecho fijo, respecto a la eliminación obtenida en los experimentos en discontinuo. Este efecto tiene su explicación en las condiciones ambientales particulares de las columnas de lecho fijo, en las cuales se producen interacciones específicas entre el soluto y el adsorbente. En las columnas de lecho fijo, la concentración de biosorbente es superior a la de los experimentos en discontinuo y la disolución alimento se bombea de forma continua, por lo que los solutos presentes en la columna se renuevan continuamente hasta que, una vez alcanzado el equilibrio, la concentración de metal en la disolución en contacto con el biosorbente es igual a la concentración de metal en la corriente de entrada (Izquierdo, 2010).

- **Pretratamiento del biosorbente**

Existen muchos tipos de posibles tratamientos del biosorbente: desde una molienda y tamizado del mismo para obtener un tamaño más adecuado, hasta una etapa de carbonización o de oxidación para obtener biosorbentes con mayor capacidad de biosorción. En general, se distinguen dos tipos de pretratamientos: los físicos (molienda, tamizado, lavado) y los químicos, en los que el biosorbente se hace reaccionar con un agente químico (aquí es necesaria una etapa posterior de lavado del biosorbente para eliminar los restos del reactivo químico empleado). El objetivo de cualquier tipo de

pretratamiento es aumentar la capacidad de biosorción, ya que el pretratamiento implica un coste adicional del proceso.

Algunos de los tratamientos más comunes son la disminución del tamaño de partícula, el tratamiento alcalino, el tratamiento ácido, la oxidación y la pirólisis.

En general, el tratamiento más frecuente que se realiza a un biosorbente es el químico. Así, por ejemplo Feng et al. (2011) obtuvieron un aumento en la capacidad de biosorción del cadmio y del níquel, al tratar químicamente la piel de naranja.

Diversos estudios revelan una mayor capacidad de biosorción en los biosorbentes sometidos a tratamientos químicos. Este hecho puede atribuirse al mayor número de sitios de unión, mejor intercambio iónico y a la formación de nuevos grupos funcionales, lo cual favorece la retención del metal (Nguyen et al., 2013).

Sin embargo, esto puede presentar algunas desventajas como el incremento en el coste del tratamiento, lo que reduce las ventajas del uso de biosorbentes sobre los adsorbentes convencionales (Park et al., 2010).

Además, los pretratamientos químicos pueden provocar la pérdida de biomasa lo que dificulta su uso a largo plazo. Por ejemplo los estudios de García-Mendieta et al. (2012) revelaron una pérdida de peso del 26,7 %, en el pretratamiento de la cáscara del tomate verde con formaldehído al 0,2 %.

1.3.2.3. Materiales empleados como biosorbentes

El tipo de sustratos de origen biológico que han sido estudiados para su empleo como biosorbentes, es muy diverso, incluyendo microorganismos (bacterias, hongos, levaduras, microalgas), algas marinas, residuos industriales (lodos activos, residuos procedentes de la fermentación), residuos naturales (cortezas de árboles, hierbas) y los procedentes de la agricultura (Fomina y Gadd, 2014).

Los residuos procedentes de la agricultura que se utilizan como biosorbentes pueden ser de gran variedad. Se puede usar diferentes partes de la planta como corteza, tallo, hojas, raíces, flores, frutos, cáscara, piel, salvado o hueso. Estos residuos están compuestos principalmente por celulosa, hemi-celulosa y lignina, los cuales poseen un alto contenido en grupos hidroxilos. En consecuencia, poseen, excelentes características para unirse a los metales pesados. Además, estos residuos contienen otros grupos funcionales como el carboxilo, fenólico, polisacáridos, amido, amino, sulfhidrilo, y otros alcoholes y ésteres, los cuales pueden sustituir un hidrógeno por un ion metálico presente en disolución o donar un par de electrones para formar complejos con los metales. Dada la abundancia de grupos de unión, los residuos agrícolas constituyen una fuente potencial de materiales adsorbentes para la descontaminación de metales pesados de las aguas residuales (Nguyen et al., 2013).

En la Tabla 1.10, se indican distintos tipos de biosorbentes para el Ni(II), ordenados de acuerdo a su capacidad de biosorción.

Tabla 1.10. Diversos biosorbentes de níquel y sus capacidades de biosorción (mg/g)

Biosorbente	Capacidad de biosorción (mg/g)	Referencia
Cascara de anacardo*	456,30	Nguyen et al., 2013
Cascara de naranja*	162,60	Nguyen et al.,2013
Carbón de fibra de cáscara de coco*	62,50	Kadirvelu et al., 2001
Cascara de naranja	62,30	Nguyen et al. 2013
Piel de yuca	57,00	Nguyen et al.,2013
Salvado de arroz*	46,51	Nguyen et al., 2013
Bacillus thuringiensis	43,13	Oves et al., 2013
Cabeza de camarón	42,65 Hernández,	2009
<i>Chlorella vulgaris</i> (alga verde unicelular)	42,30	Cetinkaya et al., 1999
Escamas de mojarra	41,39 Hernández,	2009

Tabla 1.10. (Continuación)

Biosorbente	Capacidad de biosorción (mg/g)	Referencia
Cáscara de piñón	40,67	Hernández, 2009
Olote de maíz	40,00	Hernández, 2009
Hoja de maíz	39,43	Hernández, 2009
Corteza de capulín	38,84	Hernández, 2009
Residuo de uva	38,3	Escudero et al., 2008
Cono de ocote (Pinus sp.)	37,16	Hernández, 2009
Polvo de carbón activado	31,08	Nguyen et al., 2013
Aspergillus niger	28,10	Ewecharoen et al., 2008
<i>Scenedesmus obliquus</i> (alga verde)	18,70	Cetinkaya et al., 1999
Pulpa de remolacha	17,00	Ewecharoen et al., 2008
Barro rojo	15,00	Kadirvelu et al., 2001
Turba	14,5	Gupta et al., 2009
Cáscara de avellana	10,10	Ewecharoen et al., 2008
Médula de coco	9,50	Ewecharoen et al., 2008
Corteza Yohimba	8,91	Villaescusa et al., 2000
Cáscara de arroz	8,86	Ewecharoen et al., 2008
Ramón del olivo	8,38	Presente trabajo
Cáscara de piña de pino	7,5	Presente trabajo
Residuo de café	7,3	Escudero et al., 2008
Cascara de banana	6,8	Ewecharoen et al., 2008
Residuos de zanahoria negra	6,51	Nuhoglu y Malkoc, 2009
Quitosano inmovilizado en bentonita	6,10	Nguyen et al., 2013
Lignina 6,	0	Guo et al., 2008

Tabla 1.10. (Continuación)

Biosorbente	Capacidad de biosorción (mg/g)	Referencia
Corcho 4	,10	Villaescusa et al., 2000
Pinus sylvestris (cono)	3,2	Can et al., 2006
Trigo	2,29	Thevannan et al., 2010
Bagazo de caña	2,23	Alomá et al., 2012
Residuo de aceituna	2,1	Fiol et al., 2006

* *biosorbente con pretratamiento.*

Las características importantes a tener en cuenta para que los biosorbentes se consideren a nivel comercial son la capacidad de biosorción, la selectividad, la capacidad de regeneración, la cinética de la transferencia de materia y el coste (Fomina y Gadd., 2014).

En el presente trabajo se ha pretendido aprovechar residuos agrícolas presentes en Andalucía, y en concreto cercanos a la provincia de Granada, con el objetivo de diversificar el uso de estos residuos, mejorar el aprovechamiento energético de los mismos para la sustitución de combustibles fósiles, obtener un mayor autoabastecimiento y diversificación energética, y contribuir al mantenimiento de la actividad de estas zonas rurales.

Según muestra la Figura 1.12, el potencial de biomasa en Andalucía es de 3.958 kilotoneladas equivalentes de petróleo (ktep) al año, lo que supone un recurso muy abundante en nuestra región con el que podría cubrirse el 22,5 % del total del consumo de energía primaria en Andalucía, o lo que es lo mismo, el equivalente a lo que consumirían energéticamente más de 834.000 habitantes de Andalucía (A.A.E., Agencia Andaluza de la Energía, 2014)

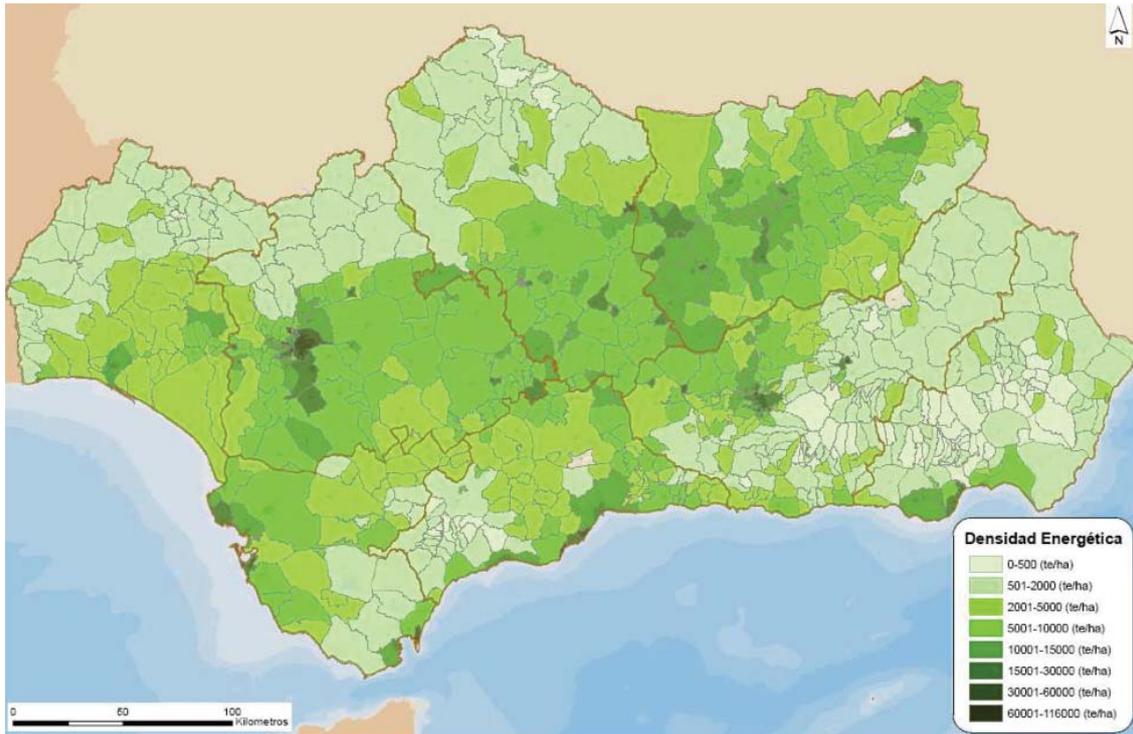


Figura 1.12. Mapa de recurso e instalaciones de biomasa en Andalucía; Potencial de biomasa en Andalucía

La principal fuente de este potencial es la biomasa del olivar y de las empresas asociadas a este cultivo: el conjunto de podas, hoja de almazara, orujo, orujillo y hueso de aceituna, subproductos que son aprovechados como biocombustibles de elevada calidad y que suponen aproximadamente el 40 % del potencial total. Pero cuenta también con residuos agrícolas procedentes de invernaderos, de viñedos, del cultivo del girasol, así como de cultivos energéticos y residuos forestales. Según los datos de la A.A.E., de las 8.759.700 hectáreas que configuran Andalucía, un 29,6 % es forestal y un 44,3 % agrícola.

Las Figuras 1.13 y 1.14 muestran el potencial de biomasa procedente de residuos agrícolas y forestales en Andalucía, respectivamente.

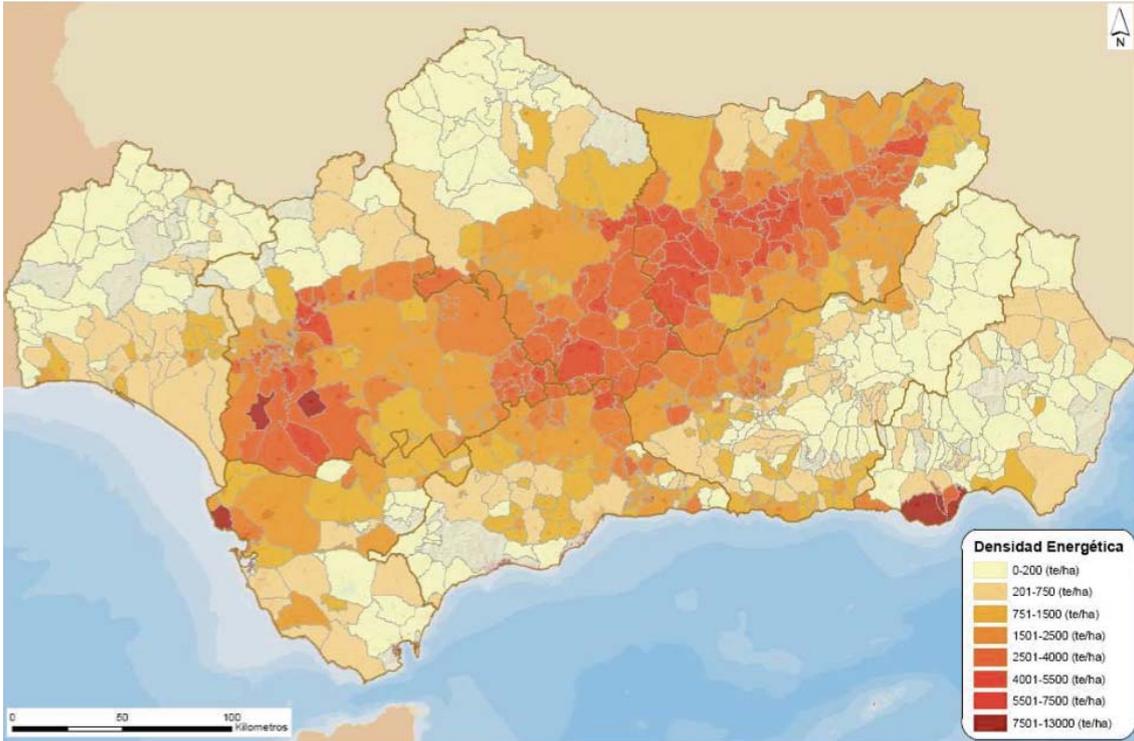


Figura 1.13. Potencial de residuos agrícolas en Andalucía

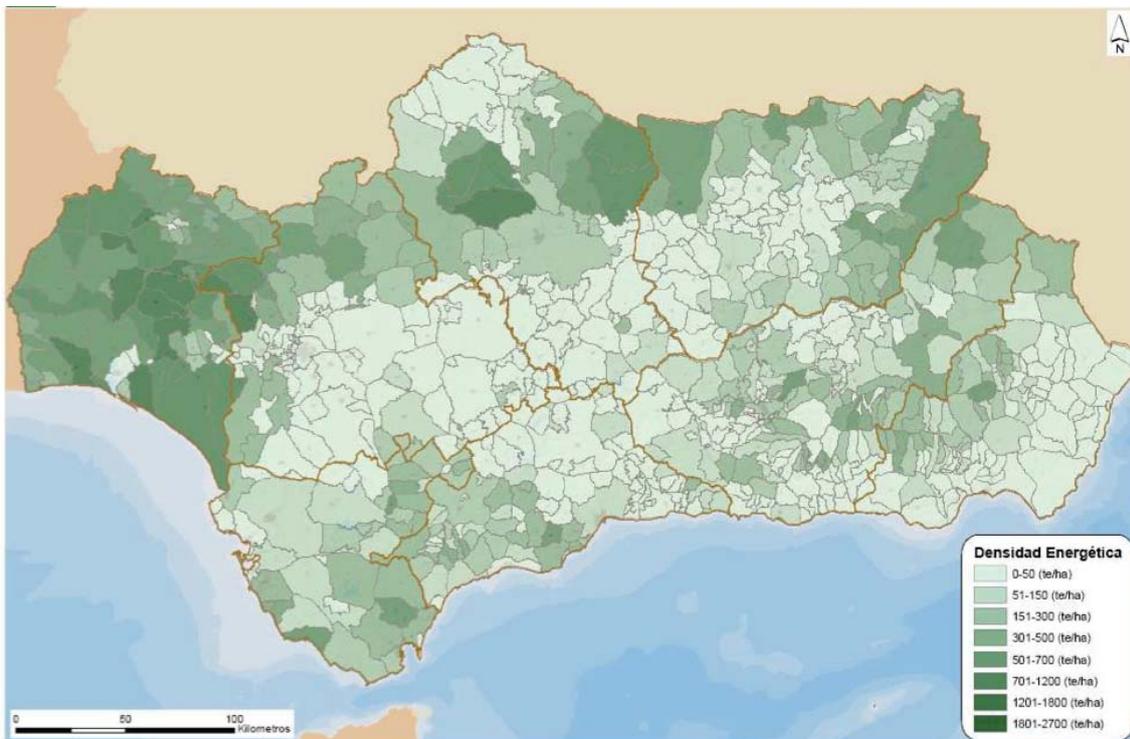


Figura 1.14. Potencial de residuos forestales en Andalucía

En cuanto a la distribución por provincias del potencial de biomasa destacan tres: Jaén, Sevilla y Córdoba, que suman el 60 % del total, tal como muestra la Figura 1.15.

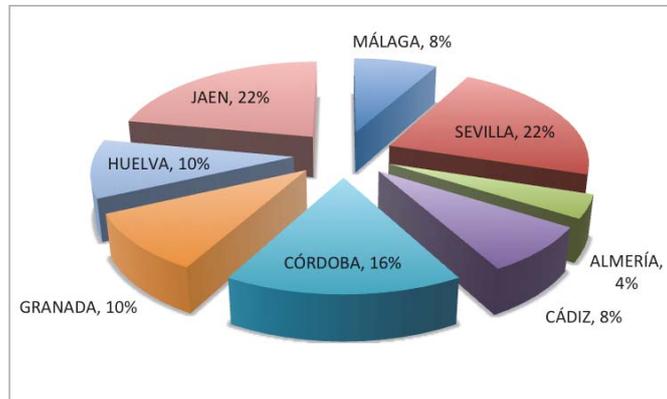


Figura 1.15. Distribución provincial del potencial de biomasa en Andalucía

La Figura 1.16 muestra la distribución del potencial de biomasa en Andalucía por tipos (La biomasa en Andalucía, 2013).

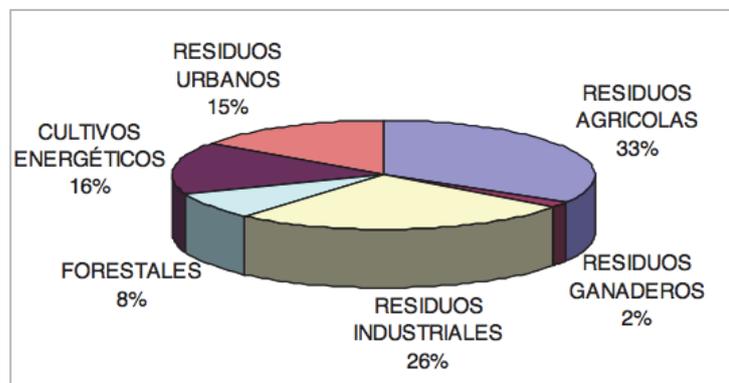


Figura 1.16. Distribución del potencial de biomasa en Andalucía

Del 33 % de potencial de biomasa agrícola, la mayoría es de cultivo del olivar, y dentro del 8 % de potencial de biomasa forestal, la mayoría es de pino, como se muestra en la Tabla 1.11, indicando la cantidad de cada residuo, en toneladas y su valor energético, en kilotoneladas equivalentes de petróleo.

Tabla 1.11. Desglose del potencial por tipo de biomasa (informe técnico A.A.E., fecha de actualización 30 de junio de 2012)

Tipo de Biomasa		Toneladas	ktep
<i>Residuos agrícolas</i>	Subtotal biomasa agrícola	4.606.473	1.321,29
	<i>Olivar</i>	2.524.419	803,25
	Frutal 112.	611	23,09
	Cítrico 58.	381	11,82
	Subtropical 17.	441	4,29
	Vid 48.	305	11,88
	Girasol 524.	533	152,39
	Invernaderos 415.	070	49,81
	Arroz 145.	910	40,85
	Algodón 721.	353	216,41
	Tomate 38.	449	7,50
<i>Forestales</i>	Subtotal biomasa forestal	1.345.840	322
	Quercus 283.	237	76
	Eucalipto 488.	706	83
	Populus 9.	087	2
	<i>Pinus</i>	564.994	161

A continuación se detallan algunas características relativas al ramón del olivo y a la cáscara de piña piñonera, residuos seleccionados para el estudio realizado en este trabajo.

1.3.2.3.1. Ramón del olivo

Andalucía cuenta con una importante riqueza biomásica, en gran parte procedente del cultivo del olivar y de sus industrias derivadas. Destaca la biomasa del olivar como punto preferente ya que la producción de aceite de oliva, uno de nuestros productos más preciados, es fuente además de numerosos subproductos con un contenido energético importante (orujo, orujillo, el hueso de aceituna y la poda de olivar).

En Andalucía durante el año 2011 se alcanzó una superficie de 1.500.000 ha de olivar, que en una campaña media producen unas 4.650.000 de toneladas de aceituna. De éstas, aproximadamente 4.300.000 t/año se destinan a obtención de aceite de oliva, y las restantes 350.000 t/año van a industria de aderezo de aceituna de mesa. La cantidad media de aceite que se produce es de 900.000 toneladas anuales (Agencia Andaluza de la Energía, 2013).

El olivar destinado a aceituna de mesa debe ser podado cada año, mientras que el destinado a la obtención de aceite de oliva se poda cada dos años. Como media, puede considerarse que 1 ha de olivar genera 3 toneladas de poda, por lo que de media se generan más de 2.000.000 de toneladas de poda al año.

La contribución energética del olivar podrá incrementarse sólo si se valoriza adecuadamente la poda y la hoja de almazara, ya que tanto orujos, orujillo y el hueso, se vienen empleando ya casi en su totalidad en proyectos energéticos y existe muy poco margen para la puesta en marcha de nuevos proyectos a partir de estas biomásas.

El uso energético de la poda ha estado ligado tradicionalmente al empleo de la leña como combustible doméstico. Sin embargo, durante la última década, el uso de la poda de olivo como combustible en forma de astilla ha experimentado un notable incremento debido a:

- La mejora de la retribución económica de los residuos agrícolas para generación de electricidad en el RD 661/2007.
- La necesidad de introducir nuevas fuentes de biomasa en plantas de generación eléctrica existentes y de nueva construcción.
- Expectativas surgidas en torno a la producción de pellets para uso doméstico, que no se han llegado a materializar por el elevado contenido en cenizas que le conferían al pellet obtenido. Todo ello ha contribuido a desarrollar un incipiente sector, que incluye a empresas de fabricación y distribución de maquinaria agrícola, adaptada y/o específica al

procesado y acopio de biomasa en campo, a las empresas de servicio agrícola, a empresas comercializadoras de biomasa, y por supuesto a promotores y consultores energéticos.

Aun así, el uso actual de este tipo de biomasa no alcanza ni el 10 % de todo su potencial, y hay además grandes diferencias en cuanto a zonas geográficas, que determina que en algunas comarcas su aprovechamiento sea inexistente. Esto se debe a que su desarrollo depende de la demanda y el consumo que de ella se realice, y en la actualidad este consumo está ligado casi exclusivamente de las plantas de generación eléctrica con biomasa, por lo que en aquellas zonas donde no hay posibilidad de venta, la quema y el aporte al suelo siguen siendo las únicas opciones del agricultor. En la Figura 1.17 se muestra un detalle de la astilla de poda del olivar.



Figura 1.17. Detalle de astilla de poda de olivar

En lo que respecta a la hoja y ramón del olivo, Nefzaoui (1983) ha calculado las cantidades que se muestran en la Tabla 1.12.

Tabla 1.12. Cantidades de leña y de hoja y ramón de olivo obtenidas en función del tipo de poda y de la edad del olivar

Edad del árbol	Tipo de poda	Cantidad total de leña, kg/árbol	% de hojas y ramón	Cantidad de hojas y ramón, kg/árbol
Joven	ligera	-	-	-
	a fondo	30	60	18
Adulto	ligera	50	50	25
	a fondo	100	30	30
Viejo	ligera	-	-	-
	a fondo	100	12	12

Los rendimientos son muy variables, oscilando de 10 a 25 kg y pudiendo alcanzar 45 kg en olivos cuyas condiciones de cultivo son favorables. La media ponderada por árbol sería de unos 22 kg de ramón según Parellada y Gomez Cabrera (1983).

A nivel mundial, hay aproximadamente 750 millones de olivos, el 98 % de ellos situados en la región mediterránea, donde se produce más del 97 % del aceite de oliva. Los mayores productores de aceite de oliva en el mundo son España, Italia y Grecia, seguidos de Turquía, Túnez y en menor extensión, Portugal, Marruecos y Algeria (Tsagaraki et al., 2007)

1.3.2.3.2. Cáscara de piña piñonera

El **Pinus pinea** es una especie ampliamente extendida por la geografía española, ya sea plantado o formando masas naturales. Su facilidad de cultivo lo convierten también en una importante alternativa en la recuperación de zonas forestales.

Esta especie ha sido tradicionalmente muy intervenida, lo que dificulta la definición de sus límites biogeográficos y bioclimáticos. La estimación de la superficie ocupada por *Pinus pinea* es compleja debido a que esta especie se encuentra con frecuencia compartiendo su dominio o como subordinada, en

especial con *Quercus suber*, *Quercus ilex* y *Pinus pinaster*, y en otros casos forma pequeños bosquetes difícilmente cartografiables o inventariables. Se considera a la isla de Creta como su origen inicial, y se supuso una expansión por todo el «mare nostrum» a cargo de los romanos. Hoy se cree que su área inicial era mucho mayor y que abarcaba casi todo el círculo mediterráneo, y a España en especial, en donde es claramente autóctono, como han demostrado diversas investigaciones (Blanco, 1997). Actualmente llega hasta China y se ha extendido mucho por repoblación artificial, principalmente en España, Italia y Portugal. Según la FAO, el pino piñonero abarca en total un área mundial de 480.000 ha: el 75 % en España, el 9 % en Portugal, el 5 % en Italia y el 9 % en Turquía (Barranco y Ortuño, 2004).

En España se extiende de manera natural en Andalucía, Cataluña y en las dos Mesetas. Aparecen frecuentemente pies sueltos o pequeños rodales en Mallorca, litoral levantino, o entre cultivos. Las repoblaciones llevadas a cabo durante el siglo XX se han realizado tanto en zonas arenosas litorales como continentales, así como en matorrales degradados en áreas de dominio del alcornocal y del encinar. Desde el Primer al Segundo Inventario Forestal Nacional se ha producido un notable incremento del número de pies mayores, que ha pasado de 37,1 a 95,6 millones, si bien en gran medida se debe al crecimiento de los pies de menor edad.

Según el anuario de estadística forestal de 2007 realizado a partir del Tercer Inventario Forestal Nacional, en términos de superficie, el *Pinus Pinea* se encuentra entre las diez especies principales, como se muestra en la Tabla 1.13. En los posteriores anuarios de estadística forestal disponibles hasta el 2012, deja de encontrarse a la especie *Pinus Pinea* entre las diez especies principales, lo que supone una disminución de esa especie respecto a las demás. Aunque sigue siendo una de las principales especies empleadas en las repoblaciones protectoras.

Tabla 1.13. Superficie de las diez especies principales

ESPECIE	SUPERFICIE (Ha)				
	<i>Monoespecífica principalmente</i>	<i>En mezcla con coníferas</i>	<i>En mezcla con quercíneas</i>	<i>En mezcla con otras frondosas</i>	<i>Mezcla de varias especies de coníferas y frondosas</i>
Q.ilex	3.374.590	181.919	503.788	31.999	58.450
P.halepensis	1.920.627	126.543	64.745	7.223	15.337,34
P.pinaster	1.149.937	260.123	48.543	210.290	33.782
P.sylvestris	969.137	203.443	-	3.683	291.348
Q.pyrenaica/Q. humilis	692.218	27.788	428.733	75.140	122.996
Eucalyptus sp.	585.853	172.308	-	52.139	57.735
Q.rober/ Q.petraea	298.472	-	96.308	152.424	53.866
Q.suber	290.200	29.498	147.425	65.629	17.914
Fagus sylvatica	432.904	25.399	28.142	23.524	15.337
P.Pinea	316.748	91.014	7.611	-	-

En la Tabla 1.13 se puede ver que se dispone una superficie de 415.373 hectáreas de Pinus Pinea en España en el año 2007, de las cuales Andalucía tiene aproximadamente el 50 % de esa superficie (Martínez, 2008).

Según el INF 3 (Tercer Inventario Forestal Nacional, 2007), el Pinus Pinea está catalogado en el nivel 6, grupo de pinares autóctonos de la región mediterránea, bosque, monte arbolado con uso forestal. El 100 % se da en monte alto, siendo el origen de la masa por especie de 66 % por plantación y 34 % sistema mixto semilla-plantación.

En Andalucía, las principales masas de pino piñonero se encuentran en el litoral onubense y gaditano, en general grandes masas artificiales, producto de repoblaciones que en algunos casos se remontan al siglo XVI, y probablemente anteriores, y en su gran mayoría proceden de la utilización de esta especie en la fijación de los cordones de dunas costeras. Su aprovechamiento maderable se encuentra en declive, dada la situación general del mercado nacional y la baja posibilidad de estas masas, en tanto que la producción de piña ha ido adquiriendo mayor relevancia, ya que aparte de su valor intrínseco, aporta

importantes beneficios sociales en las comarcas costeras de Huelva y Cádiz. La recogida de la piña se realiza durante el final del otoño y el principio del invierno. Córdoba y Jaén tienen también un gran potencial productivo, aunque principalmente son montes protectores, sobre todo en las zonas del interior y con peligro de erosión. La distribución porcentual de producción en las provincias andaluzas señaladas es Huelva: 21,17 %, Córdoba: 14,52 %, Jaén: 13,59 % y Cádiz: 3,07 % (Martínez, 2008).

La producción media de piñas (fruto del pino piñonero) por hectárea en España es muy variable y con importantes oscilaciones de año en año, entre 300 y 1200 kg de piña por 1 ha de cultivo (Dionisio, 2012).

Las piñas alcanzan su desarrollo total al finalizar su tercer período vegetativo, no estando el piñón maduro hasta los treinta meses de la floración. Las piñas se abren inmediatamente después de su maduración, y, en consecuencia, el período de recogida es muy corto. La Figura 1.18 muestra una imagen de la piña de *Pinus Pinea* (Dionisio, 2012).



Figura 1.18. Piña de *Pinus Pinea*

Las piñas, una vez recogidas, se extienden en eras de secado solar, y luego se amontonan o almacenan para que pasen el invierno hasta el verano, momento en el que se extraerán los piñones. Este procedimiento es el más primitivo, pero también el más barato, recomendable para países cálidos y secos como España. El secado artificial, llamado en verde, permite un desgranado continuo, y por lo tanto no se concentra la oferta y se mantiene la maquinaria en funcionamiento todo el año, pero conlleva riesgos por deterioro del piñón. Posteriormente, lo que queda de la piña se pasa por unos molinos desgranadores que terminan de separar los piñones de las brácteas y el

corazón de la piña. Estos piñones se seleccionarán y limpiarán de los restos por medio de cribas y máquinas de aire a presión. Los piñones, en prieto o con cáscara, se almacenan, y, según la demanda, se descascaran y posteriormente se elaboran.

La cáscara de piña, compuesta por el corazón, la hoja de piña y serrín que se obtiene en su molienda, es de gran calidad y un poder calorífico entre 4000 y 4300 kcal/kg, por lo que se utiliza como combustible tanto en instalaciones domésticas como industriales.

No obstante, este residuo carece de valor en el mercado, como muestra la Tabla 1.14.

Tabla 1.14. Productos comprados por las empresas comercializadoras de piñón en Pedrajas de San Esteban, Valladolid (fuente: Montes y sociedad: saber qué hacer, 2009)

Tipo de producto	Precio en €/Kg				
	2005	2006	2007	2008	MEDIA
Piñas	0,55	0,65 0,	80 0,	95 0,	74
Piñón con cáscara	3,60	4,00 5,	00 5,	50 4,	53
Piñón blanco	17	20 23 28	22		
Cáscara	0,06	0,06 0,	06 0,	06 0,	06

La cáscara de piña piñonera usada en el presente estudio ha sido suministrada por la empresa Carsan Biocombustibles S.L., localizada en Padul (Granada).

1.4. Valorización energética del biosorbente agotado

Uno de los grandes problemas de la humanidad es su dependencia de los combustibles fósiles, que además son limitados y provocan un fuerte impacto ambiental. Con esta situación de partida, es imprescindible encontrar nuevas fuentes que garanticen el suministro de energía a la población en un futuro. Por tanto, el reto actual es conseguir que las energías renovables sustituyan, en la medida de lo posible, a esos combustibles.

Por otra parte, la generación y gestión de los residuos constituyen dos temas prioritarios en las sociedades modernas. El abandono o la gestión inadecuada producen impactos notables en los medios receptores, y pueden provocar

contaminación en el agua, en el suelo, en el aire, contribuir al cambio climático y afectar a los ecosistemas y a la salud humana. Sin embargo, cuando los residuos se gestionan de forma adecuada se convierten en recursos que contribuyen al ahorro de materias primas, a la conservación de los recursos naturales, del clima y al desarrollo sostenible.

El primer paso debe ser la minimización mediante la prevención o reducción en origen de la generación de residuos, introduciendo cambios en los procesos de producción, materias primas e incluso en los hábitos de los consumidores, olvidando la vieja filosofía de usar y tirar. Cuando no es posible la prevención, los materiales de desecho deben ser reutilizados, reciclados o usados como fuente de energía. Como último recurso, los residuos deben ser eliminados de forma segura, lo que en la mayor parte de las regiones europeas significa su descarga en vertederos.

En lo que se refiere a la biosorción, una vez efectuado el proceso, la regeneración y la reutilización del material biosorbente, deben ser consideradas a la hora de estudiar la eficiencia y viabilidad del proceso. La mayoría de los autores estudian la posibilidad de realizar un tratamiento regenerador o recuperador mediante el empleo de técnicas como la dilución en ácidos o bases fuertes (Lodeiro et al., 2006; Singh et al., 2008; Duarte Zaragoza et al., 2011 y Singha y Das, 2011). Mediante estas técnicas se recupera el metal y se obtiene un biosorbente que puede volver a ser utilizado en un nuevo ciclo de biosorción, con propiedades semejantes a su antecesor. Si el biosorbente puede ser regenerado a partir de un ciclo de desorción, sin que sea dañada su estructura, el proceso es mucho más interesante.

Cuando el biosorbente se encuentra totalmente agotado, las soluciones que más se plantean son el vertido controlado o la incineración, ya que muchos de los sólidos que se utilizan como materiales biosorbentes (hueso de aceituna, cáscara de almendra, cáscara piña, corteza de pino, cáscara de arroz, etc.) son residuos agrícolas y forestales que hoy día tienen su aplicación como combustibles. En ese sentido, la biosorción podría ser complementaria a la combustión, gasificación o pirólisis, si el material agotado se destina a la producción de energía.

La opción del vertido controlado puede implicar diversos problemas, especialmente relacionados con la posible contaminación de las aguas subterráneas por disolución y/o arrastre de determinados compuestos presentes en los sólidos. Con respecto a la incineración, hay que considerar que la combustión del biosorbente produciría cenizas con una alta concentración del metal deseado, aunque la reducción de volumen con respecto al material original sería considerable. También hay que tener en cuenta que determinados metales pueden pasar a los gases de combustión formando compuestos volátiles, lo que implicaría la necesidad de métodos de depuración de gases para la eliminación de dichos compuestos antes de ser emitidos a la atmósfera (Vijayaraghavan y Yun, 2008).

Si se plantea su valorización energética, existen una gran variedad de procesos posibles que dan lugar a diferentes distribuciones de productos con distintas aplicaciones finales. El objetivo común es la transformación de un residuo en un producto útil (calor, electricidad o biocombustible). Fundamentalmente, estos procesos se clasifican en dos grandes grupos reflejados en la Figura 1.19.

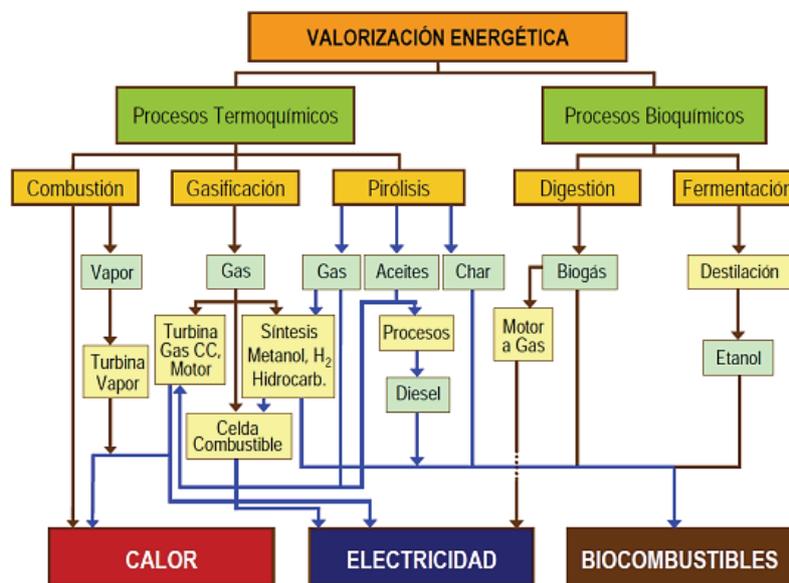


Figura 1.19. Clasificación general de los procesos de valorización energética de residuos

Los métodos bioquímicos o biológicos se basan en la utilización de diversos tipos de microorganismos para degradar las moléculas a compuestos más

simples de alta densidad energética. Los más conocidos son la fermentación alcohólica para producir etanol, y la digestión anaerobia para producir biogás.

Los procesos termoquímicos se basan en la utilización del calor como fuente de transformación de la biomasa, implicando reacciones químicas irreversibles a alta temperatura y pudiendo trabajar con la acción de catalizadores. También aportan la ventaja de que se puede emplear un amplio rango de materias primas; de hecho, cualquier material con contenido en carbono puede ser transformado mediante procesos termoquímicos, asimismo, estos procesos generan productos de distinta naturaleza.

Dependiendo de la cantidad de oxígeno presente, se distinguen tres tipos de procesos termoquímicos: combustión, gasificación y pirólisis. La Tabla 1.15 muestra un resumen comparativo de todos ellos.

Tabla 1.15. Procesos termoquímicos más importantes (Elias, 2005)

Definición	Temperatura	Aplicaciones
Combustión Oxidación completa con exceso de aire	De 700 a 1400 °C	Toda clase de residuos preferentemente sólidos con PCI modesto
Gasificación Oxidación parcial con defecto de aire	De 600 a 1500 °C	Toda clase de residuos preferentemente sólidos con PCI medio
Pirólisis Descomposición térmica del residuo en ausencia de agente oxidante	De 300 a 1000 °C	Residuos, preferentemente sólidos y líquidos con PCI alto-medio

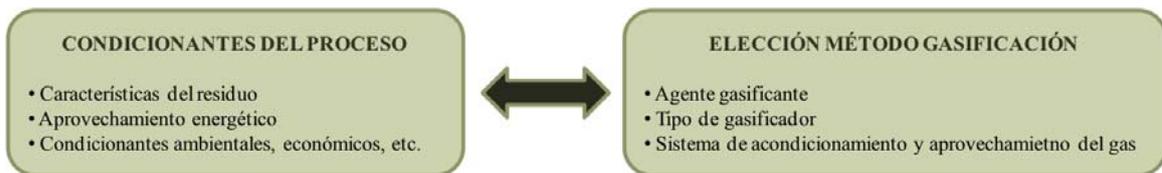
- **Combustión**

La combustión es un proceso en el que se hace reaccionar un material con oxígeno a altas temperaturas. Como resultado de la combustión se produce una oxidación completa de los elementos constituyentes de la biomasa para producir una serie de sustancias gaseosas, siendo las más importantes CO_2 y vapor de H_2O . Durante la reacción se libera energía química del combustible en

forma de calor que puede ser utilizada para producir energía térmica y/o eléctrica.

- **Gasificación**

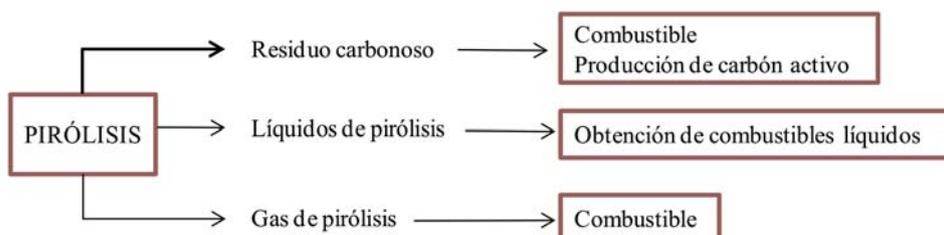
La gasificación es un proceso termoquímico a alta temperatura en el cual un combustible sólido en presencia de una cantidad limitada de agente oxidante se convierte en gas combustible, pequeñas proporciones de otros hidrocarburos más pesados y un residuo sólido que contiene cenizas. El objetivo de un proceso de gasificación es transferir la mayor parte de la energía química del combustible sólido al combustible gaseoso, ya que, son muchas las ventajas de tener un combustible como gas en lugar de como sólido, entre las que se encuentran su facilidad de transporte, su combustión más eficiente y una mayor posibilidad de uso en distintas aplicaciones de producción de energía. La elección del método para llevar a cabo el proceso de gasificación depende de varios factores y se puede resumir en el siguiente esquema:



- **Pirólisis**

La pirólisis consiste en la descomposición físico-química de la materia bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. En el sentido más estricto el proceso de pirólisis debe realizarse en ausencia de oxígeno. Sin embargo, actualmente se utiliza el término de pirólisis en un sentido más amplio, para describir los cambios químicos provocados por la acción del calor, incluso con aire u otros aditivos.

Como productos de la pirólisis se obtienen gases (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO y otros), líquidos (alquitranes, aceites, acetona, ácido acético, metanol, compuestos oxigenados complejos, etc.) y un residuo carbonoso (char o ecocoque), cuyas cantidades relativas dependen de las propiedades del residuo a tratar y de los parámetros de operación seleccionados. En el siguiente esquema se resumen los productos obtenidos y las principales aplicaciones de los mismos.



El residuo carbonoso producido, también llamado char o coque se puede aplicar de forma global en dos áreas distintas:

- Doméstica: Barbacoas o estufas calefactoras principalmente
- Industrial: Combustible, obtención de carbón activo

Respecto a los líquidos de pirólisis, aunque existen diversas aplicaciones dentro de un amplio campo, es en las plantas de producción de energía eléctrica donde se prevé que estos combustibles pueden tener mayor utilidad.

Por otra parte, en determinadas condiciones de operación, es posible producir únicamente gas. Este gas podría ser utilizado con fines energéticos o químicos, teniendo en cuenta que se puede tener presencia de insaturados C_2H_4 - C_2H_2 y presencia de CO y de H_2 (gas de síntesis para metanol o amoníaco). Su ventaja con respecto a la gasificación con aire o con oxígeno es el aumento sensible del poder calorífico del gas, dada la ausencia de nitrógeno y la baja tasa de CO_2 .

Cuando la pirólisis pretende optimizar la producción de carbón, se lleva a cabo muy lentamente con tiempos de residencia de horas o incluso días. Si la reacción transcurre en unos pocos segundos a temperatura inferior a $650\text{ }^\circ\text{C}$ y con enfriamiento rápido de los productos generados se favorece el rendimiento de líquidos. A temperaturas elevadas y con tiempos de residencia altos se maximiza la producción de gas.

REFERENCIAS

A

Abbas, S.H., Ismail, I.M., Mostafa, T.M., Sulaymon, A.H., 2014. Biosorption of Heavy Metals: A Review. *Journal of Chemical Science and Technology*, 3, 74-102.

Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N., 1993. Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology*, 27, 2638-2647.

A.A.E., Agencia Andaluza de la Energía; Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo. <https://www.agenciaandaluzadelaenergia.es>. Última consulta: 10/10/2015.

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), 2005. Reseña Toxicológica del Níquel; ToxFAQs: Níquel. http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.html. Última consulta: 1/03/2015.

Ajmal, M., Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R., 2003. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Bioresource Technology*, 86, 147-149.

Aksu, Z., Kutsal, T.A., 1991. A bioseparation process for removing Pb(II) ions from wastewater by using *C. vulgaris*. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 52, 108-118.

Al-Asheh, S., Duvnjak, Z., 1998. Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms. *Separation Science and Technology*, 33, 1303-1329.

Alomá I., Martín-Lara M.A., Rodríguez I.L., Blázquez G., Calero M., 2012. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43, 275–281.

Anuario de estadística forestal 2007-2011. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medioambiente. <http://>

www.magrama.gob.es/es/biodiversidad/estadisticas/forestal_anuarios_todos.aspx. Última consulta: 10/10/2015.

Atkinson, B.W.; Bux, F. y Kasan, H.C., 1998. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA*, 24, 151- 164.

B

Baker, R.W., 2004. *Electrodialysis*, En: *Membrane Technology and Applications*, Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK.

Banerjee, K., Ramesh, S.T., Nidheesh, P.V., Bharathi, K.S., 2012. A novel agricultural waste adsorbent, watermelon shell for the removal of copper from aqueous solutions. *Iranica Journal Energy Environment*, 3, 143-156.

Barakat, M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361-377.

Barranco J., Ortuño, S.F., 2004. Aproximación al sector del piñón en España, *Revista Española de Estudios Agrosociales y Pesqueros*, 201, 165-192.

Baytak, S., Turker, A.R., 2005. The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III), *Talanta*, 64, 938-945.

Blanco, E., 1997. *Los bosques ibéricos. Una interpretación geobotánica*. Ed. Planeta, Barcelona, España.

Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Ruiz-Núñez, L.F., 2005. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry*, 40, 2649-2654.

C

Can, M.Y., Kaya, Y., Algur, F., 2006. Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology*, 97,1761–1765.

Cetinkaya, G., Aksu, Z., Öztürk, A., Kutsal, T., 1999. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry*, 34, 885–892.

Chen, G.H., 2004. Electrochemicals technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38, 11-41.

Chen, J.P., Wang, L., 2004. Characterization of metal adsorption kinetics properties in batch and fixed-bed reactors. *Chemosphere*, 54, 397–404.

Chubar, N., Carvalho, J.R., Correia, M.J.N., 2004. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 238, 51-58.

Cox, J.S., Smith, D.S., Warren, L.A., Ferris, F.G., 1999. Characterizing heterogeneous bacterial surface functional groups using discrete affinity spectra for proton binding. *Environmental Science and Technology*, 33, 4514–4521.

D

Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37, 4311-4330.

Dionisio, E., 2012. Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España.

Duarte Zaragoza, V.M., Carrillo R., Gutiérrez Castorena C.M., 2011. Lead sorption-desorption from organic residues. *Environmental Technology*, 32, 353-

361.

Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. Surface Complexation Modeling, John Wiley & Sons, New York, USA.

E

Eilbeck, W.J., Mattock, G., 1987. Chemical processes in waste water treatment, Ellis Horwood Limited, Chichester, UK.

Elias, X., 2005. Tratamiento y Valorización Energética de Residuos. Ed. Díaz de Santos. Fundación Universitaria Iberoamericana, Madrid, España.

El níquel en la sociedad, 2010. Nickel Institute.
<http://www.nickelinstitute.org/NickelUseInSociety.aspx>. Última consulta: 30/07/2015.

El níquel en la Unión Europea, 2012. Nickel Institute.
[http://www.nickelinstitute.org/~//media/Files/MediaCenter/NiInEU/NICKEL_EUROPE_ES%20\(2\).ashx?la=en](http://www.nickelinstitute.org/~//media/Files/MediaCenter/NiInEU/NICKEL_EUROPE_ES%20(2).ashx?la=en). Última consulta: 5/10/2015.

Escudero, C., Gabaldón, C., Marzal, P., Villaescusa, I., 2008. Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 476–485.

Ewecharoen A., Thiravetyan P., Nakbanpote W., 2008. Comparison of nickel adsorption from electroplating rinse water by coir pith and modified coir pith. *Chemical Engineering Journal*, 137, 181–188.

F

Fagundes-Klen, M. R., Ferri, P., Martins, T. D., Tavares, C. R. G., Silva, E. A., 2007. Equilibrium study of the binary mixture of cadmium–zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. *Biochemical Engineering Journal*, 34, 136–146.

doi:10.1016/j.bej.2006.11.023.

Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 49–54.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*, 50, 132-140.

Fomina, M., Gadd, G.M., 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3-14.

Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-18.

G

Gabaldón, C., Marzal, P., Seco, A., Gonzalez, J. A., 2000. Cadmium and Copper Removal by a Granular Activated Carbon in Laboratory Column Systems. *Separation Science and Technology*, 35, 1039–1053.
doi:10.1081/SS-100100209.

Gadd, G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28.

García-Mendieta, A., Olgúin, M.T., Solache-Ríos, M., 2012. Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica* Lam) for iron, manganese and iron–manganese from aqueous systems. *Desalination*, 284, 167-174.

Gavrilescu, M., 2004. Removal of heavy metals from the environment by biosorption, *Engineering in Life Sciences*, 4, 219-232.

Glasstone, S., Laidler, K.J., Eyring, H., 1941. *The Theory of Rate Processes*,

McGraw- Hill, New York, USA.

Gonen, F., Serin, D.S., 2012. Adsorption study on orange peel: removal of Ni (II) ions from aqueous solution. *African of Journal Biotechnology*, 11, 1250-1258.

Goyal, P., Srivastava, S., 2009. Characterization of novel Zea mays based biomaterial designed for toxic metals biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1206-1211.

Guo, X., Zhang, S., Shan,X.Q., 2008. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 134–142.

Gupta, B.S., Curran, M., Hasan, S., Ghosh, T.K., 2009. Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *Journal Environmental Management*, 90, 954–960.

H

Han, R., Lu, Z., Zou, W., Daotong, W., Shi, J., Jiujun, Y., 2006. Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand. II. Equilibrium study and competitive adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 480–488.

Hernández, A., 2009. Biosorción de níquel divalente por materiales biológicos inactivos. Tesis Doctoral, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, México D.F, México.

Hidalgo, S., 2004. Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos, Proyecto final de carrera, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España.

I

I.G.M.E., Instituto Geológico y Minero de España, Ministerio de Economía y Competitividad, <http://www.igme.es/PanoramaMinero/actual/NÍQUEL12.pdf>.
Última consulta: 1/10/2015.

Iqbal M., Edyvean R.G.J., 2005. Loofa sponge immobilized fungal biosorbent: A robust system for cadmium and other dissolved metal removal from aqueous solution. *Chemosphere*, 61, 510-518.

Izquierdo, M., 2010. Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Valencia, Valencia, España.

K

Kadirvelu, K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C., 2001. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coir pith. *Separation and Purification Technology*, 24, 497–505.

Kannan, N., Veemaraj, T., 2010. Batch adsorption dynamics and equilibrium studies for the removal of Cd(II) ions from aqueous solution using jack fruit seed and commercial activated carbons—a comparative study. *Electronic Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry*, 9, 327-336.

Khemis, M., Tanguy, G., Leclerc, J.-P., Valentin, G., Lopicque, F., 2005. Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: relation between the electrode generations and the waste content. *Process Safety and Environmental Protection*, 83, 50-57.

Koby, M, Demirbas, E., Senturk, E., Ozkan, T., 2004. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA*, 30, 533-539.

Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., 2003. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 103, 247-261.

L

La biomasa en Andalucía, abril de 2013. A.A.E., Agencia Andaluza de la Energía; Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo.
<https://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/ciudadania/biomasa-y-biogas>.
Última consulta: 10/10/2015.

Landford, P.W., 1990. *Toxicity Reduction in Industrial Effluents*, Van Nostrand, New York, USA.

Lee, M.Y., Hong, K.J., Kajiuchi, T., Yang, J.W., 2004. Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1388-1394.

Lim, A.P., Aris, A.Z., 2014. Review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. *Reviews in Environmental Science Biotechnology*, 13, 163-181.

Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E., 2006. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1649-1655.

M

Martín-Lara, M.A., 2008. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España.

Martínez J., 2008. Caracterización del rendimiento y propiedades físicas de la piña y el piñón. *Jornadas técnicas de frutos secos*, Madrid.

Martínez Nieto, L., Driss Alami, S.B., Hodaifa, G., Faur, C., Rodríguez, S., Giménez, J.A., Ochando, J., 2010. Adsorption of iron on crude olive stones. *Industrial Crops and Products*, 32, 467-471.

Martins, R.J.E., Pardo, R., Boaventura, R.A.R., 2004. Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness. *Water Research*, 38, 693-699.

Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., 2013. State of the Art for the Biosorption Process- a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170, 1389-1416.

Montes y sociedad: saber qué hacer. V congreso forestal español, SECF. Junta de Castilla y León, Ávila, 21-25 de septiembre de 2009. ISBN: 978-84-936854-6-1.

N

Naja, G., Volesky, B., 2006. Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column. *Environmental Science and Technology*, 40, 3996-4003.

Nefzaoui, 1983. <http://www.fao.org/DOCREP/004/X6545S/X6545S02.htm>.
Última consulta: 10/10/2015.

Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y., Li, Q., Nguyen, T.V., 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148, 574-585.

Níquel esencial hoy, esencial mañana, 2015. Nickel Institute.
<http://www.nickelinstitute.org/NickelMagazine/MagazineHome/AllArchives/2015/Volume30-2/FeatureNickelBatteries.aspx>. Última consulta: 21/10/2015.

Njoku, V.O., Ayuk, A.A., Ejike, E.E., Oguzie, E.E., Duru, C.E., Bello, O.S., 2011. Cocoa pod husk as a low cost biosorbent for the removal of Pb(II) and

Cu(II) from aqueous solutions. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 5, 101-110.

Nuhoglu Y., Malkoc E., 2009. Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil Factory. Bioresource Technology, 100, 2375–2380.

O

Ottosen, L.M., 1995. Electrodialytic remediation. Application to soils polluted from wood preservation, Ph.D. Thesis, Department of Physical Chemistry and Department of Geology and Geotechnical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.

Oves, M., Khan, M.S., Zaidi, A., 2013. Biosorption of heavy metals by *Bacillus thuringiensis* strain OSM29 originating from industrial effluent contaminated north Indian soil. Saudi Journal of Biological Sciences, 20, 121–129.

Ozacar M., Sengil I.A., 2005. A kinetic study of metal complex dye adsorption onto pine sawdust. Process Biochemistry, 40, 565–572.

P

Palma, G., Freer, J., Baeza, J., 2003. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. Water Research, 37, 4974-4980.

Park, D., Yun, Y., Park, J.M., 2010. The past, present, and future trends of biosorption. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 15, 86-102.

Plette, C.C.A., Benedetti, M.F., Van Riemsdijl, W.H., 1996. Competitive binding of protons, calcium, cadmium and zinc to isolated cell walls of a Gram-positive soil bacterium. Environmental Science and Technology, 30, 1902–1909.

P.R.T.R., Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes.

<http://www.prtr-es.es>, Última consulta: 03/03/2015.

Puranik, P.R., Paknikar, K.M., 1999. Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc: a comparative evaluation in binary and multimetal systems. *Bioresource Technology*, 70, 269-276.

Q

Quintelas, C., Tavares, T., 2001. Removal of chromium(VI) and cadmium(II) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon. *Biotechnology Letters*, 23, 1349-1353.

R

Ramachandra, T.V., Ahalya, N., Kanamadi, R.D., 2005. Biosorption: Techniques and Mechanisms. CES Technical Report 110 Centre for Ecological Sciences, Indian Institute of Science, Bangalore, India.

Rani, S., Kirrolia, A. Bishnoi, N. R., 2013. Optimization of Ni(II) removal conditions from aqueous solutions by *Aspergillus fischeri*. *Annals of Agri Bio Research*, 18, 6-9.

Reddy, D.H.K., Harinath, Y., Sessaiah, K., Reddy, A.V.R., 2010. Biosorption of lead from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves. *Chemical Engineering Journal*, 162, 626–634.

Ribeiro, A.B., 1998. Use of electro-dialytic remediation technique for removal of selected heavy metals and metalloids from soils, Ph.D. Thesis, Department of Geology and Geotechnical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.

S

Shouaib, A., Badar, T., Aslam, N., 2011. Removal of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by some fungi and natural adsorbents in single and

multiple metal systems. *Pakistan Journal of Botany*, 43, 2997–3000.

Silva, J.E., Paiva, A.P., Soares, D., Labrincha, A., Castro, F., 2005. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 120, 113–118.

Singh, A., Kumar, D., Gaur, J.P., 2008. Removal of Cu(II) and Pb(II) by *Pithophora oedogonia*: Sorption, desorption and repeat use of the biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1011-1019.

Singh, A., Kumar, D., Gaur, J. P., 2012. Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor. *Water Research*, 46, 779–88. doi:10.1016/j.watres.2011.11.050.

Singha, B., Das, S.K., 2011. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, 84, 221-232.

Soune, A., Ghate, R., 2004. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, 167, 55-63.

T

Tejada-Tovar C., Villabona-Ortiz A. y Garcés-Jaraba L., 2015. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18, 109-123.

Tercer Inventario Forestal Nacional, 2007. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medioambiente.

<http://www.magrama.gob.es/es/biodiversidad/servicios/banco-datos-naturaleza/informacion-disponible/ifn3.aspx>. Última consulta: 10/10/2015.

Thevannan A., Mungroo R., Niu C.H., 2010. Biosorption of nickel with barley Straw. *Bioresource Technology*, 101, 1776–1780.

Tsagaraki E., Lazarides H.N., Petrotos K.B., 2007. Olive mill wastewater

treatment. En: Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry, Vasso Oreopoulou, Winfriend Russ Editors, Springer Science-Business Media, LLC, New York, USA.

V

Vegliò, F., Beolchini, F., 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.

Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Chaudhary, D.S., Hung, Y.T., 2004. Physico-chemical treatment processes for water reuse. *Physicochemical Treatment Processes*, vol. 3, Humana Press, New Jersey, USA.

Vijayaraghavan K., Yun, Y., 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26, 266–291.

Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., 2000. Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, 812–816.

Vimala, R., Das, N., 2009. Biosorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 376-382.

Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59, 203-216.

Volesky, B., 2003. Sorption and Biosorption. BV Sorbex, Inc., Montreal-St Lambert, Quebec, Canada.

Volesky, B., 2007. Biosorption and me. *Water research*, 41, 4017-4029.

Y

Yan, G.Y., Viraraghavan, T., Chem, M., 2001. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science and Technology*, 19, 25-43.

Z

Zhang, Y., Banks, C., 2006. A comparison of the properties of polyurethane immobilised *Sphagnum* moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns. *Water Research*, 40, 788-798.

Zouboulis, A.I., Tousou, E.G., Matis, K.A., Hancock, I.C., 1999. Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 429-436.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS RESIDUOS PARA SU USO COMO BIOSORBENTES Y COMO COMBUSTIBLES

Biosorción de níquel con residuos vegetales. Valorización del bioadsorbente agotado mediante tratamientos termoquímicos.

ÍNDICE CAPÍTULO 2 - CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS RESIDUOS PARA SU USO COMO BIOSORBENTES Y COMO COMBUSTIBLES⁽¹⁾

2.1. Introducción.....	98
2.2. Materiales y métodos.....	100
2.2.1. Residuos.....	100
2.2.2. Caracterización físico-química de los residuos.....	101
2.2.2.1. Distribución del tamaño de partícula.....	101
2.2.2.2. Superficie específica y porosidad.....	102
2.2.2.3. Análisis FE-SEM.....	102
2.2.2.4. Análisis elemental.....	102
2.2.2.5. Análisis próximo.....	103
2.2.2.6. Determinación del contenido en holocelulosas y lignina.....	103
2.2.2.7. Análisis FTIR.....	103
2.2.2.8. Densidad real y aparente.....	104
2.2.2.9. Titulaciones potenciométricas.....	104
2.2.2.10. Poder calorífico superior.....	105
2.3. Resultados y discusiones.....	105
2.3.1. Caracterización físico-química de los sólidos.....	105
2.3.1.1. Distribución del tamaño de partícula.....	105
2.3.1.2. Superficie específica y porosidad.....	106
2.3.1.3. Análisis FE-SEM.....	107
2.3.1.4. Análisis elemental y contenido en humedad.....	110
2.3.1.5. Análisis próximo.....	111
2.3.1.6. Determinación del contenido en holocelulosas y lignina.....	113
2.3.1.7. Análisis FTIR.....	114

2.3.1.8. Densidades real y aparente	118
2.3.1.9. Titulaciones potenciométricas.....	119
2.3.1.10. Poder calorífico superior (PCS)	119
2.4. Conclusiones	120

⁽¹⁾ Parte de los resultados mostrados en este capítulo han sido publicados en:
Almendros, A.I.; Martín-Lara, M.A.*; Ronda, A.; Pérez, A.; Blázquez, G; Calero, M.
Physico-chemical characterization of pine cone shell and its use as bioadsorbent
and fuel. Bioresource Technology, 196,406-412 (2015).

2 - CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS RESIDUOS PARA SU USO COMO BIOSORBENTES Y COMO COMBUSTIBLES

2.1. Introducción

Actualmente, una gran cantidad de residuos procedentes de la actividad agroindustrial, son eliminados tanto mediante la quema directa como mediante el molido y su dispersión en los campos, lo cual conlleva un coste económico y puede originar diversos problemas medioambientales. Sin embargo, algunos de estos residuos agroindustriales se han convertido en un recurso valioso para diferentes aplicaciones, por lo que su recuperación y reciclaje cobra cada día una mayor importancia. La alternativa de usar estos residuos como materiales biosorbentes y como combustibles es, inicialmente, viable debido a la estructura lignocelulósica de muchos de ellos y a su contenido energético. En los últimos años, se han probado algunos productos de desecho industriales o de operaciones agrícolas para eliminar metales pesados de efluentes acuosos (Fiol et al., 2006; Nuhoglu y Malkoc, 2009; Calero et al., 2013; Flores-Garnica et al., 2013; Martín-Lara et al., 2013; Ronda et al., 2013; Ronda et al., 2014).

En concreto, en este trabajo se utilizan dos residuos, el ramón o poda del olivo y la cáscara de piña piñonera. En lo que se refiere al ramón del olivo, España es líder en el mundo en producción de aceite de oliva. Sólo en Andalucía se superaron en el período 2009/2014 las 1100000 toneladas anuales, lo que representa alrededor del 80% del total nacional. Si se supone que una hectárea de poda del olivo genera 3 toneladas de aceite de oliva, se producen un promedio de más de 2 millones de toneladas de poda del olivo por año en Andalucía (Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca, 2015). La biomasa obtenida por la poda de los olivos es un residuo agrícola abundante y renovable en los países del Mediterráneo, que presentan una escasa aplicación industrial (Calero et al., 2013). Teniendo en cuenta la gran cantidad que se genera y su propiedades, recientemente se ha estudiado su uso como fuente para la producción de pasta de celulosa, como combustible, para la

producción de bioetanol o como biosorbente para el tratamiento de aguas residuales (Calero et al., 2013).

Por su parte, la cáscara de piña puede constituir un prometedor biosorbente de bajo coste, ya que este residuo también se produce en grandes cantidades en el área mediterránea y carece de valor en el mercado. España es el país de Europa con mayor superficie cultivada de pino piñonero, con alrededor de 460000 hectáreas. Andalucía tiene el 50% de esta superficie (Martínez, 2008). La piña del pino es un producto de desecho para el cual no se ha desarrollado ningún uso industrial importante, ya que normalmente se quema o se vierte al campo sin control. Por lo tanto, debido al creciente interés en la utilización de la biomasa y las preocupaciones por el medioambiente, hacen que el estudio de la utilización de la cáscara de piña en diversas aplicaciones se presente como de especial interés.

Por otra parte, la eliminación de metales pesados de vertidos líquidos es un asunto de gran importancia en el campo de la contaminación de aguas, debido a que la presencia de dichos contaminantes puede causar severos problemas de contaminación en todo el mundo. Metales pesados, como el plomo, cobre, cadmio, zinc y níquel están entre los contaminantes más comunes encontrados en los efluentes industriales. El níquel es uno de los encontrados más frecuentemente en las salidas de agua residual de algunos procesos industriales como producción de acero inoxidable, formulación de pinturas, esmaltado de porcelanas, galvanizado, cerámica, minería y metalurgia y plantas de producción de energía eléctrica (Padmavathy et al., 2003; Öztürk, 2007; Flores-Garnica et al., 2013).

El níquel es un metal pesado altamente tóxico, carcinogénico y no biodegradable. Puede causar dolores de cabeza, náuseas, vómitos, mareos, dolor y opresión de pecho, cianosis, dermatitis, respiración acelerada, fibrosis pulmonar, edema renal, debilidad extrema y daños severos en los pulmones, riñón, sistema nervioso y membranas mucosas (Nuhoglu y Malkoc, 2009; Flores-Garnica et al., 2013). Aunque hay algunas alternativas convencionales para eliminar los iones de metales pesados de los efluentes industriales, como la precipitación química, el intercambio iónico, la ósmosis inversa y los tratamientos electroquímicos, éstos tienen algunos inconvenientes técnicos y económicos. La biosorción de metales pesados es una

técnica alternativa ecológica, la cual usa materiales inactivos/muertos biológicamente como materiales adsorbentes, que están disponibles generalmente a bajo coste, no son peligrosos y son abundantes en la naturaleza (Volesky, 2001; Fiol et al., 2006).

Por otra parte, la utilización de desechos agroindustriales como combustibles, puede ser una prometedora alternativa a los combustibles fósiles convencionales para disminuir la demanda de éstos últimos. El desarrollo de las energías renovables y limpias como la biomasa, se ha convertido en un área importante de trabajo y forma parte de muchas investigaciones en todos los países del mundo. En este contexto, algunos investigadores han mostrado un gran interés en estudiar nuevas fuentes de energías renovables y limpias y nuevos combustibles (Aydin y İlkiliç, 2015). En este sentido, la biomasa se puede convertir en uno de los métodos más extendidos para reducir las emisiones de contaminantes procedentes de los procesos de producción de energía, porque las modificaciones requeridas en las plantas de potencia implican unos costes bajos (Granada et al., 2006; Collazo et al., 2012). En concreto, el uso del ramón del olivo y de la cáscara de piña está en progreso y podría representar un valor económico añadido a estos residuos.

La caracterización físico-química de los residuos resulta imprescindible para poder comprender y abordar el estudio del comportamiento de estos materiales en cualquier aplicación posterior. En este trabajo, se ha llevado a cabo una minuciosa caracterización del ramón del olivo y de la cáscara de piña, focalizándose en diferentes propiedades útiles para ser usados como biosorbentes y/o como combustibles. Hay que indicar, que algunos de los análisis incluidos en este trabajo ya se habían realizado en estudios anteriores (Blázquez et al., 2012; Calero et al., 2013), por lo que, en algunos casos, han sido completados y, en otros, se han realizado de nuevo.

2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Residuos

El ramón o poda del olivo utilizado en este estudio procede del proceso de poda de una plantación de olivos situada en Vilches, provincia de Jaén. El sólido que se recibe en el laboratorio es primeramente triturado hasta un tamaño más pequeño y,

posteriormente se muele en un molino de cuchillas, marca IKA MF-10, hasta un tamaño de partícula inferior a 2,00 mm.

La cáscara de piña utilizada en este estudio, ha sido suministrada por la empresa Carsan Biocombustibles S.L., situada en Padúl, Granada. La cáscara de piña procede de la provincia de Granada y es suministrada por la empresa con un tamaño de partícula inferior a 10 mm y un contenido en humedad inferior al 10 %. Al igual que con la poda del olivo, el sólido que se recibe en el laboratorio es molido hasta un tamaño de partícula inferior a 2,00 mm.

2.2.2. Caracterización físico-química de los residuos

2.2.2.1. Distribución del tamaño de partícula

Para realizar el estudio granulométrico de los residuos, se toman 100 g de muestra que previamente ha sido secada y triturada hasta un tamaño inferior a 2,00 mm. A continuación la muestra se tamiza para su separación por tamaños, utilizando una tamizadora de alta vibración dotada de un juego de tamices A.S.T.M. de la marca CISA. Los tamices empleados en este trabajo se muestran en la Tabla 2.1. A partir del peso de muestra retenida en cada tamiz, se determina el porcentaje que representa cada fracción de tamaños con respecto al total de muestra inicial tamizada.

Tabla 2.1. Tamices normalizados por la A.S.T.M.

Nº malla (ASTM E11)	Tamaño, mm
60 0,	250
45 0,	355
35 0,	500
25 0,	710
18 1,	00
10 2,	00

2.2.2.2. Superficie específica y porosidad

La superficie específica y la porosidad de los sólidos se determinaron mediante porosimetría de intrusión de mercurio (MIP) usando un porosímetro de mercurio (Quantachrome, modelo Poremaster 60). La estructura porosa se analiza mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K y ensayos de porosimetría de mercurio, a fin de cubrir completamente los intervalos de micro, meso y macroporos. También, se determinó el volumen total de poros, la distribución de tamaños de poro y el diámetro medio de poro.

2.2.2.3. Análisis FE-SEM

Este método se utiliza para analizar la superficie del sólido y estudiar su morfología. El equipo utilizado ha sido un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (FESEM), MERLIN de Carl Zeiss, con capacidad analítica EDX y WDX, de Oxford, que posee un sistema que permite trabajar con todo tipo de muestras tanto en imagen como en análisis. Para llevar a cabo este análisis, las muestras se montan previamente sobre unos portamuestras de aluminio de 12,5 mm de diámetro, utilizando pegamento de plata. Para asegurar la conductividad de las muestras éstas se cubren con una fina capa conductora de carbono. Las muestras ya preparadas, se introducen en la cámara del microscopio donde se someten a un alto vacío para que las moléculas del aire no interfieran con el haz de electrones. Para la metalización con carbono se utiliza un metalizador Polaron E 5000.

2.2.2.4. Análisis elemental

El análisis elemental (C, H, N y S simultáneamente) de muestras secas de los sólidos, se realizó utilizando un analizador Elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS. Este método se fundamenta en una combustión rápida (o flash) de las muestras orgánicas, que se queman gracias al uso de catalizadores, transformándose todo el hidrógeno en H_2O , el nitrógeno en N_2 , el carbono en CO_2 y el azufre en SO_2 . Los gases resultantes se pasan por una columna cromatográfica para separarlos y cuantificarlos. El contenido de oxígeno se determina indirectamente por diferencia.

2.2.2.5. Análisis próximo

Un análisis próximo, como se define por ASTM, es la determinación por métodos estándares de la humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas. El contenido de humedad de los sólidos se determinó por la diferencia en peso entre la muestra húmeda y después de secada en un horno (a 60 °C) hasta peso constante (Pepper et al., 1952).

El contenido en volátiles se determinó calentando la muestra a 900 °C durante 7 min, de acuerdo con la norma UNE-EN 15148:2010. El contenido en cenizas se cuantificó después de la combustión de 2 g de muestra durante 3 h a 600 °C, de acuerdo con la norma TAPPI T 211 (TAPPI, 2008). El contenido de carbono fijo se determina por diferencia con los otros componentes.

2.2.2.6. Determinación del contenido en holocelulosas y lignina

La determinación de la lignina y la holocelulosa se realiza de acuerdo con las normas TAPPI T 222 y el método Wise, respectivamente (Wise et al., 1946; TAPPI 2012). Previamente a estas determinaciones, es necesario realizar una extracción de los compuestos solubles en agua caliente de acuerdo con la norma TAPPI T 257 y de los compuestos extraíbles en etanol-benceno de acuerdo con la norma TAPPI T 204.

2.2.2.7. Análisis FTIR

El análisis infrarrojo se realizó con un espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum-65, en el rango de 4000–650 cm^{-1} . El fundamento de este análisis se basa en que las bandas a diferentes números de onda que aparecen en el espectro infrarrojo (IR) y que representan los diferentes tipos de enlace en un compuesto químico, son únicas en cuanto a su longitud de onda y a su forma. Un espectro de IR es como una “huella dactilar” de la molécula y esto implica que es una técnica idónea para identificar compuestos orgánicos o inorgánicos puros, aunque no es tan adecuada para determinaciones cuantitativas. (Skoog y West, 1987).

2.2.2.8. Densidad real y aparente

La densidad real se determinó mediante un equipo ACCUPYC II 1340 con un total de 10 purgas y 10 ciclos y utilizando como gas el Helio. Todos los análisis se realizaron a una temperatura de 27 °C.

La densidad aparente se determinó por pesada en una balanza analítica de la cantidad de sólido necesaria para ocupar un volumen determinado, con el sólido homogéneamente distribuido. Para minimizar el error manual, los valores se obtuvieron con tres volúmenes diferentes y se determinó el valor medio.

2.2.2.9. Titulaciones potenciométricas

Las titulaciones potenciométricas se realizaron con un valorador automático, marca Metrohm, modelo Titrino Basic 794.

La titulación es una técnica analítica en la que una cantidad de analito (A) presente en una muestra se calcula a partir del volumen de una solución de reactivo (B) de concentración exactamente conocida. El punto en que se ha adicionado el volumen de reactivo necesario para reaccionar estequiométricamente con el analito se llama punto de equivalencia y permite la determinación del valor del pH al cual tiene lugar la protonación/desprotonación de los grupos ácidos presentes en la superficie del biosorbente y, por tanto, de la caracterización de los mismos.

Para la realización de las titulaciones potenciométricas se pesa 2 g de residuo seco y se introducen en el reactor (150 mL) con 50 mL de agua desionizada y libre de CO₂ (mediante burbujeo con nitrógeno durante media hora antes de empezar el experimento y utilizando el agua previamente hervida). Posteriormente se procede a la realización de la rama básica, para lo que se titula la suspensión con una disolución de NaOH 0,1 M a una temperatura constante de 25 °C, mediante el uso de un reactor encamisado, y a una velocidad de agitación de 300 r.p.m. El tiempo de espera entre cada adición de titulante es de 2 minutos y el volumen de titulante añadido es de 75 µL. La mezcla se mantiene bajo una corriente de nitrógeno para evitar la disolución del dióxido de carbono en la solución y se va registrando el pH usando un electrodo de cristal. Finalmente se repite el proceso para la titulación

ácida con HCl 0,1 M (Martín-Lara et al., 2009). Los ensayos se han realizado por duplicado, considerándose los valores medios en los cálculos posteriores.

Por otra parte, el punto de carga cero de los residuos se determinó por el procedimiento conocido como método de deriva de pH. Se introducen 50 mL de agua destilada en vasos de precipitados de 100 mL y se ajusta el pH de cada solución añadiendo las cantidades adecuadas de HCl 0,1 M o NaOH 0,1 M. A continuación se añaden 0,5 g de muestra y se mide el pH final pasadas 48 h bajo agitación y a temperatura ambiente. El punto de carga cero es el punto donde la curva pH_{final} en función del $\text{pH}_{\text{inicial}}$ corta a la diagonal.

2.2.2.10. Poder calorífico superior

La determinación del poder calorífico superior se realizó mediante una bomba calorimétrica modelo Phywe LEC-02, de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 14918:2011.

2.3. Resultados y discusiones

2.3.1. Caracterización físico-química de los sólidos

2.3.1.1. Distribución del tamaño de partícula

La trituración y/o molienda de un sólido, forma parte de un proceso de preparación del mismo con objeto de conseguir un tamaño de partícula óptimo para su posterior utilización, mediante una separación de las partículas con el tamaño deseado. Este tamaño final dependerá del tipo de tecnología en la que se vaya a utilizar. No obstante, esta etapa de preparación del sólido suele implicar un alto consumo de energía, por lo que hay que seleccionar el tamaño de partícula adecuado a las necesidades del proceso, pero sin olvidar el aspecto económico.

Los resultados de la distribución del tamaño de partícula para el ramón del olivo y la cáscara de piña se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Distribución de tamaños de partícula de ramón del olivo y la cáscara de piña

Tamaño de partícula, mm	Ramón del olivo, %	Cáscara de piña %
$2,00 > x > 1,00$	3,15	15,51
$1,00 > x > 0,710$	22,23	41,11
$0,710 > x > 0,500$	34,01	13,92
$0,500 > x > 0,355$	14,37	7,22
$0,355 > x > 0,250$	10,19	5,07
$0,250 > x$	16,27	15,11

Se observa que la distribución de tamaños de partícula en ambos sólidos es algo diferente. Así, el ramón presenta un contenido muy bajo de partículas de tamaño superior a 1,00 mm, mientras que la mayor parte de las partículas, el 56,24 %, corresponde a tamaños comprendidos entre 0,500 y 1,00 mm. Por su parte, la cáscara de piña tiene un contenido mayor de partículas con tamaño superior a 1,00 mm, un 15,51 %, y el 55,03 % corresponde a tamaños comprendidos entre 0,500 y 1,00 mm, aunque en este caso mayoritariamente entre 0,710 y 1,00 mm. El contenido en finos ($< 0,250$ mm), es muy parecido en ambos sólidos.

Estos resultados muestran que, inicialmente, estos sólidos tienen una distribución de tamaño de partículas que podría permitir su uso directo como biosorbentes y combustibles en la mayoría de las tecnologías disponibles.

2.3.1.2. Superficie específica y porosidad

La superficie específica y la porosidad es una característica intrínseca de polvos y materiales porosos, que resulta de particular interés para su uso en diversas aplicaciones. Respecto a la utilización de un sólido como biosorbente, cuanto mayor es la superficie específica del sólido y mayor su porosidad, más lugares de unión presenta para la retención del metal, aumentando así su capacidad de biosorción. En su uso como combustible, afecta a distintas etapas de su utilización. Así, puede afectar al proceso de preparación previa, ya que la distribución y tamaño de poros puede estar relacionado con la retención de humedad durante su transporte y almacenamiento, lo que consecuentemente afectaría al proceso de combustión;

cuanto más poroso sea el sólido, mayor superficie ofrecerá lo que favorecerá el contacto con el oxígeno mejorando el proceso de combustión. Una mayor porosidad, facilita la fragmentación de la partícula y la liberación de las materias volátiles, aunque puede aumentar el arrastre de partículas lo que dependerá de la tecnología utilizada. Los datos de área superficial y porosidad del ramón del olivo y de la cáscara de piña se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Área superficial BET y porosidad del ramón del olivo y la cáscara de piña

	Ramón del olivo	Cáscara de piña
Superficie BET, m²/g	0,6312 0,	7731
Superficie interna, m²/g	0,3617 0,	1318
Superficie externa, m²/g	0,2695 0,	6413
Volumen total de poros, cm³/g	0,001538 0,	001512
Tamaño medio de poro, Å	97,4355 78,	2511

Los resultados de área superficial y porosidad son similares en ambos sólidos, presentando una superficie específica baja, y un volumen total de poros también bajo. La principal diferencia entre ambos sólidos se encuentra en el reparto de superficie interna y externa, y el tamaño medio de poro que es ligeramente superior en el ramón del olivo. No obstante, estos resultados son similares a los de otros residuos agrícolas usados como biosorbentes y combustibles (Calero et al., 2013; Martín-Lara et al., 2013; Ronda et al., 2013; Masnadi et al., 2014).

2.3.1.3. Análisis FE-SEM

Este tipo de ensayos permite analizar la superficie del sólido, estudiar su morfología y determinar los principales elementos presentes en el mismo. Por ello, en este caso se ha realizado el análisis FE-SEM para los dos residuos, antes y después de su uso como biosorbentes de níquel. En las Figura 2.1 y 2.2 se muestran los resultados para el ramón del olivo y la cáscara de piña, respectivamente.

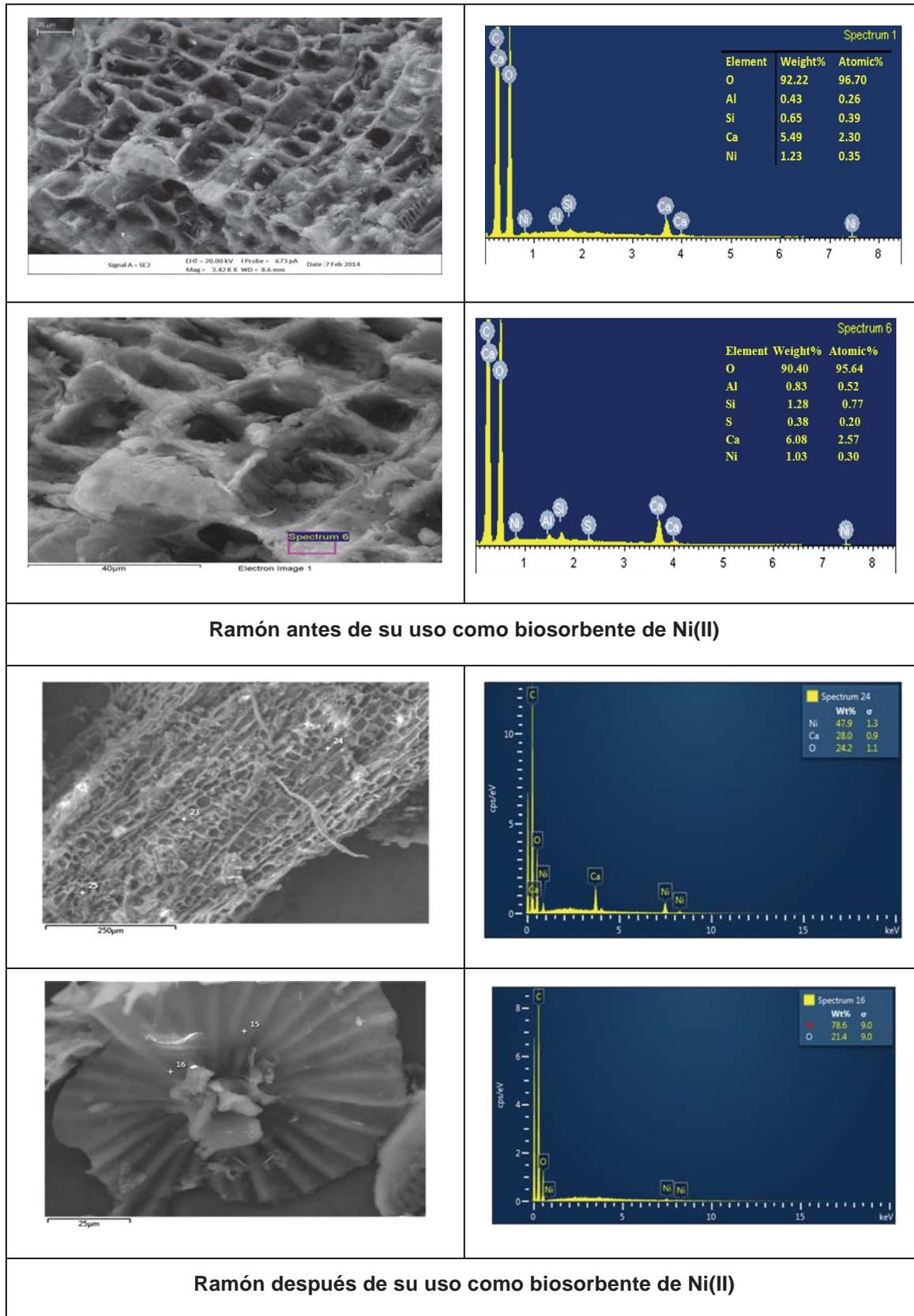


Figura 2.1. Análisis FE-SEM del ramón del olivo antes y después de su uso como biosorbente de Ni (II)

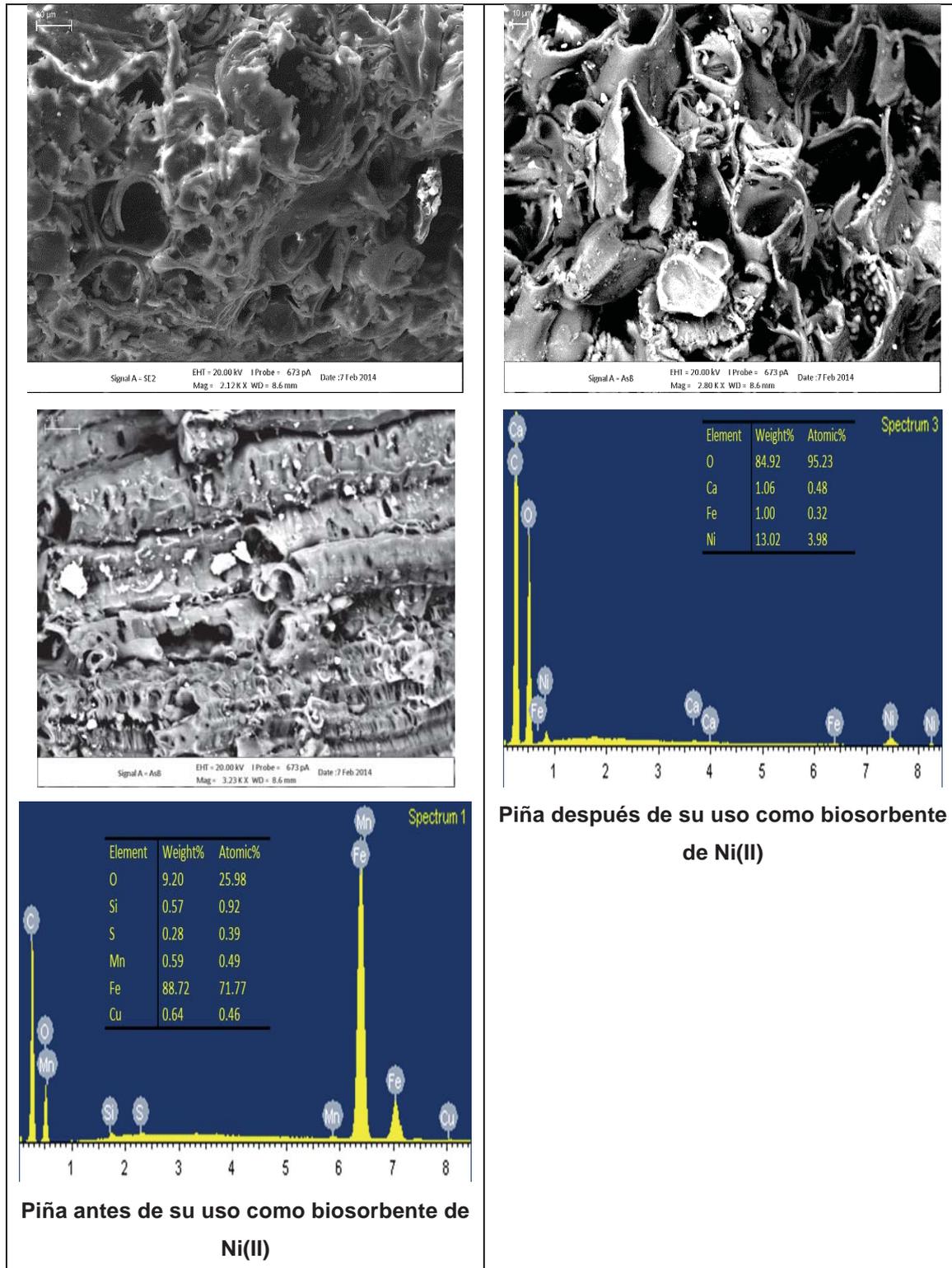


Figura 2.2. Análisis FE-SEM de la cáscara de piña antes y después de su uso como biosorbente de Ni (II)

Las microfotografías revelan que ambos sólidos muestran una estructura rígida y una mayor densidad de macroporos. Las partículas tienen forma irregular y las texturas de su superficie son microrrugosas.

Los resultados del microanálisis muestran que la materia inorgánica en el ramón del olivo está principalmente formada por carbonatos de calcio y una menor proporción de sílice y alúmina. Además en el ramón del olivo antes de su uso como biosorbente, se ha detectado la presencia de una pequeña cantidad de níquel. En la cáscara de piña, la materia inorgánica está formada principalmente de óxidos de hierro y una menor cantidad de carbonato de manganeso, sílice, alúmina y óxidos de cobre.

La presencia de óxido de níquel se observa claramente en ambos biosorbentes después del proceso de biosorción.

2.3.1.4. Análisis elemental y contenido en humedad

Exceptuando la fracción correspondiente a la humedad y a las cenizas, la biomasa está formada por compuestos de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), oxígeno (O) y azufre (S), principalmente. El análisis elemental proporciona las cantidades relativas de dichos elementos químicos. Así, el contenido en C, H y O puede ser relevante en el proceso de conversión que se utilice, mientras que el S, por ejemplo o el N pueden ser posibles fuentes de emisiones contaminantes.

Por su parte, la humedad de una biomasa es muy variable ya que depende de numerosos factores como el origen, el tiempo transcurrido desde su generación, las condiciones de almacenamiento, etc. La cantidad de humedad del sólido limita, en muchas ocasiones, la tecnología de conversión que es posible utilizar, influye en su contenido energético, en los pretratamientos que se deben realizar para un determinado uso, etc.

La Tabla 2.4 muestra los resultados del análisis elemental de los dos residuos estudiados.

Tabla 2.4. Análisis elemental y contenido de humedad del ramón del olivo y la cáscara de piña

		Ramón del olivo	Cáscara de piña
Humedad, %		5,36 9,	07
Análisis Elemental, %	C 51	27	46,81
	H 6,	75	7,44
	N 0,	70	0,27
	S <0	1	<0,1
	O 41	23	45,43

Se observa que el análisis elemental de ambos sólidos es muy similar. Los dos están compuestos principalmente por carbono (51,27 % para ramón y 46,81 % para cáscara de piña) y de oxígeno (41,23 % para ramón y 45,43 % para cáscara de piña). El contenido en nitrógeno en ambos sólidos es bajo y tienen una cantidad despreciable de azufre. El bajo contenido en azufre es muy importante desde el punto de vista medioambiental, puesto que la emisión de SO₂ sería menor que si se usaran otros combustibles convencionales. Este análisis elemental es similar al de otros residuos sólidos (Ollero et al., 2003; Sebastián Nogues et al., 2010; Dionisio, 2012; Gu et al., 2013; Ceylan and Topçu, 2014).

En lo que respecta al contenido de humedad, es algo superior en la cáscara de piña, 9,07 %, frente a un 5,36 % en el ramón del olivo. En cualquier caso, ambos valores son bajos, lo que facilita la preparación del sólido ya que no requiere un secado previo antes de su utilización.

2.3.1.5. Análisis próximo

El análisis inmediato o próximo es una forma relativamente rápida de determinar el contenido en humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas que tiene un sólido combustible. Cada uno de estos parámetros tiene un efecto importante en el proceso de tratamiento térmico al que se vaya a someter al sólido. En el caso de la humedad, ya se ha indicado anteriormente su influencia en la utilización del sólido.

Las materias volátiles se desprenden en la fase inicial del calentamiento del sólido y son un indicativo de la facilidad para su innigción. La composición de las materias volátiles depende de las características del sólido, pero suelen contener principalmente hidrógeno, algo de carbono y otros constituyentes gaseosos generalmente no combustibles.

El carbono fijo es la parte del carbono del sólido que queda tras el proceso de desvolatilización, lo que está relacionado con la determinación del tiempo necesario para obtener una combustión completa. Finalmente, las cenizas son el residuo sólido que queda tras la combustión completa del sólido. El contenido en cenizas está relacionado con el poder calorífico del combustible, el rendimiento térmico del proceso, el propio funcionamiento del equipo que se utiliza en el proceso, el sistema de limpieza de gases utilizado, etc. Así, al ser una fracción inerte, la energía disponible en un combustible se reduce a medida que aumenta el porcentaje de cenizas y finalmente son un residuo o subproducto que debe ser tratado como tal.

La mayoría de biocombustibles sólidos suelen tener un contenido en compuestos volátiles del 70-90 % en peso, un contenido en carbono fijo del 10-30 % en peso y entre un 1 y un 20 % de cenizas (porcentajes en base seca).

Los resultados del análisis próximo del ramón del olivo y la cáscara de piña se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Análisis próximo del ramón del olivo y la cáscara de piña

	Ramón del olivo	Cáscara de piña
Humedad, %	5,36 7,	90
Volátiles, %	82,53 78,	85
Carbono fijo, %	6,44 16,	73
Cenizas, %	5,67 0,	53

Se observa que la cáscara de piña tiene un contenido en cenizas bastante inferior al del ramón del olivo, mientras que su contenido en carbono es superior. El contenido en volátiles es similar en ambos sólidos. En general, estos resultados muestran que estos sólidos son adecuados para su uso en técnicas de valorización energética (combustión, pirolisis o gasificación) (Haykiri-Acma et al., 2010). Además, el bajo porcentaje de cenizas, especialmente en la cáscara de piña, previene de los problemas comentados anteriormente. Los valores obtenidos para ambos sólidos están en el rango de la mayoría de los residuos agrícolas y forestales (Calero et al., 2013; Martín-Lara et al., 2013; Liang et al., 2014; Ma et al., 2015).

2.3.1.6. Determinación del contenido en holocelulosas y lignina

Los residuos agrícolas de carácter lignocelulósico están formados, en su mayor parte, por tres componentes básicos: hemicelulosa, lignina y celulosa. La concentración de cada componente depende de la especie, del tipo de tejido vegetal, el estado de crecimiento, etc. Además de estos compuestos mayoritarios, la biomasa lignocelulósica contiene otros productos presentes en menor proporción pero que pueden tener gran influencia también en los procesos de conversión de la biomasa.

Desde el punto de vista de su uso como combustible, esta composición estructural tiene influencia en el poder calorífico de la biomasa, en el tiempo de residencia para reaccionar completamente, etc. También, durante el almacenamiento se pueden producir cambios en la calidad de la biomasa por la degradación de alguno de los componentes. Por otra parte, la proporción entre celulosa y lignina puede ser importante cuando se utilizan determinados procesos de conversión (Sebastián Nogues et al., 2010)).

Desde el punto de vista de su uso como biosorbente, la capacidad de biosorción viene determinada por la presencia de determinados grupos, carboxilo, hidroxilo, fenólicos, etc, en los distintos componentes, hemicelulosa, celulosa y lignina, que constituyen este tipo de residuos. Además, dichos grupos determinan el carácter ácido o básico de los sólidos, aspecto fundamental en su uso como biosorbentes (Contreras et al., 2012).

Los resultados del análisis para el ramón del olivo y la cáscara de piña se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Contenido en holocelulosa y lignina de ramón del olivo y la cáscara de piña

	Ramón del olivo	Cáscara de piña
Extraíbles en agua, %	39,26 9,	73
Extraíbles en etanol-benceno, %	3,52 5,	57
Holocelulosa, %	17,08 48,	67
Lignina, %	40,61 36,	03

Se observa que para el ramón, el contenido de extraíbles en agua es bastante elevado, superior al de otros residuos similares, cuyo orden de magnitud es más próximo al valor encontrado para la cáscara de piña. No obstante, los resultados son similares a los encontrados por otros autores para residuos agroindustriales (Jiménez et al., 2008; Martín-Lara et al., 2013).

La relación entre las cantidades de lignina y holocelulosa es importante para la utilización de la biomasa. Por ejemplo, para obtener etanol a través de procesos bioquímicos, se prefiere biomasa con alto contenido en holocelulosa (la lignina tiene muy pocas propiedades de biodegradabilidad). Sin embargo, la pirolisis de la biomasa con alto porcentaje en lignina puede producir un mayor porcentaje de char (Yang et al., 2006).

2.3.1.7. Análisis FTIR

El estudio de los espectros de infrarrojos permite identificar los principales grupos funcionales presentes en el sólido, así como su posible implicación en el proceso de biosorción. En las Figuras 2.3 y 2.4 se muestran los espectros obtenidos para ramón y cáscara de piña antes y después de su uso como biosorbentes de níquel, respectivamente. Así mismo, en las Tablas 2.7 y 2.8 se resumen los picos

encontrados, indicando la posición, ν (cm^{-1}), y la asignación de los posibles grupos funcionales presentes en los sólidos.

En ambos casos se observa el gran número de picos característicos de este tipo de materiales, poniendo de manifiesto la naturaleza compleja de los mismos (Torab-Mostaedi et al., 2013; Abdolali et al., 2014; Sfaksi et al., 2014; Ai et al., 2015; Kim et al., 2015).

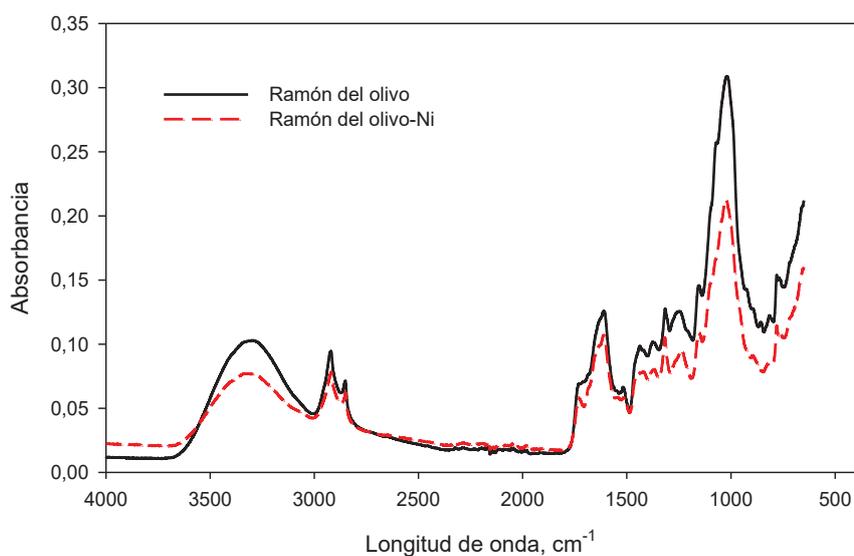


Figura 2.3. Espectro de IR para el ramón del olivo

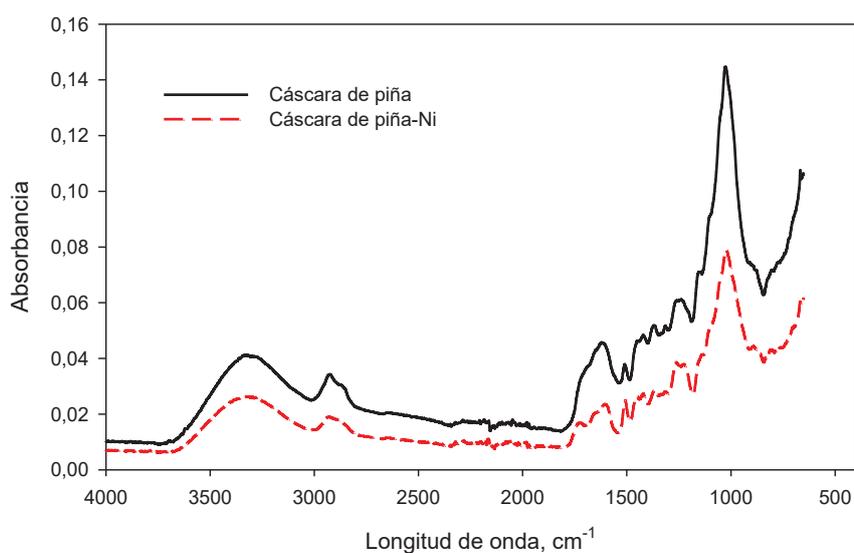


Figura 2.4. Espectro de IR para la cáscara de piña

Tabla 2.7. Picos representativos encontrados en análisis FTIR de ramón del olivo antes y después de su uso como biosorbente

Pico	v antes cm ⁻¹	v despues cm ⁻¹	Grupo funcional
1	3296,7	3326,4	O-H en compuestos poliméricos
2	2920,3	2919,1	C-H alifáticos simétricos
3	2851,2	2850,3	C-H alifáticos asimétricos
4	1727,5	1730,6	COO ⁻
5	1610,8	1611,1	C=O en grupos carboxílicos
6	1517,4	1515,2	Anillos aromáticos C-N y N-H de amidas II
7	1438,0	1420,9	COO ⁻ , C=O
8	1376,2	1366,5	COO ⁻ , C-H _n
9	1315,8	1317,3	O-H, C-N. N-H
10	1247,9	1239,4	C-O-R
11	1154,2	1152,6	C-N
12	1019,1	1023,4	Alcohólicos C-O, C-N
13	895,0	896,3	Aromáticos y alifáticos C-H _n
14	815,2	815,0	Aromáticos y alifáticos C-H _n
15	780,4	780,7	Ión metálico -N
16	769,4	762,9	Ión metálico -N

Tabla 2.8. Picos representativos encontrados en análisis FTIR de cáscara de piña antes y después de su uso como biosorbente

Pico	v antes cm ⁻¹	v después cm ⁻¹	Grupo Funcional
1	3317,8	3324,8	O-H en compuestos poliméricos
2	2924, 1	2930,9	C-H alifáticos simétricos
3	1621,0	1607,7	C=O en grupos carboxílicos
4	1510,3	1508,2	Anillos Aromáticos C-N y N-H de amidas II
5	1421, 7	1421,3	COO ⁻ , C=O
6	1370, 9	1366,3	COO ⁻ , C-H _n
7	1238, 3	1262,3	C-O-R
8	1026, 3	1023,5	Alcohólicos C-O, C-N

En el caso del ramón del olivo las bandas que experimentan cambios significativos son las correspondientes a 3296,7 (29,7 cm⁻¹), 1727,5 (3,1 cm⁻¹), 1438,0 (17,1 cm⁻¹), 1376,2 (9,7 cm⁻¹), 1247,9 (8,5 cm⁻¹) y 1019,1 (4,2 cm⁻¹).

Para la cáscara de piña, si se comparan los resultados para el sólido, antes y después de la bioadsorción de níquel, las bandas que tienen cambios significativos son: 3317,8 (6,9 cm⁻¹), 2924,1 (6,8 cm⁻¹), 1621,0 (13,3 cm⁻¹) y 1238,3 (24,0 cm⁻¹).

La variación en las bandas de vibración junto con el descenso generalizado de la intensidad de vibración, pone de manifiesto la implicación de esos grupos funcionales en la bioadsorción de níquel, pero no excluye la posibilidad de que ésta pudiera tener lugar a través de un mecanismo conjunto de intercambio iónico (Chao y Chang, 2012; Shinde et al., 2012; Torab-Mostaedi et al., 2013; Abdolali et al., 2014). Sin embargo la compleja estructura de la biomasa utilizada implica la existencia de otras posibles rutas de eliminación de cationes, algunas incluso no completamente conocidas (Park et al., 2010; Chao y Chang, 2012; Kim et al., 2015).

La mayoría de los investigadores sugieren que en el proceso de bioadsorción de níquel, los grupos ácidos hidroxilo y carboxilo son los principales implicados en los procesos de complejación e intercambio iónico del metal, poniéndose de manifiesto que sus formas desprotonadas (hidroxilato y carboxilato) son los sitios de adsorción

para el Ni (II) (Feng et al., 2011; Kurniawan et al., 2011; Lalhruaitluanga et al., 2011; Eser et al., 2012; Nordin et al., 2012; Torab-Mostaedi et al., 2013; Murugesan et al., 2014).

El gran cambio observado en la amplia y fuerte banda presente entre 3600-3000 cm^{-1} , puede asignarse a la formación de complejos entre el níquel y los grupos O-H ionizados de compuestos poliméricos como alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos de la celulosa y la lignina presente en estos materiales lignocelulósicos (Abdolali et al., 2014).

La influencia del grupo carboxilo se pone claramente de manifiesto pues la mayoría de bandas que cambian su posición se asignan a dicho grupo, en distintas conformaciones tales como $-\text{COO}-$ y $\text{C}=\text{O}$ de diferentes compuestos orgánicos.

Los cambios del pico a 2924,1 cm^{-1} indica la participación de enlaces H-C-H simétricos, que se encuentran en la estructura molecular de estos biomateriales (Abdolali et al., 2014, Lee et al., 2014; Chand et al., 2015).

Por último indicar que la banda de vibración correspondiente a 1019,1 cm^{-1} normalmente es asignada a enlaces C-O, para la mayoría de los investigadores de grupos alcohólicos (Malkoc y Nuhoglu, 2010; Feng et al., 2011; Lalhruaitluanga et al., 2011; Eser et al., 2012; Lee, et al., 2014); si bien otros la asignan al grupo $-\text{OCH}_3$, confirmando la presencia de la estructura lignina en estos biomateriales (Reddy et al., 2011; Torab-Mostaedi et al., 2013).

2.3.1.8. Densidades real y aparente

Los valores de densidad real y aparente obtenidos fueron 1,417 g/cm^3 y 0,404 g/cm^3 para ramón y 1,441 y 0,472 g/cm^3 para cáscara de piña. Estos resultados son similares a los de otros residuos biomásicos. Con respecto a la densidad real, los sólidos con densidad alta proporcionan alta energía por unidad de volumen, requiriendo menor tamaño de equipos y aumentando los periodos entre carga o sustitución de biomasa. Por su parte, los materiales con baja densidad necesitan más volumen de almacenamiento o transporte y, a veces, presentan problemas en la alimentación de la caldera, lo cual complica el proceso de combustión y aumenta los costes del proceso (Sebastian Nogues et al., 2010).

Con respecto a la densidad aparente, ésta es una medida del grado de empaquetamiento de un sólido en el interior de un recipiente. Así, para su uso como biosorbentes en una columna de lecho fijo, una densidad menor implica un menor empaquetamiento, y por tanto una mayor altura de lecho, factor que favorece el proceso de biosorción.

2.3.1.9. Titulaciones potenciométricas

La caracterización química del biosorbente es también muy importante, principalmente para determinar los grupos activos del sólido que intervienen en el proceso de biosorción. Además, los mecanismos de interacción pueden ser diferentes dependiendo de los grupos funcionales presentes en la superficie del sólido. Los resultados (Tabla 2.9) muestran claramente una gran concentración de grupos activos, lo que podría explicar una alta capacidad de biosorción de estos sólidos. También, los datos de punto de carga nula, pH_{PZC} , muestran que la superficie de estos sólidos presentan un carácter ligeramente ácido.

Tabla 2.9. Concentración de grupos activos y punto de carga cero para ramón del olivo y cáscara de piña

Ramón de olivo	
Grupos activos totales, mol/g	$5,25 \cdot 10^{-4}$
Grupos activos ácidos, mol/g	$2,78 \cdot 10^{-4}$
Punto de carga cero (pH_{PZC})	5,24
Cáscara de piña	
Grupos activos totales, mol/g	$3,14 \cdot 10^{-4}$
Grupos activos ácidos, mol/g	$1,73 \cdot 10^{-4}$
Punto de carga cero (pH_{PZC})	5,64

2.3.1.10. Poder calorífico superior (PCS)

El poder calorífico superior es uno de los principales parámetros para determinar el uso de un sólido como combustible. El valor del poder calorífico superior obtenido para ambos sólidos mediante bomba calorimétrica ha sido de 4826 kcal/kg para el ramón del olivo y 4886 kcal/kg para la cáscara de piña. El poder calorífico superior de ambos sólidos es muy parecido entre sí y similar al de otros residuos, lo que

confirma la posibilidad de utilizar estos sólidos como combustibles (Blázquez et al., 2014).

2.4. Conclusiones

En este trabajo, se ha llevado a cabo una minuciosa caracterización del ramón del olivo y de la cáscara de piña, focalizándose en diferentes propiedades útiles para ser usados como biosorbentes y/o como combustibles.

El estudio de la granulometría de los sólidos muestra que, inicialmente, tienen una distribución de tamaño de partículas que podría permitir su uso directo como biosorbentes y combustibles en la mayoría de las tecnologías disponibles. Así mismo, el bajo contenido en azufre en ambos sólidos es muy importante desde el punto de vista medioambiental, puesto que la emisión de SO_2 sería menor que si se usaran otros combustibles convencionales. Igualmente, el contenido en humedad en ambos sólidos es bajo, lo que facilita la preparación del sólido ya que no requiere un secado previo antes de su utilización.

Los resultados obtenidos del estudio de los espectros de infrarrojos de ambos sólidos y de las titulaciones potenciométricas muestran claramente una gran concentración de grupos activos, lo que podría explicar una alta capacidad de biosorción de estos sólidos. También se pone de manifiesto los principales grupos que podrían estar implicados en el proceso de biosorción de níquel.

El poder calorífico superior de ambos sólidos es muy parecido entre sí y similar al de otros residuos, lo que indica la posibilidad de utilizar estos sólidos como combustibles.

Los resultados de este trabajo confirman la posibilidad de usar el ramón del olivo y la cáscara de piña como biosorbentes de níquel y/o como combustibles.

Referencias

A

Abdolali, A., Ngo, H.H., Guo, W.S., Lee, D.J., Tung, K.L. Wang, X.C., 2014. Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbente. *Bioresource Technology*, 160, 98-106.

Ai, T., Jiang, X., Yu, H., Xu, H., Pan, D., Liu, Q., Chen, D., Li, J., 2015. Equilibrium, kinetic and mechanism studies on the biosorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} by sulfur-modified bamboo powder. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 342-349.

Aydın, H., İlkılıç, C., 2015. Analysis of combustion, performance and emission characteristics of a diesel engine using low sulfur tire fuel. *Fuel*, 143, 373–382.

B

Blázquez, G., Calero, M., Martínez, C., Cotes, M.T., Ronda, A., Martín-Lara, M.A., 2014. Characterization and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste. *Fuel Processing and Technology*, 126, 104-111.

Blazquez, G., Martín-Lara, M.A., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G., Calero, M., 2012. Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1741-1750.

C

Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M.A., 2013. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering*, 58. 344-354.

Ceylan, S. Topçu, Y., 2014. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 156, 182-188.

Chand, P., Bafana, A., Pakade, Y.B., 2015. Xanthate modified apple pomace as an adsorbent for removal of Cd(II), Ni(II) and Pb(II), and its application to real industrial wastewater. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 97, 60-66.

Chao, H.P., Chang, C.C., 2012. Adsorption of copper(II), cadmium(II), nickel(II) and lead(II) from aqueous solution using biosorbents. *Adsorption*, 18, 395-401.

Collazo, J., Pazó, J.A., Granada, E., Saavedra, Á., Eguía, P., 2012. Determination of the specific heat of biomass materials and the combustion energy of coke by DSC analysis. *Energy*, 45, 746–752.

Contreras, E., Sepúlveda, L., Palma, C., 2012. Valorization of agroindustrial wastes as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solutions. *International Journal of Chemical Engineering*, 2012, Article ID 679352, 9 pages
<http://dx.doi.org/10.1155/2012/679352>.

D

Dionisio, E., 2012. Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, España.

E

Eser, A., Tirtom, V.N., Aydemir, T., Becerik, S., Dinçer, A., 2012. Removal of nickel(II) ions by histidine modified chitosan beads. *Chemical Engineering Journal*, 210, 590-596.

F

Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal Hazardous and Materials*, 185, 49-54.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*, 50, 132–140.

Flores-Garnica, J.G., Morales-Barrera, L., Pineda-Camacho, G., Cristiani-Urbina, E., 2013. Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by *Litchi chinensis* seeds. *Bioresource Technology*, 136, 635–643.

G

Granada, E., Lareo, G., Míguez, J.L., Moran, J., Porteiro, J., Ortiz, L., 2006. Feasibility study of forest residue use as fuel through co-firing with pellet. *Biomass and Bioenergy*, 30, 238-246.

Gu, X.L., Ma, X., Li, L.X., Liu, C., Cheng, K.H., Li, Z.Z., 2013. Pyrolysis of poplar wood sawdust by TGA–FTIR and Py–GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 16-23.

H

Haykiri-Acma, H., Yaman, S., Kucukbayrak, S., 2010. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 91, 759-764.

J

Jiménez, L., Rodríguez, A., Pérez, A., Moral, A., Serrano, L., 2008. Alternative raw materials and pulping process using clean technologies. *Ind. Crop. Prod.* 28, 11-16.

Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca. <http://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca>. (Última consulta Junio de 2015).

K

Kim, N., Park, M., Park, D., 2015. A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals. *Bioresource Technology*, 175, 629-632.

Kurniawan, A., Kosasiha, A.N., Febrianto, J., Ju, Y.-H., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S., 2011. Evaluation of cassava peel waste as lowcost biosorbent for Ni-sorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 172, 158-166.

L

Lalhruaitluanga, H., Prasad, M.N.V., Radha, K., 2011. Potential of chemically activated and raw charcoals of *Melocanna baccifera* for removal of Ni(II) and Zn(II) from aqueous solutions. *Desalination* 271, 301-308.

Lee, L.Y., Lee, X.J., Chia, P.C., Tan, K.W., Gan, S., 2014. Utilisation of *Cymbopogon citratus* (lemon grass) as biosorbente for the sequestration of nickel ions from aqueous solution: Equilibrium, kinetic, thermodynamics and mechanism studies. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1764-1772.

Liang, Y.G., Cheng, B., Si, Y.B., Cao, D.J., Jiang, H.Y., Han, G.M., Liu, X.H., 2014. Thermal decomposition kinetics and characteristics of *Spartina alterniflora* via thermogravimetric analysis, *Renewable Energy*, 68, 111-117.

M

Ma, Z., Chen, D., Gu, J., Bao, B., Zhang, Q., 2015. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. *Energy Conversion and Management*, 89, 251-259.

Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2010. Nickel(II) adsorption mechanism from aqueous solution by a new adsorbent—waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 29, 297-306.

Martínez J., 2008. Caracterización del rendimiento y propiedades físicas de la piña y el piñón. *Jornadas técnicas de frutos secos*, Madrid.

Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Pérez, A., Calero, M., 2013. Development and characterization of biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions by chemical treatment of olive stone. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 10809–10819.

Martín-Lara, M.A., Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Tenorio, G., 2009. Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal*, 44, 151-159.

Masnadi, M.S., Habibi, r., Kopyscinski, J., Hill, J.M., Bi, X., Lim, C.J., Ellis, N., Grace, J.R., 2014. Fuel characterization and co-pyrolysis kinetics of biomass and fossil fuels. *Fuel*, 107, 1204-1214.

Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Kalaivani, S.S., Baskaralingam, P., Anuradha, C.D., Sivanesan, A.S., 2014. Kinetic studies and isotherm modeling for the removal of Ni²⁺ and Pb²⁺ ions by modified activated carbon using sulfuric acid. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33, 844-854.

N

Nordin, N., Zakaria, Z.A., Ahmad, W.A., 2012. Utilisation of rubber wood shavings for the removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Water Soil and Air Pollution*, 223, 1649-1659.

Nuhoglu, Y., Malkoc, E., 2009. Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource Technology*, 100, 2375–2380.

O

Ollero, P., Serrera, A., Arjona, R., Alcantarilla, A., 2003. The CO₂ gasification kinetics of olive residue. *Biomass Bioenerg.* 24, 151 - 161.

Öztürk, A., 2007. Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 518–523.

P

Padmavathy, V., Vasudevan, P., Dhingra, S.C., 2003. Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast. *Process Biochemistry*, 38, 1389–1395.

Park, D., Yun, Y.-S., Park, J.M., 2010. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.

Pepper, K.W., Reichenberg, D., Hale, D.K., 1952. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. IV. Swelling and shrinkage of sulfonated polystyrenes of different cross-linking. *Journal of Chemical Society*, 3129–3136.

R

Reddy, D.H.K., Ramana, D.K.V., Sessaiah, K., Reddy, A.V.R., 2011. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination*, 268, 150-157.

Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Bachs, N.M., Calero, M., 2014. Copper biosorption in the presence of lead onto olive stone and pine bark in batch and continuous systems. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33, 192-204.

Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Dionisio, E., Blázquez, G., Calero, M., 2013. Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 466-473.

S

Sebastián Nogues, F., García-Galindo, D., Rezeau, D., 2010. *Energía de la biomasa (Vol. I)*, Ed. Prensa Universitaria de Zaragoza, España.

Shinde, N.R., Bankar, A.V., Kumar, A.R., Zinjarde, S.S., 2012. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions by biosorption onto two strains of *Yarrowia lipolytica*. *Journal Environmental Management*, 102, 115-124.

Sfaksi, Z., Azzouz, N., Abdelwaha, A., 2014. Removal of Cr(VI) from water by cork waste: *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 37-42.

Skoog, D.A., West, D.M., 1987. *Análisis Instrumental*, Nueva Editorial Interamericana, México D.F., México.

T

Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). TAPPI Test Methods, 2008-2009, TAPPI, Atlanta, USA, 2008.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). TAPPI Standard Test Methods. Atlanta, USA, 2012.

Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., Khosravi, A., 2013. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 295-302.

V

Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59, 203–216.

W

Wise, L.E., Murphy, M., D'Adieco, M., 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal*, 122, 35-42.

Y

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Liang, D.T., Zheng, C., 2006, Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases. *Fuel Processing Technology*, 87, 935–942.

CAPÍTULO 3

ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DEL Ni(II) MEDIANTE BIOSORCIÓN CON RAMÓN DEL OLIVO Y CÁSCARA DE PIÑA SIGUIENDO LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Biosorción de níquel con residuos vegetal es. Valorización del bioadsorbente agotado mediante tratamientos termoquímicos.

ÍNDICE CAPÍTULO 3- ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DEL Ni(II) MEDIANTE BIOSORCIÓN CON RAMÓN DEL OLIVO Y CÁSCARA DE PIÑA SIGUIENDO LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS⁽¹⁾

3.1. Introducción.....	131
3.2. Materiales y métodos.....	133
3.2.1. Biomasa.....	133
3.2.2. Preparación de las disoluciones de níquel.....	133
3.2.3. Ensayos de biosorción en continuo	134
3.2.4. Modelado mediante diseño factorial completo y optimización de las variables operacionales.....	137
3.2.5. Modelado de las curvas de ruptura.....	138
3.3. Resultados y discusión	139
3.3.1. Estudio del efecto de los principales factores en la biosorción de Ni(II) en columna de lecho fijo.....	139
3.3.1.1 Efecto del caudal	139
3.3.1.2. Efecto de la altura de relleno	141
3.3.1.3. Efecto de la concentración inicial	142
3.3.2. Modelado mediante diseño factorial completo y optimización usando las funciones obtenidas	144
3.3.3. Modelado de la columna de biosorción.....	155
3.3.3.1. Modelo Adams-Bohart.....	157
3.3.3.2. Modelo Thomas	157
3.3.3.3. Modelo Yoon-Nelson	158
3.3.3.4. Modelo Dosis-Respuesta.....	159
3.4. Conclusiones	161

⁽¹⁾Los resultados mostrados en este capítulo han sido publicados en: Almendros A.I., Ronda A.*, Martín-Lara M.A., Blázquez G., Calero M. Study of Ni(II) removal by olive tree pruning and pine cone shell by experimental design methodology. Desalination and Water Treatment, DOI:10.1080/19443994.2015.1071686 (2015).

3- ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DEL Ni(II) MEDIANTE BIOSORCIÓN CON RAMÓN DEL OLIVO Y CÁSCARA DE PIÑA SIGUIENDO LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

3.1. Introducción

La contaminación de las aguas por metales pesados ha sido objeto de preocupación durante las últimas décadas. Los metales pesados no son biodegradables, y tienden a acumularse en los organismos vivos, concentrándose de este modo en la cadena de alimentación (Volesky y Holan, 1995). Los metales pesados se introducen en el suelo y en el agua debido, entre otros factores, al vertido de algunos residuos industriales como son los procedentes de los procesos de producción de pesticidas, baterías, aleaciones, materiales galvanizados, tintes textiles, acero, etc., (Sarkar y Majumdar, 2011).

Entre los principales metales pesados vertidos al medio ambiente, se encuentran el Pb, Cd, Hg, Cr, Cu y Ni. En los últimos años, hay un incremento en el número de aplicaciones en las que se emplea el níquel, como la fabricación de acero, las baterías recargables de NiCd y NiMH, etc, debido a sus buenas propiedades frente a la corrosión, al impacto y a las altas temperaturas (Nickel Institute, 2014). La concentración media de níquel en agua potable está comprendida entre 2 y 4,3 ppb (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015). Sin embargo, cerca de las industrias que procesan o usan níquel, los niveles podrían ser mayores y es necesario disminuirlos hasta niveles aceptables.

Las técnicas de separación convencionales, incluyendo la precipitación química, separación con membranas, filtración, intercambio iónico, métodos electroquímicos, etc, han sido desarrollados para responder a este reto (Zafar et al., 2013). Sin embargo, estos métodos están limitados en la práctica, debido a sus inconvenientes como son la formación de subproductos metálicos indeseables, las condiciones muy rigurosas ó el elevado coste (Quintelas et al., 2009).

La tecnología de biosorción, uno de los métodos emergentes para eliminar metales,

ha sido considerada como una alternativa más barata y efectiva (Ozturk, 2007). Los biosorbentes que se utilizan para eliminar iones de metales pesados principalmente pertenecen a las siguientes categorías: bacterias, hongos, algas, residuos industriales y otros materiales polisacáridos (Vijayaraghavan y Yun, 2008). Muchos residuos de la agricultura han sido estudiados para retener el níquel de aguas residuales como son la piel de pomelo, cáscara de cacahuete, cebada, caña de azúcar, salvado de arroz, levadura de cerveza, trigo, orujo, semilla de palmera, pulpa de remolacha, cáscara de arroz, fibra de coco, cáscara de naranja, yuca y cascaras de anacardo y de nuez (Alomá et al., 2012, El-Sadaawy y Abdelwahab 2014, Ewecharoen et al., 2008, Farooq et al., 2010, Krishnani et al., 2008, Nguyen et al., 2013, Nuhoglu y Malkoc 2009, Padmavathy et al., 2003, Thevannan et al., 2010, Reddad et al., 2002, Wu et al., 2011, Zafar et al., 2007). En este trabajo, se han usado como biosorbentes la cáscara de piña piñonera y el ramón del olivo, para retirar níquel presente en medios acuosos.

Los dos residuos empleados en este trabajo, ramón del olivo y cáscara de piña, son residuos de las actividades agroindustriales y son muy abundantes en la naturaleza. Además, presentan la ventaja de que requieren cortos periodos de contacto para retirar una gran cantidad de iones metálicos. Por ejemplo, según Can et al. (2006), el equilibrio de adsorción de Ni(II) con cáscara de piña de pino, se alcanza en los primeros 7 min de contacto. Cuanto más breve sea ese tiempo de contacto, significa obtener mayores velocidades de retención del metal. Por otra parte, la presencia en estos biosorbentes de compuestos químicos como la hemicelulosa, α -celulosa y lignina, proporciona grupos funcionales ácidos, que parecen estar implicados en la mayor o menor capacidad de biosorción de los sólidos (Calero et al., 2013a, Ofomaja y Naidoo 2011, Ofomaja et al., 2009).

La novedad de esta investigación radica en que se ha realizado un estudio en profundidad del proceso de biosorción en continuo para retener níquel presente en medios acuosos, siendo muy escasas las referencias en bibliografía que contengan curvas de ruptura para este metal.

Además, aunque las técnicas estadísticas multivariantes han sido ampliamente estudiadas por muchos investigadores para la optimización del proceso de

biosorción en discontinuo (Bingöl et al., 2012, Calero et al., 2013b, Martín-Lara et al., 2011), no hay ningún estudio en la bibliografía sobre modelado de superficies de respuesta en la retención del níquel de disoluciones acuosas con cáscara de piña y ramón del olivo, usando la técnica de diseño de experimentos.

El clásico método de optimización experimental requiere cambiar una variable mientras que las demás se mantienen constantes. Además, no sería práctico llevar a cabo experimentos con cada combinación factorial posible de todas las variables, ya que esto requiere un gran número de ellos. Por lo tanto, para este estudio se ha llevado a cabo un diseño factorial completo 3^3 , para establecer cómo la concentración inicial de Ni(II), la masa de biosorbente y el caudal, interactúan en la retención del níquel, además de para obtener los modelos matemáticos que muestren la influencia de cada variable y sus interacciones.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Biomasa

El ramón o poda del olivo se ha obtenido de una plantación de olivos localizada en Vilches, provincia de Jaen (España). El sólido ha sido molido con un molino de cuchillas (IKA MF-10) y se ha elegido la fracción < 1,00 mm para los ensayos de biosorción.

La cáscara de piña ha sido suministrada por la empresa Carsan Biocombustibles S.L. situada en Padúl, Granada (España). El sólido recibido ha sido molido al igual que la poda de olivo, utilizándose un tamaño < 1,00 mm para los ensayos de biosorción.

3.2.2. Preparación de las disoluciones de níquel

En este trabajo se han utilizado disoluciones de diversa concentración de Ni(II) (10, 50 y 100 mg/L), que fueron preparadas mediante disolución de la cantidad requerida de Ni(NO₃)₂·6H₂O (riqueza 98%) en agua destilada.

3.2.3. Ensayos de biosorción en continuo

Los experimentos de biosorción en columna de lecho fijo, se realizaron utilizando una columna de vidrio con un diámetro interno de 1,5 cm y longitud de 23 cm. Una cantidad conocida de biosorbente se empaquetó en la columna alcanzando una altura de relleno determinada. El relleno de biosorbente se sujetó entre dos algodones pequeños para evitar su posible arrastre. Para permitir la entrada de un flujo uniforme dentro de la columna, se pusieron bolitas de vidrio de 5 mm de diámetro en el interior de la misma. En la Figura 3.1. se muestra el dispositivo experimental utilizado.



Figura 3.1. Dispositivo experimental utilizado en los ensayos de biosorción

La disolución de níquel con la concentración inicial deseada, se bombeó a través de la columna con el caudal fijado, con la ayuda de una bomba peristáltica (Dinko model D21V) en modo de flujo ascendente y a temperatura constante (mantenida a 25 °C con un baño termostatzado).

A la salida de la columna, se tomaron muestras en intervalos de tiempo de 10 min, durante un tiempo total de operación de la columna de 250 min, y fueron analizadas mediante espectrofotometría de absorción atómica, con un espectrofotómetro modelo AAnalyst 200 de Perkin–Elmer, para obtener la concentración de níquel en las mismas.

A partir de los resultados, se construyen las curvas de ruptura experimentales. En la Figura 3.2. se muestra una curva de ruptura teórica típica de un proceso de este tipo.

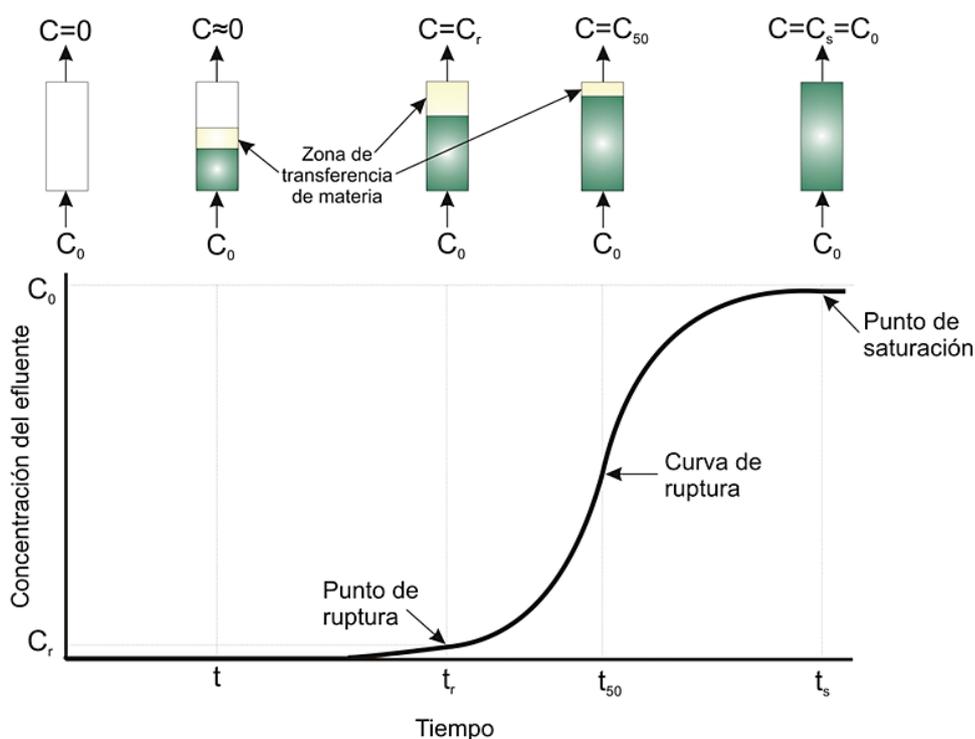


Figura 3.2. Representación teórica de una curva de ruptura típica

Cuando el volumen de fluido empieza a fluir a través de la columna, la zona de transferencia de masa varía desde el 0% de concentración de metal en la entrada, correspondiente al biosorbente libre de soluto, hasta el 100% de la concentración de metal, correspondiente a la saturación total (Calero et al., 2010). Desde un punto de vista práctico, en este tipo de ensayos, el tiempo de saturación, t_s , se establece cuando la concentración en el efluente es el 90% de la concentración de entrada; y el tiempo de servicio o de ruptura, t_r , se establece cuando la concentración de metal

en el efluente alcanza un valor relacionado con el límite de vertido para cada metal (en el caso del Ni se toma un valor entre 1 y 2 mg/L). La curva de ruptura se suele expresar en términos de concentración normalizada, definida como la relación entre la concentración de metal en el efluente y la concentración inicial de metal (C/C_i) frente al tiempo o volumen de efluente.

El análisis de los datos obtenidos en la columna y su evaluación se ha realizado con la ayuda de las siguientes ecuaciones:

- Volumen del efluente (V_{ef}) en mL:

$$V_{ef} = Q \cdot t_{total} \quad (1)$$

Q = caudal volumétrico en mL/min.

t_{total} = tiempo total en min.

- Masa total de metal adsorbido (el área bajo la curva de ruptura) (q_{total}) en mg:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_0^{t_{total}} C_R dt \quad (2)$$

C_R =concentración del metal retenido en mg/L.

- Cantidad total de iones metálicos enviados a la columna m_{total} en mg:

$$m_{total} = \frac{C_i \cdot Q \cdot t}{1000} \quad (3)$$

- Metal total retenido (%R) en %:

$$\%R = \frac{q_{total}}{m_{total}} \cdot 100 \quad (4)$$

- La cantidad de metal adsorbido en el equilibrio o capacidad de biosorción (q_e) en mg de metal biosorbido/g de biosorbente:

$$q_e = \frac{q_{\text{total}}}{m} \quad (5)$$

m=masa de biosorbente en g.

- Concentración de metal en el equilibrio (C_e) en mg/L:

$$C_e = \frac{m_{\text{total}} - q_{\text{total}}}{V_{\text{ef}}} 1000 \quad (6)$$

3.2.4. Modelado mediante diseño factorial completo y optimización de las variables operacionales

El diseño factorial describe qué factor muestra más impacto así como, la influencia de un factor sobre los demás factores (Box et al., 1978). En este trabajo, se tomaron como variables independientes, el caudal, la concentración inicial de Ni(II) y la masa de biosorbente, mientras que las otras variables como el tamaño de partícula (< 1mm), la temperatura (25 °C) y el tiempo total de operación (250 min) se mantuvieron constantes. Las respuestas examinadas fueron la capacidad de biosorción y el porcentaje de níquel retenido. Se estudiaron tres factores y tres niveles para cada factor, es decir, un total de 27 experimentos. Por lo tanto, se han necesitado 27 (3^3) medidas para llevar a cabo el análisis del diseño factorial. Los valores de los tres factores y de los tres niveles para ramón y cáscara de piña se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valores y niveles de los parámetros operacionales para ramón y cáscara de piña

Factores	Ni		
	-1	0	1
X ₁ : caudal volumétrico, mL/min	4	6	8
X ₂ : masa de biosorbente, g	5	10	15
X ₃ : concentración inicial de níquel, mg/L	10	50	100

3.2.5. Modelado de las curvas de ruptura

Se han modelado las curvas de ruptura obtenidas con las condiciones óptimas de operación, determinadas a partir del diseño factorial. Para ello se han utilizado varios modelos matemáticos, Adams-Bohart, Thomas, Yoon y Nelson y Dosis-Respuesta, para predecir el comportamiento dinámico de la columna y permitir la estimación de algunos coeficientes cinéticos. Estos modelos han sido ampliamente usados por varios autores para modelar el proceso de biosorción. Las ecuaciones necesarias para cada modelo se indican a continuación. El desarrollo completo de las mismas, puede verse en trabajos previos (Calero et al., 2009, Calero et al., 2010, Martín-Lara et al., 2010).

- Modelo Adams-Bohart:

$$\frac{C}{C_i} = e^{k_{AB} C_i t - \frac{k_{AB} N_0 Z}{v}} \quad (7)$$

k_{AB} = constante cinética en L/mg·min

N_0 = máxima capacidad de sorción volumétrica en mg/L

C = concentración de soluto en la fase líquida en mg/L

C_i = concentración inicial de metal en la disolución en mg/L

v = velocidad lineal del fluido en cm/min

Z es la altura de relleno en cm.

Este modelo se va a aplicar para describir la parte inicial de la curva de ruptura, que es la correspondiente a los valores de C inferiores a $0,15C_i$.

- Modelo Thomas:

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q} (q_0 m - C_i V_{ef})\right)} \quad (8)$$

k_{Th} = la constante cinética de Thomas en mL/min·mg

q_0 = concentración máxima de soluto en la fase sólida en mg/g

- Modelo Yoon y Nelson:

$$\frac{C_i}{C} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad (9)$$

k_{YN} = la constante de proporcionalidad de Yoon y Nelson en min^{-1}

τ = tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial en min

- Modelo Dosis-Respuesta

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i V_{ef}}{q_0 m} \right)^a} \quad (10)$$

a = constante del modelo

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Estudio del efecto de los principales factores en la biosorción de Ni(II) en columna de lecho fijo

Se ha estudiado el efecto de los principales factores que afectan al proceso de biosorción y se ha aplicado un diseño factorial completo para saber cual es el factor o par de factores, que tienen más influencia en él.

3.3.1.1 Efecto del caudal

En primer lugar, se ha analizado el efecto del caudal de alimentación a la columna. Para ello, el resto de parámetros se han mantenido constantes de acuerdo a estudios previos realizados en sistemas continuos y datos de bibliografía en los siguientes valores (Khataee et al., 2010): concentración inicial de Ni(II), 100 mg/L; pH 6; tiempo de contacto, 250 min; y masa de ramón o cáscara de piña, 5 g (equivalente a una altura de relleno de 7 cm y 6 cm para ramón y cáscara de piña, respectivamente). Para todos los experimentos, el $t=0$ ha sido asignado en la salida de la columna, con el objetivo de que todos ellos tengan el mismo punto de referencia. Las curvas de ruptura para los tres caudales (4, 6 y 8 mL/min) se muestran en la Figura 3.3.

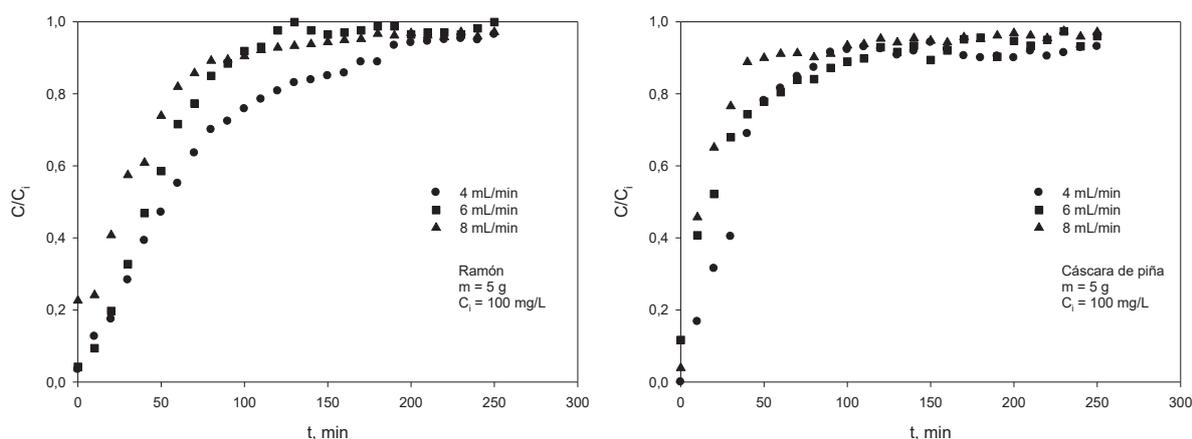


Figura 3.3. El efecto del caudal en la biosorción de Ni(II) con ramón y cáscara de piña

La retención de Ni(II) aumenta cuando el caudal disminuye, alcanzándose la saturación de la columna en los tres casos con ambos biosorbentes. También, el tiempo de ruptura, t_r , aumenta cuando el caudal disminuye. Para el ramón, a partir de un valor de C/C_i superior a 0,8, no hay casi diferencias entre el comportamiento con los dos caudales más altos (6 y 8 mL/min) mientras que la curva de ruptura para el caudal más bajo se separa de ellas. En el gráfico de la derecha, para la cáscara de piña, el comportamiento con los tres caudales considerados es similar al del ramón, aunque menos significativo. Además, las figuras muestran que la cáscara de piña se satura antes que el ramón con las mismas condiciones de operación.

Este comportamiento se debe a que cuando el caudal de efluente es bajo, los iones metálicos tienen más tiempo de contacto con el biosorbente, lo que conlleva una mayor retención de los mismos.

Sin embargo, con un aumento del caudal, los resultados indican que la capacidad de adsorción alcanzaría el valor de equilibrio más rápido, lo cual causa un efecto negativo en la eficiencia de transferencia de los iones metálicos.

Resultados similares fueron obtenidos por otros autores en la biosorción de metales sobre otros materiales biosorbentes (Farooq et al., 2013, Han et al., 2006, Hasan et al., 2009).

Teniendo en cuenta el efecto de este parámetro, eligiendo el caudal apropiado se

podría conseguir el tiempo de operación más adecuado para el proceso.

3.3.1.2. Efecto de la altura de relleno

La retención de metales en la columna de relleno depende entre otros factores, de la cantidad de biosorbente usada (o altura de relleno de la columna).

Por lo tanto, se ha estudiado el efecto que tiene la masa de biosorbente sobre el proceso de biosorción de Ni(II). Para ello, se han realizado experimentos con tres cantidades de biosorbente, equivalentes a tres alturas de relleno. Se han utilizado 5 g, 10 g y 15 g de ramón (equivalentes a 7 cm, 14,5 cm y 20 cm respectivamente) y 5 g, 10 g y 15 g de cáscara de piña (equivalentes a 6 cm, 12 cm y 18 cm respectivamente). De acuerdo con resultados previos, el resto de condiciones experimentales han sido las siguientes: caudal de 4 mL/min, concentración inicial de Ni(II), 100 mg/L, pH 6 y tiempo de contacto 250 min. Los resultados se muestran en la Figura 3.4.

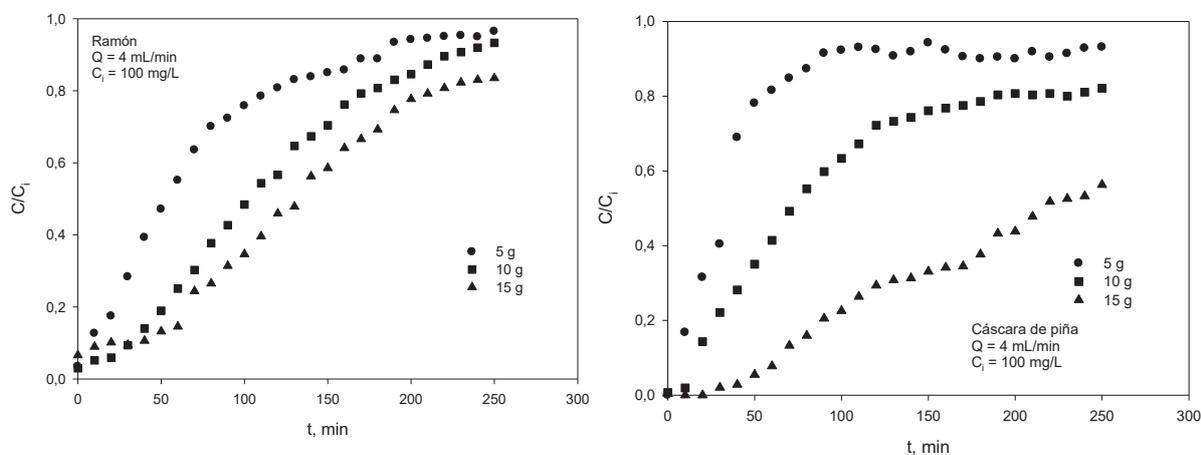


Figura 3.4. El efecto de la masa de biosorbente en la biosorción de Ni(II) con ramón y cáscara de piña

La Figura 3.4. muestra que un incremento en la altura de relleno supone un aumento de la retención de níquel por el biosorbente, y que la diferencia es mayor con cáscara de piña que con ramón. Cuando la altura de relleno aumenta, el Ni(II) tiene más tiempo de contacto con el biosorbente, lo que conlleva una mayor eficiencia en

la retención de iones en la columna. Además, el tiempo requerido para alcanzar la ruptura o la saturación aumenta también con el aumento de la altura de relleno en ambos biosorbentes.

Del mismo modo, el volumen tratado hasta la ruptura o la saturación, aumenta cuando la altura de relleno es mayor. Esto se debe a que cuando la columna tiene una mayor altura de relleno, contiene más cantidad de biosorbente y, por tanto, más sitios de unión para retener los iones metálicos. Sin embargo, cuando la columna tiene menos altura de relleno, se satura antes debido a la menor disponibilidad del sólido y que existen menos sitios para la unión del metal. Se han hecho observaciones similares por otros autores, en el estudio de la biosorción de diferentes metales en columna de relleno (Calero 2013c, Han et al., 2007, Oguz y Ersoy 2014, Sing et al., 2012).

También se observa que, la pendiente de la curva de ruptura disminuye con el aumento de la altura de relleno. El valor de la pendiente de la curva de ruptura refleja la velocidad con que se alcanza la saturación de la columna, y en consecuencia, una menor pendiente supone una ampliación de la zona de transferencia de materia. En este sentido, se aprecia que la pendiente de la curva de ruptura para eliminar Ni(II) con cáscara de piña es más pequeña que con ramón, y por lo tanto, la saturación de la columna es más lenta con cáscara de piña.

3.3.1.3. Efecto de la concentración inicial

Se ha estudiado el efecto de la concentración inicial de Ni(II) en el proceso de biosorción. Para ello, se han realizado experimentos manteniendo el resto de parámetros de operación constantes (caudal, altura de relleno, pH y tiempo) y tres concentraciones iniciales de metal (10, 50 y 100 mg/L). De acuerdo a los resultados anteriores, se han seleccionado los siguientes valores de los parámetros operacionales: caudal 4 mL/min, masa de biosorbente 15 g, pH 6 y tiempo de contacto 250 min. Los resultados se muestran en la Figura 3.5.

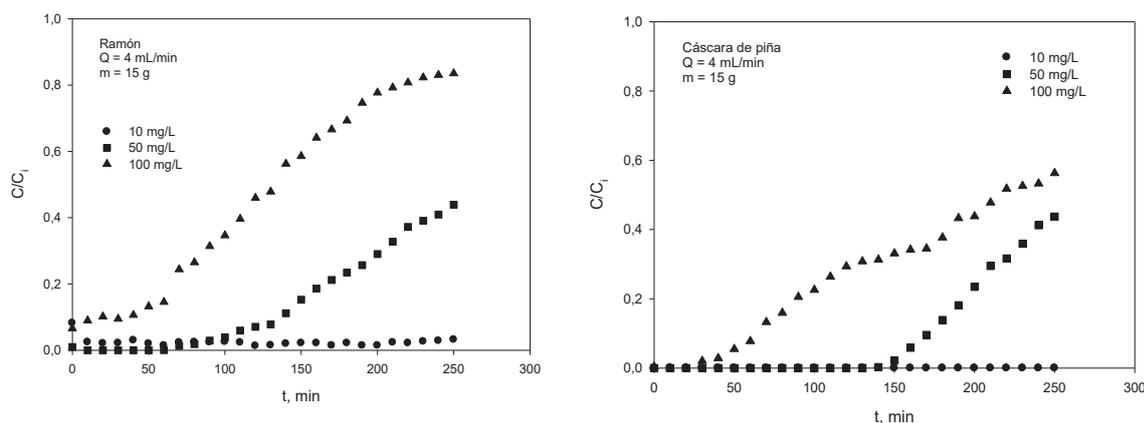


Figura 3.5. El efecto de la concentración inicial de níquel en la biosorción de Ni(II) con ramón y cáscara de piña

Se observa que, cuando aumenta la concentración inicial de níquel, el tiempo de ruptura es menor, y se alcanza antes la saturación de la columna. La figura muestra también que el proceso de saturación es más lento con cáscara de piña que con ramón.

El tiempo para alcanzar la saturación disminuye con el aumento de la concentración inicial de Ni(II), aunque sólo se obtiene en las pruebas con la concentración inicial más alta y usando ramón como biosorbente. En consecuencia, el porcentaje de Ni(II) retenido correspondiente a la saturación de la columna solo se consiguió con este experimento. Para obtener ese valor en los otros casos, sería necesario un tiempo de operación mayor.

Por otra parte, la capacidad de biosorción, para un mismo residuo, aumenta cuando se incrementa la concentración inicial de Ni(II). Esto es debido a que la biosorción de iones de Ni(II) es más rápida con mayor concentración inicial de metal, aunque esto conduce a alcanzar antes la ruptura y la saturación de la columna, disminuyendo el porcentaje de metal retirado.

Por último, se observa también que la pendiente de las curvas de ruptura de ambos biosorbentes aumenta con el aumento de la concentración inicial de metal. Como la pendiente de la curva de ruptura es una medida de la eficiencia de la columna para alcanzar la saturación, de nuevo se pone de manifiesto, que se consigue antes la

saturación de la columna con concentraciones iniciales de metal mayores.

Observaciones similares han realizado algunos autores, que describen también una curva de ruptura más “empinada” para concentraciones iniciales más elevadas del metal estudiado (Calero 2013c, Sing et al., 2012).

3.3.2. Modelado mediante diseño factorial completo y optimización usando las funciones obtenidas

Una vez analizado el efecto de todos los factores en el proceso de biosorción de níquel, se ha aplicado el diseño factorial para obtener las condiciones óptimas de operación para los dos biosorbentes.

Los valores naturales y los valores codificados de los distintos factores (caudal, masa de biosorbente y concentración inicial de Ni(II)) con los valores de las dos respuestas estudiadas: capacidad de biosorción obtenida a partir de la ecuación 5 (Y_1) y porcentaje de níquel retenido obtenido a partir de la ecuación 4 (Y_2) se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Matriz del diseño factorial completo para ramón y cáscara de piña. Valores de los parámetros naturales y codificados

Exp	Valores codificados			Valores naturales			Respuestas			
	X ₁	X ₂	X ₃	Caudal, mL/min	Masa de biosorbente, g	Concentración inicial de Ni(II), mg/L	Ramón		Cáscara de Piña	
							Y ₁ , mg/g	Y ₂ , %	Y ₁ , mg/g	Y ₂ , %
1 -1		-1	-1	4	5	10	1,561	83,87	1,914	94,05
2 -1		-1	0	4	5	50	5,684	55,08	2,716	26,31
3 -1		-1	1	4	5	100	6,039	30,10	4,109	20,48
4 -1		0	-1	4	10	10	1,117	99,88	1,016	99,84
5 -1		0	0	4	10	50	4,005	77,62	3,049	59,09
6 -1		0	1	4	10	100	4,724	47,09	4,139	41,26
7 -1		1	-1	4	15	10	0,796	97,77	0,717	100
8 -1		1	0	4	15	50	3,804	87,28	3,313	92,03
9 -1		1	1	4	15	100	4,442	55,35	5,382	74,42

Tabla 3.2. (Continuación)

Exp	Valores codificados			Valores naturales			Respuestas			
							Ramón		Cáscara de Piña	
	X ₁	X ₂	X ₃	Caudal, mL/min	Masa de biosorbente, g	Concentración inicial de Ni(II), mg/L	Y ₁ , mg/g	Y ₂ , %	Y ₁ , mg/g	Y ₂ , %
10 0		-1	-1	6	5	10	2,601	85,22	2,877	89,19
11 0		-1	0	6	5	50	7,454	48,16	4,376	27,02
12 0		-1	1	6	5	100	6,316	20,98	5,419	16,65
13 0		0	-1	6	10	10	1,360	99,85	1,604	99,45
14 0		0	0	6	10	50	5,214	64,49	5,182	63,97
15 0		0	1	6	10	100	6,958	46,24	6,906	42,44
16 0		1	-1	6	15	10	1,113	99,06	1,063	98,88
17 0		1	0	6	15	50	4,763	73,64	4,594	85,08
18 0		1	1	6	15	100	7,077	58,79	7,505	69,18
19 1		-1	-1	8	5	10	2,627	64,55	2,821	69,29
20 1		-1	0	8	5	50	7,267	35,21	5,765	27,93
21 1		-1	1	8	5	100	6,885	17,16	4,785	11,92
22 1		0	-1	8	10	10	1,890	92,89	2,113	98,28
23 1		0	0	8	10	50	5,546	53,74	5,205	48,20
24 1		0	1	8	10	100	8,170	40,72	6,932	31,95
25 1		1	-1	8	15	10	1,580	97,02	1,321	97,34
26 1		1	0	8	15	50	4,917	59,56	3,327	48,35
27 1		1	1	8	15	100	8,376	52,19	4,803	35,91

El análisis realizado de estos resultados experimentales ha sido el siguiente:

• Diagrama Pareto

El análisis pareto indica el alcance de la influencia de cada variable en el factor de respuesta y se determina calculando el porcentaje del efecto de cada término en la respuesta (Ponnusami et al., 2007). Los resultados obtenidos para las dos respuestas estudiadas y para cada variable desde el análisis pareto se muestran en la Figura 3.6.

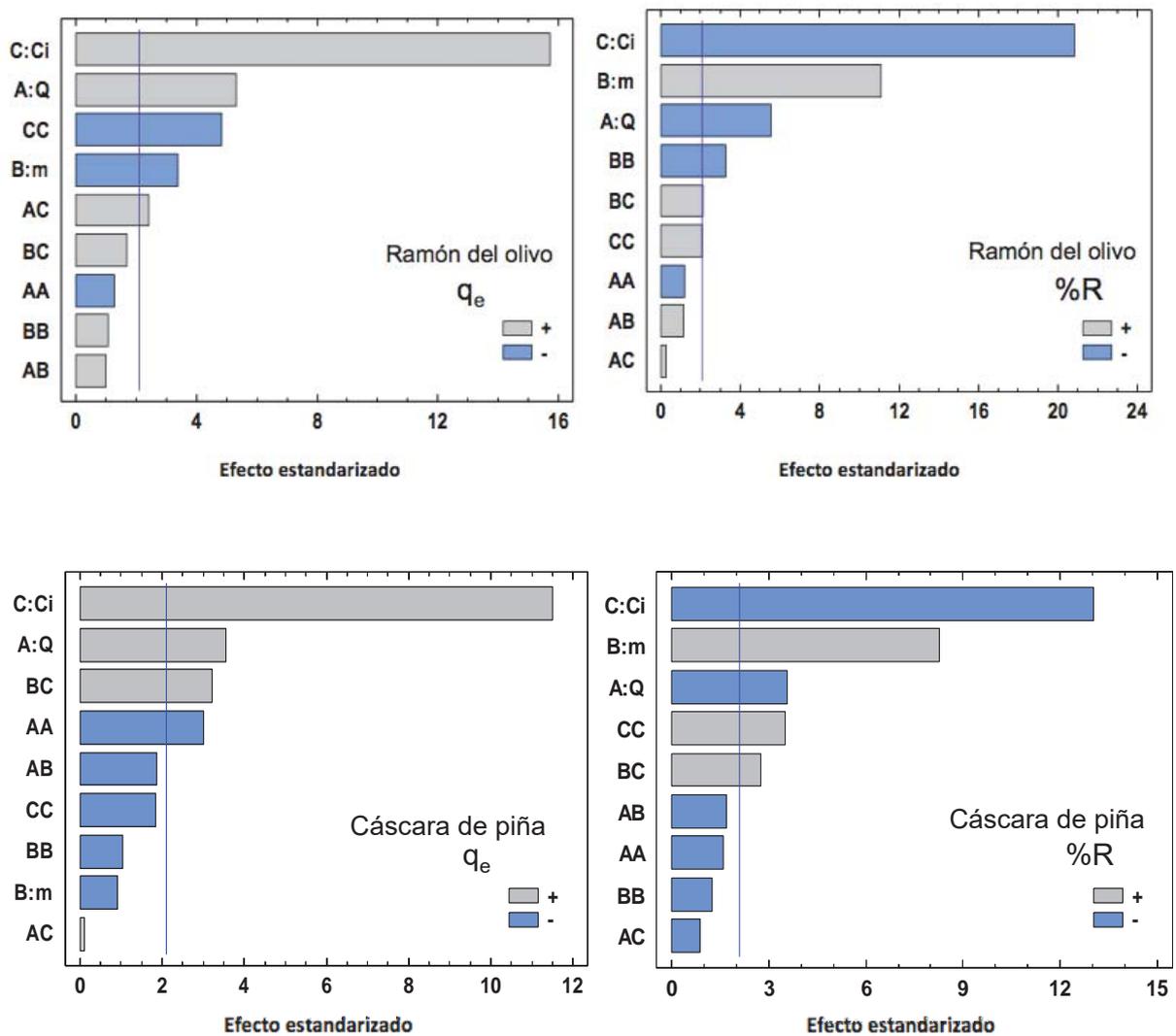


Figura 3.6. Diagrama de Pareto estandarizado para la capacidad biosorción (izquierda) y el porcentaje de níquel retenido (derecha) con ramón y cáscara de piña como biosorbentes.

En el diagrama Pareto, la línea vertical indica estadísticamente la mínima magnitud del efecto significativo y la longitud de las columnas horizontales son proporcionales al grado de significancia de cada efecto. Los factores negativos indican un efecto desfavorable o antagonístico en la respuesta, mientras que los factores positivos indican un efecto favorable o sinérgico en la misma (Liu et al., 2011).

La Figura 3.6. pone de manifiesto la importancia del término C (concentración inicial de níquel) en las dos respuestas (ambos lineal y cuadrático), indicando el alto efecto que tiene la concentración inicial de Ni(II) en el proceso de biosorción. De este modo,

la concentración inicial de níquel tiene un efecto positivo sobre la capacidad de biosorción, como era de esperar de acuerdo a la respectiva definición de las ecuaciones y en consonancia con las curvas de ruptura que fueron obtenidas y mostradas en la Figura 3.5. También se observa que, la influencia de la concentración inicial de níquel es mayor sobre ramón que sobre cáscara de piña porque este último biosorbente puede adsorber más níquel con concentraciones iniciales de metal mayores.

Con respecto al caudal, éste tiene un efecto positivo sobre la capacidad de biosorción y un efecto negativo sobre el % retenido, además de que su efecto es más significativo sobre ramón que sobre cáscara de piña. Sin embargo, la masa de biosorbente tiene un efecto negativo sobre la capacidad de biosorción y un efecto positivo sobre el % retenido. De nuevo este efecto es mayor sobre ramón que sobre cáscara de piña.

Las interacciones entre efectos tienen una contribución diferente, mientras que el término cuadrático CC y BC tienen un alto efecto en ambas respuestas, los otros tienen muy poca contribución, incluso debajo de la línea vertical. En la mayoría de los casos, la interacción entre el caudal y la concentración inicial de metal, así como entre el caudal y la masa de biosorbente, no tienen ningún efecto significativo en el proceso de biosorción.

Examinando la Figura 3.6., puede observarse que todos los términos lineales tienen un efecto significativo en ambas respuestas, y por lo tanto en el proceso de biosorción, excepto la masa de biosorbente usando cáscara de piña, que no es estadísticamente significativa para la capacidad de biosorción, y que a continuación se analiza con el diagrama de efectos principales (Figura 3.7).

• Diagrama de efectos principales

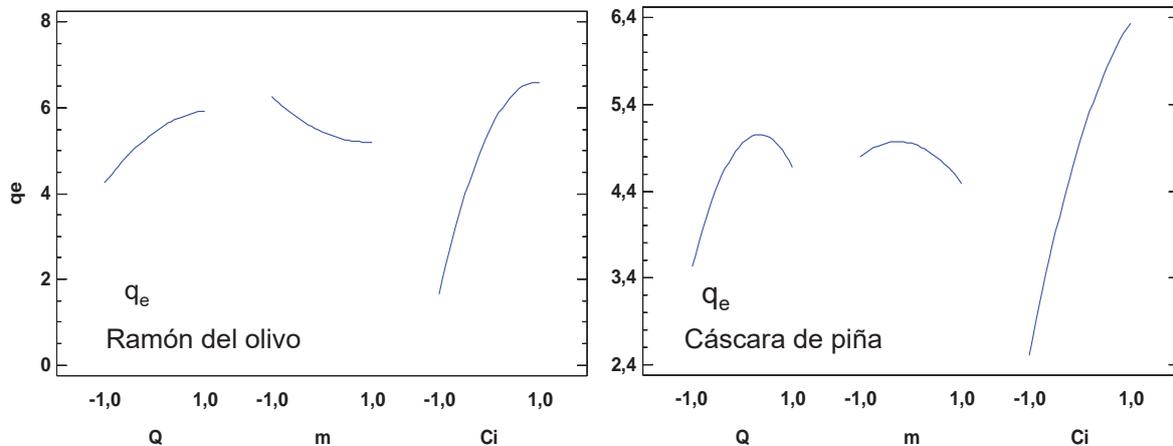


Figura 3.7. Efectos principales sobre q_e , para la retención de níquel con ramón y cáscara de piña.

Los diagramas de efectos principales se usan para comparar los cambios en los principales niveles para ver qué factores influyen más en la respuesta.

Un efecto principal se presenta cuando diferentes niveles de un factor afectan a la respuesta de forma distinta. Se dibuja una línea para conectar los puntos para cada factor y una línea de referencia para el significado total. Cuando la línea es horizontal (paralela al eje x), no se presenta ningún efecto principal. Cada nivel del factor afecta a la respuesta de igual forma y la respuesta principal es la misma a lo largo de todos los niveles del factor. Cuando la línea no es horizontal, se presenta un efecto principal. Niveles diferentes de un factor afectan a la respuesta de forma distinta. Cuanto más grande es la diferencia en la posición vertical de los puntos dibujados (cuanto menos paralela sea la línea al eje x), mayor es la magnitud del efecto principal (Hasan et al., 2010).

Los parámetros estudiados fueron los mismos y el diagrama de efectos principales sobre la capacidad de biosorción, se ha obtenido para cada biosorbente, como muestra la Figura 3.7. Se ha observado que los tres factores afectan a la respuesta de forma distinta, siendo la concentración inicial de Ni(II), el factor que afecta más (al igual que mostraron los diagramas Pareto). La capacidad de biosorción muestra una

clara tendencia a aumentar con el aumento de dicha concentración. Esto sucede con los dos biosorbentes. Sin embargo, no se ha encontrado una clara tendencia en los otros parámetros, manteniéndose más o menos constantes ante el incremento de las variables, como la masa de biosorbente. Los resultados mostraron en el caso de cascara de piña, que este factor no afecta a la capacidad de biosorción (al igual que el diagrama Pareto). Esto puede ser debido a que, a partir de un valor de la altura de relleno, el comportamiento de la columna es muy similar y en consecuencia, los valores de la capacidad de biosorción. En la Figura 3.4. se puede observar que las diferencias en la curva de ruptura fueron mayores entre 10 y 15 g de cáscara de piña, mientras que estas diferencias disminuyeron entre las curvas de 5 y 10 g. Además, analizando los resultados de la tabla 3.2., no se observó ninguna tendencia clara con la altura de relleno. Así, para una concentración inicial de Ni(II) de 50 mg/L, se observó que las capacidades de biosorción de la cáscara de piña, con caudal 4 mL/min, fueron 2,716, 3,049 y 3,313 mg/g para alturas de relleno correspondientes a 5, 10 y 15 g, respectivamente (tendencia ascendente), mientras que con caudal 6 mL/min, fueron 4,376, 5,182 y 4,594 mg/g, para las mismas alturas de relleno respectivamente (no hay tendencia clara), y con caudal 8 mL/min, fueron 5,765, 5,205 y 3,327 mg/g para las mismas alturas de relleno respectivamente (tendencia decreciente).

De estos resultados se puede deducir que el proceso de biosorción es muy complejo e implica que, para muchos factores, dependiendo de cómo otras variables afecten al proceso, los parámetros pueden influenciar positivamente o negativamente a la respuesta de salida. Los parámetros no tienen siempre el mismo efecto en la variable de salida.

• Regresión matemática

Los datos obtenidos fueron ajustados a la siguiente ecuación de segundo orden:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot A + a_2 \cdot B + a_3 \cdot C + a_4 \cdot A^2 + a_5 \cdot A \cdot B + a_6 \cdot A \cdot C + a_7 \cdot B^2 + a_8 \cdot B \cdot C + a_9 \cdot C^2 \quad (11)$$

Donde Y es la respuesta estudiada (capacidad de biosorción de níquel y porcentaje retenido), A, B y C son los factores estudiados, a_0 la media global y a_i los

coeficientes de regresión. Las ecuaciones ajustadas para las dos respuestas se obtuvieron al sustituir los coeficientes a_i en la ecuación 11 con los valores correspondientes de las Tablas 3.3. y 3.4.

Tabla 3.3. Valores de las constantes para el ajuste del modelo de las dos respuestas para ramón

Biosorbente		Constante	Estimación	Stnd. Error	P-Valor
Ramón	Y ₁ %R	a ₀	67,9322 2,	6029	
		a ₁	-13,4444 2,	4099	0,0000
		a ₂	26,7033 2,	4099	0,0000
		a ₃ -50,	1656	2,4099	0,0000
		a ₄ -5,	0867	4,1740	0,2396
		a ₅ 3,	4167	2,9515	0,2630
		a ₆ 0,	7650	2,9515	0,7986
		a ₇ -13,	7833	4,1740	0,0042
		a ₈ 6,	31333	2,9515	0,0472
		a ₉ 8,	7967	4,1740	0,0502
	r ² = 97,2889 % r ² (ajustado para g.l.) = 95,8536 % Error estándar de est. = 5,1121				
	Y ₂ q _e	a ₀ 5,	4411	0,3389	
		a ₁ 1,	6762	0,3138	0,0001
		a ₂ -1,	0629	0,3138	0,0035
		a ₃ 4,	9269	0,3138	0,0000
		a ₄ -0,	6980	0,5435	0,2163
		a ₅ 0,	3893	0,3843	0,3252
		a ₆ 0,	9338	0,3843	0,0265
		a ₇ 0,	59267	0,5435	0,2907
		a ₈ 0,	6592	0,3843	0,1045
a ₉ -2,		6307	0,5435	0,0002	
r ² = 94,9950 % r ² (ajustado para g.l.) = 92,3453 % Error estándar de est. = 0,6657					

Tabla 3.4. Valores de las constantes para el ajuste del modelo de las dos respuestas para cáscara de piña

Biosorbente		Constante	Estimación	Stnd. Error	P-Valor
Cáscara de piña	Y ₁ %R	a ₀ 60,	2200	4,6289	
		a ₁ -15,	3678	4,2856	0,0023
		a ₂ 35,	3722	4,2856	0,0000
		a ₃ -55,	7900	4,2856	0,0000
		a ₄ -11,	8967	7,4228	0,1274
		a ₅ -8,	8583	5,2487	0,1097
		a ₆ -4,	5667	5,2487	0,3964
		a ₇ -9,	4367	7,4228	0,2207
		a ₈ 14,	4617	5,2487	0,0135
		a ₉ 26,	0633	7,4228	0,0027
	r ² = 94,2405 % r ² (ajustado para g.l.) =91,1914 % Error estándar de est. = 9,0910				
	Y ₂ q _e	a ₀ 4,	9515	0,3605	
a ₁ 1,		1908	0,3338	0,0024	
a ₂ -0,		3063	0,3338	0,3716	
a ₃ 3,		8371	0,3338	0,0000	
a ₄ -1,		7361	0,5781	0,0080	
a ₅ -0,		7655	0,4088	0,0784	
a ₆ 0,		0470	0,4088	0,9098	
a ₇ -0,		6094	0,5781	0,3065	
a ₈ 1,		3147	0,4088	0,0051	
a ₉ -1,		0698	0,5781	0,0817	
r ² = 91,0602 %; r ² (ajustado para g.l.) = 86,3274 %; Error estándar de est. = 0,7080					

Los valores de la desviación estándar y del coeficiente de regresión también se muestran en las tablas 3.3. y 3.4. Se observan valores altos de r^2 (superiores al 91% en todos los casos estudiados). Ésto indica el buen ajuste de los modelos y la cercanía entre los valores de las respuestas observadas y previstas. Olmez (2009) sugirió que el coeficiente de correlación (r^2) debería ser de al menos el 80% para tener un buen ajuste del modelo. Según este criterio, los valores obtenidos de r^2 indican que los modelos explican bien la relación entre los factores y las respuestas estudiadas mediante las ecuaciones correspondientes de segundo orden. Por otra parte, los valores de r^2 indican que el modelo con mejores resultados es el obtenido para el porcentaje de retención de níquel usando como biosorbente ramón, debido a que es el que presenta el valor de r^2 más elevado de las dos respuestas estudiadas.

Las representaciones gráficas con los valores de las respuestas previstas frente a las experimentales, de q_e y %R, con ambos biosorbentes, se muestran en las Figuras 3.8. y 3.9., respectivamente. Estas figuras muestran que los modelos desarrollados fueron adecuados por su buen ajuste.

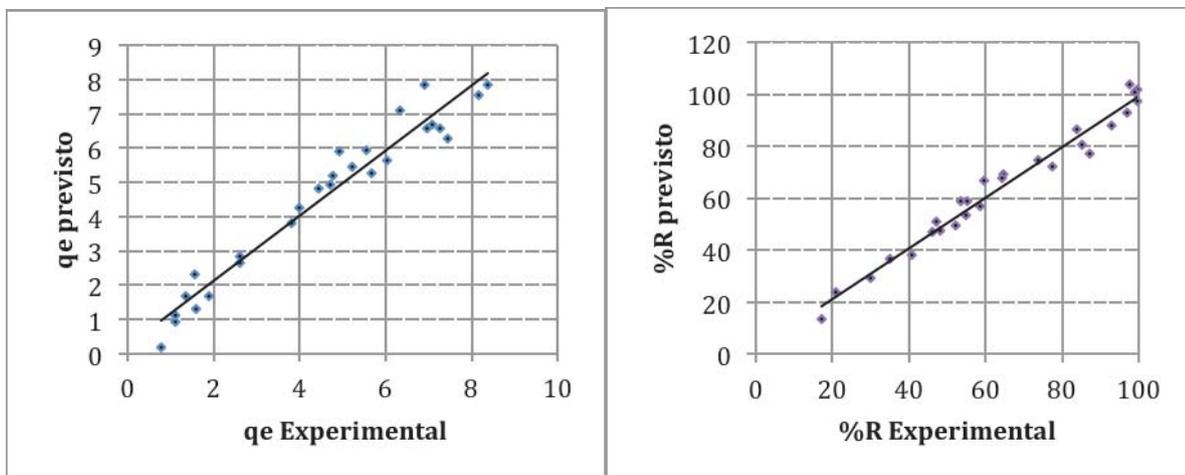


Figura 3.8. Representación gráfica de los valores de las respuestas previstas frente a las experimentales, de la capacidad de biosorción de Ni(II) y porcentaje de níquel retenido (%R) para ramón

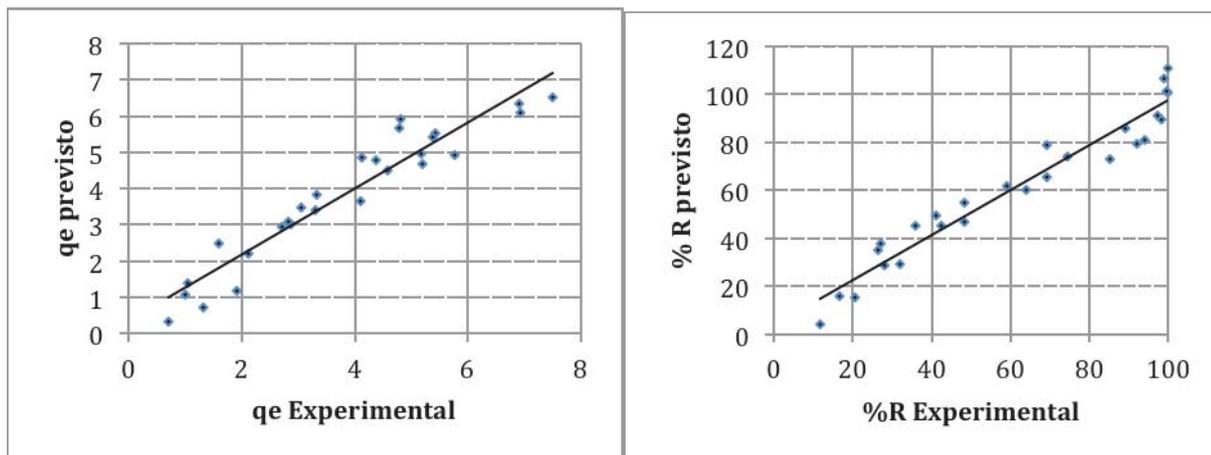


Figura 3.9. Representación gráfica de los valores de las respuestas previstas frente a las experimentales, de la capacidad de biosorción de Ni(II) y porcentaje de níquel retenido (%R) para cáscara de piña

• Análisis de la varianza (ANOVA)

Se ha realizado un análisis de la varianza para estudiar la significancia del modelo. De este modo, con el ANOVA se ha obtenido la suma de los cuadrados de las diferencias (SS), los grados de libertad (Df), cuadrados medios (MS), F-Ratio (F-R) y P-Valores (P-V), a través del ajuste de los datos experimentales a una ecuación polinómica de segundo orden. Los resultados de los coeficientes del modelo y el análisis de la varianza (ANOVA) se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Análisis de la varianza (ANOVA) para ramón y cáscara de piña y para las dos respuestas estudiadas

Factor	Ramón									
	Y ₁ , qe					Y ₂ , %R				
	SS	Df	MS	F-R	P-V	SS	Df	MS	F-R	P-V
A:Q 12,	644	1	12,6437	28,53	0,0001	813,389	1	813,3890	31,12	0,0000
B:m 5,	084	1	5,0838	11,47	0,0035	3208,810	1	3208,8100	122,78	0,0000
C:Ci 109,	234	1	109,2340	246,52	0,0000	11324,600	1	11324,6000	433,33	0,0000
AA 0,	731	1	0,7308	1,65	0,2163	38,811	1	38,8113	1,49	0,2396
AB 0,	455	1	0,4547	1,03	0,3252	35,021	1	35,0208	1,34	0,2630
AC 2,	616	1	2,6161	5,90	0,0265	1,756	1	1,7557	0,07	0,7986
BB 0,	527	1	0,5269	1,19	0,2907	284,970	1	284,9700	10,90	0,0042

Tabla 3.5. (Continuación)

Factor	Ramón									
	Y ₁ , qe					Y ₂ , %R				
	SS	Df	MS	F-R	P-V	SS	Df	MS	F-R	P-V
BC	1,303 1		1,3035	2,94	0,1045	119,575 1		119,5750	4,58	0,0472
CC	10,381 1		10,3806	23,43	0,0002	116,072 1		116,0720	4,44	0,0502
Total error	7,533 17		0,4431			444,274	17	26,1337		
Total (corr.)	150,507 26					16387,300	26			
Factor	Cáscara de piña									
	Y ₁ , qe					Y ₂ , %R				
	SS	Df	MS	F-R	P-V	SS	Df	MS	F-R	P-V
A:Q	6,381 1		6,3808	12,73	0,0024	1062,760 1		1062,7600	12,86	0,0023
B:m	0,422 1		0,4223	0,84	0,3716	5630,370 1		5630,3700	68,13	0,0000
C:Ci	66,255 1		66,2554	132,17	0,0000	14006,400 1		14006,4000	169,47	0,0000
AA	4,521 1		4,5211	9,02	0,0080	212,296 1		212,2960	2,57	0,1274
AB	1,758 1		1,7580	3,51	0,0784	235,410 1		235,4100	2,85	0,1097
AC	0,007 1		0,0066	0,01	0,9098	62,563 1		62,5633	0,76	0,3964
BB	0,557 1		0,5571	1,11	0,3065	133,576 1		133,5760	1,62	0,2207
BC	5,185 1		5,1850	10,34	0,0051	627,419 1		627,4190	7,59	0,0135
CC	1,717 1		1,7166	3,42	0,0817	1018,950 1		1018,9500	12,33	0,0027
Total error	8,522 17		0,5013			1405,000	17	82,6471		
Total (corr.)	95,325 26					24394,700	26			

En la tabla 3.5 se observa que los coeficientes para los efectos principales fueron altamente significativos para ambos biosorbentes ($p \approx 0,000$), salvo para la masa de cáscara de piña que no fue significativo ($p=0,3716$). Se observa que, cuanto mayor es la magnitud de F-ratio y menor la de P-valor, más significativo es el correspondiente efecto ((Khuri y Cornell 1996). Esto indica que la variable con el

mayor efecto fue la concentración inicial de níquel para el porcentaje de níquel retenido con ramón. Además, como se ha indicado, todos los coeficientes de correlación (mayores de 0,91) demostraron el buen ajuste del modelo estadístico.

3.3.3. Modelado de la columna de biosorción

A partir del estudio realizado en el apartado anterior, se ha obtenido que los valores óptimos de caudal, masa de biosorbente y concentración inicial de Ni(II), para maximizar la capacidad de biosorción con ramón (7,849 mg/g), fueron estimados como 8 mL/min, 5 g y 100 mg/L, respectivamente; Igualmente, para maximizar el % de níquel retenido (100 %), estos valores fueron estimados como 6 mL/min, 15 g y 10 mg/L, respectivamente. Para cáscara de piña, los valores óptimos para maximizar la capacidad de biosorción (6,530 mg/g) fueron estimados como 6 mL/min, 15 g y 100 mg/L y para maximizar el % de níquel retenido (100 %) fueron estimados como 6 mL/min, 15 g y 10 mg/L para el caudal, la masa y la concentración inicial respectivamente.

Las Figuras 3.10. y 3.11. muestran las curvas de ruptura con los valores óptimos para la capacidad de biosorción y el porcentaje de níquel retenido con ramón y cáscara de piña, respectivamente.

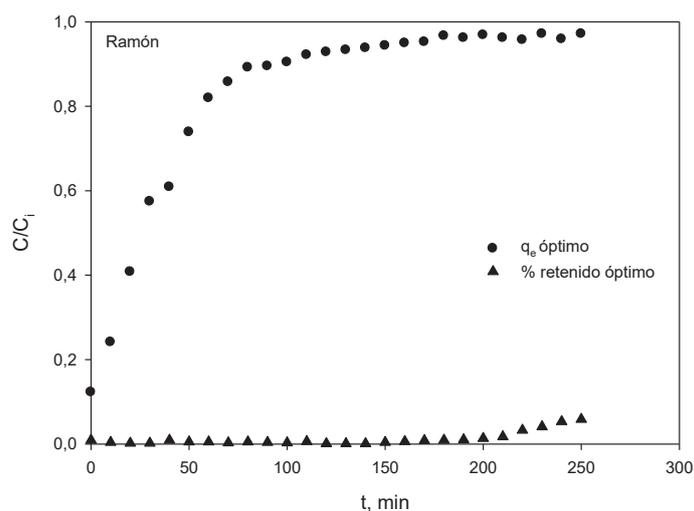


Figura 3.10. Curvas de ruptura con los valores óptimos para la capacidad de biosorción y el porcentaje de níquel retenido con ramón

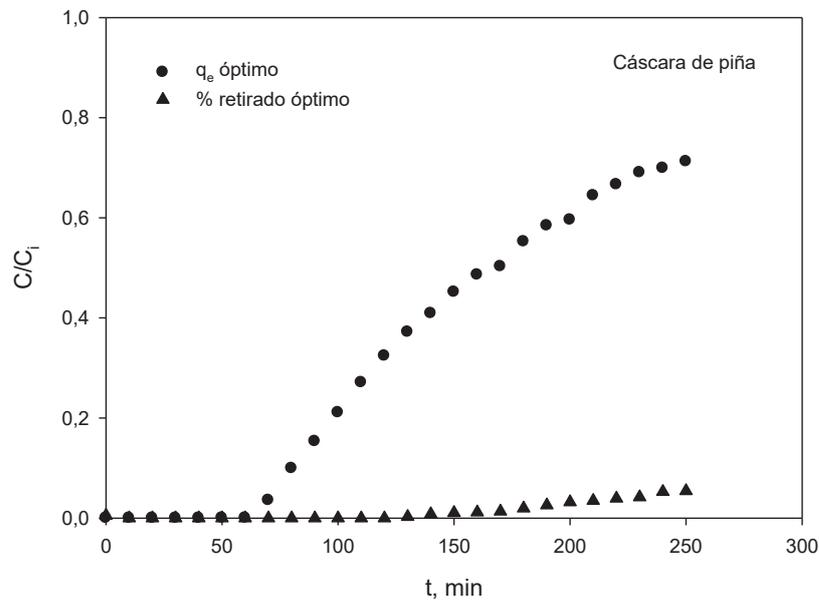


Figura 3.11. Curvas de ruptura con los valores óptimos para la capacidad de biosorción y el porcentaje de níquel retenido con cáscara de piña

Se observa que, como era de esperar, los resultados que hacen óptimo el valor del porcentaje retirado (100 %) para ramón y cáscara de piña, corresponden a los experimentos en los que el tiempo de contacto prácticamente coincide con el tiempo de ruptura. A medida que transcurre la operación, la cantidad total de metal retenida respecto a la cantidad total de metal que atraviesa la columna, disminuye de forma importante, disminuyendo por lo tanto, el porcentaje de metal retirado por el biosorbente.

Por el contrario, los resultados que hacen óptimo el valor de la capacidad máxima de biosorción, coinciden con la operación de la columna en la que se llega a la saturación, alcanzándose para el ramón, mientras que para la cáscara de piña se llega a un valor de C/C_i próximo a 0,8.

Por tanto, solo se han podido modelizar las curvas de ruptura correspondientes a los valores óptimos de capacidad de biosorción. A continuación se detallan los resultados para cada modelo.

3.3.3.1. Modelo Adams-Bohart

El modelo de adsorción de Adams–Bohart fue aplicado a los datos experimentales para la descripción de la parte inicial de la curva de ruptura. Los valores de los parámetros del modelo se han obtenido mediante regresión no lineal de acuerdo a la ecuación 7 y se presentan en la Tabla 3.6 junto con los coeficientes de correlación y la desviación estándar. El modelo no reproduce las curvas de ruptura adecuadamente, especialmente para el ramón, (ver los valores r^2). Sin embargo, el valor de la capacidad de biosorción volumétrica, N_0 , es más alto para ramón, lo cual coincide con lo obtenido experimentalmente.

Tabla 3.6. Valores de los parámetros estimados para el modelo Adams-Bohart para el proceso de biosorción de Ni(II) con ramón y cáscara de piña

	Modelo Adams-Bohart			
	k_{AB} , L/mg·min	N_0 , mg/L	r^2	$\sum \left[\left(\frac{C}{C_i} \right)_{exp} - \left(\frac{C}{C_i} \right)_{cal} \right]^2$
Ramón	0,000197 4296,	3	0,684	0,0376
Cáscara de piña	0,000175 3013,	3	0,909	0,0582

3.3.3.2. Modelo Thomas

Los datos de la curva de ruptura se ajustaron al modelo Thomas, determinando la constante cinética (k_{Th}) y la concentración máxima de soluto en la fase sólida (q_0), mediante regresión no lineal, de acuerdo con la ecuación 8. Los resultados se muestran en la Tabla 3.7. El modelo Thomas reproduce adecuadamente los datos experimentales, obteniéndose valores de $r^2 > 0,95$.

Sin embargo, el valor obtenido para la concentración máxima de soluto en la fase sólida para ramón (4,812 mg/g) resulta inferior al valor experimental (6,885 mg/g) y al obtenido mediante la optimización estadística (7,849 mg/g). Para cáscara de piña, los valores experimentales y calculados son más parecidos (7,005 mg/g, 7,505 mg/g

y 6,530 mg/g), aunque el valor obtenido con el modelo de Thomas sigue resultando ligeramente inferior.

Esta diferencia en los valores de la capacidad máxima de biosorción puede explicarse si se tienen en cuenta que el modelo de Thomas, así como el resto de los modelos utilizados, tienen como consideración que la curva de ruptura es simétrica. Como se observa en las Figuras 3.10 y 3.11, las curvas obtenidas no son simétricas, especialmente en el caso del ramón. Así, el tiempo cuando $C/C_i = 0,5$ para ramón es de 30 min, mientras que el tiempo para alcanzar la saturación (si se considera $C/C_i = 0,9$) es de 100 min. En el caso de la cáscara de piña, la curva presenta cierta simetría y aunque no se ha llegado a la saturación, el tiempo para $C/C_i = 0,5$ es de 170 min, pudiéndose alcanzar la saturación a un tiempo de 340 min, como se desprende de la tendencia en la curva de ruptura.

Este efecto también se pone de manifiesto si se calcula el valor de q_e experimental y calculada con el modelo cuando $C/C_i = 0,5$, obteniéndose unos valores para ramón de 3,270 mg/g y 3,984 mg/g, respectivamente, lo que indica que si la curva fuese simétrica, los resultados serían prácticamente coincidentes.

Tabla 3.7. Valores de los parámetros estimados para el modelo Thomas para el proceso de biosorción de Ni(II) con ramón y cáscara de piña

	Modelo Thomas			
	k_{Th} , mL/mg·min	q_0 , mg/g	r^2	$\sum \left[\left(\frac{C}{C_i} \right)_{exp} - \left(\frac{C}{C_i} \right)_{cal} \right]^2$
Ramón	0,456 4,	812	0,968	0,0503
Cáscara de piña	0,187 7,	005	0,954	0,0852

3.3.3.3. Modelo Yoon-Nelson

Los parámetros del modelo Yoon-Nelson se han obtenido mediante regresión no lineal de los resultados obtenidos, utilizando la ecuación 9. Los valores de k_{YN} y T se

presentan en la Tabla 3.8. El modelo Yoon-Nelson es matemáticamente igual al modelo Thomas, por lo que este modelo reproduce adecuadamente los datos experimentales, obteniendo valores de r^2 superiores a 0,95. Así mismo, los valores del tiempo requerido para alcanzar el 50% de retención ($C/C_i=0,5$), son consistentes a los que se obtuvieron experimentalmente para ambos biosorbentes.

Tabla 3.8. Valores de los parámetros estimados para el modelo Yoon-Nelson para el proceso de biosorción de Ni(II) sobre ramón y cáscara de piña

	Modelo Yoon-Nelson				
	k_{YN}, min^{-1}	T_{cal}, min	T_{exp}, min	r^2	$\sum \left[\left(\frac{C}{C_i} \right)_{exp} - \left(\frac{C}{C_i} \right)_{cal} \right]^2$
Ramón	0,0456 30,	07	30,0	0,968	0,0503
Cáscara de piña	0,0187 175,	1	170,0	0,954	0,0852

3.3.3.4. Modelo Dosis-Respuesta

Los parámetros de este modelo se han obtenido mediante regresión no lineal de acuerdo con la ecuación 10 y los resultados se presentan en la Tabla 3.9. Las curvas de ruptura previstas por el modelo de Dosis-Respuesta muestran razonablemente buena concordancia con las obtenidas experimentalmente ($r^2 > 0,98$). Los valores de la concentración máxima de soluto en la fase sólida, q_0 , son similares a los obtenidos con el modelo Thomas.

De nuevo se pone de manifiesto que en el caso del ramón, aunque el modelo reproduce de forma aceptable la curva de ruptura, el valor de la capacidad de biosorción máxima obtenido es inferior al experimental, lo que condiciona la aplicación del modelo a curvas que presenten cierta simetría.

Comparando todos los modelos que se han usado, se podría concluir que el modelo Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce la curva de ruptura completa.

Aunque no hay estudios similares de biosorción de Ni(II) en columna de relleno, los resultados obtenidos son similares a los encontrados con estos biosorbentes y otros metales en estudios previos (Calero et al., 2009, Calero et al., 2010, Calero et al., 2013c). En la mayoría de los casos, el modelo Dosis-Respuesta fue el que mejor ajustó los resultados y minimizó los errores, especialmente a valores altos del tiempo de operación de la columna.

Tabla 3.9. Valores de los parámetros estimados para el modelo Dosis-Respuesta para el proceso de biosorción de Ni(II) sobre ramón y cáscara de piña

	Modelo Dosis-Respuesta			
	a	q ₀ , mg/g	r ²	$\sum \left[\left(\frac{C}{C_i} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{C}{C_i} \right)_{\text{cal}} \right]^2$
Ramón	1,711 4,	554	0,982	0,0249
Cáscara de piña	2,636 6,	693	0,991	0,0157

En la Figura 3.12 se muestran las curvas de ruptura experimentales y los ajustes con cada uno de los modelos y para los dos biosorbentes utilizados.

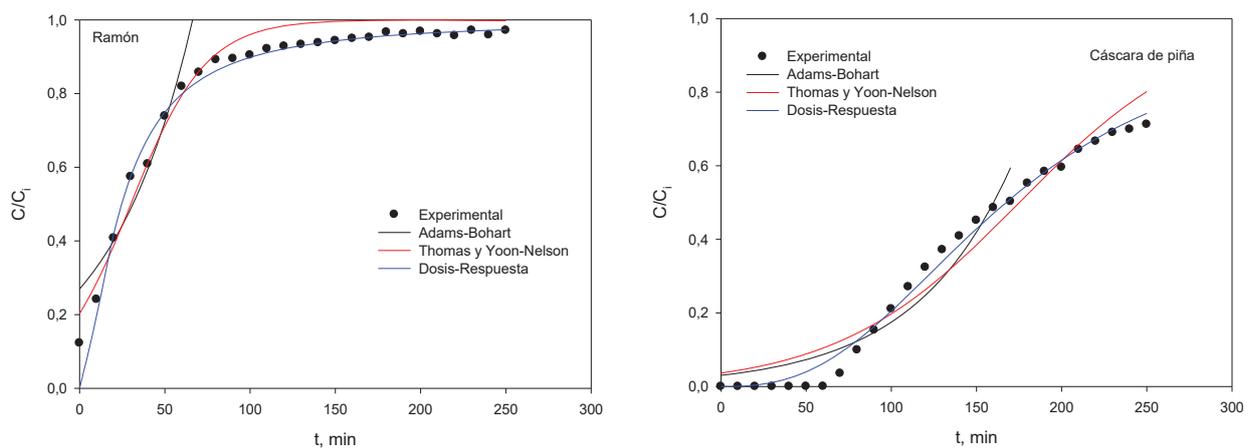


Figura 3.12. Curvas de ruptura con los valores experimentales óptimos para la capacidad de biosorción y los ajustes obtenidos con los distintos modelos, para ramón y cáscara de piña

3.4. Conclusiones

Este estudio muestra que los dos biosorbentes estudiados, ramón del olivo y cáscara de piña pueden usarse para eliminar el níquel de disoluciones acuosas.

Los efectos de los parámetros operacionales sobre las curvas de biosorción muestran que tanto el porcentaje de níquel retenido como el tiempo de ruptura, aumentan cuando el caudal disminuye, la masa de biosorbente es mayor y la concentración inicial de Ni(II) es menor.

Las condiciones óptimas de biosorción se han determinado mediante un diseño de experimentos completo, obteniéndose una alta correlación entre los valores experimentales y los previstos ($r^2 \approx 91\%$), lo que muestra un buen ajuste de los modelos para las dos respuestas analizadas (capacidad de biosorción y porcentaje de níquel retirado) para ambos biosorbentes. El mejor ajuste se consiguió usando ramón como biosorbente con un coeficiente de correlación de 95%.

Los valores óptimos de caudal, masa de biosorbente y concentración inicial de Ni(II) para obtener el máximo porcentaje de níquel retirado (100%) coincidió para ambos biosorbentes y fueron, 6 mL/min, 15 g y 10 mg/L, respectivamente. Mientras que para maximizar la capacidad de biosorción, los óptimos de caudal, masa de biosorbente y concentración inicial de Ni(II), fueron 8 mL/min, 5 g y 100 mg/L para el ramón, y 6 mL/min, 15 g y 100 mg/L para la cáscara de piña. Además, la capacidad de biosorción óptima obtenida para ramón (7,849 mg/g) es ligeramente superior a la obtenida para cáscara de piña (6,530 mg/g).

Las ecuaciones de los modelos permitieron clasificar los parámetros según su nivel de importancia para las dos respuestas analizadas. Del proceso de optimización se concluye que el parámetro más influyente en la capacidad de biosorción fue la concentración inicial de Ni(II), seguido del caudal, mientras que el parámetro más influyente en el porcentaje de níquel retirado fue la

concentración inicial de Ni(II) seguido de la masa de biosorbente. También se observó que todos los factores tuvieron una influencia más significativa sobre el ramón que sobre la cáscara de piña.

Las curvas de ruptura para los valores óptimos de los parámetros de operación obtenidos mediante el diseño de experimentos, se ajustaron a los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta. Los resultados mostraron que el modelo Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce las curvas de ruptura, aunque los valores de la capacidad máxima de biosorción obtenidos con el modelo, son inferiores a los experimentales.

Referencias

A

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Nickel CAS ID#:7440-02-0. <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=44> (Última consulta Enero de 2015).

Alomá, I., Martín-Lara, M.A., Rodríguez, I.L., Blázquez, G., Calero, M., 2012. Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 275–281.

B

Bingöl, D., Hecan, M., Eevli, S., Kılıç, E., 2012. Comparison of the results of response surface methodology and artificial neural network for the biosorption of lead using black cumin. *Bioresource Technology*, 112, 111–115.

Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., 1978. *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, New York: Wiley, USA.

C

Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2009. Study of Cr(III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 886–893.

Calero, M., Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M.A., 2010. Effect of the acid treatment of olive stone on the biosorption of lead in a packed-bed column. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 12587–12595.

Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M.A., 2013a. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering*, 58, 344–354.

Calero, M., Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G., 2013b. Chemical activation of olive tree pruning to remove lead(II) in batch system: Factorial design for process optimization. *Biomass Bioenergy*, 58, 322–332.

Calero, M., Blázquez, G., Ronda, A., Álvarez, A.E., Martín-Lara, M.A., 2013c. Biosorption of Cu^{2+} in a packed bed column by almond shell: optimization of process variables. *Desalination and Water Treatment*, 51, 1954–1965.

Can, M.Y., Kaya, Y., Algur, O.F., 2006. Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology*, 97, 1761–1765.

E

El-Sadaawy, M., Abdelwahab, O., 2014. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. *Alexandria Engineering Journal*, 53, 399–408.

Ewecharoen, A., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., 2008. Comparison of nickel adsorption from electroplating rinse water by coir pith and modified coir pith. *Chemical Engineering Journal*, 137, 181–188.

F

Farooq, U., Athar, M., Khan, M.A., Kozinski, J.A., 2013. Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solutions: breakthrough curves and modeling studies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 845–854.

Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., Athar, M., 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101, 5043–5053.

H

Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., Liu, H., 2007. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 713–718.

Han, R., Zhang, J., Zou, W., Xiao, H., Shi, J., Liu, H., 2006. Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 133, 262–268.

Hasan, S.H., Srivastava, P., Talat, M., 2010. Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: factorial design for process optimization. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 312–322.

Hasan, S.H., Srivastava, P., Ranjan, D., Talat, M., 2009. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution using *A. hydrophila* in up-flow column: optimization of process variables. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 83, 567–77.

K

Khataee, A.R., Zarei, M., Asl, S.K., Dachraoui, M., Oturan, M.A., 2010. Photocatalytic treatment of a dye solution using immobilized TiO₂ nanoparticles combined with photoelectro-Fenton process: Optimization of operational parameters. *Journal Electroanalytical Chemistry*, 648, 143–150.

Khuri, A.I., Cornell, J.A., 1996. *Response Surface. Design and Analysis*, New York: Marcel Dekker, USA.

Krishnani, K.K., Meng, X., Christodoulatos, C., Boddu, V.M., 2008. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1222–1234.

L

Liu, J., Yang, M., Zhang, Y.K., Du, K.F., 2011. Study of Glutamate-Modified Cellulose Beads for Cr(III) Adsorption by Response Surface Methodology. *Industrial*

and Engineering Chemistry Research, 50, 10784–10791.

M

Martín-Lara, M.A., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Calero, M., 2010. Sorption of Cr(VI) onto olive stone in a packed bed column: prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Journal of Environmental Engineering*, 136, 1389-1397.

Martín-Lara, M.A., Rodríguez, I.L., Blázquez, G., Calero, M., 2011. Factorial experimental design for optimizing the removal conditions of lead ions from aqueous solutions by three wastes of the olive-oil production. *Desalination*, 278, 132–140.

N

Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y., Li, Q., Nguyen, T.V., 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148, 574–585.

Nickel Institute. Knowledge for a brighter future. <http://www.nickelinstitute.org>. (Última consulta Diciembre de 2014)

Nuhoglu, Y., Malkoc, E., 2009. Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource Technology*, 100, 2375–2380.

O

Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., 2011. Biosorption of copper from aqueous solution by chemically activated pine cone: A kinetic study. *Chemical Engineering Journal*, 175, 260–270.

Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., Modise, S.J., 2009. Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 909–917.

Oguz, E., Ersoy, M., 2014. Biosorption of cobalt(II) with sunflower biomass from aqueous solutions in a fixed bed column and neural networks modelling. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 99, 54–60.

Olmez, T., 2009. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1371–1378.

Ozturk, A., 2007. Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 518–523.

P

Padmavathy, V., Vasudevan, P., Dhingra, S.C., 2003. Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast. *Process Biochemistry*, 38, 1389-1395.

Ponnusami, V., Krithika, V., Madhuram, R., Srivastava, S.N., 2007. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: factorial design analysis. *Journal of Hazardous Matererials*, 142, 397–403.

Q

Quintelas, C., Rocha, Z., Silva, B., Fonseca, B., Figueiredo, H., Tavares, T., 2009. Removal of Cd(II), Cr(VI), Fe(III) and Ni(II) from aqueous solutions by an *E. coli* biofilm supported on kaolin. *Chemical Engineering Journal*, 149, 319-324.

R

Reddad, Z., Gearente, C., Andreás, Y., Ralet, M.C., Thibault, J.F., Le Cloirec, P., 2002. Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 49, 23-31.

S

Sarkar, M., Majumdar, P., 2011. Application of response surface methodology for optimization of heavy metal biosorption using surfactant modified chitosan bead.

Chemical Engineering Journal, 175, 376–387.

Singh, A., Kumar, D., Gaur, J.P., 2012. Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor. *Water Research*, 46, 779–88.

T

Thevannan, A., Mungroo, R., Niu, C.H., 2010. Biosorption of nickel with barley straw. *Bioresource Technology*, 101, 1776-1780.

V

Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26, 266–291.

Volesky, B., Holan, Z.R., 1995. Biosorption of heavy–metals. *Biotechnology Progress*, 11, 235–250.

W

Wu, H.R., Lin, C.I., Wang, L.H., 2011. Effect of peanut hull ash dosage on the degree of influence of operation variables of the adsorption of nickel ion from aqueous solution using peanut hull ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 965–971.

Z

Zafar, M.N., Nadeem, R., Hanif, M.A., 2007. Biosorption of nickel from protonated rice bran. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 478–485.

Zafar, M.N., Parveen, A., Nadeem, R., 2013. A pretreated Green biosorbent based on *Neem* leaves biomass for the removal of lead from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 51, 4459–4466.

CAPÍTULO 4

ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS BIOSORBENTES. ANÁLISIS CINÉTICO.

Biosorción de níquel con residuos vegetales. Valorización del bioadsorbente agotado mediante tratamientos termoquímicos.

ÍNDICE CAPÍTULO 4 - ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS BIOSORBENTES. ANÁLISIS CINÉTICO.

4.1. Introducción	171
4.2. Materiales y métodos.....	175
4.2.1. Materiales	175
4.2.2. Procedimiento experimental.....	176
4.3. Resultados y discusión.....	177
4.3.1. Efecto de la velocidad de calentamiento	177
4.3.2. Efecto de la atmósfera	184
4.3.3. Efecto de la presencia de níquel.....	192
4.3.4. Modelos cinéticos.....	205
4.3.4.1. Métodos isoconversionales.....	206
4.3.5. Implicaciones medioambientales del uso de los biosorbentes agotados con fines energéticos	249
4.4. Conclusiones.....	260

4- ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS BIOSORBENTES

4.1. Introducción

Uno de los aspectos más importantes y aún poco estudiados en la aplicación a escala real de un proceso de biosorción, es el destino del biosorbente una vez agotada su capacidad de biosorción. En este sentido, una vez que el biosorbente está saturado de metal, se podría optar por dos vías principales para su posterior utilización: la regeneración del mismo o su aprovechamiento con fines energéticos. La reutilización del mismo requiere un estudio de viabilidad económica del proceso, ya que depende de la existencia de un medio eficaz de regeneración del sólido una vez agotada su capacidad de retención y hay que tener en cuenta que muchos de los biosorbentes más frecuentemente utilizados, son residuos que tienen escaso o nulo valor, por lo que su regeneración podría dejar de ser interesante desde un punto de vista económico (Martín-Lara, 2008). Además la regeneración (desorción) del biosorbente, podría dañar la estructura del material. En este sentido, la distorsión de las células, la pérdida significativa de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores (Aldor y col., 1995; Kuyucak y Volesky, 1988).

La segunda opción, el aprovechamiento energético del biosorbente saturado mediante tratamientos térmicos, para su empleo en procesos de combustión, gasificación o pirolisis, es el objetivo de la investigación que se ha planteado en esta tesis. De este modo, en este capítulo se procede a analizar el comportamiento en la degradación térmica mediante análisis termogravimétrico (TG) bajo las mismas condiciones experimentales de los sólidos naturales y saturados con níquel, después de haber sido utilizados como biosorbentes según ha sido descrito en el capítulo 3. Además, se analiza el efecto de la presencia del metal en el proceso y sus posibles implicaciones desde el punto de vista medioambiental.

La Termogravimetría o Análisis Termogravimétrico está definido por la ICTA (Confederación Internacional de Análisis Térmico) como una técnica en la cual la masa de una sustancia se mide como función de la temperatura, mientras dicha sustancia se somete a un programa controlado de temperaturas (Badia, 2007). Los

resultados que aporta son muy apropiados en el estudio de la degradación y del comportamiento en servicio de los materiales. Aunque a primera vista puede resultar una técnica simple, el potencial de información que ofrece es muy grande y la casuística de ensayos muy variada. En la Figura 4.1 se muestra un esquema clásico de un ensayo termogravimétrico.

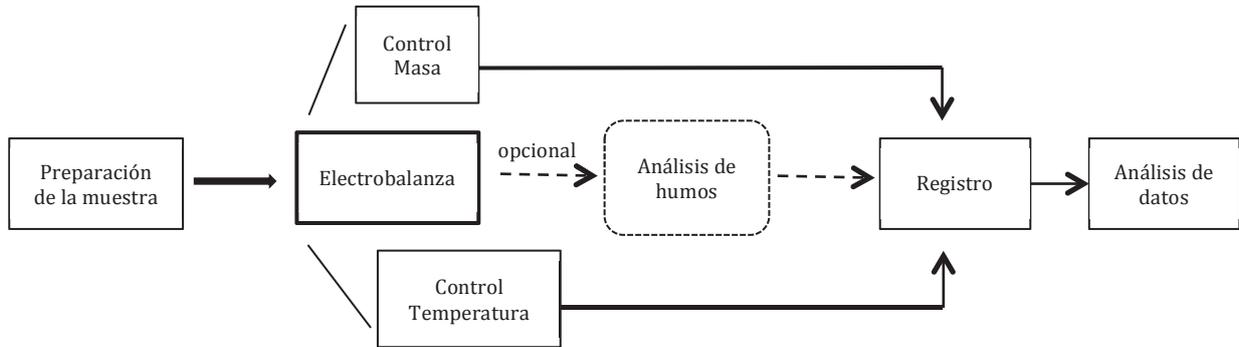


Figura 4.1. Esquema clásico de ensayo termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. Los ensayos no isotermos también pueden realizarse mediante escalones o steps que combinan etapas de calentamiento controlado con etapas en las que la temperatura se mantiene constante (González, 2015). En la Figura 4.2 se muestran las distintas metodologías de ensayo.

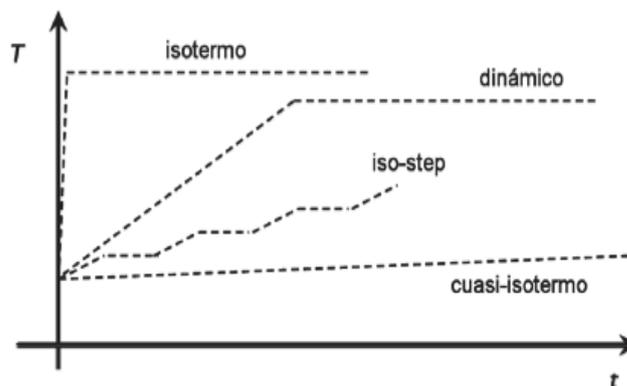


Figura 4.2. Diagramas T-t para las diversas metodologías de ensayo

Tal y como se ha introducido, la metodología más empleada y la que se ha utilizado por lo tanto en este estudio, es la que emplea una rampa dinámica de velocidad de calentamiento constante. Entre las razones más importantes del empleo de esta técnica frente al resto pueden destacarse:

- Cuando una muestra sufre una reacción a una determinada temperatura, los métodos isoterms no aportan resultados fiables, debido a que no puede determinarse con precisión en qué momento ha empezado la degradación. Por ello, si se da el caso de que ocurriera en el precalentamiento (rampa pronunciada de la Figura 4.2.), la información sería insuficiente y equivocada.
- Es posible obtener una cantidad enorme de información a partir de una muestra simple en un rango muy amplio de temperaturas, sin necesidad de realizar ensayos a distintas temperaturas de modo isoterms.
- Puesto que se miden efectos no sólo térmicos, sino también cinéticos, se prefiere el método dinámico.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterms, respectivamente. En la Figura 4.3 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional; b) diferencial.

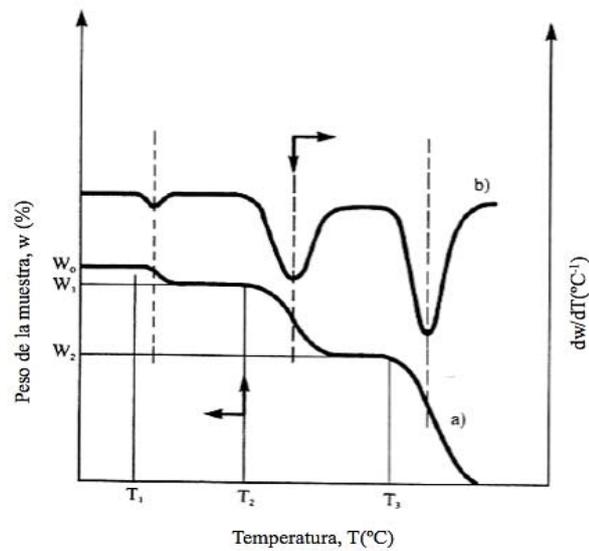


Figura 4.3. Termogramas convencional (curva inferior, eje izquierdo) y diferencial (curva superior, eje derecho). Figura tomada de: Skoog et al. (2001).

A partir del estudio de la curva TG puede realizarse, de modo cuantitativo, una caracterización de la pérdida de masa con el aumento de temperatura. Así mismo, como puede apreciarse en la figura, las caídas de máxima pendiente de la curva termogravimétrica se corresponden con máximos en la curva diferencial o curva DTG.

En la Figura 4.4, se muestran los parámetros que caracterizan la pérdida de masa en función de la temperatura y que son los siguientes:

T_{deg} : Temperatura de degradación. Es el término más empleado para caracterizar y comparar materiales. Se obtiene del pico de la curva DTG, pues a partir del punto medio del tramo recto de la curva TG puede llevar a error experimental.

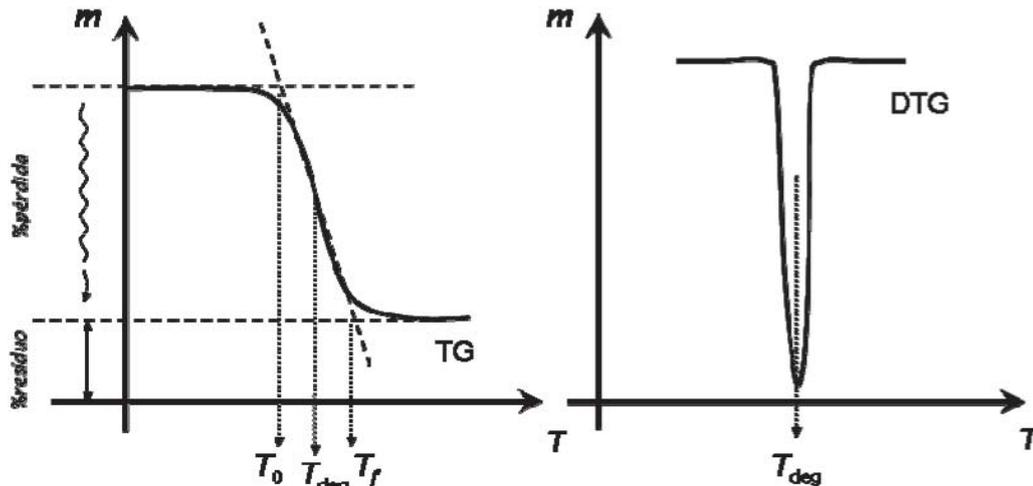


Figura 4.4. Representación esquemática de la obtención de los parámetros característicos de las curvas termogravimétricas

T_0 y T_f : Temperaturas de inicio y final de la degradación. Aportan información acerca del rango de temperaturas en el que se produce la pérdida máxima de material.

%pérdida y **%residuo**: pérdida de masa y cantidad de residuo restante, respectivamente (valores porcentuales). Determinan la medida con la que la masa ha disminuido a causa de la temperatura, así como el porcentaje de residuo (cenizas) que no se quema. Obviamente, se cumple que:

$$\%pérdida = 100 - \%residuo$$

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Materiales

El ramón o residuo de la poda del olivo procede del proceso de poda de una plantación de olivos situada en Vilches, provincia de Jaén. El sólido, una vez triturado hasta un tamaño más pequeño, se muele en un molino de cuchillas, marca IKA MF-10, y se tamiza en una tamizadora de alta vibración, marca CISA, seleccionándose la fracción obtenida con un tamaño de partícula inferior a 1,00 mm. La cáscara de piña procede de la provincia de Granada y ha sido suministrada por la empresa Carsan Biocombustibles S.L., situada en Padúl, Granada. Al igual que con el ramón, la cáscara de piña es molida y tamizada, utilizándose la fracción con un tamaño de partícula inferior a 1,00 mm.

Las características físico-químicas de los dos residuos utilizados, han sido descritas en el capítulo 2.

4.2.2. Procedimiento experimental

Para el estudio termogravimétrico de los biosorbentes, se han realizado experimentos de descomposición térmica utilizando una termobalanza de Perkin-Elmer modelo STA 6000.

Se han realizado dieciocho experimentos de termogravimetría (TG) para cada biosorbente natural y saturado con níquel, utilizando aproximadamente 40 mg de muestra, con tres velocidades de calefacción (5, 10 y 20 °C/min) y en tres atmósferas de reacción distintas (N_2 , $N_2:O_2$ 9:1 (10 % de O_2) y $N_2:O_2$ 4:1 (20 % de O_2)). El flujo total de gas fue de 20 mL/min en todos los casos y el rango de temperaturas de 30 a 800 °C. Los experimentos se realizaron por duplicado, para contrastar la fiabilidad de los datos.

En la Tabla 4.1 se muestran las condiciones de operación para cada experimento.

Tabla 4.1. Condiciones experimentales de los TG con ambos biosorbentes (ramón y cáscara de piña) naturales y saturados con níquel

Nº Experimento	Atmósfera	Velocidad de calefacción (°C/min)
1	N_2	5
2 10		
3 20		
4	10 % O_2	5
5 10		
6 20		
7	20 % O_2	5
8 10		
9 20		

Para los experimentos en los que se ha analizado la composición del gas obtenido en el proceso de descomposición térmica, se ha utilizado un Espectrofotómetro de Infrarrojos modelo Shimadzu 50 H, acoplado a la termobalanza (TG-FTIR). Este sistema permite, en tiempo real, determinar la composición de los gases que se desprenden durante el proceso de descomposición.

Igualmente, para el análisis de las cenizas se ha utilizado la técnica de ICP (Espectrofotómetro de Plasma Inducido), realizando previamente la disgregación ácida de la muestra de acuerdo con la norma UNE-EN 13656.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Efecto de la velocidad de calentamiento

En primer lugar, se realizaron experimentos para analizar el efecto de la velocidad de calentamiento en la descomposición térmica de los biosorbentes naturales. Los termogramas obtenidos para las tres atmósferas utilizadas (N_2 , $N_2:O_2$ 9:1 (10 % de O_2) y $N_2:O_2$ 4:1 (20 % de O_2)) se muestran en las Figuras 4.5 y 4.6 para ramón y cáscara de piña, respectivamente. En dichas figuras puede observarse, en cada caso, el efecto de la velocidad de calefacción en una misma atmósfera y el efecto de la atmósfera para cada velocidad de calefacción, respectivamente, analizando la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura.

En las gráficas, w se define como la fracción másica de sólido (incluyendo tanto al residuo formado como al reactivo sólido no reaccionado), es decir, representa la relación entre la masa total de sólido en cualquier instante (m) con respecto a la masa de sólido inicial (m_0), expresado en porcentaje (%).

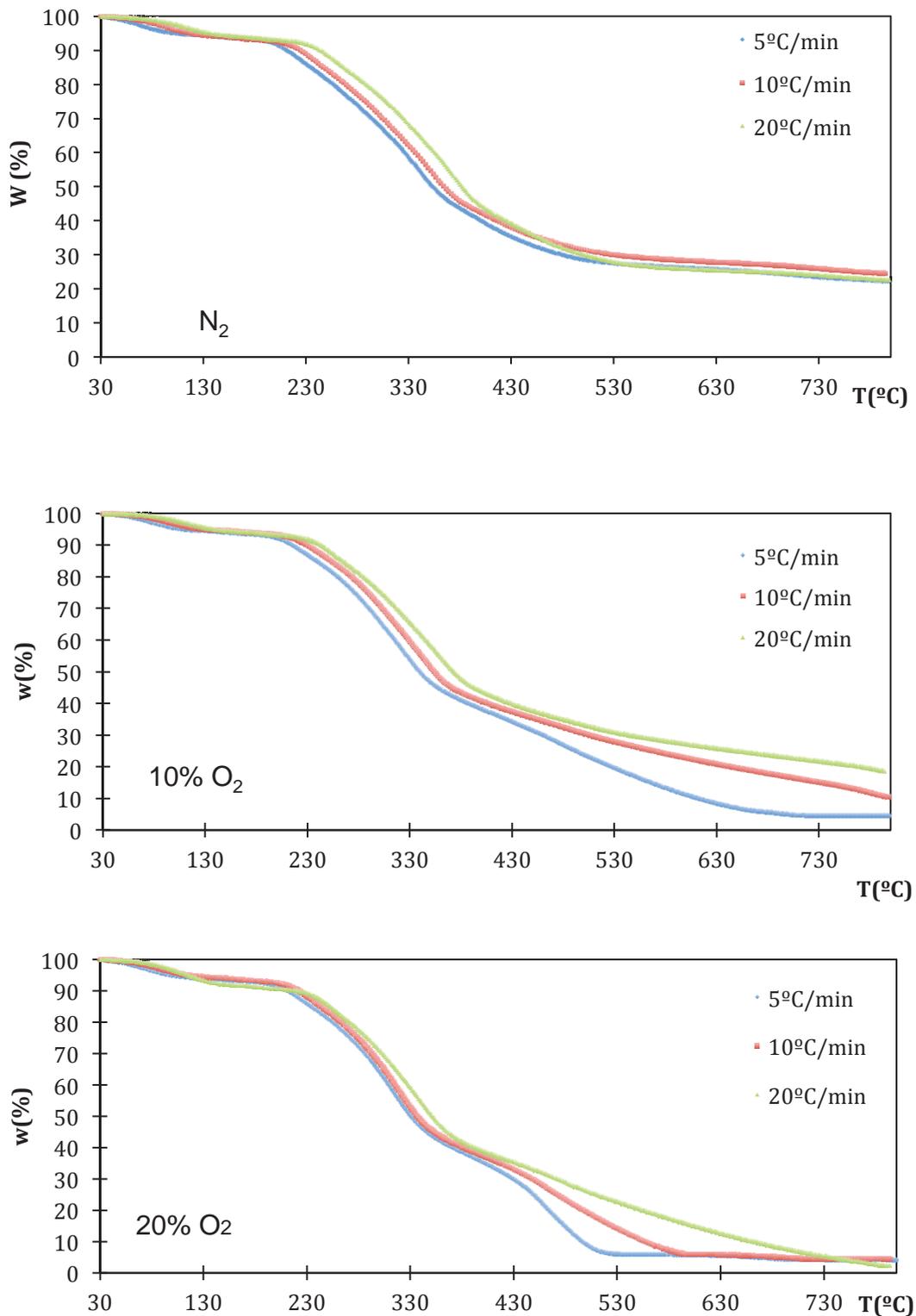


Figura 4.5. Curvas TG experimentales para el ramón. Efecto de la rampa de calentamiento (5, 10 y 20 °C/min) en cada una de las tres atmósferas de reacción (N₂, 10 % O₂ y 20 % O₂)

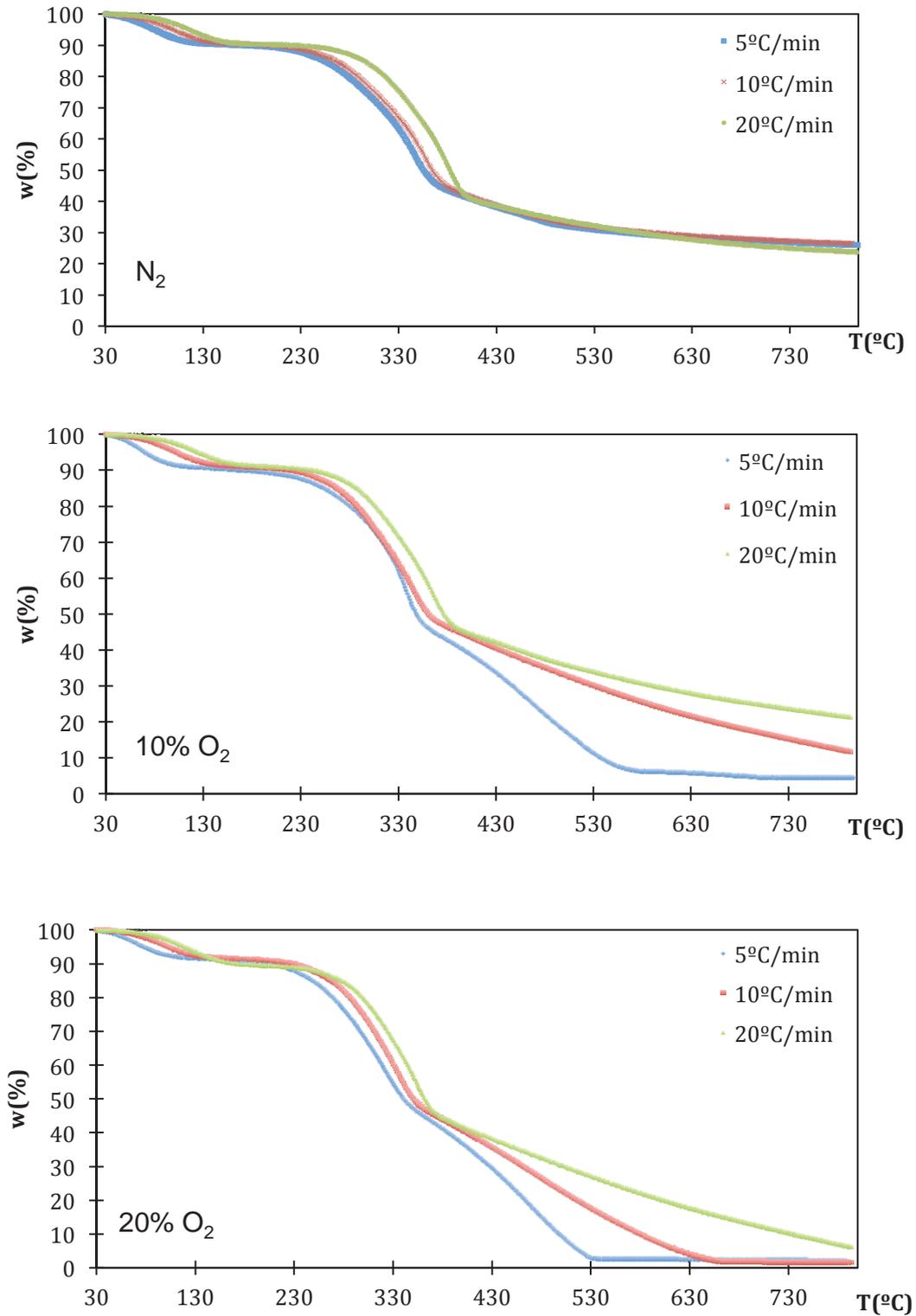


Figura 4.6. Curvas TG experimentales para la cáscara de piña. Efecto de la rampa de calentamiento (5, 10 y 20 °C/min) en cada una de las tres atmósferas de reacción (N₂, 10 % O₂ y 20 % O₂)

En general, a partir de las Figuras 4.5 y 4.6, se observa que un aumento de la velocidad de calefacción produce un desplazamiento de las curvas a temperaturas mayores sin un cambio significativo de su forma. Este comportamiento se da por lo general en cualquier análisis termogravimétrico, y se puede interpretar como una consecuencia de la forma matemática de la ley cinética del proceso, suponiendo transmisión de calor infinitamente rápida y parámetros cinéticos constantes (Aracil, 2008).

Sin embargo, mientras que en el caso de las curvas obtenidas en atmósfera inerte el desplazamiento no es tan claro, en presencia de oxígeno sí se produce de forma evidente. Esto podría deberse a que el oxígeno provoca la combustión de la materia carbonosa, lo cual es un proceso altamente exotérmico, y la velocidad de calefacción influye apreciablemente en la velocidad de combustión (Aracil, 2008).

Debido a que la temperatura de la muestra, para una determinada masa, depende no sólo de la temperatura teórica programada de calentamiento del horno, sino también de los procesos exotérmicos o endotérmicos que tienen lugar, una combustión rápida a velocidades altas de calefacción producirá un aumento de temperatura mayor de lo esperado (según la temperatura programada) (Aracil, 2008).

Se han encontrado similares resultados en otros autores como Celebi y Karatepe (2015), en su estudio de la descomposición térmica de la cáscara de avellana y Lai et al. (2012), en su estudio sobre la descomposición térmica de los residuos sólidos urbanos bajo atmósferas de N_2 , CO_2 y CO_2/N_2 .

Además se aprecia que el aumento en la velocidad de calefacción, no causó cambios importantes en la pérdida de peso global, en la atmósfera inerte (N_2). Celebi y Karatepe (2015) obtuvieron la misma conclusión realizando la pirólisis de cáscaras de avellana con rampas de calentamiento de 5, 10, 50 y 100 K/min.

Sin embargo, en los ensayos de atmósfera oxidante, al aumentar la rampa de calentamiento, aumenta el residuo sólido. Esto puede ser debido a dos razones, en primer lugar, las rampas de calentamiento más altas conllevarían un menor tiempo

de contacto entre el char y la atmósfera de reacción, durante la etapa de aceleración de la temperatura. Es decir, al aumentar la rampa de calentamiento el tiempo de reacción se acorta, por lo tanto, la reacción es menos completa.

En segundo lugar, se reducen el volumen de microporos y el área superficial del char reduciendo por lo tanto, la reacción con el O_2 . Esta argumentación está basada en las investigaciones de Heschel y Klose (1995), quienes estudiaron los efectos de la rampa de calentamiento en las propiedades superficiales del char resultante de la pirólisis, de modo que obtuvieron que con altas velocidades de calentamiento, el volumen de poros y el área superficial disminuían. Por lo tanto, estos cambios en las propiedades superficiales del char, en nuestro caso, podrían afectar en la reacción de oxidación posterior que tiene lugar en las atmósferas oxidantes.

Lai et al. (2012) obtuvieron similares conclusiones usando residuos sólidos municipales, pues el aumento de la rampa de calentamiento en atmósfera oxidante, causó un incremento de la masa residual, mientras que al aumentar la rampa de calentamiento en atmósfera inerte, no obtuvieron cambios significativos en la masa residual.

También se puede apreciar que a medida que aumenta la velocidad de calefacción, las diferencias entre el comportamiento en las distintas atmósferas se atenúan. Este efecto se percibe mejor a partir de las curvas diferenciales DTG.

En las Figuras 4.7 y 4.8 se han representado las curvas DTG calculadas a partir de los datos experimentales, para ambos biosorbentes (ramón y cáscara de piña, respectivamente), a las diferentes atmósferas y velocidades de calefacción, para ampliar la información obtenida de las curvas TG.

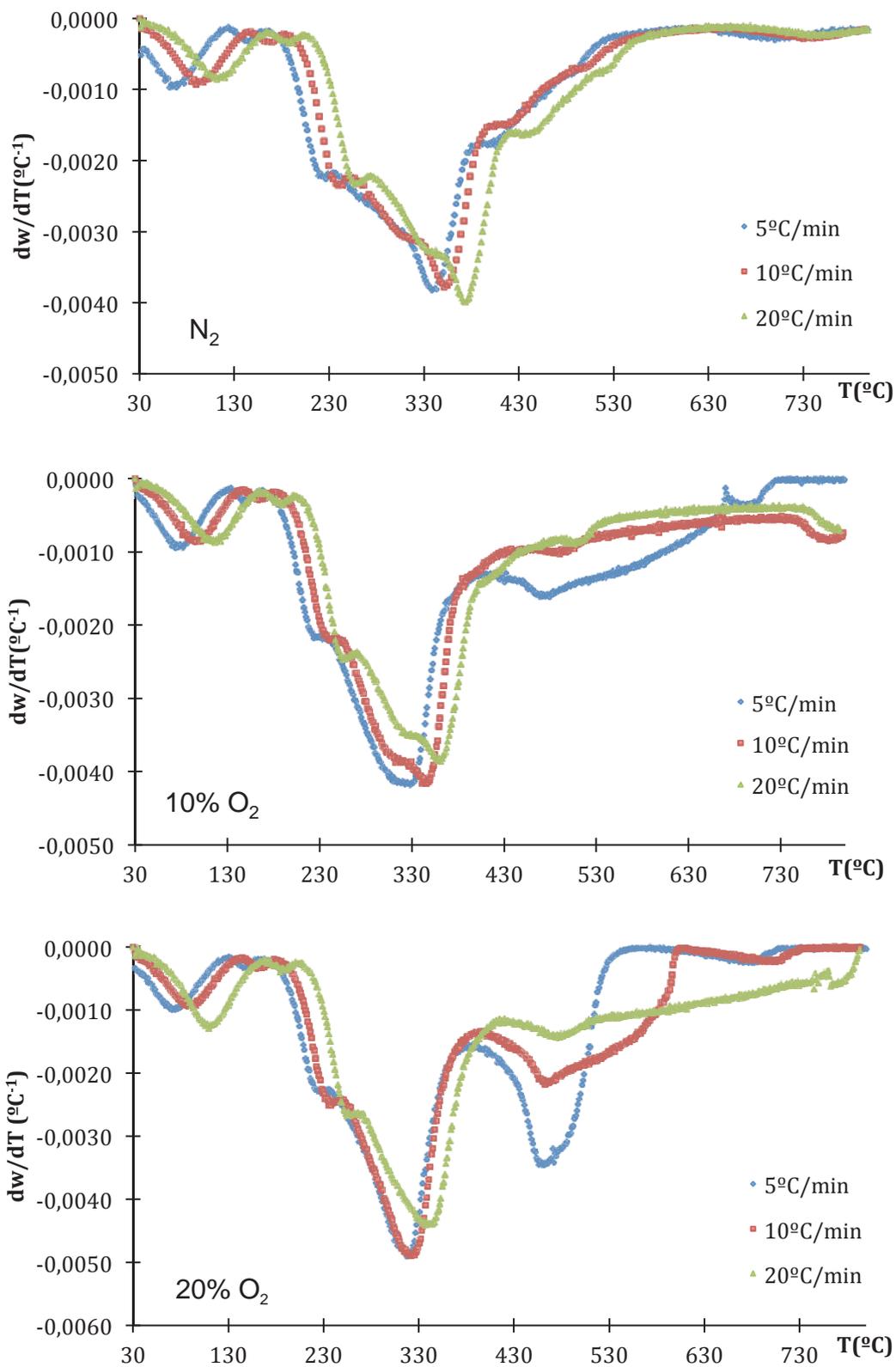


Figura 4.7. Curvas DTG experimentales para el ramón. Efecto de la rampa de calentamiento (5, 10 y 20 $^{\circ}C/min$) en cada una de las tres atmósferas de reacción (N_2 , 10 % O_2 y 20 % O_2)

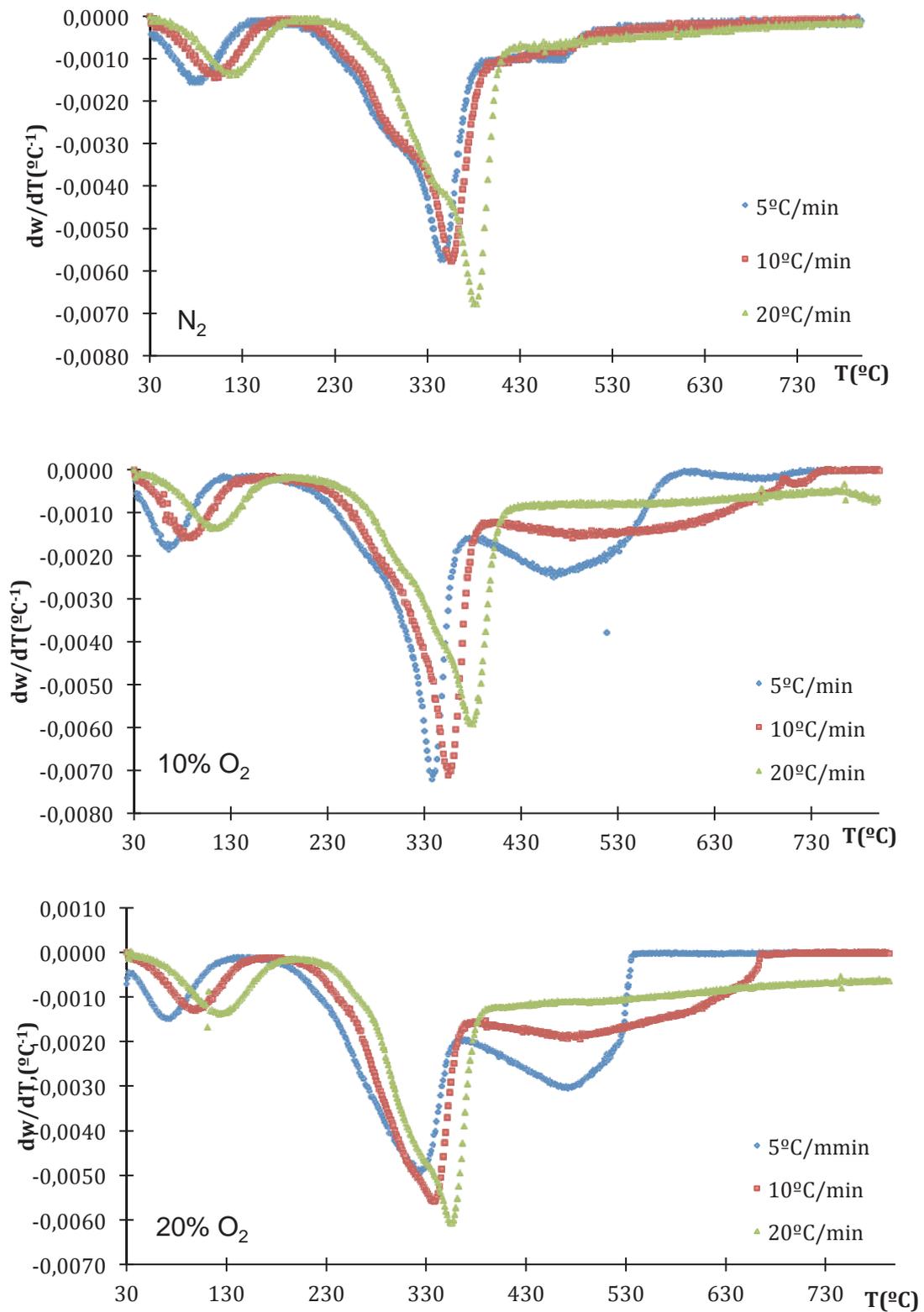


Figura 4.8. Curvas DTG experimentales para la cáscara de piña. Efecto de la rampa de calentamiento (5, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en cada una de las tres atmósferas de reacción (N_2 , 10 % O_2 y 20 % O_2)

Como se puede observar, a medida que aumenta la velocidad de calefacción, las diferencias entre el comportamiento en las distintas atmósferas se atenúan, siendo más notable con la cáscara de piña que con el ramón. Así, para la rampa de 20 °C/min, el comportamiento en atmósfera de 20 % de O₂ es prácticamente igual al de pirólisis.

Por otra parte, a medida que la atmósfera contiene más oxígeno, en las rampas de calentamiento de 5 °C/min y 10 °C/min aparece un nuevo pico entre los 370 y 660 °C, no apreciándose en la rampa 20 °C/min para la cáscara de piña, tal y como ocurría en pirólisis, ni en la rampa de 20 °C/min para el ramón, que aparece este nuevo pico pero muy poco pronunciado, apenas imperceptible.

Las Figuras 4.7 y 4.8, muestran, tal y como ocurría en sus curvas TG correspondientes (Figuras 4.5 y 4.6), que a mayor rampa de calentamiento, los mismos picos ocurren a temperaturas superiores, quedando las curvas ligeramente desplazadas hacia la derecha. Esto posiblemente sea causado por el efecto de la cinética de descomposición, la cual supone un retraso en la degradación con el aumento de la velocidad de calefacción (Celebi y Karatepe, 2015) y resulta consistente con los resultados de otros autores como Benbouzid y Hafsi (2007) y Gai et al. (2013).

4.3.2. Efecto de la atmósfera

Para analizar la influencia de la atmósfera en el proceso de descomposición térmica de los biosorbentes naturales, en las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas TG y DTG para las distintas atmósferas de reacción, correspondientes a una velocidad de calefacción de 10 °C/min.

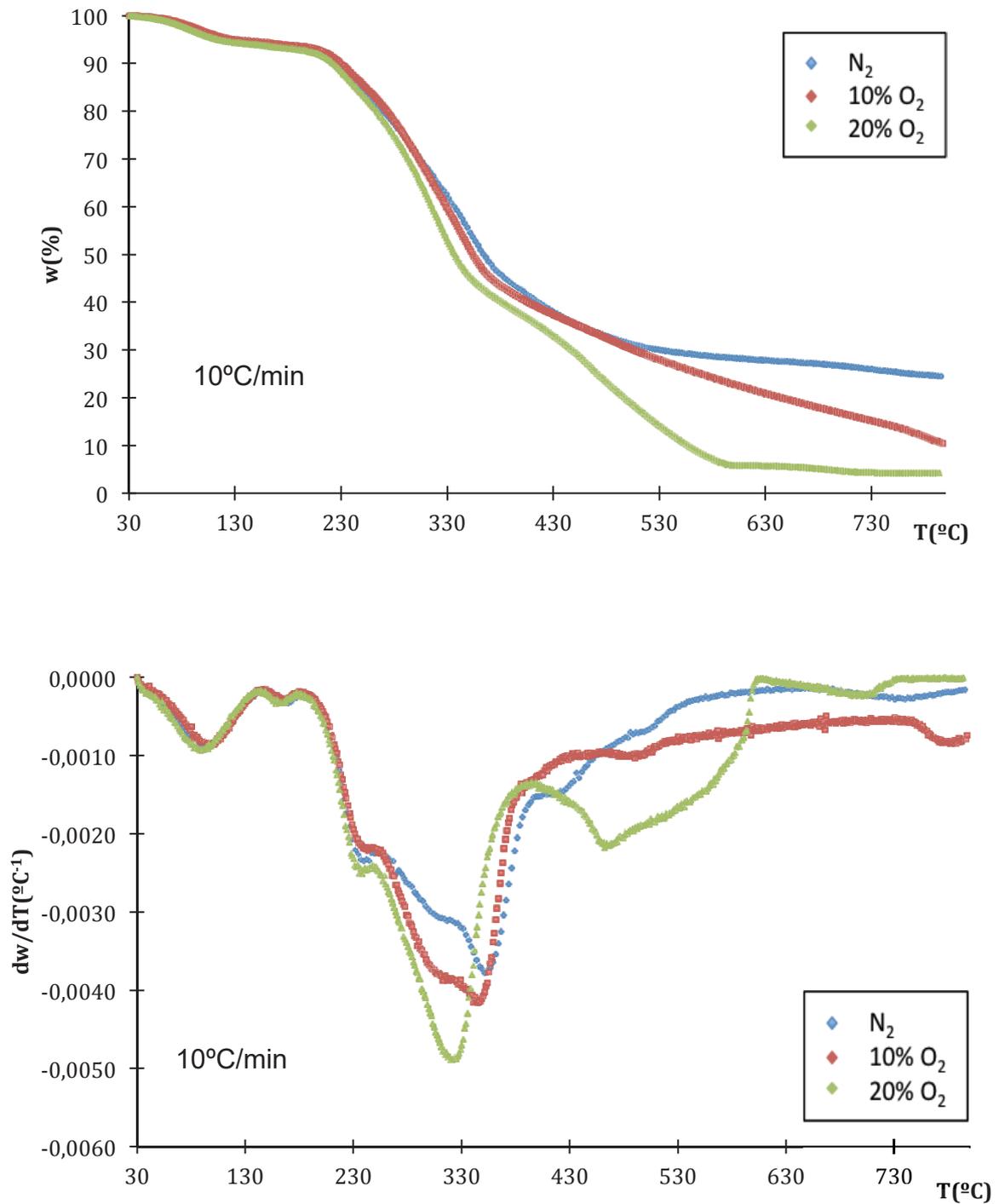


Figura 4.9. Curvas TG y DTG experimentales para el ramón. Efecto de la atmósfera de reacción (N_2 , 10 % O_2 y 20 % O_2) con rampa de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

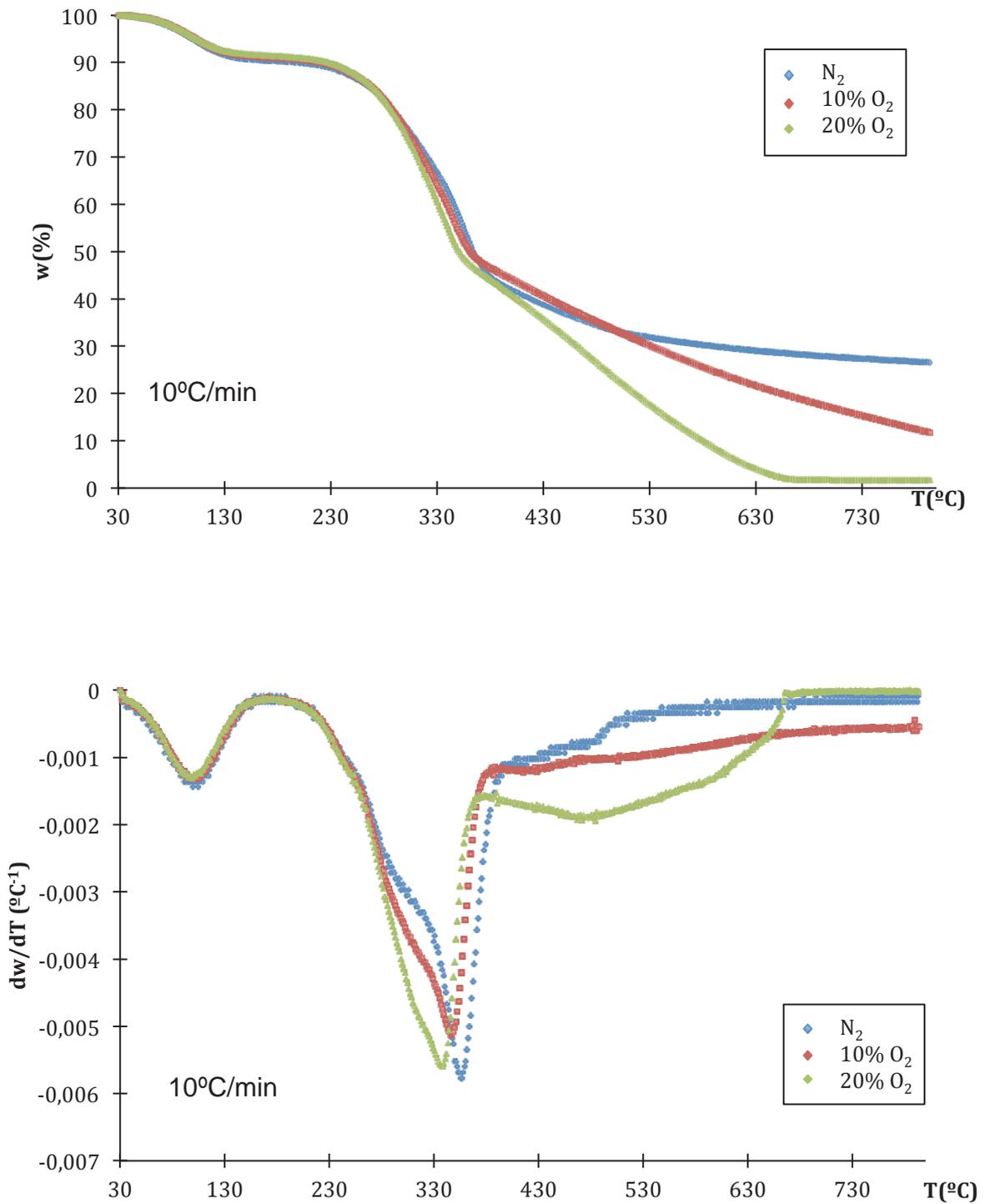


Figura 4.10. Curvas TG y DTG experimentales para la cáscara de piña. Efecto de la atmósfera de reacción (N_2 , 10 % O_2 y 20 % O_2) con rampa de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Un efecto que puede ser observado en las curvas TG de las Figuras 4.9 y 4.10 es el cambio en la forma de la curvatura en las distintas atmósferas de reacción.

En todas las atmósferas, hay tres etapas diferenciadas de pérdida de masa, identificadas por el cambio de pendiente en la curvatura de la línea. Sin embargo, según la atmósfera empleada, la curvatura de la línea TG es diferente y por lo tanto, los rangos de temperaturas en que transcurren las etapas también cambian. Se observa que los rangos de temperaturas para estas principales etapas donde transcurre la pérdida de masa, son similares para ambos biosorbentes.

Así, en atmósfera inerte de N_2 , la primera etapa transcurre aproximadamente entre los 50 °C y 175 °C, la segunda etapa entre los 200 °C y 300 °C y la tercera etapa entre los 300 °C y 400 °C (esto también puede apreciarse en las Figuras 4.1 y 4.2)

La primera etapa (50-175 °C) corresponde a la pérdida de humedad, y también a una posible eliminación de compuestos volátiles, arrastrados por el vapor de agua. Esto además se puede observar en las curvas del análisis termogravimétrico diferencial (Figuras 4.7 y 4.8) que completan dicho análisis térmico, correspondiendo al primer pico de dicha curva DTG. Seguidamente, hay una muy ligera pérdida de peso entre los 175 °C y 200 °C.

La siguiente etapa, comprendida entre los 200-300°C, donde los constituyentes menos estables del residuo se descomponen, pudiendo ser atribuida a la descomposición de la hemicelulosa. Esta etapa coincide con el segundo pico de la curva DTG.

La tercera etapa, comprendida entre los 300-400°C, es la llamada zona de pirólisis activa. Esta etapa se atribuye principalmente a la degradación de la celulosa (tercer pico de la curva DTG).

Rangos similares de temperaturas asociados a estas degradaciones térmicas han sido encontrados por varios autores que han usado diferentes residuos vegetales, como Xiaoli (2013) en su estudio sobre la degradación térmica por pirólisis del serrín del álamo, Gómez et al. (2014) en su estudio sobre la pirólisis de biomásas relevantes en la cuenca mediterránea: hueso de aceituna, cáscara de almendra, madera de pino y ramón del olivo, y Chen et al. (2013) en su análisis cinético para

las etapas de secado y desgasificación tras la pirólisis de biomasa cruda: paja de maíz y paja de trigo.

Los dos picos de pérdida de peso de la hemicelulosa y de la celulosa en las curvas DTG (Figuras 4.9 y 4.10) no se diferencian entre ellos significativamente, y se muestra una mayor diferenciación en el ramón (Figura 4.9), que en la piña (Figura 4.10). La descomposición de la hemicelulosa frecuentemente se observa como un “hombro” más o menos marcado, y podría ser atribuido a una descomposición de ésta, pero también a una descomposición parcial de la celulosa y lignina. Sin embargo, el pico de la celulosa sí es un pico mejor definido y que ocurre a temperaturas más altas (Celebi y Karatepe, 2015).

Cuando hay alto contenido en lignina, la degradación es más lenta, y aparecen bien diferenciadas las pérdidas de masa de la hemicelulosa y de la celulosa, esto es lo que ocurre en el ramón cuyo termograma tiene un pico más destacado para la degradación de la hemicelulosa y puede atribuirse a que este residuo posee un contenido en lignina ligeramente superior al de la cáscara de piña (véase capítulo 2).

Finalmente, aunque es menos acusada, puede apreciarse una cuarta etapa de pérdida de masa, que transcurre desde los 400 °C a 800°C denominada zona pasiva. El perfil de las curvas TG muestra que las curvas son muy planas por encima de los 600 °C. El residuo sólido a los 600°C es ya carbón vegetal (Chen et al., 2014). Además se observa que ocurre una pequeña pérdida de peso hasta los 700°C y luego desde esa temperatura no hay más pérdida de peso significativa. La pérdida de peso en la zona pasiva suele ser atribuida a la conversión de la lignina. En contraste con los picos tan pronunciados que se producen en las curvas DTG correspondientes a la celulosa, la lignina se piroliza lentamente en un amplio rango de temperaturas (175-800 °C), provocando la ligera desviación de la línea base de la curva DTG en el tramo final de ésta y como se descompone en un rango más amplio de temperaturas, no aparece un pico marcado asociado a la descomposición de la lignina (Caballero et al., 1997 y Celebi y Karatepe, 2015).

En atmósferas con presencia de oxígeno, las curvas TG muestran un cambio más acusado de pendiente y a medida que aumenta el porcentaje de oxígeno, se pueden

visualizar dos efectos. Por una parte, en atmósferas oxidantes las etapas en que se degrada la hemicelulosa y la celulosa, ocurren a temperaturas ligeramente más bajas. Y por otra parte, en atmósferas oxidantes aparece una nueva etapa, claramente diferenciada en combustión (20 % de O₂) que corresponde a la aparición de un nuevo pico, en sus curvas DTG.

Se analizan a continuación, los cambios provocados por la utilización de atmósferas oxidantes, gasificación (10 % de O₂) y combustión (20 % de O₂), etapa por etapa.

Hasta alcanzar la temperatura de 209 °C en el ramón, y de 267 °C en la cáscara de piña, la degradación térmica muestra el mismo comportamiento para todas las atmósferas. A partir de ese momento, las diferencias ante distintas atmósferas comienzan a ser visibles. Esto sugiere que por debajo de esas temperaturas, el oxígeno no tuvo una influencia significativa en el proceso de degradación térmica, en comparación con el N₂ (Chen et al., 2014). Por lo tanto, la primera etapa transcurrió igual en las tres atmósferas empleadas.

Cuando la atmósfera contiene más oxígeno, la segunda etapa se adelanta muy ligeramente, es decir, la misma descomposición comienza a temperaturas un poco menores, tal y como muestran los trazados de las curvas TG (Figuras 4.9 y 4.10) apreciándose que las curvas correspondientes a las distintas atmósferas, se empiezan a separar entre ellas. Del mismo modo se observa en los picos de las curvas DTG correspondientes a la descomposición de la hemicelulosa, teniendo lugar en el ramón a 239 °C (con atmósfera de N₂), 238 °C (con atmósfera de 10 % O₂) y 235 °C (con atmósfera de 20 % de O₂), y de modo similar ocurre en la piña, los picos de descomposición de la hemicelulosa aparecen aproximadamente a 292 °C (con atmósfera de N₂), 287 °C (con atmósfera de 10 % O₂) y no apreciándose este pico en el caso del 20 % O₂.

La tercera etapa, vinculada a la degradación de la celulosa, que en pirólisis tenía lugar entre los 300-400°C, también se adelanta, empieza y termina a temperaturas menores, aunque se aprecia que en esta etapa, las diferencias entre las distintas atmósferas son mucho más marcadas. Se observa que cuando la atmósfera es más oxidante, las temperaturas a las que tienen lugar los picos DTG disminuyen. Por

ejemplo, en el caso del ramón, las temperaturas para los picos DTG atribuibles a la descomposición de la celulosa tienen lugar a 351 °C (con atmósfera de N₂), 340 °C (10 % O₂) y 318 °C (20 % de O₂). Se observa la misma tendencia en la cáscara de piña. En la Tabla 4.2 se recogen los rangos de temperaturas correspondientes a las principales descomposiciones térmicas y a los picos de las curvas DTG para ambos biosorbentes.

Por último, se observa la aparición de un pico nuevo a 462 °C (ramón, 20 % de O₂) y a 472 °C (cáscara de piña, 20 % de O₂). Esta nueva etapa de descomposición en atmósferas oxidantes podría atribuirse a la oxidación del char para producir CO, principalmente (reacción de Boudouard) (Chen et al., 2014).

Otros autores han estudiado el efecto de la atmósfera en las degradaciones térmicas de diferentes biomásas, obteniendo conclusiones similares, con la aparición de un nuevo pico en las curvas DTG, atribuible a la oxidación del char. Así por ejemplo, Yurdakul y Atimtay (2009) obtuvieron un pico a 520,3 °C en la combustión de residuos de madera y Fang et al. (2013) obtuvieron un pico en la combustión de pino rojo, paja de maíz, grama y bambú a 440, 420, 450 y 380 °C, respectivamente.

Tabla 4.2. Parámetros característicos de los diagramas TG y DTG en diferentes atmósferas
($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$)

Biosorbente		Ramón		Cáscara de piña	
Atmósfera	Fenómeno observado	Rango de temperaturas ($^\circ\text{C}$)	$T_{\text{DTG,picos}}$ ($^\circ\text{C}$)	Rango de temperaturas ($^\circ\text{C}$)	$T_{\text{DTG,picos}}$ ($^\circ\text{C}$)
N_2	Pérdida de humedad y eliminación de compuestos volátiles arrastrados por el vapor de agua	50-175	90,162	50-175	96
	Descomposición térmica de la hemicelulosa	200-300	239	200-300	292
	Descomposición térmica de la celulosa. Zona activa	300-400	351	300-400	355
10 % O_2	Descomposición térmica de la lignina. Zona pasiva	175-800	---	175-800	---
	Pérdida de humedad y eliminación de compuestos volátiles arrastrados por el vapor de agua	50-175	90,161	50-175	95
	Descomposición térmica de la hemicelulosa	200-300	238	200-300	287
20 % O_2	Descomposición térmica de la celulosa. Zona activa	300-385	340	300-380	343
	Descomposición térmica de la lignina. Zona pasiva	175-800	---	175-800	---
	Pérdida de humedad y eliminación de compuestos volátiles arrastrados por el vapor de agua	50-175	84,155	50-175	93
	Descomposición térmica de la hemicelulosa	200-245	235	200-370	334-hemicelulosa y celulosa
	Descomposición térmica de la celulosa. Zona activa	245-380	318		
	Oxidación del char	385-600	462	370-660	472

Otro efecto que se puede observar de las curvas TG es que, cuando la atmósfera es más oxidante, el porcentaje de residuo final disminuye lo que sería el resultado de la gasificación y combustión del char en el rango de las altas temperaturas (Lai et al., 2012).

La Tabla 4.3 muestra los porcentajes de residuo final (rendimiento de char) de ambos biosorbentes en las distintas atmósferas.

Tabla 4.3. Porcentajes de residuo sólido final (rendimiento de char) obtenido de las curvas TG en diferentes atmósferas (Rampa de calentamiento = 10 °C/min)

Biosorbente	Ramón	Cáscara de piña
Atmósfera	Residuo (%)	Residuo (%)
N ₂ 24,	59	26,62
10 % O ₂ 10,	45	11,73
20 % O ₂ 4,	26	1,63

4.3.3. Efecto de la presencia de níquel

Se ha analizado el efecto que produce la presencia de níquel en el biosorbente tras haber sido retenido en el proceso de biosorción, atendiendo especialmente al uso potencial de dicho biosorbente saturado con fines energéticos.

La Figura 4.11 muestra los termogramas donde se representa la pérdida de masa, w (%) frente a la T^a (°C) para los dos biosorbentes, ramón y cáscara de piña, naturales y saturados con níquel, en atmósfera de N₂ y con dos rampas de calentamiento (5 y 20 °C/min).

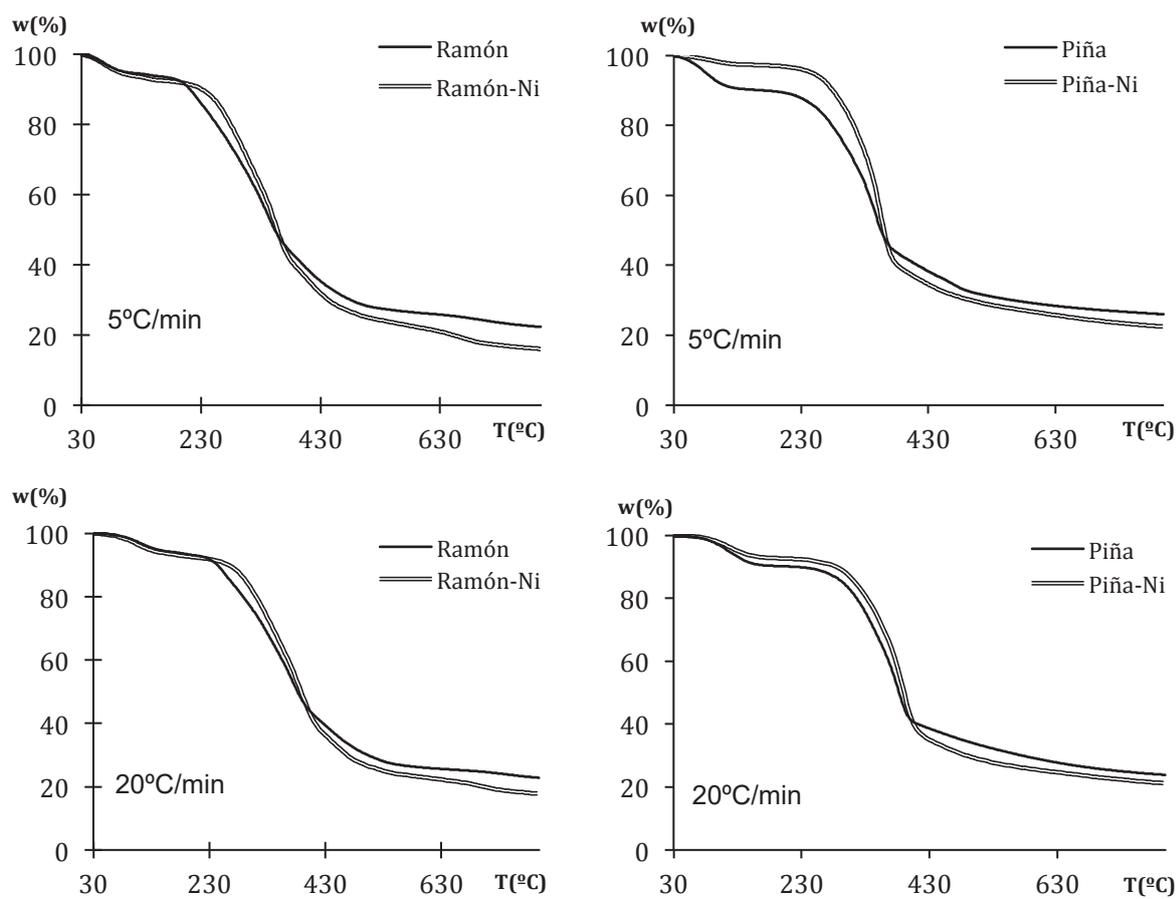


Figura 4.11. Curvas TG para el ramón y la cáscara de piña naturales y saturados con níquel, con rampas de calentamiento 5 y 20 °C/min y atmósfera de N₂

Los resultados muestran la misma forma de trazado de las curvas TG en los casos en que se usa el biosorbente natural y el biosorbente saturado de níquel. Sin embargo, se observa un aumento en la estabilidad térmica de los biosorbentes saturados de níquel respecto al residuo natural en las primeras etapas de descomposición, que se evidencia en un ligero desplazamiento de las curvas hacia la derecha en la primera mitad de la curva, y, posteriormente, a las temperaturas más altas se observa un desplazamiento hacia abajo de las curvas, modificando los rangos de temperaturas a los que ocurren las principales degradaciones térmicas. Por otro lado, la fracción másica residual de los materiales saturados resulta menor que la observada para los residuos sin níquel. Este comportamiento podría deberse al efecto inhibitor y/o catalítico que ejercería el níquel presente en los biosorbentes saturados sobre las reacciones primarias y secundarias que tienen lugar durante la

degradación térmica de los principales constituyentes de los biosorbentes, celulosa, hemicelulosa y lignina, lo que conduciría a una disminución en la proporción del producto sólido resultante. Los cambios en la distribución de productos obtenidos debido a la presencia de diferentes elementos en el material a descomponer ya han sido comentados por diversos autores en trabajos previos (Jun et al., 2006, Nowakowski y Jones, 2008, Patwardhan et al., 2010, Lu et al., 2011). Por ejemplo, Várhegyi et al. (1997) y Antal y Grønli (2003) encontraron que cantidades mínimas de sales de Na y S pueden bajar la temperatura de pirólisis de la celulosa, modificar los productos obtenidos y catalizar la formación de char adicional.

Por otra parte, se observa que, al aumentar la velocidad de calentamiento, las diferencias entre el comportamiento del biosorbente natural y saturado, se minimizan. Así por ejemplo, para la velocidad de calentamiento de 20 °C/min, la piña natural se comporta prácticamente igual que la piña saturada con níquel. En las Figuras 4.12 y 4.13 se muestran las curvas TG y DTG utilizando las tres atmósferas de reacción para la rampa de calentamiento de 10 °C/min.

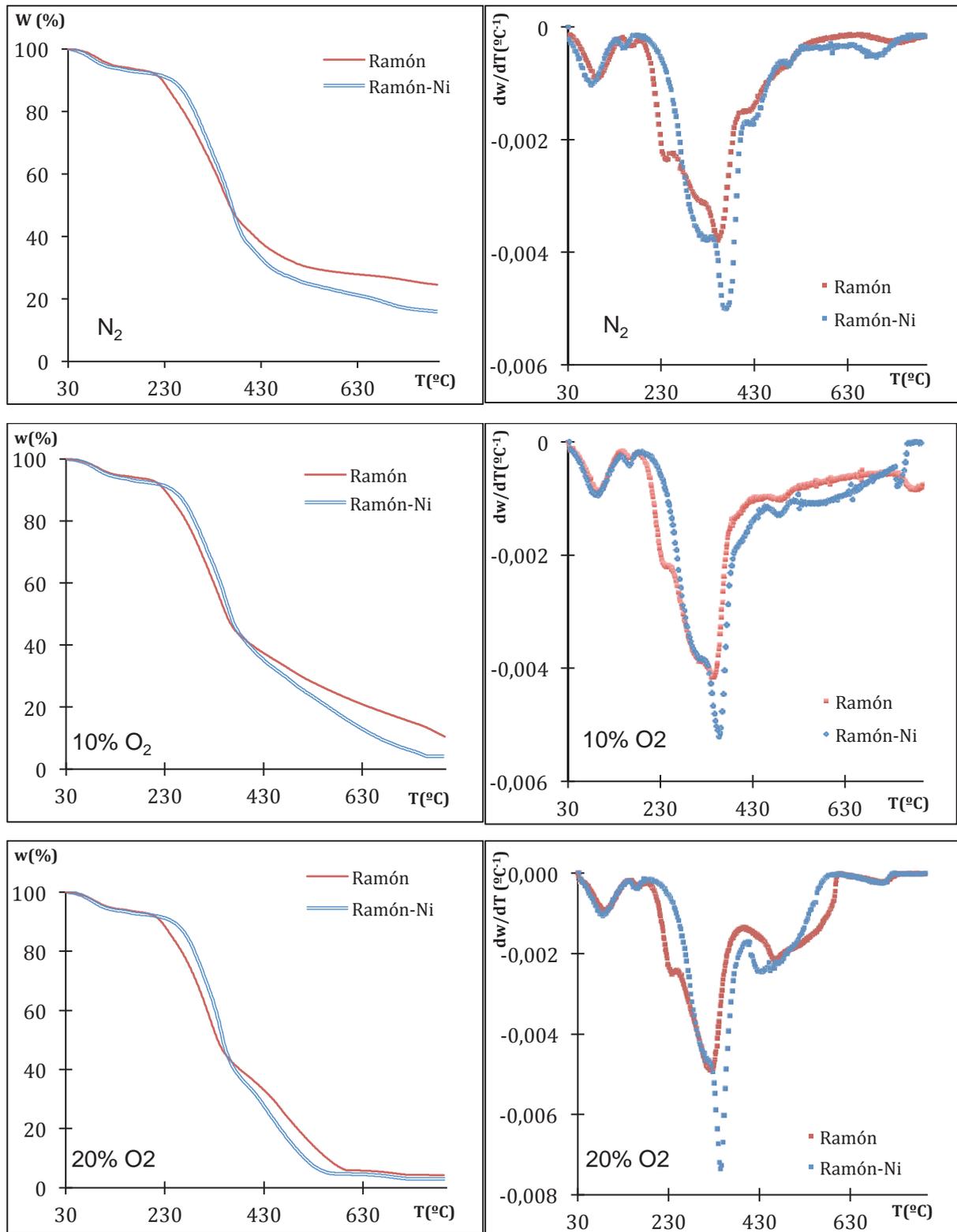


Figura 4.12. Curvas TG y DTG de ramón y ramón saturado de níquel, con tres atmósferas de reacción, para la rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}C/min$

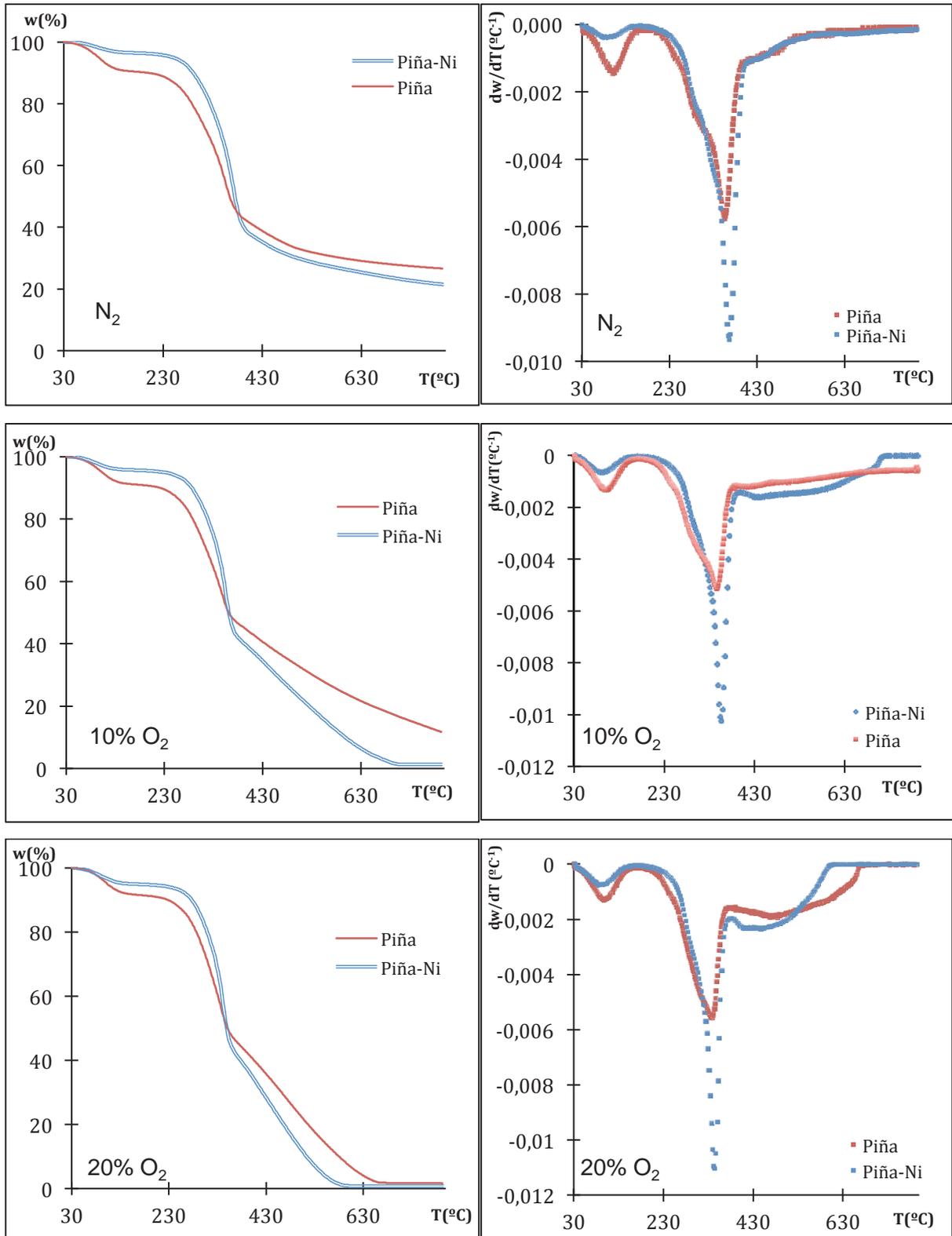


Figura 4.13. Curvas TG y DTG de piña y piña saturada de níquel, con tres atmósferas de reacción, para la rampa de calentamiento de 10 °C/min

Además del desplazamiento de las curvas hacia la derecha en la primera parte de la descomposición y hacia la izquierda y hacia abajo en la segunda parte de la descomposición, se observa también que la atmósfera de reacción no influye en el comportamiento del biosorbente saturado con níquel, pues las modificaciones en la tendencia de las curvas que provoca la presencia de níquel son semejantes en las diferentes atmósferas. También se puede apreciar que los picos en las curvas DTG son más pronunciados cuando se realizan los ensayos con el biosorbente cargado de metal y que sus velocidades máximas correspondientes son mayores cuando la atmósfera es más oxidante.

Las Tablas 4.4 y 4.5 detallan los rangos de temperaturas en que se producen las principales etapas de descomposición, así como las temperaturas con una velocidad de reacción máxima en las distintas atmósferas y para los materiales con y sin níquel. La Tabla 4.6 muestra las cantidades de residuo final (rendimiento de char) en las distintas atmósferas y para los biosorbentes naturales y saturados de níquel.

Tabla 4.4. Parámetros característicos de los diagramas TG y DTG en diferentes atmósferas, con ramón natural y saturado de níquel (rampa de calentamiento = 10 °C/min)

Biosorbente						
Ramón			Ramón-Ni			
Atmósfera	Rango de T ^a (°C)	v.máx (°C ⁻¹)	T _{DTG} (°C)	Rango de T ^a (°C)	v.máx (°C ⁻¹)	T _{DTG} (°C)
N ₂	50-175	0,0009	90,162	50-175	0,0010	77,147
	200-300	0,0023	239	200-333	0,0038	319
	300-400	0,0038	351	333-406	0,0050	363
	175-800	-	-	175-800	-	-
10 % O ₂	50-175	0,0008	90,161	50-175	0,0009	87,159
	200-300	0,0022	238	200-321	0,0038	311
	300-385	0,0042	340	321-385	0,0052	356
	175-800	-	-	175-800	-	-
20 % O ₂	50-175	0,0009	84,155	50-175	0,0011	85,157
	200-245	0,0025	235	200-316	0,0045	306
	245-380	0,0049	318	316-393	0,0074	343
	385-600	0,0022	462	393-575	0,0024	426

Tabla 4.5. Parámetros característicos de los diagramas TG y DTG en diferentes atmósferas, con cáscara de piña natural y saturada de níquel (rampa de calentamiento = 10 °C/min)

Biosorbente						
Atmósfera	Cáscara de piña			Cáscara de piña- Ni		
	Rango de T ^a (°C)	v.máx (°C ⁻¹)	T _{DTG} (°C)	Rango de T ^a (°C)	v.máx (°C ⁻¹)	T _{DTG} (°C)
N ₂	50-175	0,0014	96	50-175	0,0004	82
	200-300	0,0026	292	200-333	0,0042	326
	300-400	0,0058	355	333-406	0,0094	366
	175-800	-	-	175-800	-	-
10 % O ₂	50-175	0,0013	95	50-175	0,0006	85
	200-300	0,0030	287	200-316	0,0027	296
	300-380	0,0050	343	316-386	0,0102	356
	175-800	-	-	175-800	-	-
20 % O ₂	50-175	0,0013	93	50-175	0,0008	84
	200-370	0,0055	334	200-370	0,0110	343
	245-380					
	370-660	0,0019	472	370-598	0,0023	441

Tabla 4.6. Porcentajes de residuo sólido final (rendimiento de char) obtenido de las curvas TG en diferentes atmósferas (rampa de calentamiento = 10 °C/min) con el biosorbente natural y saturado de níquel

Biosorbente	Ramón	Ramón-Ni	Cáscara de piña	Cáscara de piña-Ni
Atmósfera	Residuo (%)	Residuo (%)	Residuo (%)	Residuo (%)
N ₂	24,59	15,94	26,62	21,42
10 % O ₂	10,45	4,11	11,73	1,26
20 % O ₂	4,26	3,03	1,63	0,77

Se puede apreciar que la máxima velocidad de degradación se desplaza hacia temperaturas mayores por ejemplo, de 239 °C a 319 °C, aproximadamente para el ramón en atmósfera N₂, por efecto de la presencia de níquel, mientras que la magnitud de dicha velocidad se incrementa en un 60,5 %.

Analizando de nuevo con más detalle las curvas TG, la primera mitad de la curvas TG corresponde a la primera, segunda y tercera etapas de pérdida de masa. La primera etapa, atribuida a la pérdida de humedad y de las sustancias volátiles, es coincidente en casi todos los casos para el biosorbente natural y saturado con níquel. Sin embargo, especialmente en atmósfera inerte y gasificación, los valores de los picos DTG son menores cuando el biosorbente está saturado de níquel. Por lo tanto, en estos casos el níquel favorecería la deshidratación en la etapa inicial de degradación térmica. Collard et al. (2012) en su estudio sobre pirólisis de madera de haya impregnada con níquel, concluyeron que el níquel catalizó las reacciones de deshidratación y descarboxilación, las cuales promovieron la formación de char e inhibieron la despolimerización de la celulosa.

La segunda y tercera etapa, atribuidas a la degradación de la hemicelulosa y celulosa respectivamente, ocurren a temperaturas ligeramente más altas cuando el biosorbente está saturado de níquel. Es decir, la presencia de níquel en el biosorbente produce un retardo en la degradación de la hemicelulosa y de la celulosa por lo que el níquel parece presentar una actividad inhibitoria en estas etapas de degradación. En consecuencia, la presencia de níquel podría modificar el mecanismo de reacción preponderante en la degradación térmica de la celulosa que normalmente sería la ruptura de la unión glicosídica que daría como principal producto de la degradación el levoglucosano (LG). La Figura 4.14 muestra el mecanismo postulado de las reacciones primarias de pirólisis de celulosa en presencia y ausencia de iónicos metálicos, dando lugar a levoglucosano o a otros productos de descomposición más pequeños (Patwardhan et al. ,2010).

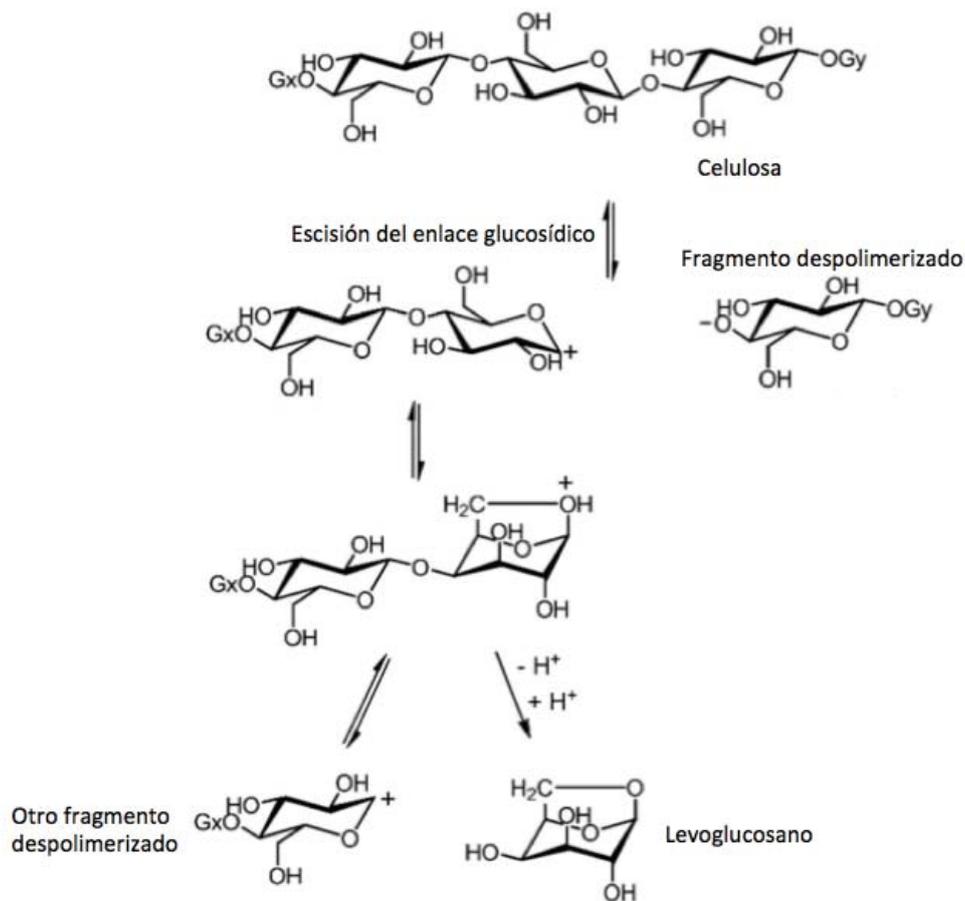


Fig. 4.14. Mecanismo postulado de las reacciones primarias de pirólisis de celulosa en presencia y ausencia de iónicos metálicos

Collard et al. (2012) también indicaron que la presencia de diversos metales en las muestras de madera modificaba el mecanismo de descomposición de la celulosa favoreciendo o inhibiendo la formación de levoglucosano y, en consecuencia, disminuyendo o aumentando el porcentaje final de char obtenido. Lu et al. (2011) también encontraron que la impregnación de cuatro materiales biomásicos distintos con $ZnCl_2$ promovía algunas reacciones de despolimerización y deshidratación de la holocelulosa, conduciendo a altos rendimientos de furfural, especialmente en el caso de la biomasa con un alto contenido de xilano. Asimismo, Blasi et al. (2007) mostraron que, en la madera de abeto impregnada con $ZnCl_2$ se catalizaba la conversión de las hemicelulosas a furfural, aunque se inhibía la despolimerización de la celulosa. También, Richards y Zheng (1991) observaron una mejor despolimerización de la celulosa en muestras de madera impregnadas con diversos metales de transición tales como Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} ; evidenciado por

una mayor cantidad de levoglucosano en los bio-aceites obtenidos. Por otra parte, la impregnación de muestras de biomasa con una solución de CuSO_4 también dio lugar a un aumento en los rendimientos levoglucosano mientras que la impregnación con CrO_3 (Fu et al., 2008), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Bru et al., 2007) originó el efecto opuesto.

Patwardhan et al. (2010), estudiaron el efecto de varios cationes en los productos obtenidos en la pirólisis de la celulosa, obteniendo valores mayores de LG en los cationes en el orden $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Del mismo modo, obtuvieron que los aniones también influyeron significativamente en la especiación química durante la pirólisis disminuyendo los valores de LG en el orden $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \approx \text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} \approx \text{PO}_4^{3-}$. Richards y Zheng (1991) investigaron la influencia de los iones y sales en los productos obtenidos de la pirólisis de la madera de álamo. Los metales (casi todos los de transición) en especial el Fe y el Cu, aumentaban la cantidad de LG. En el caso del Fe(II), se conseguía mayor cantidad de LG cuando el Fe era introducido en la madera por intercambio iónico que mediante absorción de sales de Fe.

Mayer et al. (2012) llegaron a la conclusión que mientras que la cantidad de char parece estar principalmente afectada por la concentración del ión metálico, la cantidad de LG es más dependiente de las especies iónicas.

Sin embargo, en la segunda parte de la curva TG, se observa la acción catalizadora del níquel y las curvas se adelantan respecto a las de los materiales naturales (sin saturar), correspondiendo este tramo a la degradación de la lignina en atmósfera inerte y de la oxidación del char así como de la degradación de la lignina en las atmósferas oxidantes. Este hecho es especialmente observado, en la atmósfera oxidante (20 % O_2), ya que el nuevo pico DTG tiene lugar a temperaturas más bajas con el biosorbente saturado y además es un pico más acentuado, esto es, la velocidad de pérdida de masa correspondiente a esta etapa es mayor. Esto puede ser debido a que parte del O_2 de la atmósfera de reacción se combina con el níquel para formar NiO y éste se adhiere al char ya formado a esas temperaturas, actuando como catalizador de esta última etapa de descomposición y justificando el porcentaje menor de char obtenido.

En lo que respecta al desplazamiento de la primera parte de la curva TG y a la menor fracción de char conseguida, los resultados obtenidos son semejantes a los que han encontrado otros autores que han investigado la degradación térmica de biomasa enriquecida con metales pesados.

Así, por ejemplo, Mayer et al. (2012) en su estudio del comportamiento la pirólisis de madera enriquecida con diferentes metales encontraron un desplazamiento de la degradación de la celulosa a mayores temperaturas cuando la madera era tratada con calcio o plomo. También encontraron una pequeña disminución en el porcentaje de char obtenido cuando la madera era tratada con sodio.

Por su parte, Wang et al. (2010) también encontraron resultados similares en pirólisis de muestras de serrín de madera de pino pretratada con hidróxido de calcio. El Ca(OH)_2 retrasó la descomposición de la hemicelulosa por la neutralización con los grupos carboxilo de la hemicelulosa, favoreció la descomposición de la celulosa obteniendo más hexanol y finalmente catalizó la descomposición de la lignina, obteniendo menor cantidad de char final.

Sin embargo, en la gran mayoría de referencias bibliográficas, se da el efecto contrario al encontrado en esta investigación. La mayoría de autores que han investigado la influencia de metales en biosorción concluyen de sus análisis termogravimétricos, que los metales producen un desplazamiento de las curvas TG hacia la izquierda en el primer tramo de la curva y hacia arriba en el segundo tramo de la curva. Es decir, que las muestras tratadas con metales se descomponen más rápido a menor temperatura, proponiendo como hipótesis que los metales catalizan la degradación de la hemicelulosa y celulosa, seguida de una descomposición más lenta a alta temperatura y finalmente obtienen más residuo cuando el biosorbente va acompañado de metal pues la presencia de los metales inhibe la conversión de la lignina (Blasi et al., 2007) resultando una mayor formación de carbón (Jakab et al., 1997, Blasi et al., 2007) y una disminución de los rendimientos de los compuestos aromáticos en la fracción de alquitrán (Blasi et al., 2007, Bru et al., 2007, Fu et al., 2008). En concreto, se ha encontrado en bibliografía diversas referencias que estudiaron el efecto de los siguientes metales: K, Cu, Cr, Fe y Zn, así como con el no metal B. Así, por ejemplo, Wang et al. (2010), impregnando madera de pino con

K_2CO_3 , demostraron una fuerte catálisis en la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina, consiguiendo mayor rendimiento de gases y de char.

Mayer et al. (2012) encontraron una catálisis de la degradación de la celulosa cuando la madera era pretratada con Fe o Zn, esto es, la curva TG se desplazaba a la izquierda pues la degradación principal de la celulosa ocurría a temperaturas inferiores y también encontraron un aumento en el porcentaje final de char obtenido, concluyendo además, que la proporción de char obtenida durante la pirólisis de madera enriquecida con los diferentes metales depende de la concentración del metal aunque no encontraron ninguna relación significativa entre la proporción de char y el tipo y la carga del ión metálico.

Kinata et al. (2012) investigaron los efectos del Cu, Cr y Boro en la pirólisis de madera mediante la impregnación de madera con $CuSO_4$, $KCr(SO_4)_2$ y H_3BO_3 . En los experimentos con madera tratada obtuvieron un incremento en el residuo final y una disminución de las temperaturas de degradación, respecto a la madera sin tratar. Lo mismo le ocurrió a Fu et al. (2008) con madera tratada con $K_2Cr_2O_7$, y CrO_3 ya que las muestras tratadas se descompusieron más rápido a menor temperatura, seguida de una descomposición más lenta a altas temperaturas, ofreciendo un alto contenido final de char y siendo en particular el CrO_3 , el que exhibe el efecto más significativo. Igualmente, Helsen et al. (1999), así como Helsen y Van Den Bulck (2000) trataron muestras de madera con arsenato de cobre y cromo, obteniendo temperaturas de máxima descomposición en la pirólisis menores a las de la muestra sin tratar, y obteniendo una mayor proporción de char en la muestra con metales.

Actualmente, se está investigando sobre el uso del char o residuo carbonoso generado durante el propio proceso de gasificación, como material de bajo precio para ser usado como soporte de níquel en la preparación de catalizadores. En este sentido, existe muy poca bibliografía sobre el uso de catalizadores de níquel comerciales en gasificación de biomasa, en catalización primaria (in-situ). Sin embargo, existen catalizadores comerciales propuestos para catalización secundaria, para post-gasificación o post-pirólisis, estando éstos formados, en su mayoría, por NiO sobre soportes de alúmina, sílice, MgO o CaO (Chan y Tanksale, 2014). A nivel industrial la tendencia es el empleo de sistemas de limpieza utilizando

lechos con catalizadores de muy alta actividad como, por ejemplo, los catalizadores de base níquel. Pero la preparación de estos soportes (óxidos metálicos ó minerales naturales) es relativamente cara y compleja, por lo que el uso del char como soporte se plantea como una posible alternativa.

Además se han probado catalizadores en gasificación de biomasa con otros metales como los alcalinos Li, Na, K y Rb. Pero a pesar de que incrementan la actividad en la reacción inicial, son susceptibles de perder la actividad a altas temperaturas porque se produce aglomeración de sus partículas metálicas. En este sentido, los catalizadores basados en metales de transición, y particularmente el níquel, se consideran excelentes para la gasificación de la biomasa, debido a su alta actividad en eliminación de la fracción de alquitranes o tar y la capacidad de mejorar la calidad de los gases (Chan y Tanksale, 2014). Li et al. (2010), que cargaron Ni por intercambio iónico en char de carbón, observaron en sus fotografías TEM que las partículas de níquel quedaban en el char como nanopartículas sin aglomerarse y bien dispersas.

Por otra parte, Collard et al. (2012) en su estudio sobre pirólisis de madera de haya impregnada con níquel afirmaron que la presencia de níquel contribuye a la reestructuración de los anillos aromáticos del tar, produciendo una disminución de esta fracción y consiguiendo una mayor calidad del gas obtenido que se enriquece en hidrógeno. Este hecho es especialmente significativo pues la acumulación de tar en los gasificadores es un verdadero problema ya que conlleva dificultades operacionales debido a la corrosión, obstrucción y disminución de la eficiencia. El atractivo principal de usar el propio char como catalizador se debe a su bajísimo coste y al hecho de que se produzca en el mismo gasificador (San Miguel y Gutierrez, 2015). Los autores Shen et al. (2014), utilizaron char de la cáscara de arroz como adsorbente de Ni para obtener un catalizador dando buenos resultados en cuanto a disminución de tar y mayor contenido de H₂ en el gas de salida. Estas afirmaciones de la posibilidad de utilizar el níquel como metal catalizador en el proceso de gasificación para disminuir la fracción de tar y aumentar la calidad del gas combustible obtenido, se han constatado en otras investigaciones recientes (Li et al., 2009, Li et al., 2010, Koike et al., 2013, Chan y Tanksale, 2014, Mazumder y De Lasa, 2014, Mazumder y De Lasa, 2015, Ma y Müller, 2015, Wang et al., 2015).

4.3.4. Modelos cinéticos

Este apartado del capítulo 4 se dedicará al estudio de modelos cinéticos capaces de describir la descomposición térmica de los biosorbentes, en todo el rango de conversión, en diferentes atmósferas de reacción. El objetivo es validar la posibilidad de utilizar los biosorbentes saturados de níquel como combustibles en instalaciones de combustión, pirólisis y gasificación. Se analizará especialmente la influencia de la presencia de níquel en la cinética de termodegradación.

El objetivo del análisis cinético de la degradación térmica es la determinación de un modelo cinético que describa, lo más adecuadamente posible, el proceso o mecanismo químico/físico que ocurre.

En realidad, el proceso de degradación de materiales como la cáscara de piña y el residuo de la poda del olivo o ramón del olivo es muy complejo, ya que se produce una superposición de diferentes procesos químicos que dificultan el análisis.

Además deben considerarse también los procesos físicos (por ejemplo la difusión de los productos de descomposición), que hacen difícil dar una interpretación con un significado químico/físico a la ecuación matemática que describe el proceso.

Aun así, en el caso de determinar un modelo simple, para un proceso que a priori se desconoce, se establecen criterios de validación como puede ser la invariabilidad de la energía de activación determinada mediante métodos isoconversionales.

En la mayoría de los métodos cinéticos desarrollados para el análisis térmico, el cálculo de los parámetros cinéticos de degradación se basa en la hipótesis de que la velocidad de degradación ($d\alpha/dt$) es función de dos variables, temperatura (T) y conversión (α), relacionadas con la constante de velocidad $k(T)$ y el modelo de reacción $f(\alpha)$, respectivamente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

En términos de pérdida de masa, el grado de degradación o conversión se puede calcular con la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (2)$$

en la que W_0 , W y W_∞ corresponden al peso inicial, en un instante dado y al final del proceso de degradación, respectivamente.

Por otra parte, de acuerdo con la teoría no isotérmica, la dependencia de la constante cinética con la temperatura se estima mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3)$$

donde A es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia, E es la energía de activación y R es la constante de los gases.

Teniendo en cuenta que se opera en régimen dinámico (no isotérmico) y se programa que la temperatura aumente linealmente con el tiempo, se puede definir la velocidad de calentamiento como:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

Por lo que combinando las ecuaciones (1), (3) y (4), resulta:

$$\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} = Af(\alpha) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5)$$

Para determinar la función $f(\alpha)$ se utiliza un modelo cinético, y puede realizarse a partir de aproximaciones mecanicistas o fenomenológicas. En el primer caso, se propone un mecanismo de reacción, es decir, una serie de pasos a través de los cuales tiene lugar la descomposición térmica, a partir de las especies que participan en la misma. Las aproximaciones fenomenológicas, sin embargo, sólo consideran los hechos más destacables de la descomposición, sin tener en cuenta las reacciones individuales, por lo que al ser totalmente empíricas, aportan una información muy limitada sobre las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso.

4.3.4.1. Métodos isoconversionales

Los métodos isoconversionales parten de la premisa de que la velocidad de reacción en un margen constante de conversión tan solo es función de la temperatura, permitiendo la determinación de los valores de la energía de activación para un mismo grado de conversión, E_α , sin asumir ningún modelo particular. Pero, aunque

no sea necesario identificar un modelo particular, se asume que la dependencia de la conversión obedece a algún modelo diferencial $f(\alpha)$ (Vyazovkin et al., 2011).

Una variación relevante de la energía de activación con la conversión refleja que el proceso no se lleva a cabo en un solo paso, sino que ocurren varias etapas simultáneamente.

Generalmente, los métodos isoconversionales se pueden clasificar en dos categorías: diferencial e integral.

Los métodos integrales isoconversionales parten de la integración de la ecuación (5) (Brown, 1988, Flynn, 1988 y Flynn, 1991):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^T \frac{1}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

donde $g(\alpha)$ es la forma integral de los modelos de reacción.

Y cuando se utiliza una velocidad de calentamiento constante se transforma en la siguiente ecuación, que no tiene una solución analítica única (Brown, 1988, Flynn, 1988 y Flynn, 1991):

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

El tratamiento matemático se simplifica haciendo el siguiente cambio de variable en la ecuación 7,

$$x = \frac{E}{RT}$$

y diferenciando,

$$dx = -\frac{E}{R} \frac{1}{T^2} dT \quad dT = -\frac{dx}{\frac{E}{RT^2}} = -\frac{E}{R} \frac{dx}{x^2} \quad (8)$$

Se fijan los límites para $T = 0 \rightarrow x = \infty$ y para $T = T \rightarrow x = E/RT$

Sustituyendo en la función integral,

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} \frac{E}{R} \int_x^\infty \exp(-x) \frac{dx}{x^2} \quad (9)$$

Llegados a este punto, se define $p(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx$ como una función polinomial. Para resolver esta integral el procedimiento habitual es usar una aproximación. En

consecuencia, los métodos integrales isoconvensionales difieren según las aproximaciones de la integral.

En este capítulo se calculará, mediante los métodos isoconvensionales integrales de Flynn-Ozawa-Wall (FOW) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y el método isoconvensional diferencial de Friedman (FR) la energía de activación para cada grado de conversión y cada atmósfera de reacción. La razón principal de aplicar estas metodologías radica en la sencillez en el tratamiento operativo de los datos experimentales para obtener los valores de la energía de activación de forma inmediata mediante simples representaciones lineales.

- **Resultados del método de Flynn-Ozawa-Wall (FOW)**

La ecuación empleada en la metodología desarrollada por Flynn-Ozawa-Wall (Ozawa, 1965, Flynn y Wall, 1966) utiliza la aproximación de Doyle (Doyle, 1962) que tiene la siguiente forma $\log p(x) \approx -2,315 - 0,457 \cdot x$ y es válida si $x = E/RT > 20$.

Tomando logaritmos en la ecuación 9:

$$\log[g(\alpha)] = \log\left(\frac{AE}{\beta R}\right) + \log[p(x)] \quad (10)$$

Para la función polinomial definida, a una conversión constante se llega a la ecuación:

$$\log \beta = \log\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (11)$$

La energía de activación puede obtenerse de la representación $\log(\beta)$ en función de $1/T$ para cada uno de los grados de conversión.

En las Figuras 4.15 y 4.16 se muestran los resultados del análisis basado en la ecuación 11 para el rango de valores del grado de conversión de 0,1 a 0,9. Se han representado las rectas de ajuste sólo para aquellos casos en los que el coeficiente de correlación fue superior a 0,80. En las Tablas 4.7 y 4.8 se presentan los parámetros de los ajustes lineales junto a los coeficientes de correlación para cada uno de los valores del grado de conversión estudiados. Se han marcado en rojo y cursiva aquellos ajustes que tienen un coeficiente de correlación inferior a 0,80.

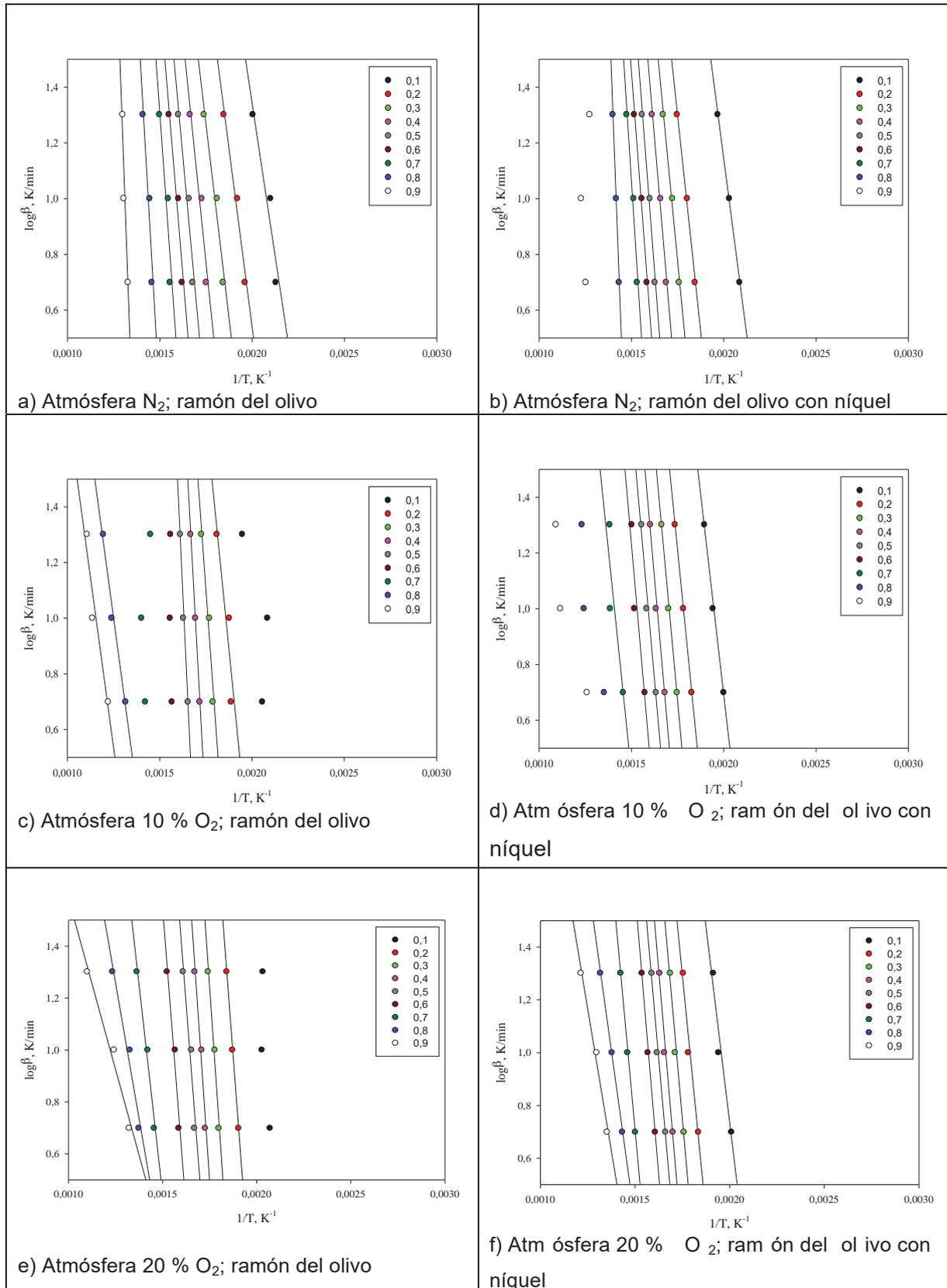


Figura 4.15. Representación del método de FOW para el análisis de la degradación térmica del ramón del olivo en el rango de conversiones de 0,1 a 0,9

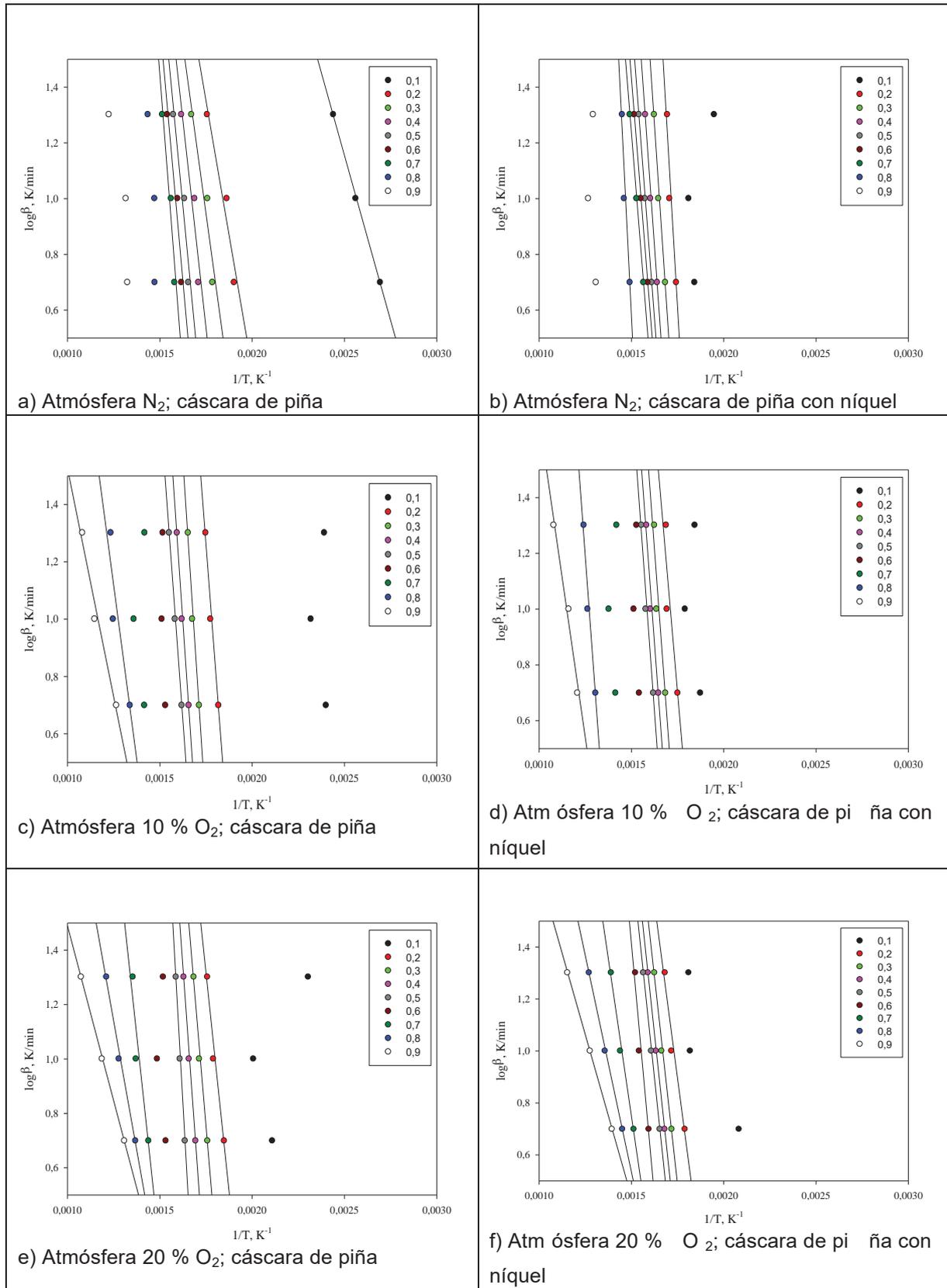


Figura 4.16. Representación del método de FOW para el análisis de la degradación térmica de la cáscara de piña en el rango de conversiones de 0,1 a 0,9

Tabla 4.7. Valores de la energía de activación (E_a) y coeficiente de determinación (r^2) determinados por el método de FOW para la degradación térmica del ramón del olivo

Material	Grado de conversión (α)	N ₂		10 % O ₂		20 % O ₂	
		E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2
Ramón del olivo	0,1 80,	18	0,911	57,43	0,569	187,40	0,647
	0,2	93,10	0,974	120, 81	0,846	173, 99	1,000
	0,3	101,59	0,955	166, 64	0,951	190, 00	0,976
	0,4	117,09	0,935	221, 16	0,999	190, 80	0,967
	0,5	131,07	0,924	258, 16	0,987	169, 11	0,931
	0,6 144,	09	0,935	782,08	0,562	168,37 0,	953
	0,7 167,	49	0,868	-129,73	0,333	117,06 0,	980
	0,8	209,42	0,915	89, 47	0,981	175, 96	0,965
	0,9	337,87	0,886	89, 01	0,928	148, 08	0,975
Ramón del olivo-níquel	0,1	92,62	0,999	104, 97	0,995	107, 97	0,944
	0,2	112,84	0,995	121, 14	1,000	132, 10	0,964
	0,3	125,22	0,990	131, 09	0,996	147, 91	0,974
	0,4	141,58	0,987	137, 36	0,984	152, 59	0,974
	0,5	156,44	0,985	136, 09	0,973	147, 67	0,982
	0,6	158,87	0,986	138, 62	0,893	154, 69	0,996
	0,7 187,	02	0,963	116,63	0,780	141,55 0,	999
	0,8	322,36	0,997	74, 66	0,821	94, 14	0,999
	0,9	-110,46	0,210	55,89 0,	856	78,35 0,	986

Tabla 4.8. Valores de la energía de activación (E_a) y coeficiente de determinación (r^2) determinados por el método de FOW para la degradación térmica de la cáscara de piña

Material	Grado de conversión (α)	N_2		10 % O_2		20 % O_2	
		E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2
Cáscara de piña	0,1 43,	14	0,999	12,55	0,011	-23,42	0,415
	0,2	70,19	0,935	153,40	0,981	117,08	0,973
	0,3	87,88	0,914	178,37	0,982	145,30	0,986
	0,4	108,22	0,908	171,00	0,990	170,57	0,995
	0,5	125,07	0,932	160,03	0,998	220,09	0,994
	0,6 134,	54	0,935	384,16	0,495	71,25	0,096
	0,7 155,	38	0,940	-2,98	0,000	114,78 0,	890
	0,8	226,20	0,771	88,40 0,	840	69,17 0,	993
	0,9	88,71 0,	814	58,11 0,	975	46,78 1,	000
Cáscara de piña con níquel	0,1	-55,60	0,539	47,18	0,130	31,07	0,773
	0,2 206,	52	0,920	139,45	0,797	97,65	0,961
	0,3	179,20	0,983	162,11	0,890	116,35	0,991
	0,4	169,81	0,994	162,35	0,962	120,75	0,999
	0,5	156,85	0,999	164,92	0,973	122,40	1,000
	0,6 150,	21	1,000	186,58	0,250	141,55 0,	937
	0,7 148,	79	1,000	-29,37	0,015	88,23 0,	987
	0,8 242,	33	0,925	164,75	0,960	60,68	0,999
	0,9	95,78	0,133	83,40 0,	977	45,52 1,	000

Para analizar mejor los resultados, en la Figura 4.17 se ha representado los valores obtenidos de E_a en función de la conversión, para cada uno de los residuos naturales y saturados con níquel y con las diferentes atmósferas analizadas.

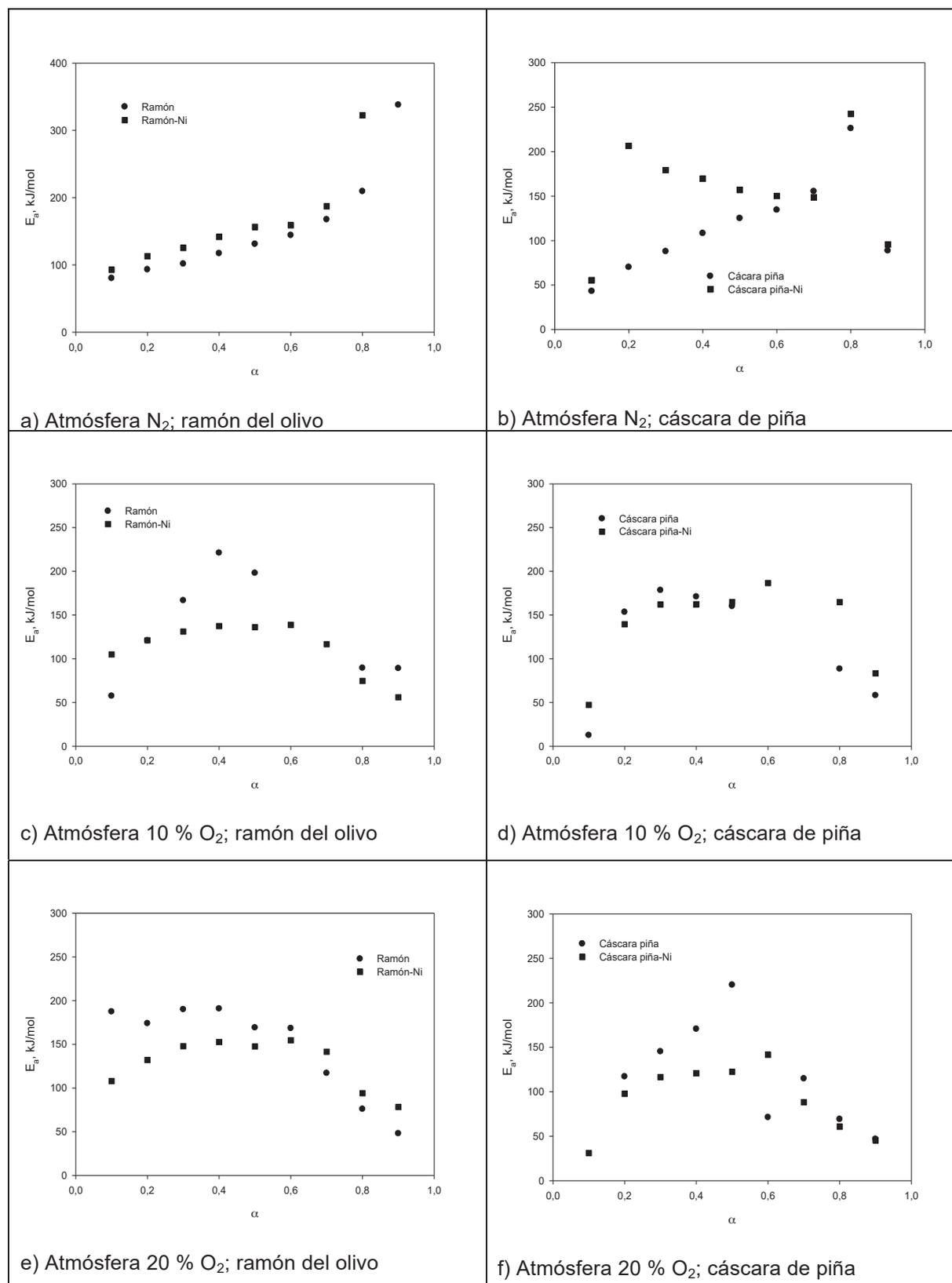


Figura 4.17. Variación de la energía de activación obtenida mediante el método de FOW con la conversión para los dos residuos naturales y saturados con níquel

En primer lugar hay que indicar que para algunos valores del grado de conversión la linealidad del ajuste es bastante reducida. En la mayoría de los casos el peor ajuste se da para los grados de conversión extremos (0,1; 0,8; 0,9) posiblemente debido al error intrínseco asociado a la diferencia de humedad de las muestras (grados de conversión bajos) y un proceso más complejo en la finalización de la degradación (grados de conversión altos). Aunque en la atmósfera oxidante con un 10 % de oxígeno también se obtiene una baja linealidad para conversiones de 0,6 o 0,7.

Por otra parte, las Tablas 4.7 y 4.8 muestran que la energía de activación determinada mediante este método no se mantiene constante en función de la conversión. Los valores obtenidos demuestran que la etapa de degradación considerada no puede representarse mediante un único modelo cinético, esto es, el mecanismo de reacción es complejo y no puede ser descrito por una única reacción o un único tipo de degradación para todo el proceso. No obstante, pueden distinguirse tres etapas, una primera etapa a grados de conversión bajos (0,1-0,2), otra a grados de conversión entre 0,3 y 0,7 que tiene mayores energías de activación y puede estar asociada principalmente a la degradación de la celulosa, pues es bien conocido que la celulosa tiene energías aparentes de activación mayores a la hemicelulosa y a la lignina debido a la cristalinidad de sus componentes, y una tercera etapa con valores más bajos de la energía de activación para los grados de conversión 0,8 y 0,9. Esta disminución en la energía de activación indica que el proceso de degradación transcurre más fácilmente y puede atribuirse este comportamiento a la degradación de la lignina.

Por otra parte, si se comparan los resultados obtenidos cuando el material está cargado de níquel, se observa que, para las atmósferas oxidantes, se produce en general una ligera disminución de los valores de energía de activación obtenidos para cada grado de conversión lo que podría indicar que el proceso de descomposición en atmósfera oxidante es catalizado por dicho metal. Este hecho ya fue puesto de manifiesto en el apartado 4.3.3 y ha sido comentado por otros autores. Así, Helsen y Van den Bulck, (2000) obtuvieron que en la madera de pino tratada con arsenato de cobre se producía un efecto catalítico de la descomposición de la hemicelulosa, y estaba vinculado con una disminución de la energía de activación.

Lu et al. (2009) analizando la catálisis en pirolisis de paja de trigo, obtuvieron energías de activación para la biomasa con catalizadores de Ni–Mo–HUSY/ γ -Al₂O₃ y Ni–Mo–REY/ γ -Al₂O₃ mayores que la biomasa natural hasta llegar a una pérdida de masa del 20 %, y obtuvieron una disminución de las energías de activación con dichos catalizadores respecto a la biomasa natural, en las pérdidas de masa comprendidas entre el 20 % y el 50 %, donde se ponía de manifiesto el efecto catalítico de éstos.

- **Resultados del método de Kissinger-Akahira-Sinose (KAS)**

La aproximación de la integral de Doyle puede introducir algunos errores en la estimación de E_{α} , principalmente si esta última varía con el grado de conversión. Una aproximación más precisa es la propuesta por Murray y White (1955) que ofrece la ecuación conocida como Kissinger-Akahira-Sinose (ecuación 12).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

En este caso, la energía de activación se obtiene de la representación de $\ln(\beta/T^2)$ en función de $1/T$ para cada uno de los grados de conversión.

En las Figuras 4.18 y 4.19 se muestran los resultados del análisis basado en la ecuación 12 para el rango de valores del grado de conversión de 0,1 a 0,9. Se han representado las rectas de ajuste sólo para aquellos casos en los que el coeficiente de correlación fue superior a 0,80. En las Tablas 4.9 y 4.10 se presentan los parámetros de los ajustes lineales junto a los coeficientes de correlación para cada uno de los valores del grado de conversión estudiados. De nuevo, se han marcado en rojo y cursiva aquellos ajustes que tienen un coeficiente de correlación inferior a 0,80.

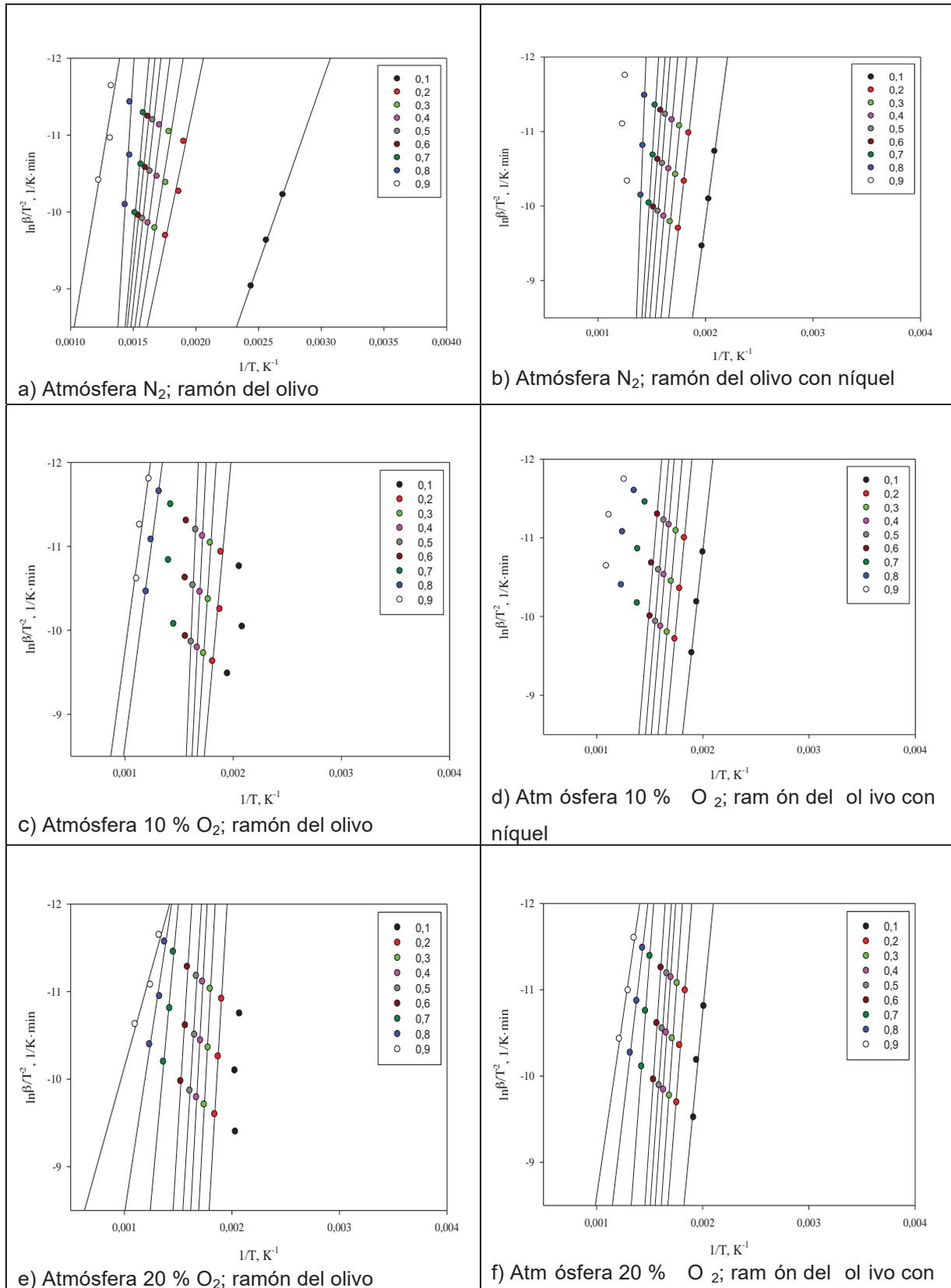


Figura 4.18. Representación del método de KAS para el análisis de la degradación térmica del ramón del olivo en el rango de conversiones de 0,1 a 0,9

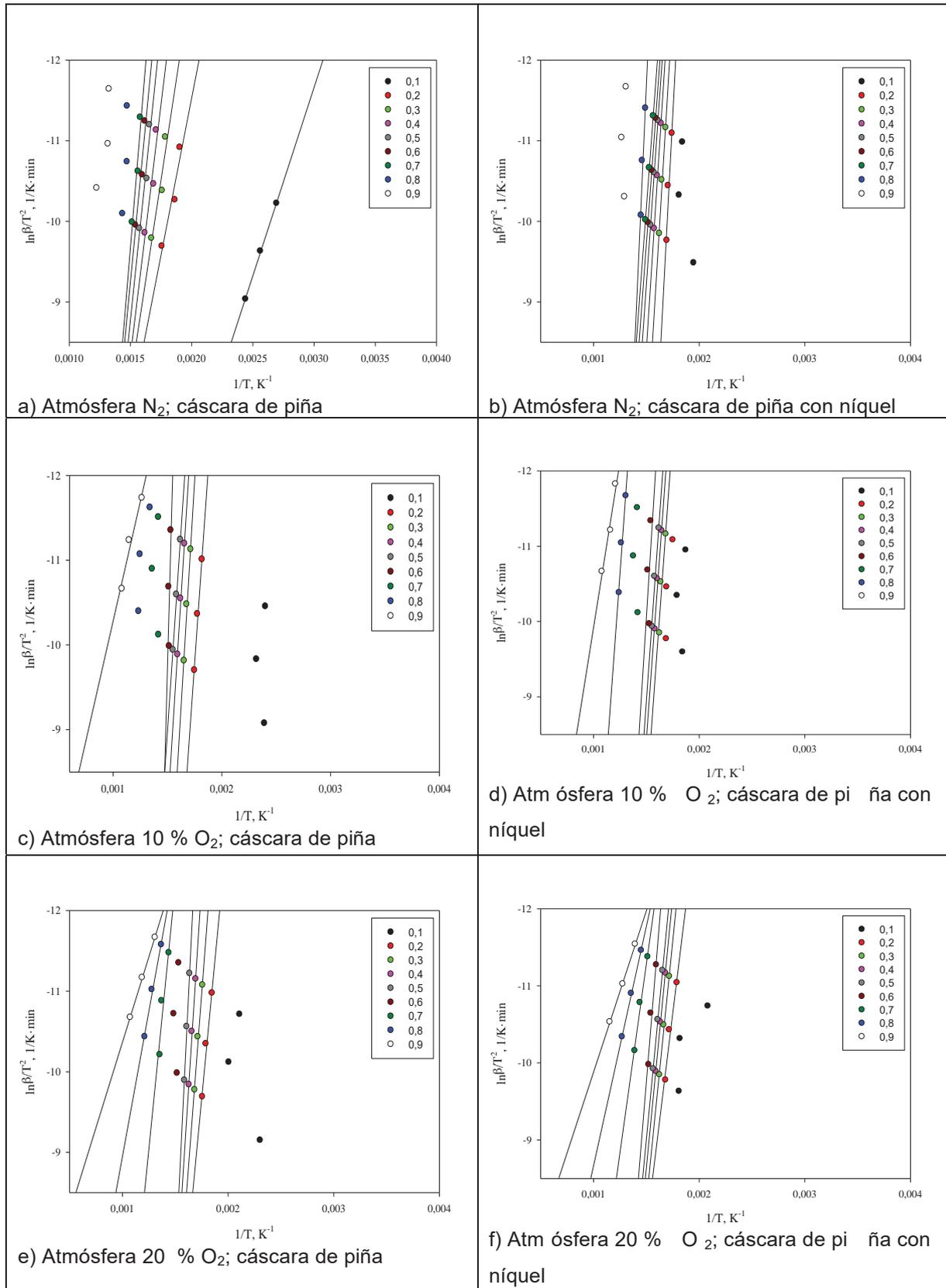


Figura 4.19. Representación del método de KAS para el análisis de la degradación térmica de la cáscara de piña en el rango de conversiones de 0,1 a 0,9

Tabla 4.9. Valores de la energía de activación (E_a) y coeficiente de determinación (r^2) determinados por el método de KAS para la degradación térmica del ramón del olivo

Material	Grado de conversión (α)	N ₂		10 % O ₂		20 % O ₂	
		E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2
Ramón del olivo	0,1 76,	26	0,893	52,13	0,496	118,96	0,627
	0,2	89,15	0,969	118,04	0,826	174,08	1,000
	0,3	97,53	0,946	165,77	0,945	190,40	0,974
	0,4	113,38	0,924	222,75	0,999	190,85	0,964
	0,5	127,67	0,925	261,30	0,986	167,68	0,923
	0,6 141,	02	0,925	811,79	0,556	166,35 0,	947
	0,7 165,	22	0,853	-148,07	0,371	111,29 0,	975
	0,8	208,61	0,906	80,85	0,975	67,09	0,951
	0,9	342,65	0,879	79,35	0,903	36,74	0,950
Ramón del olivo-níquel	0,1	89,19	0,999	101,85	0,995	105,07	0,936
	0,2	109,39	0,994	118,06	1,000	129,67	0,959
	0,3	121,97	0,989	128,11	0,996	145,90	0,970
	0,4	138,80	0,985	134,33	0,982	150,49	0,971
	0,5	154,06	0,982	132,70	0,969	145,03	0,980
	0,6	156,33	0,984	134,97	0,878	152,09	0,996
	0,7 185,	60	0,959	110,93	0,744	137,49 0,	999
	0,8 327,	25	0,997	65,66	0,762	86,90 0,	999
	0,9	-129,46	0,248	44,66	0,776	69,40 0,	980

Tabla 4.10. Valores de la energía de activación (E_a) y coeficiente de determinación (r^2) determinados por el método de KAS para la degradación térmica de la cáscara de piña

Material	Grado de conversión (α)	N_2		10 % O_2		20 % O_2	
		E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2
Cáscara de piña	0,1 38,	88	0,999	6,14	0,002	-32,33	0,552
	0,2	64,70	0,916	152,00	0,979	113,91	0,968
	0,3	82,78	0,894	177,70	0,980	143,15	0,985
	0,4	103,79	0,891	169,60	0,989	169,37	0,995
	0,5	121,21	0,920	157,80	0,997	221,14	0,994
	0,6 130,	94	0,925	393,05	0,481	63,90	0,072
	0,7 152,	64	0,932	-15,11	0,008	108,81 0,	869
	0,8	226,44	0,753	80,06 0,	796	59,85 0,	991
	0,9	80,23	0,764	46,96 0,	960	35,20 1,	000
Cáscara de piña con níquel	0,1	-67,30	0,608	40,53	0,090	24,13	0,650
	0,2 207,	52	0,913	136,98	0,774	93,12 0,	953
	0,3	178,40	0,981	160,44	0,878	112,42	0,990
	0,4	168,23	0,993	160,43	0,957	116,81	0,999
	0,5	154,39	0,999	162,96	0,970	118,38	1,000
	0,6 147,	24	1,000	185,32	0,229	138,20 0,	928
	0,7 145,	59	1,000	-42,77	0,029	81,34 0,	984
	0,8 243,	54	0,918	160,22	0,954	51,58	0,999
	0,9	87,80	0,104	73,12 0,	966	34,78 0,	999

Como se puede observar, en general, los comentarios ya realizados respecto al método de FWO son trasladables al método de KAS, en el sentido de que los ajustes no son aceptables para algunos grados de conversión, especialmente para los grados de conversión extremos.

Igualmente, la energía de activación no se mantiene constante en función de la conversión, lo que confirma que la etapa de degradación considerada no puede representarse mediante un único modelo cinético, como ya se había indicado

anteriormente. Asimismo, comparando los resultados con los obtenidos con el método de FWO, el método de KAS ofrece una disminución leve en la precisión de los ajustes y, por tanto, en los valores obtenidos de E_{α} .

Igualmente, la presencia de níquel produce, salvo en atmósfera inerte, una disminución ligera de los valores de energía de activación, como también se hacía indicado con el método de FWO.

- **Resultados del método de Friedman (FR)**

El método de Friedman (1965) es también un método isoconversional en el cual se obtienen los valores de E_{α} para un valor dado de conversión, ajustando $\ln(d\alpha/dT)$ frente a $1/T$, de acuerdo con la siguiente expresión,

$$\ln \left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha} \right] = \ln [A_{\alpha} f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT} \quad (13)$$

En las Figuras 4.20 y 4.21 se muestran los resultados del análisis basado en la ecuación 13 para el rango de valores del grado de conversión de 0,1 a 0,9. Se han representado las rectas de ajuste sólo para aquellos casos en los que el coeficiente de correlación fue superior a 0,80. En las Tablas 4.11 y 4.12 se presentan los parámetros de los ajustes lineales junto a los coeficientes de correlación para cada uno de los valores del grado de conversión estudiados. De nuevo, se han marcado en rojo y cursiva aquellos ajustes que tienen un coeficiente de correlación inferior a 0,80.

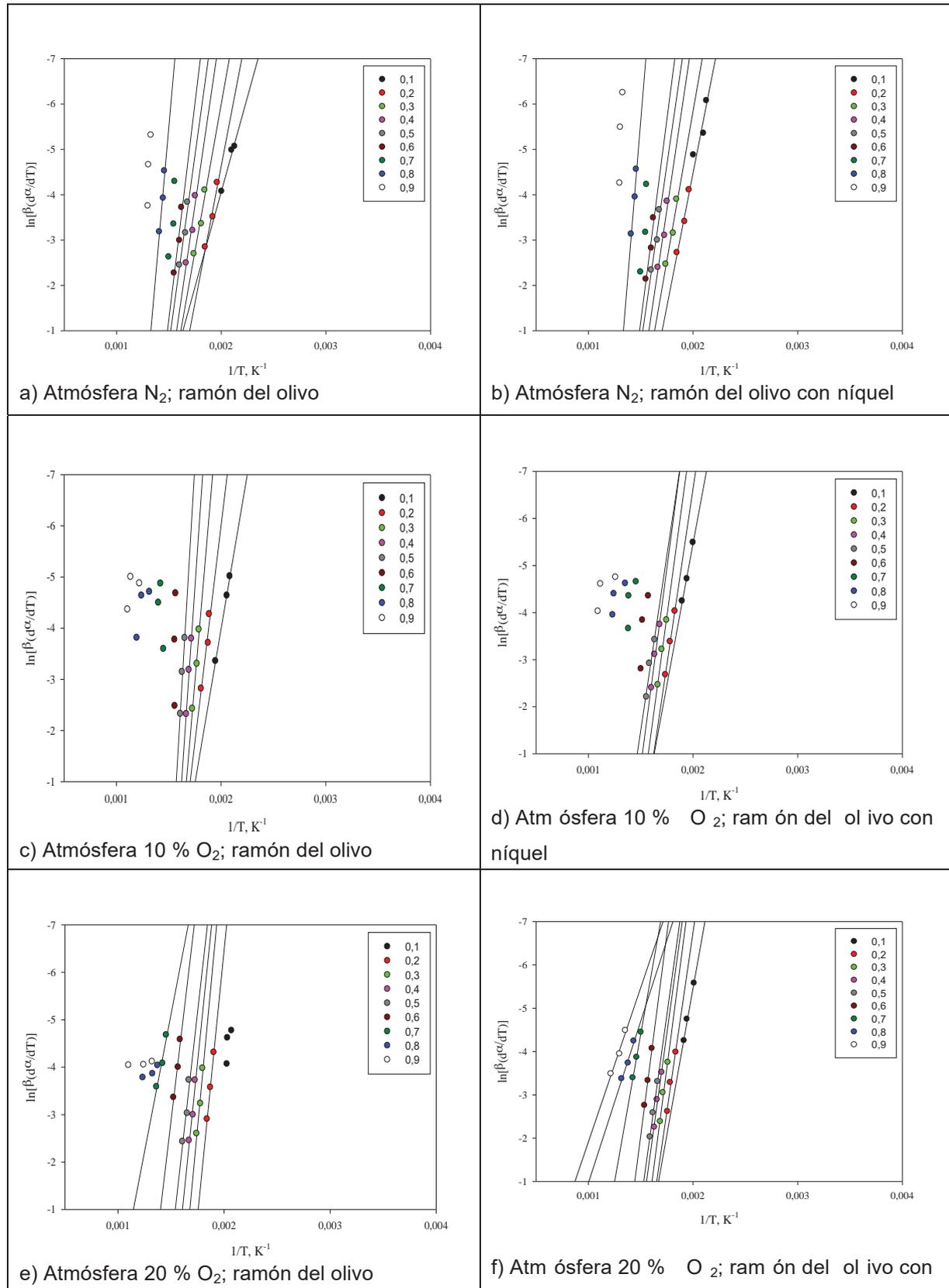


Figura 4.20. Representación del método de Friedman para el análisis de la degradación térmica del ramón del olivo en el rango de conversiones de 0,1 a 0,9

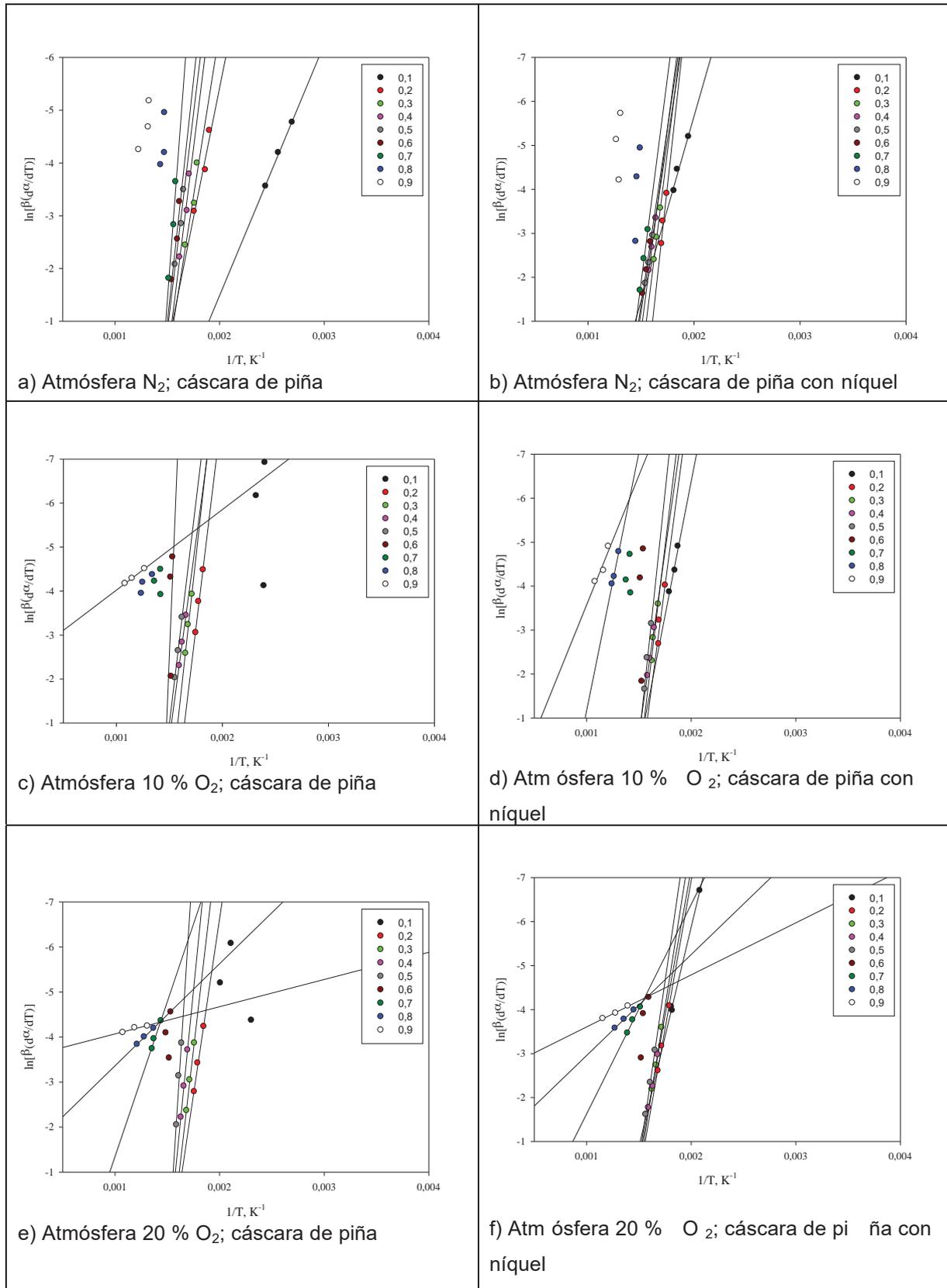


Figura 4.21. Representación del método de Friedman para el análisis de la degradación térmica de la cáscara de piña en el rango de conversiones de 0,1 a 0,9

Tabla 4.11. Valores de la energía de activación (E_a) y coeficiente de determinación (r^2) determinados por el método de Friedman para la degradación térmica del ramón del olivo

Material	Grado de conversión (α)	N ₂		10 % O ₂		20 % O ₂	
		E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2
Ramón del olivo	0,1 69,	48	0,979	100,35	0,999	98,13	0,560
	0,2	99,97	0,962	140,75	0,928	185,82	1,000
	0,3	107,57	0,941	199,22	0,979	196,94	0,960
	0,4	131,01	0,925	247,97	0,995	181,04	0,930
	0,5	138,51	0,931	288,09	0,969	164,53	0,906
	0,6 158,	21	0,934	1187,75	0,460	156,80 0,	964
	0,7 205,	37	0,814	-168,40	0,565	96,36 0,	962
	0,8 217,	55	0,946	56,71	0,690	14,15 0,	849
	0,9 386,	82	0,821	26,11	0,306	2,59	0,724
Ramón del olivo con níquel	0,1	70,21	0,835	100,03	0,995	112,53	0,992
	0,2	97,82	0,973	124,32	0,999	137,65	0,969
	0,3	109,59	0,944	136,29	0,987	153,68	0,978
	0,4	128,90	0,926	139,65	0,975	146,19	0,973
	0,5	131,98	0,923	123,45	0,931	144,59	0,996
	0,6 147,	93	0,938	152,15	0,750	154,80 1,	000
	0,7 239,	88	0,829	77,41	0,572	113,34 1,	000
	0,8 232,	61	0,955	34,47	0,651	62,09 0,	984
	0,9	486,17	0,787	26,33	0,562	59,15 0,	973

Tabla 4.12. Valores de la energía de activación (E_a) y coeficiente de determinación (r^2) determinados por el método de Friedman para la degradación térmica de la cáscara de piña

Material	Grado de conversión (α)	N ₂		10 % O ₂		20 % O ₂	
		E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2
Cáscara de piña	0,1 39,	56	0,997	-41,97	0,025	-29,72	0,399
	0,2	81,93	0,942	166, 16	0,983	130, 07	0,991
	0,3	103,90	0,920	182, 07	0,987	166, 31	0,996
	0,4	131,94	0,944	148, 88	0,996	193, 77	0,999
	0,5	136,33	0,956	167, 15	1,000	300, 70	0,965
	0,6 151,	92	0,946	485,70	0,163	46,22	0,067
	0,7 219,	39	0,967	-3,74	0,003	57,20 0,	971
	0,8	140,91	0,488	27,26	0,757	18,83 0,	998
	0,9	60,83	0,781	15,24 1,	000	5,02	0,917
Cáscara de piña con níquel	0,1 69,	90	0,968	101,46	0,966	82,95	0,997
	0,2	182,24	0,950	148, 96	0,879	112, 15	0,996
	0,3	160,90	0,997	164, 45	0,949	125, 41	0,999
	0,4	154,13	1,000	138, 52	0,999	110, 60	0,993
	0,5	130,11	0,998	186, 85	0,981	135, 66	1,000
	0,6 134,	07	0,999	186,90	0,044	137,49	0,757
	0,7 155,	70	0,998	10,69	0,004	39,57 0,	985
	0,8	365,87	0,775	97,61 0,	989	19,08 1,	000
	0,9	75,10	0,061	48,93 0,	876	9,83	0,991

Los resultados alcanzados aplicando el método de Friedman también proporcionan ajustes con una linealidad aceptable sólo para algunos grados de conversión. De nuevo, la energía de activación es variable aunque pueden distinguirse tres etapas y con un valor promedio en la atmósfera oxidante de 20 % oxígeno-80 % de nitrógeno de 130 y 98 kJ/mol para la primera etapa con la cáscara de piña natural y saturada con níquel, respectivamente, y de 142 y 125 kJ/mol con el ramón natural y saturado con níquel, respectivamente; valores promedio de 198 y 127 kJ/mol para la segunda etapa con la cáscara de piña natural y saturada con níquel, respectivamente, y de

175 y 143 kJ/mol con el ramón natural y saturado con níquel, respectivamente; y, para la tercera etapa, valores de la energía de activación de 32 y 23 kJ/mol con la cáscara de piña natural y saturada con níquel, respectivamente, y 38 y 61 kJ/mol con el ramón natural y saturado con níquel, respectivamente.

En general, también se observa una ligera disminución en los valores de la energía de activación cuando el residuo está saturado con níquel después de haber sido utilizado en el proceso de biosorción para la depuración de aguas contaminadas con este metal.

Con objeto de poner a comparar con mayor claridad los resultados obtenidos por los tres métodos utilizados, en las Figuras 4.22 y 4.23 se representan los valores obtenidos de E_a en función de la conversión para los dos residuos y las diferentes atmósferas analizadas.

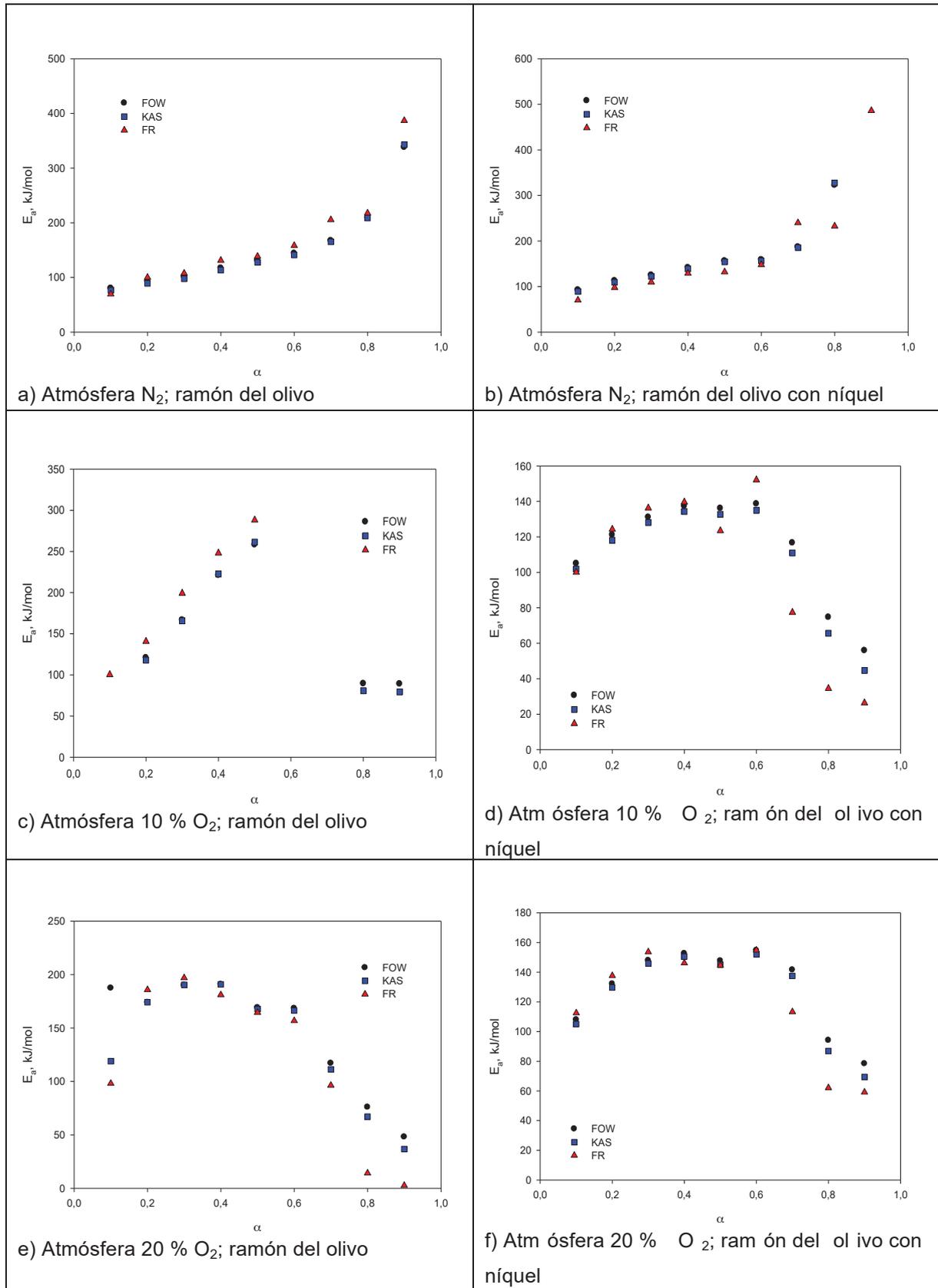


Figura 4.22. Variación de la energía de activación obtenida con los métodos de FOW, KAS y FR con la conversión en la degradación térmica de ramón del olivo

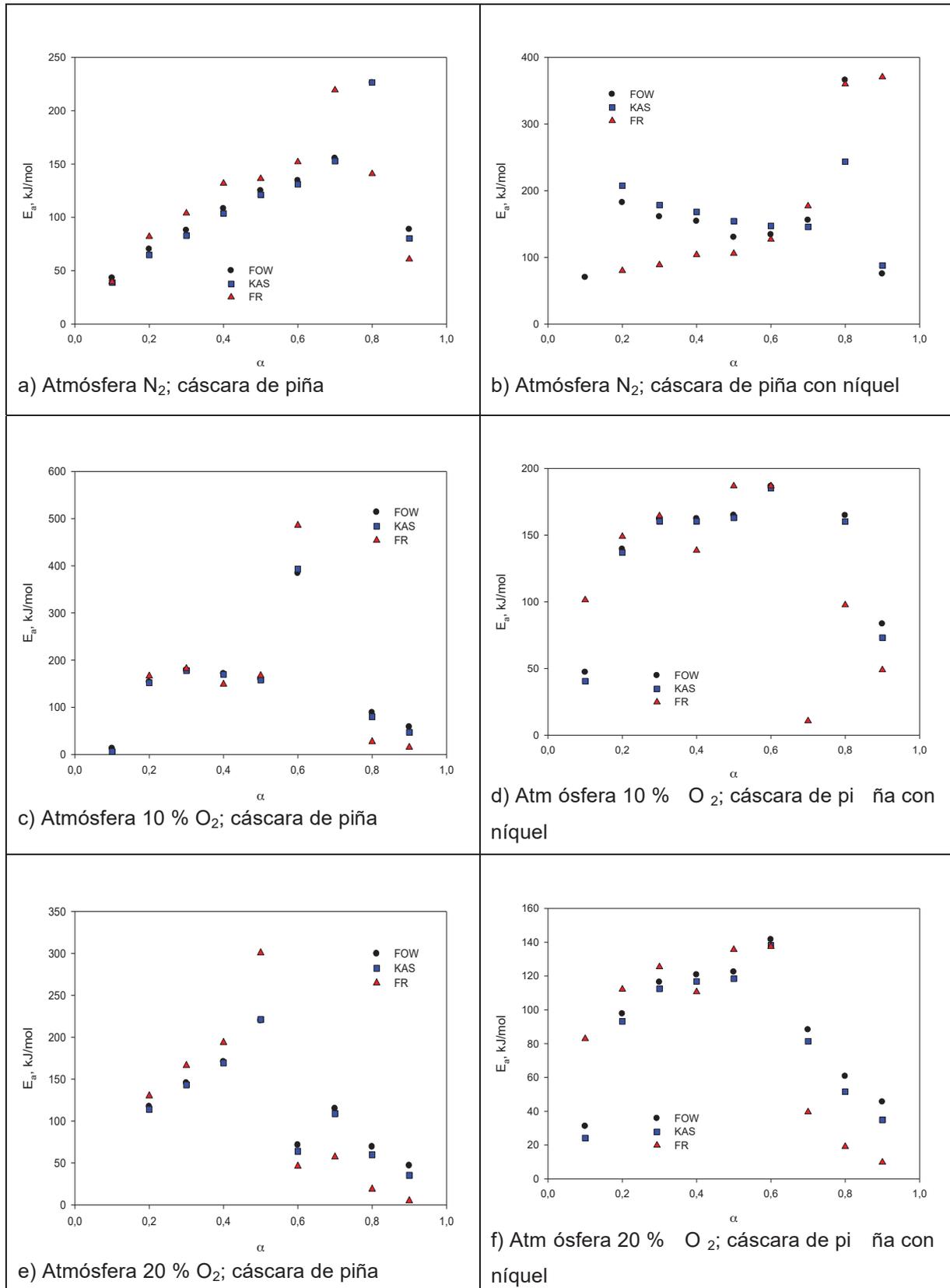


Figura 4.23. Variación de la energía de activación obtenida con los métodos de FOW, KAS y FR con la conversión en la degradación térmica de cáscara de piña

Puede observarse, como se ha indicado anteriormente, que la energía de activación no permanece constante con la variación del grado de conversión, aunque, en la mayoría de los casos, tiene una tendencia similar. La energía de activación aumenta inicialmente con la conversión, hay una ligera tendencia a mantenerse constante en valores de α comprendidos entre 0,3 y 0,7, y disminuye para los valores de conversión elevados, que como se ha indicado anteriormente, estas etapas están relacionadas con la distinta degradación de los diferentes constituyentes de los materiales.

- **Método de Coats & Redfern (CR)**

Una vez conocida la variación de la energía de activación durante la degradación, el siguiente paso es determinar qué mecanismos de reacción dirigen el proceso, es decir, la forma de la función $f(\alpha)$. Para este estudio, se utilizará el método de Coats & Redfern, CR, aplicado en intervalos de conversión en los cuales la energía de activación se puede considerar aproximadamente constante, que además coincide con los intervalos en los que aparecen picos marcados en la curva DTG. El hecho de que la energía de activación permanezca aproximadamente constante en un intervalo de conversión significa que los procesos que controlan la pérdida de peso no varían de forma significativa en todo ese intervalo (Flynn, 1988). La Figura 4.24 detalla el procedimiento a seguir.

El primer intervalo que se va a analizar, desde el punto de vista del mecanismo de reacción, correspondería a la degradación de la hemicelulosa que, como se ha comentado anteriormente, tiene asociado el segundo pico obtenido para la curva termogravimétrica derivada (el primer pico corresponde a la pérdida de humedad de la muestra). En el segundo intervalo, se incluye la temperatura a la que la velocidad de degradación térmica es máxima y coincide con el mayor pico obtenido para la curva termogravimétrica derivada y es el intervalo de temperatura-conversión que se asocia a la degradación de la celulosa. Finalmente, cuando la atmósfera es oxidante, con un 20 % de oxígeno, la degradación térmica del material presenta una nueva etapa de descomposición, que, de acuerdo a Yang et al. (2004) correspondería a la combustión del char generado, por este motivo, se evaluará además el mecanismo de reacción que correspondería a este nuevo cuarto pico que aparece a mayores

valores de temperatura-conversión. En la Tabla 4.13 se pueden consultar los rangos de temperatura y de conversión en los que se producen cada una de las etapas analizadas.

Tabla 4.13. Rangos de temperatura y conversión de las distintas etapas encontradas en la degradación térmica del ramón del olivo y la cáscara de piña naturales y saturados.

Atmosfera	Etapa	Ramón		Ramón-Ni		Piña		Piña-Ni	
		T ^a	α						
N ₂	hemicelulosa	200-300	0,099-0,384	200-333	0,093-0,418	200-300	0,137-0,318	200-333	0,048-0,299
	celulosa	300-400	0,384-0,765	333-406	0,418-0,748	300-400	0,318-0,792	333-406	0,299-0,793
10 % O ₂	hemicelulosa	200-300	0,075-0,325	200-321	0,080-0,248	200-300	0,109-0,225	200-316	0,045-0,195
	celulosa	300-385	0,325-0,640	321-385	0,248-0,599	300-380	0,225-0,588	316-386	0,195-0,598
20 % O ₂	hemicelulosa	200-245	0,048-0,161	200-316	0,081-0,328	200-370	0,091-0,552	200-370	0,054-0,592
	celulosa	245-380	0,161-0,624	316-393	0,328-0,669				
	pico nuevo	385-600	0,632-0,983	393-575	0,669-0,982	370-660	0,552-0,997	370-598	0,592-0,999

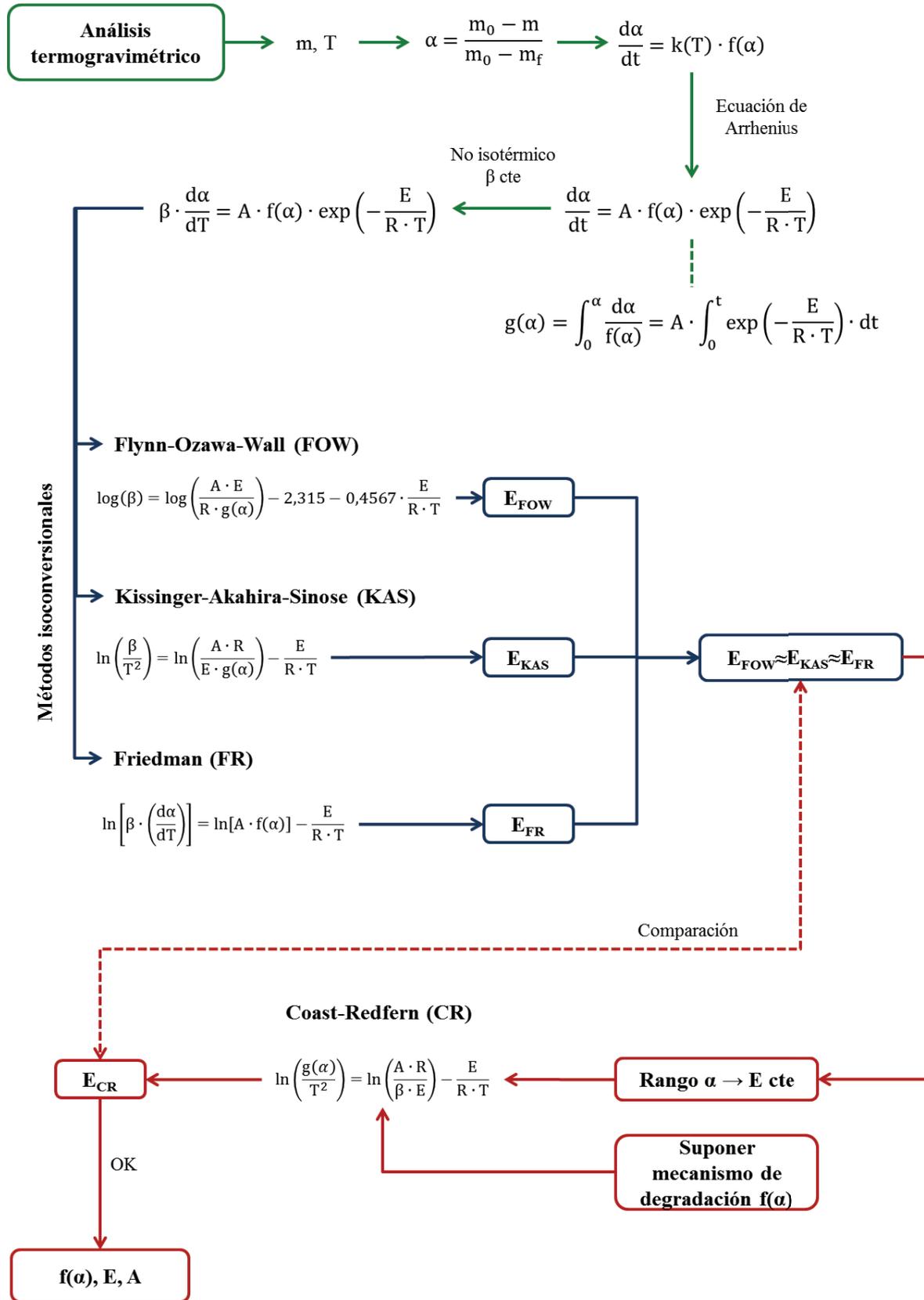


Figura 4.24. Procedimiento de análisis cinético propuesto (adaptado de Badia, 2007)

Por otra parte, para aplicar este método de CR, es necesario hacer una suposición acerca de la forma que $f(\alpha)$ o $g(\alpha)$ adopta como mecanismo de degradación (Gotor et al., 2000). En general, en los estudios de degradación térmica de biomasa se admite un modelo de reacción de primer o enésimo orden (Damartzis et al. 2011, Słowiecka et al., 2012, Ceylan y Topçu, 2014, Baroni et al., 2015). No obstante, los materiales poliméricos, como es el caso de los residuos lignocelulósicos estudiados en este trabajo, pueden presentar también un mecanismo de degradación de tipo sigmoidal o deceleratorio diferente a la reacción de primer o de enésimo orden por lo que no se recomienda la asunción de un modelo de reacción sin una verificación previa, ya que otro modelo cinético podría ser más conveniente para describir el proceso de degradación en un intervalo de conversión determinado (Hatakeyama et al., 1994). En la tabla 4.14 se muestran los posibles mecanismos que han sido considerados en este estudio.

Tabla 4.14. Mecanismos más comunes de degradación de un material en estado sólido

Modelo de degradación		$f(\alpha) = (1/k) \cdot (d\alpha/dt)$	$g(\alpha) = k \cdot t$
Curvas sigmoidales			
Nucleación Avrami-Erofeev	A_2	$2 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Nucleación Avrami-Erofeev	A_3	$3 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Nucleación Avrami-Erofeev	A_4	$4 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Curvas deceleratorias			
Contracción del área	R_2	$2 \cdot (1-\alpha)^{1/2} \cdot 1-(1-$	$\alpha)^{1/2}$
Contracción del volumen	R_3	$3 \cdot (1-\alpha)^{2/3} \cdot 1-(1-$	$\alpha)^{1/3}$
Difusión unidimensional	D_1	$\frac{1}{2 \cdot \alpha}$	α^2
Difusión bidimensional	D_2	$\frac{1}{[-\ln(1-\alpha)]}$	$(1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha) + \alpha$

Tabla 4.14. (Continuación)

Modelo de degradación		$f(\alpha) = (1/k) \cdot (d\alpha/dt)$	$g(\alpha) = k \cdot t$
Difusión tridimensional (Jander)	D_3	$\frac{3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}}{2 \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Difusión tridimensional (Ginstling-Brounshtein)	D_4	$\frac{3}{2 \cdot [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]}$	$1 - 2/3 \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
Reacción de primer orden (un núcleo en cada partícula)	$F_1 (1 - \alpha)$	$\alpha \cdot -\ln(1 - \alpha)$	α
Reacción de n orden (n núcleos en cada partícula)	$F_n (1 - \alpha)^n$	α^n	$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n}$

En el método de CR se hace uso de una expansión asintótica (Ramírez Gómez, 1997) para resolver la integral de la temperatura de la ecuación 9, obteniendo la siguiente expresión,

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (14)$$

Asumiendo que $\ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \approx cte$, la ecuación 14 queda como sigue (Ramírez Gómez, 1997),

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

Representando $\ln[g(\alpha)/T^2]$ frente a $1/T$, se obtiene el valor de la energía de activación si la forma elegida de $g(\alpha)$ es la correcta. De los resultados obtenidos, se puede establecer como mecanismo de reacción que rige el proceso de degradación, en los distintos intervalos analizados, aquel con el que se obtengan los valores de energía de activación más cercanos a los valores obtenidos aplicando los métodos de FWO, KAS y FR.

Los resultados numéricos obtenidos para la energía de activación, en kJ/mol, aplicando el método de CR se muestran en las Tablas (4.15 - 4.20), para una

velocidad de calentamiento de 10 °C/min y las tres atmósferas utilizadas. Los resultados se han dividido, como se ha indicado antes, en tres etapas correspondientes a la degradación de la hemicelulosa, la celulosa y, en los casos que aparece, el pico nuevo asociado a la combustión de char. En dichas tablas, también se indican los valores medios obtenidos con los métodos de FWO, KAS y FR para cada intervalo analizado.

Tabla 4.15. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) de ramón del olivo, aplicando el método de CR en los ensayos realizados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera inerte de nitrógeno, comparados con los valores obtenidos por FOW, KAS y FR

Mecanismo	Ramón del olivo				Ramón del olivo con Ni			
	Hemicelulosa		Celulosa		Hemicelulosa		Celulosa	
	E	r ²	E	r ²	E	r ²	E	r ²
A2 9,	79	0,991	8,46	0,977	7,57	0,796	13,17	0,977
A3 3,	64	0,970	2,20	0,853	2,08	0,416	5,22	0,933
A4 0,	56	0,561	-0,93	0,625	-0,67	0,123	1,25	0,574
R2 26,	15	0,995	19,59	0,982	22,26	0,905	27,03	0,980
R3 25,	47	0,994	17,32	0,976	21,68	0,906	24,09	0,976
D1 56,	97	0,995	36,71	0,979	50,01	0,934	48,14	0,977
D2 59,	58	0,996	44,51	0,986	52,24	0,931	58,24	0,984
D3 62,	34	0,996	54,34	0,992	54,60	0,928	71,02	0,989
D4 60,	49	0,996	47,76	0,988	53,03	0,930	62,46	0,986
F1 28,	24	0,996	27,26	0,992	24,05	0,902	37,01	0,989
F2 32,	69	0,996	46,44	0,995	27,86	0,894	62,06	0,993
F3 37,	51	0,994	70,28	0,993	31,99	0,887	93,26	0,993
F4 42,	69	0,992	97,67	0,990	36,42	0,880	129,14	0,991
F5 48,	20	0,990	127,44	0,988	41,14	0,873	168,14	0,990
FOW	97,99 153,		83		118,07		160,09	
KAS	94,08 151,		18		114,83		158,69	
FR	102,00 170,		13		101,63		162,17	

Tabla 4.16. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) de cáscara de piña, aplicando el método de CR en los ensayos realizados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera inerte de nitrógeno, comparados con los valores obtenidos por FOW, KAS y FR

Mecanismo	Cáscara de piña				Cáscara de piña con Ni			
	Hemicelulosa		Celulosa		Hemicelulosa		Celulosa	
	E	r ²	E	r ²	E	r ²	E	r ²
A2 2,	14	0,382	14,82	0,972	9,26	0,752	28,80	0,968
A3 -1,	46	0,412	6,44	0,934	3,20	0,463	15,64	0,952
A4 -3,	26	0,871	2,25	0,750	0,18	0,005	9,06	0,921
R2 11,	75	0,836	30,04	0,978	26,31	0,866	52,86	0,968
R3 11,	37	0,835	27,10	0,974	25,95	0,867	48,30	0,963
D1 29,	89	0,904	53,85	0,975	59,38	0,899	90,73	0,961
D2 31,	37	0,903	63,93	0,981	60,80	0,897	106,36	0,969
D3 32,	94	0,901	76,64	0,986	62,26	0,895	126,09	0,976
D4 31,	89	0,902	68,12	0,983	61,29	0,896	112,87	0,972
F1 12,	93	0,839	39,96	0,985	27,42	0,863	68,28	0,978
F2 15,	43	0,844	64,85	0,985	29,71	0,858	106,98	0,984
F3 18,	12	0,846	95,77	0,980	32,12	0,852	155,06	0,983
F4 20,	99	0,847	131,19	0,975	34,64	0,846	210,10	0,980
F5 24,	04	0,848	169,58	0,971	37,27	0,840	269,69	0,977
FOW	67,87 104,		78		192,86		134,14	
KAS	62,12 96,		25		192,96		166,89	
FR	75,13 148,		59		137,68		152,84	

Tabla 4.17. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) de ramón del olivo, aplicando el método de CR en los ensayos realizados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera oxidante con 10 % de oxígeno y 90 % de nitrógeno, comparados con los valores obtenidos por FOW, KAS y FR

Mecanismo	Ramón del olivo				Ramón del olivo con Ni			
	Hemicelulosa		Celulosa		Hemicelulosa		Celulosa	
	E	r ²	E	r ²	E	r ²	E	r ²
A2	7,76 0,	979	7,24 0,	933	7,32	0,771	12,19	0,982
A3	2,29 0,	913	1,42 0,	525	1,94	0,362	4,67	0,945
A4 -0,	44	0,449	-1,49	0,663	-0,75	0,138	0,90	0,521
R2	22,55 0,	991	19,15 0,	965	22,08	0,893	28,13	0,988
R3	22,02 0,	991	17,45 0,	958	21,63	0,893	26,07	0,986
D1	50,63 0,	994	38,77 0,	969	50,31	0,924	54,83	0,988
D2	52,68 0,	994	44,85 0,	975	52,05	0,922	62,25	0,990
D3	54,84 0,	993	52,06 0,	981	53,87	0,920	70,91	0,992
D4	53,40 0,	993	47,25 0,	978	52,66	0,921	65,12	0,991
F1	24,18 0,	990	24,70 0,	978	23,45	0,890	34,78	0,992
F2	27,63 0,	987	37,88 0,	990	26,33	0,886	50,35	0,995
F3	31,32 0,	984	53,66 0,	994	29,39	0,881	68,79	0,995
F4	35,25 0,	980	71,66 0,	996	32,63	0,876	89,76	0,995
F5	39,42 0,	976	91,42 0,	996	36,05	0,871	112,78	0,994
FOW	89,12 191,		69		119,06		135,79	
KAS	85,08 191,		96		116,00		132,53	
FR	120,55 219,		01		120,21		133,13	

Tabla 4.18. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) de cáscara de piña, aplicando el método de CR en los ensayos realizados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera oxidante con 10 % de oxígeno y 90 % de nitrógeno, comparados con los valores obtenidos por FOW, KAS y FR

Mecanismo	Cáscara de piña				Cáscara de piña con Ni			
	Hemicelulosa		Celulosa		Hemicelulosa		Celulosa	
	E	r ²	E	r ²	E	r ²	E	r ²
A2 0,	05	0,000	16,53	0,984	6,24	0,595	26,73	0,962
A3 -2,	85	0,778	7,63	0,969	1,24	0,120	14,36	0,942
A4 -4,	30	0,940	3,18	0,909	-1,27	0,210	8,18	0,902
R2 8,	06	0,745	36,80	0,992	20,58	0,803	54,89	0,968
R3 7,	84	0,741	34,79	0,992	20,36	0,804	52,11	0,966
D1 23,	44	0,868	72,14	0,994	48,60	0,857	104,05	0,968
D2 24,	32	0,868	79,52	0,994	49,49	0,855	114,25	0,972
D3 25,	24	0,868	87,92	0,993	50,39	0,854	125,91	0,975
D4 24,	63	0,868	82,31	0,994	49,79	0,855	118,12	0,973
F1 8,	76	0,754	43,22	0,990	21,26	0,802	63,82	0,974
F2 10,	21	0,770	57,91	0,985	22,66	0,801	84,29	0,980
F3 11,	73	0,782	74,96	0,979	24,11	0,799	108,13	0,981
F4 13,	34	0,791	94,13	0,973	25,60	0,796	134,97	0,981
F5 15,	01	0,798	115,11	0,968	27,14	0,794	164,31	0,980
FOW	82,87 165,		07		93,31		157,21	
KAS	79,07 164,		27		88,76		155,20	
FR	-- 166,		07		125,21		159,69	

Tabla 4.19. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) de ramón del olivo, aplicando el método de CR en los ensayos realizados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera oxidante con 20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno, comparados con los valores obtenidos por FOW, KAS y FR

Mec.	Ramón del olivo						Ramón del olivo con Ni					
	Hemicelulosa		Celulosa		Pico Nuevo		Hemicelulosa		Celulosa		Pico Nuevo	
	E	r ²	E	r ²	E	r ²	E	r ²	E	r ²	E	r ²
A2 10,	11	0,949	9,82	0,959	3,25	0,613	7,19	0,709	12,78	0,890	5,85	0,932
A3 4,	00	0,872	3,32	0,845	-2,03	0,627	1,87	0,281	5,05	0,734	-0,26	0,073
A4 0,	94	0,411	0,08	0,005	-4,67	0,951	-0,79	0,117	1,19	0,208	-3,32	0,965
R2 27,	39	0,973	24,81	0,974	6,16	0,952	21,82	0,860	28,23	0,923	7,95	0,975
R3 27,	04	0,973	23,41	0,970	3,01	0,937	21,38	0,860	25,88	0,914	4,14	0,882
D1 60,	94	0,980	51,16	0,975	8,87	0,970	49,83	0,899	53,41	0,929	9,34	0,885
D2 62,	31	0,979	56,31	0,980	17,32	0,991	51,52	0,897	61,77	0,939	19,06	0,974
D3 63,	72	0,979	62,19	0,985	32,32	0,974	53,29	0,895	71,80	0,949	37,50	0,995
D4 62,	78	0,979	58,27	0,982	22,04	0,988	52,11	0,896	65,09	0,943	24,80	0,989
F1 28,	46	0,973	29,31	0,983	19,10	0,920	23,15	0,857	35,97	0,943	24,18	0,980
F2 30,	65	0,972	39,61	0,991	61,23	0,872	25,96	0,852	54,54	0,966	79,09	0,942
F3 32,	93	0,971	51,59	0,992	117,02	0,859	28,94	0,847	76,96	0,977	151,89	0,931
F4 35,	29	0,969	65,05	0,989	177,79	0,859	32,09	0,842	102,61	0,983	230,38	0,930
F5 37,	74	0,968	79,75	0,986	240,13	0,861	35,41	0,838	130,69	0,985	310,44	0,930
FOW	180,69	178,	45	102,36	129,33	150,71	104,68					
KAS	146,52	177,	87	71,71	126,88	148,38	97,93					
FR	148,98	177,	02	67,47	134,62	149,81	78,19					

Tabla 4.20. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) de cáscara de piña, aplicando el método de CR en los ensayos realizados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera oxidante con 20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno, comparados con los valores obtenidos por FOW, KAS y FR

Mecanismo	Cáscara de piña				Cáscara de piña con Ni			
	Celulosa		Pico Nuevo		Celulosa		Pico Nuevo	
	E	r ²	E	r ²	E	r ²	E	r ²
A2 9,	28	0,861	2,31	0,387	14,19	0,802	7,02	0,744
A3 3,	13	0,635	-2,75	0,713	6,40	0,661	0,53	0,041
A4 0,	06	0,001	-5,28	0,953	2,51	0,359	-2,71	0,687
R2 25,	09	0,932	5,24	0,972	34,82	0,879	8,62	0,993
R3 24,	25	0,934	2,33	0,987	33,95	0,882	4,72	0,976
D1 54,	42	0,953	8,57	0,955	73,70	0,909	10,56	0,924
D2 57,	59	0,950	16,31	0,998	77,00	0,904	20,10	0,991
D3 61,	06	0,947	30,25	0,973	80,59	0,898	39,33	0,982
D4 58,	75	0,949	20,66	0,995	78,19	0,902	25,92	0,998
F1 27,	72	0,927	17,48	0,883	37,55	0,871	26,49	0,903
F2 33,	51	0,915	58,51	0,786	43,54	0,852	92,36	0,777
F3 39,	97	0,902	112,33	0,767	50,21	0,833	177,85	0,757
F4 47,	06	0,889	170,58	0,767	57,50	0,814	268,72	0,756
F5 54,	71	0,878	230,33	0,769	65,35	0,796	361,20	0,758
FOW	163,26 76,		91		104,96		83,99	
KAS	161,89 66,		95		100,51		76,47	
FR	197,71 27,		02		113,35		22,83	

En base a los resultados presentados en las tablas 4.15 - 4.20 y a la estrategia principal de investigación de escoger aquel modelo que proporcione un buen ajuste a los datos experimentales y que proporcione una energía de activación cercana a la estimada por los métodos isoconversionales de FWO, KAS y FR, la función cinética $f(\alpha)$ que parece determinar el modelo cinético del mecanismo de degradación térmica asociado al paso principal de degradación, tanto del ramón del olivo como

de la cáscara de piña (con y sin níquel) es la reacción de orden n , siendo el orden de reacción más habitual el tercer, cuarto o quinto orden. Los valores de energía de activación de los otros modelos se alejan considerablemente del valor obtenido isoconversionalmente, exceptuando los modelos basados en un mecanismo de difusión que, en casos puntuales, presentan buenos ajustes y valores más cercanos. Puede destacarse además que, aunque la presencia de níquel en el biosorbente no influye en el mecanismo de degradación si disminuye ligeramente el orden de reacción con respecto a los residuos sin saturar.

García-Maraver et al. (2015) estudiaron la descomposición térmica de la poda del olivo en aire y encontraron un buen ajuste de los datos experimentales para el modelo cinético de reacción de orden uno. Del mismo modo, Lapuerta et al. (2007) analizaron la descomposición de este residuo bajo una atmósfera inerte de nitrógeno encontrando que la cinética de la descomposición se describe de forma adecuada con un mecanismo de tres reacciones de primer orden en paralelo. Por su parte, Blázquez et al. (2012) estudiaron la descomposición térmica en atmósfera inerte de nitrógeno de la cáscara de piña encontrando un buen ajuste de los datos experimentales para el modelo cinético de reacción de primer orden. Otros autores como Ceylan y Topçu (2014), trabajando con otro residuo de características similares a la cáscara de piña, la cáscara de avellana, encontraron que la degradación térmica de este residuo en una atmósfera inerte de nitrógeno se describía adecuadamente con un modelo de reacción de orden doce.

En lo que respecta a los valores de la energía de activación obtenidos, Ounas et al. (2011) estudiaron la descomposición térmica de bagazo de caña de azúcar y de orujo de oliva de la zona de Marruecos. Los autores dividieron los resultados cinéticos en dos intervalos de conversión, entre 0,00 y 0,40 y de 0,50 a 0,80 relativos, según los autores, a las reacciones de descomposición de la hemicelulosa y la celulosa, respectivamente. Las energías de activación que encontraron para la hemicelulosa variaron entre 168 y 180 kJ/mol y entre 153 y 162 kJ/mol, para bagazo de caña de azúcar y de orujo, respectivamente, y entre 231 y 240 kJ/mol y entre 204 y 215 kJ/mol, para la celulosa para bagazo de caña de azúcar y de orujo, respectivamente.

Otro tipo de residuos lignocelulósicos de cáscara leñosa tales como la cáscara de avellana (Ceylan y Topçu, 2014), endocarpio de Tucumán (Baroni et al., 2015), y cáscara de nuez de Brasil (Rueda-Ordóñez et al., 2015) presentaron energías de activación más bajas en comparación con las biomásas fibrosas y leñosas, alrededor de 140 kJ/mol. En concreto, Baroni et al. (2015) estudiaron tres intervalos diferentes de conversión, representados, según los autores, por la descomposición de la hemicelulosa (0,15 – 0,30), la hemicelulosa + celulosa (0,40 – 0,60) y la celulosa (0,60 – 0,85) y obtuvieron energías de activación entre 144 y 160 kJ/mol.

Por último, López-González et al. (2015), encontraron valores de la energía de activación para la combustión del char entre 67 kJ/mol y 143 kJ/mol para la degradación térmica con rampa de calentamiento 40°C/min y en atmósfera oxidante de diferentes cultivos herbáceos y leñosos.

Además se puede observar de los valores de las Tablas (4.15 – 4.20) que las energías de activación obtenidas disminuyen cuando aumenta el oxígeno de la atmósfera, en consonancia con los resultados del apartado 4.3.2 y otros autores. Así por ejemplo, Faisal et al. (2012), en su estudio sobre gasificación y combustión de carbón bituminoso y cáscara de palma, obtuvieron esa misma tendencia en la energía activación hallada con el método de Coats al aumentar el porcentaje de oxígeno de la atmósfera empleada.

Para comprobar el efecto de la velocidad de calentamiento, en las Tablas (4.21 – 4.28) se incluyen, a modo de ejemplo, los resultados encontrados para la energía de activación con el método CR para la degradación de la celulosa y, en su caso, la combustión del char, pero únicamente con los mecanismos de difusión y de orden n, que son los que han mostrado resultados coherentes, tal y como se ha indicado anteriormente. Asimismo, se han sombreado los resultados que mostraban un valor más próximo de energía de activación a los encontrados con los métodos de FOW, KAS y FR.

Tabla 4.21. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) aplicando el método de CR para la degradación de la celulosa, a tres velocidades de calentamiento y en atmósfera inerte de nitrógeno para el ramón del olivo

Material	Mecanismo	5 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
		E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²
Ramón del olivo	D1	41,21	0,960	36, 71	0,979	36, 27	0,957
	D2	46,73	0,972	44, 51	0,986	44, 91	0,970
	D3	53,26	0,982	54, 34	0,992	56, 04	0,981
	D4	48,89	0,976	47, 76	0,988	48, 57	0,975
	F1	25,24	0,982	27, 26	0,992	28, 60	0,981
	F2	37,19	0,995	46, 44	0,995	50, 88	0,994
	F3	51,46	0,996	70, 28	0,993	78, 89	0,995
	F4	67, 69	0,996	97,67	0,990	111,06	0,995
	F5	85,39	0,995	127,44	0,988	145,87	0,994
Ramón del olivo con níquel	D1	44,07	0,961	48, 14	0,977	36, 62	0,913
	D2	53,89	0,969	58, 24	0,984	46, 71	0,938
	D3	66,37	0,977	71, 02	0,989	60, 27	0,959
	D4	58,01	0,972	62, 46	0,986	51, 16	0,946
	F1	34,59	0,976	37, 01	0,989	31, 91	0,960
	F2	59,17	0,988	62, 06	0,993	60, 28	0,988
	F3	89,85	0,992	93, 26	0,993	96, 52	0,994
	F4	125,20	0,994	129, 14	0,991	138, 01	0,996
	F5	163,62	0,994	168,14	0,990	182,47	0,996

Tabla 4.22. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) aplicando el método de CR para la degradación de la celulosa, a tres velocidades de calentamiento y en atmósfera inerte de nitrógeno para la cáscara de piña

Material	Mecanismo	5 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
		E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²
Cáscara de piña	D1	53,61	0,939	53,85	0,975	67,83	0,973
	D2	63,82	0,952	63,93	0,981	81,89	0,979
	D3	76,65	0,963	76,64	0,986	99,98	0,984
	D4	68,05	0,957	68,12	0,983	87,85	0,981
	F1	40,08	0,961	39,96	0,985	54,34	0,984
	F2	65,10	0,978	64,85	0,985	90,51	0,986
	F3	96,14	0,982	95,77	0,980	135,91	0,983
	F4	131,76	0,982	131,19	0,975	188,04	0,980
	F5	170,44	0,982	169,58	0,971	244,40	0,978
Cáscara de piña con níquel	D1	91,84	0,846	90,73	0,961	82,93	0,978
	D2	108,02	0,869	106,36	0,969	95,87	0,984
	D3	128,45	0,891	126,09	0,976	112,15	0,988
	D4	114,76	0,877	112,87	0,972	101,24	0,986
	F1	69,95	0,889	68,28	0,978	59,41	0,986
	F2	110,05	0,931	106,98	0,984	91,33	0,980
	F3	159,90	0,949	155,06	0,983	130,88	0,967
	F4	217,01	0,956	210,10	0,980	175,95	0,957
	F5	278,90	0,960	269,69	0,977	224,62	0,950

Tabla 4.23. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) aplicando el método de CR para la degradación de la celulosa, a tres velocidades de calentamiento y en atmósfera oxidante con 10 % de oxígeno y 90 % de nitrógeno para el ramón del olivo

Material	Mecanismo	5 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
		E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²
Ramón del olivo	D1	47,83 0,	974	38,77 0,	969	40,77 0,	945
	D2	52,55 0,	980	44,85 0,	975	48,10 0,	956
	D3	57,92 0,	985	52,06 0,	981	57,01 0,	966
	D4	54,33 0,	982	47,25 0,	978	51,05 0,	960
	F1	26,95 0,	983	24,70 0,	978	27,96 0,	961
	F2	36,37 0,	992	37,88 0,	990	44,72 0,	981
	F3	47,32 0,	993	53,66 0,	994	65,13 0,	989
	F4	59,62 0,	990	71,66 0,	996	88,54 0,	992
	F5	73,04	0,986	91,42	0,996	114,16	0,993
Ramón del olivo con níquel	D1	44,46 0,	931	54,83 0,	988	41,83 0,	917
	D2	51,60 0,	942	62,25 0,	990	49,20 0,	930
	D3	60,13 0,	952	70,91 0,	992	58,11 0,	942
	D4	54,42 0,	946	65,12 0,	991	52,15 0,	934
	F1	29,40 0,	943	34,78 0,	992	28,31 0,	929
	F2	45,14 0,	967	50,35 0,	995	44,95 0,	959
	F3	64,11 0,	978	68,79 0,	995	65,16 0,	973
	F4	85,81 0,	983	89,76 0,	995	88,33 0,	979
	F5	109,58	0,986	112,78	0,994	113,70	0,983

Tabla 4.24. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) aplicando el método de CR para la degradación de la celulosa, a tres velocidades de calentamiento y en atmósfera oxidante con 10 % de oxígeno y 90 % de nitrógeno para la cáscara de piña

Material	Mecanismo	5 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
		E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²
Cáscara de piña	D1	63,85 0,	936	72,14 0,	994 64,	36 0,	981
	D2	70,94 0,	943	79,52 0,	994 72,	87 0,	985
	D3	79,06 0,	950	87,92 0,	993 82,	94 0,	988
	D4	73,64 0,	946	82,31 0,	994 76,	21 0,	986
	F1	38,72 0,	942	43,22 0,	990 41,	46 0,	986
	F2	53,05 0,	959	57,91 0,	985 59,	88 0,	986
	F3	69,79 0,	968	74,96 0,	979 81,	91 0,	982
	F4	88,68 0,	973	94,13 0,	973	106,98	0,978
	F5	109,37	0,976	115,11	0,968	134,38	0,974
Cáscara de piña con níquel	D1 94,	43	0,857	104,05	0,968	88,64	0,964
	D2	103,10 0,	869	114,25 0,	972	99,28	0,969
	D3	112,93 0,	881	125,91 0,	975 111,	81 0,	974
	D4	106,37 0,	873	118,12 0,	973 103,	44 0,	971
	F1	56,55 0,	865	63,82 0,	974 57,	17 0,	972
	F2	73,67 0,	898	84,29 0,	980 79,	95 0,	978
	F3 93,	48	0,918	108,13	0,981	107,09	0,979
	F4	115,69	0,930	134,97	0,981	137,93	0,977
	F5	139,96	0,937	164,31	0,980	171,63	0,975

Tabla 4.25. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) aplicando el método de CR para la degradación de la celulosa, a tres velocidades de calentamiento y en atmósfera oxidante con 20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno para el ramón del olivo

Material	Mecanismo	5 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
		E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²
Ramón del olivo	D1	49,07 0,	983	51,16 0,	975	46,65 0,	969
	D2	53,85 0,	987	56,31 0,	980	51,89 0,	975
	D3	59,29 0,	991	62,19 0,	985	57,90 0,	981
	D4	55,66 0,	988	58,27 0,	982	53,89 0,	978
	F1	27,73 0,	989	29,31 0,	983	27,07 0,	979
	F2	37,25 0,	993	39,61 0,	991	37,70 0,	990
	F3	48,31 0,	990	51,59 0,	992	50,13 0,	993
	F4	60,72 0,	985	65,05 0,	989	64,16 0,	993
	F5	74,26	0,980	79,75	0,986	79,50	0,991
Ramón del olivo con níquel	D1	53,12 0,	935	53,41 0,	929	63,68 0,	951
	D2	61,25 0,	945	61,77 0,	939	65,92 0,	949
	D3	70,95 0,	954	71,80 0,	949	68,27 0,	947
	D4	64,46 0,	949	65,09 0,	943	66,71 0,	949
	F1	35,52 0,	949	35,97 0,	943	30,77 0,	931
	F2	53,41 0,	971	54,54 0,	966	34,50 0,	926
	F3	74,96 0,	981	76,96 0,	977	38,46 0,	921
	F4 99,	59	0,986	102,61	0,983	42,66	0,916
	F5	126,57	0,988	130,69	0,985	47,09	0,911

Tabla 4.26. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) aplicando el método de CR para la degradación de la celulosa, a tres velocidades de calentamiento y en atmósfera oxidante con 20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno para la cáscara de piña

Material	Mecanismo	5 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
		E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²
Cáscara de piña	D1	44,92	0,947	54,42	0,953	52,86	0,935
	D2	47,57	0,943	57,59	0,950	56,49	0,931
	D3	50,47	0,939	61,06	0,947	60,50	0,926
	D4	48,54	0,942	58,75	0,949	57,82	0,929
	F1	22,31 0,	914	27,72 0,	927 27,	60 0,	899
	F2	27,14 0,	901	33,51 0,	915 34,	41 0,	885
	F3	32,53 0,	887	39,97 0,	902 42,	11 0,	871
	F4	38,45 0,	874	47,06 0,	889 50,	63 0,	857
	F5	44,83 0,	863	54,71 0,	878 59,	86 0,	846
Cáscara de piña con níquel	D1	50,83	0,857	73,70	0,909	57,30	0,847
	D2	53,78	0,851	77,00	0,904	60,38	0,842
	D3	57,00	0,844	80,59	0,898	63,75	0,835
	D4	54,85	0,848	78,19	0,902	61,50	0,839
	F1	25,69 0,	793	37,55 0,	871 28,	94 0,	786
	F2	31,10 0,	777	43,54 0,	852 34,	61 0,	769
	F3	37,14 0,	761	50,21 0,	833 40,	99 0,	752
	F4	43,79 0,	746	57,50 0,	814 47,	99 0,	736
	F5	50,95 0,	733	65,35 0,	796 55,	55 0,	721

Tabla 4.27. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) aplicando el método de CR para la combustión del char, a tres velocidades de calentamiento y en atmósfera oxidante con 20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno para ramón del olivo

Material	Mecanismo	5 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
		E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²
Ramón del olivo	D1	15,75	0,962	8,87 0,	970	4,78 0,	990
	D2 26,	70	0,962	17,32	0,991	8,91	0,991
	D3	46,37 0,	943	32,32 0,	974	14,56 0,	990
	D4	32,88 0,	957	22,04 0,	988	10,76 0,	991
	F1 29,	35	0,893	19,10	0,920	4,30	0,952
	F2	85,19	0,854	61,23	0,872	16,24	0,978
	F3	159,10	0,842	117,02	0,859	31,60	0,981
	F4 239,	42	0,841	177,79	0,859	49,27	0,982
	F5 321,	76	0,842	240,13	0,861	68,20	0,983
Ramón del olivo con níquel	D1	14,21 0,	970	19,06 0,	974	49,51 0,	924
	D2	24,15 0,	993	37,50 0,	995	57,69 0,	935
	D3	40,91 0,	996	24,80 0,	989	67,53 0,	945
	D4	29,49 0,	997	24,18 0,	980	60,95 0,	939
	F1	24,58 0,	985	24,18 0,	980	33,64 0,	937
	F2	68,53	0,958	79,09	0,942	51,92	0,962
	F3	126,98	0,948	151,89	0,931	74,05	0,974
	F4 191,	42	0,946	230,38	0,930	99,38	0,980
	F5	257,83	0,946	310, 44	0,930	127, 14	0,983

Tabla 4.28. Resultados numéricos obtenidos para la energía de activación (en kJ/mol) aplicando el método de CR para la combustión del char, a tres velocidades de calentamiento y en atmósfera oxidante con 20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno para la cáscara de piña

Material	Mecanismo	5 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
		E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²	E _α (kJ/mol)	r ²
Cáscara de piña	D1 17,	88	0,995	8,57	0,955	-	-
	D2	28,54 0,	987	16,31 0,	998	-	-
	D3	47,73	0,948	30,25	0,973	-	-
	D4	34,52 0,	976	20,66 0,	995	-	-
	F1	30,00 0,	866	17,48 0,	883	-	-
	F2	86,49	0,764	58,51	0,786	-	-
	F3	160,55 0,	738	112,33 0,	767	-	-
	F4	240,68 0,	735	170,58 0,	767	-	-
	F5	322,91 0,	737	230,33 0,	769	-	-
Cáscara de piña con níquel	D1	20,68 0,	982	10,56 0,	924	-	-
	D2	33,28 0,	995	20,10 0,	991	-	-
	D3	57,00	0,979	39,33	0,982	-	-
	D4	40,62 0,	994	25,92 0,	998	-	-
	F1	38,01	0,931	26,49	0,903	-	-
	F2	110,74	0,841	92,36	0,777	-	-
	F3	206,18 0,	817	177,85 0,	757	-	-
	F4	308,83 0,	814	268,72 0,	756	-	-
	F5	413,75 0,	814	361,20 0,	758	-	-

En general, los resultados muestran que la energía de activación permanece aproximadamente constante con la velocidad de calentamiento, lo que está en consonancia con la aplicación de los métodos de FOW, KAS y FR, que obtienen un valor medio de energía de activación para las tres velocidades de calentamiento. Aunque se observa una ligera tendencia a aumentar cuando aumenta la velocidad

de calefacción, lo que indica que el proceso es más lento y concuerda con los resultados del apartado 4.3.1.

Solamente en el caso del pico correspondiente a la combustión de char (pico nuevo), se produce una disminución de la energía de activación al aumentar la velocidad de calentamiento. Esto puede ser debido a que la velocidad de calefacción influye notablemente en la velocidad de combustión, el pico se hace menos perceptible, incluso no se observa en la cáscara de piña a una rampa de 20 °C/min, como ya se comentó en el apartado 4.3.1.

Yurdakul y Atimtay (2009) en su estudio sobre la cinética de combustión de varias muestras de madera tratadas y no tratadas, obtuvieron también que en la tercera región (asignada a los 300-600 °C), donde obtenían el pico asociado a la combustión del char, las energías de activación disminuían al aumentar la rampa de calentamiento (con rampas de 10, 20 y 30 °C/min) y en el caso de las muestras de MDF y aglomerado de madera tratados con aditivos. El mecanismo asociado a esa región para esas muestras fue el D1.

4.3.5. Implicaciones medioambientales del uso de los biosorbentes agotados con fines energéticos

Desde la aprobación del Protocolo de Kyoto, cuyo principal objetivo es la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero como instrumento internacional para hacer frente al cambio climático, la búsqueda de soluciones ha mantenido una continua y especial atención. Entre ellas, la investigación, promoción, desarrollo y aumento del uso de formas nuevas y renovables de energía, han sido propuestas como una de las opciones prioritarias. Por otra parte, otro de los grandes problemas de la humanidad es su dependencia de los combustibles fósiles, que además de provocar graves problemas medioambientales, tienen limitado su uso a corto y medio plazo. En este contexto, uno de los retos actuales es conseguir que las energías renovables, entre ellas la biomasa, sustituyan, en la medida de lo posible, a las fuentes de energía convencionales.

Si bien, aunque hoy día el uso de la biomasa como combustible está cada vez más extendido, existen algunas cuestiones en las que todavía es necesario profundizar, como es el estudio del impacto ambiental del proceso.

Además, en este trabajo se ha propuesto el aprovechamiento energético de dos residuos sólidos, después de su utilización para la depuración de efluentes que contienen níquel. A los dos residuos utilizados, ramón del olivo y cáscara de piña, además de sus propiedades físico-químicas y su composición característica por su condición de biomasa, hay que añadir la presencia, en una cantidad relativamente alta, de níquel que ha quedado retenido en el sólido después de su uso como biosorbente. Por ello, una de las principales cuestiones que deben plantearse en el estudio de la utilización de estos residuos como fuentes de energía en procesos termoquímicos, es el efecto de la presencia del metal pesado, en este caso níquel, en el proceso y sus posibles efectos sobre el medio ambiente.

Existen dos problemas fundamentales asociados a este tipo de elementos (Contreras, 2011): 1) algunos de ellos son volátiles, siendo emitidos por tanto a la atmósfera con los gases de combustión, lo que puede originar problemas de contaminación; 2) la mayoría no son volátiles, acumulándose en las cenizas lo que puede originar problemas para su deposición. La magnitud de estas implicaciones depende de la calidad de la biomasa, del proceso térmico utilizado y de las condiciones de operación, principalmente la temperatura, del tipo de metal y su concentración, etc.

En los últimos años, se ha incrementado el interés por el comportamiento de los metales en procesos de combustión. Existen numerosas leyes que controlan el nivel de emisiones de determinados elementos (entre ellos metales pesados) al medio ambiente en este tipo de instalaciones. Por ejemplo, el Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación, cuyo objetivo es el de prevención y control integrados de la contaminación, así como establecer el régimen jurídico aplicable a las emisiones industriales, con el fin de alcanzar una elevada protección del medio ambiente en su conjunto. Asimismo, establece las disposiciones para evitar y, cuando ello no sea

posible, reducir la contaminación provocada por diferentes tipos de instalaciones, en particular las de incineración y coincineración de residuos, las grandes instalaciones de combustión y las instalaciones que producen dióxido de titanio. A modo de ejemplo, en la Tabla 4.29 se muestran los valores límites de emisión a la atmósfera de metales y sus compuestos tanto en estado gaseoso como vapor para las instalaciones de incineración de residuos, recogidos en el anexo 2 (apartado 5) de dicha norma.

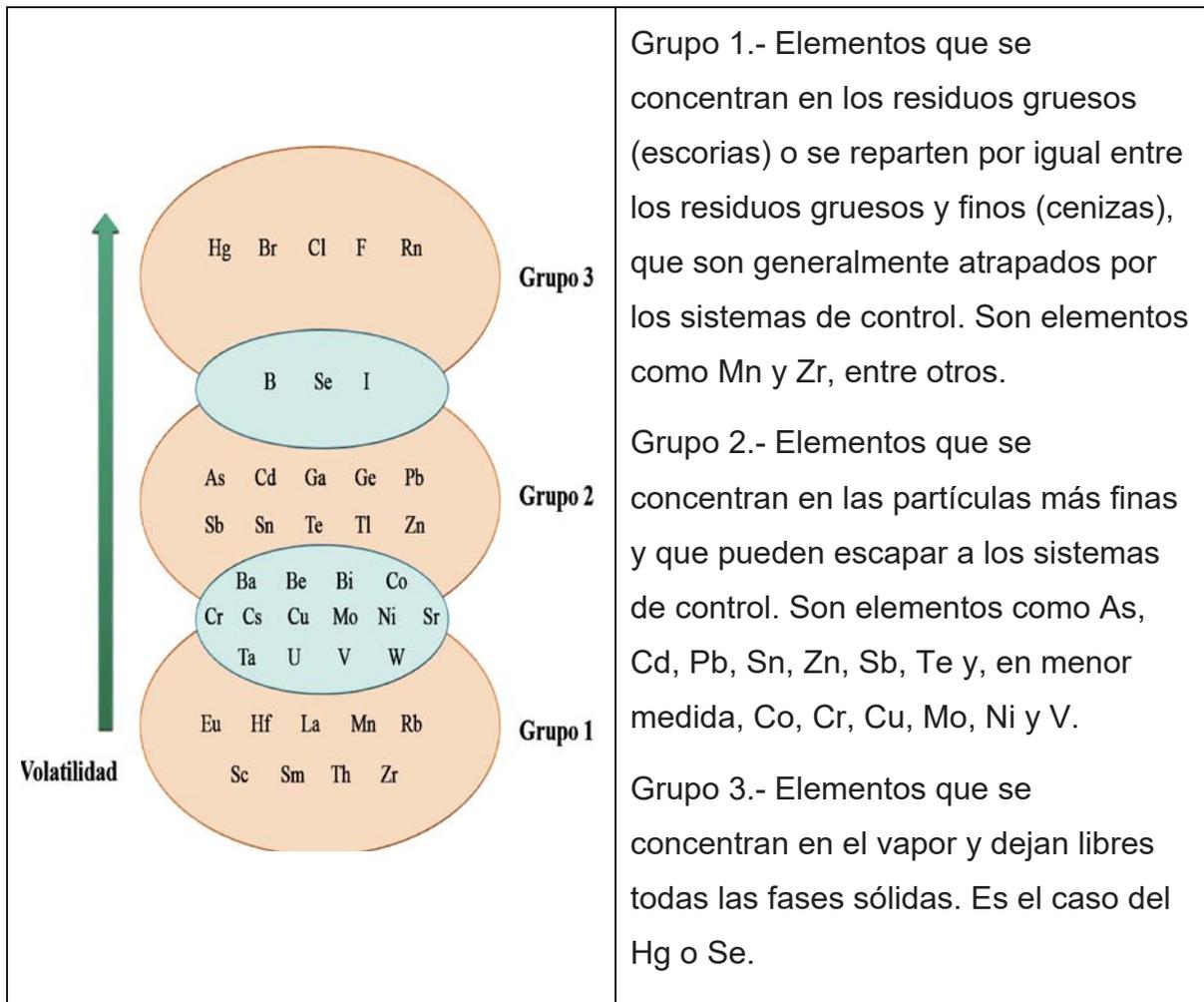
Tabla 4.29. Valores límite de emisión de metales y sus compuestos a la atmósfera para instalaciones de incineración de residuos. (Todos los valores medios medidos a lo largo de un período de muestreo de un mínimo de 30 minutos y máximo de 8 horas (mg/Nm³))

Cadmio y sus compuestos, expresados en cadmio (Cd)	Total 0,05
Talio y sus compuestos, expresados en talio (Tl)	
Mercurio y sus compuestos, expresados en mercurio (Hg)	0,05
Antimonio y sus compuestos, expresados en antimonio (Sb)	Total 0,5
Arsénico y sus compuestos, expresados en arsénico (As)	
Plomo y sus compuestos, expresados en plomo (Pb)	
Cromo y sus compuestos, expresados en cromo (Cr)	
Cobalto y sus compuestos, expresados en cobalto (Co)	
Cobre y sus compuestos, expresados en cobre (Cu)	
Manganeso y sus compuestos, expresados en manganeso (Mn)	
Níquel y sus compuestos, expresados en níquel (Ni)	
Vanadio y sus compuestos, expresados en vanadio (V)	

En un proceso de combustión, los metales (generalmente en concentraciones inferiores a los 100 ppm, por lo que se habla de elementos traza), son emitidos a la atmósfera bien en fase gas, o en forma de pequeñas partículas. El comportamiento de los metales durante el proceso, depende no sólo de las características del metal como su volatilidad, sino también de la forma en que éste se encuentra unido a la biomasa (Contreras, 2011).

Clarke y Sloss (1992) clasifican los elementos traza basándose en su volatilidad según su comportamiento en un proceso de combustión en los siguientes grupos (Figura 4.25) (Davidson et al., 2003).

Figura 4.25. Clasificación de los elementos traza según su volatilidad



En la figura se observa que el Ni, metal que se analiza en este trabajo se encuentra entre los Grupos 1 y 2, por tanto es poco volátil y se concentra principalmente en las partículas más finas, aunque también puede encontrarse en las más gruesas.

En el caso de tratarse de un proceso de gasificación, algunos elementos son generalmente más volátiles en las condiciones reductoras típicas de un proceso de gasificación (Dadvison et al. 2003). Esto es debido a que los componentes volátiles tales como cloruros, sulfuros e hidróxidos son más estables en gases reductores, mientras las sales menos volátiles como óxidos y sulfatos, están presentes en gases oxidantes. En base a este hecho, el comportamiento de los metales en procesos de gasificación se podrían clasificar como (Dadvison et al. 2003):

- Grupo 1: Co, Ni, Cr, V, condensados en las condiciones del gasificador (1000 °C)
- Grupo 2: Zn, Cu, Mo, condensados en un enfriamiento hasta 600 °C
- Grupo 3: Sn, Pb, Mn, condensados en un enfriamiento hasta 400 °C
- Grupo 4: Hg, Se, As, Cd, vapor por debajo de 400 °C.

En este trabajo se ha realizado el estudio termogravimétrico vía pirolisis, gasificación y combustión, del ramón del olivo y de la cáscara de piña, antes y después de su uso como biosorbentes de níquel. Como se ha indicado en la introducción, una de las opciones que se plantean para el aprovechamiento del biosorbente agotado es su uso con fines energéticos mediante métodos termoquímicos. Además, muchos de los sólidos que se utilizan como biosorbentes, son residuos agrícolas o forestales que ya han sido usados como combustibles, como es el caso de los empleados en este estudio, el ramón del olivo y la cáscara de piña. Por ello, en este caso hay que prestar especial atención a la presencia de níquel, que ha quedado retenido en el sólido en su uso como biosorbente y que entraría a formar parte del proceso de descomposición térmica.

En este sentido, esta parte de la investigación se ha centrado en analizar el comportamiento del níquel en el proceso de descomposición térmica, determinando si éste permanece en el residuo sólido o, por el contrario, pasa parcial o totalmente a los gases. Para ello, en primer lugar, se realizó un ensayo en el que una cantidad conocida de sólido se satura de níquel (de acuerdo con el procedimiento indicado en el capítulo 3) y se analiza mediante ICP previa disgregación ácida. Posteriormente, dicha muestra es sometida a calcinación a 1000 °C y se analiza el residuo sólido (cenizas) resultante del proceso. La comparación de los análisis permite determinar si el níquel que inicialmente había en el sólido, ha permanecido en las cenizas tras el proceso de calcinación. En la Tabla 4.30 se muestran los resultados del análisis realizado al biosorbente saturado y a las cenizas procedentes de la calcinación del mismo.

Tabla 4.30. Análisis de elementos mayoritarios de los biosorbentes saturados y de las cenizas obtenidas tras el proceso de calcinación de los mismos

Elemento Concentración en mg/g	Ramón del olivo saturado	Cáscara de piña saturada	Cenizas ramón del olivo	Cenizas cáscara de piña
Al 0,	09	1,88	7,50	52,95
Ba 0,	01	0,01	0,55	0,24
Ca 9,	53	6,86	373,66	187,20
Co 0,	00	0,01	0,12	0,07
Cr 0,	01	0,00	0,82	0,54
Cs 0,	01	0,01	0,56	0,25
Cu 0,	12	0,02	2,77	0,18
Fe 0,	23	1,59	8,81	36,96
K 0,	42	0,30	4,70	9,46
Mg 0,	19	2,53	8,57	78,99
Mn 0,	03	0,03	1,09	0,57
Na 0,	23	0,27	0,52	1,56
Ni	4,26	5,35	150,95	85,40
Sr 0,	02	0,01	0,62	0,18
Zn --		--	0,31	0,24

Se puede comprobar, teniendo en cuenta la pérdida de masa por calcinación sufrida por la muestra que ha sido de un 97,03 % en el caso del ramón del olivo y del 93,15 % en el caso de la cáscara de piña, que todo el níquel presente en el biosorbente saturado permanece en las cenizas tras el proceso de calcinación, como era de esperar de acuerdo con lo indicado anteriormente. En cuanto al resto de componentes, los resultados son similares a los encontrados para este tipo de residuos, destacando un alto contenido en calcio en ambos sólidos (Saidura et al. 2011).

No obstante, también se realizó un ensayo de termogravimetría con análisis de gases simultáneo acoplado la termobalanza a un equipo de Infrarrojos (TGA-IR).

En este caso, el ensayo se realizó para una atmósfera con 20 % O₂ y 80 % de N₂ (correspondiente a una combustión) y una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. En las Figuras 4.26 y 4.27 se muestra el termograma correspondiente al ensayo, junto con un espectro ampliado correspondiente a dos valores de tiempo, de 35 min (correspondiente a una temperatura de aproximadamente 370 °C) y 80 min (correspondiente a una temperatura de 820 °C) para el ramón del olivo saturado y de 35 min (correspondiente a una temperatura de 370 °C aproximadamente) y 60 min (correspondiente a una temperatura próxima a los 618 °C) para la cáscara de piña saturada, respectivamente.

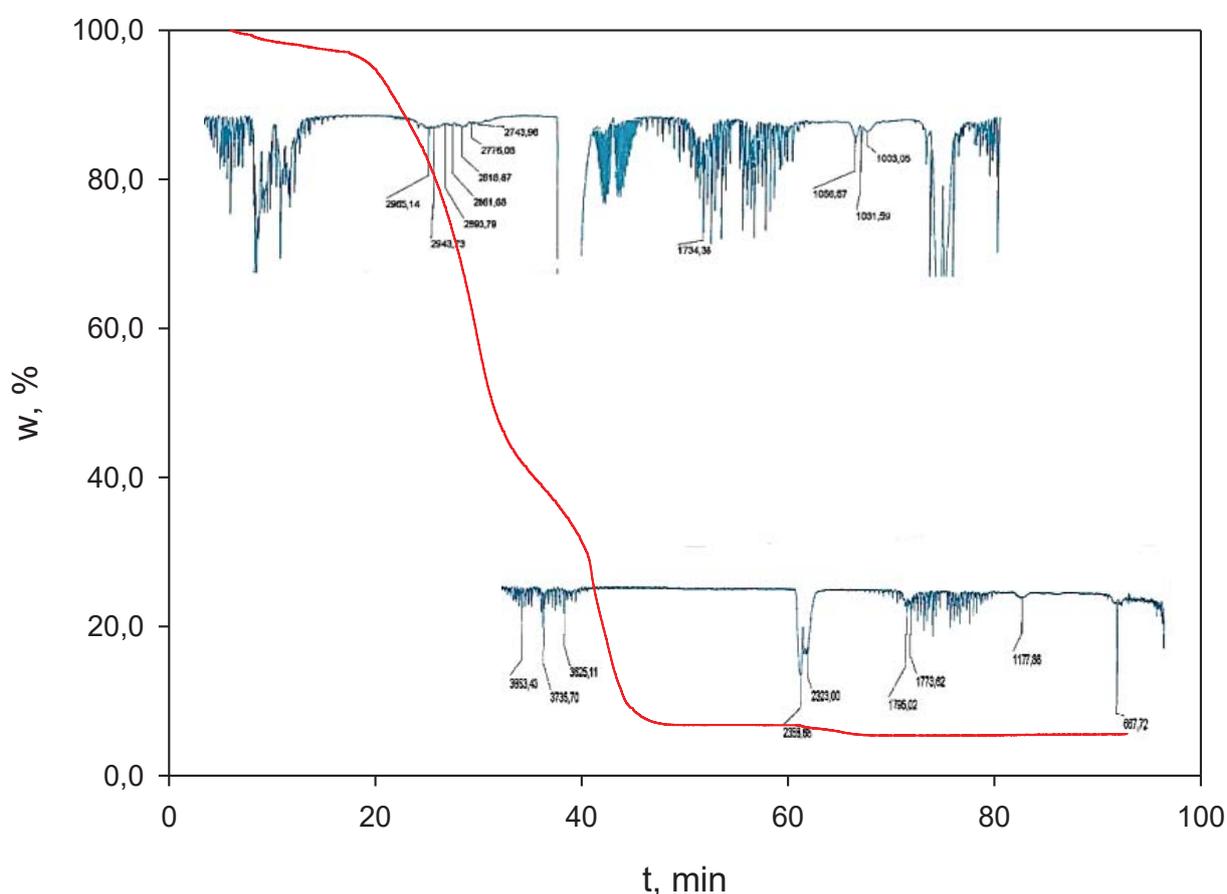


Figura 4.26. Termograma y espectros de IR de los gases de salida ampliados a dos tiempos, 35 min y 80 min, para el ramón del olivo saturado con níquel

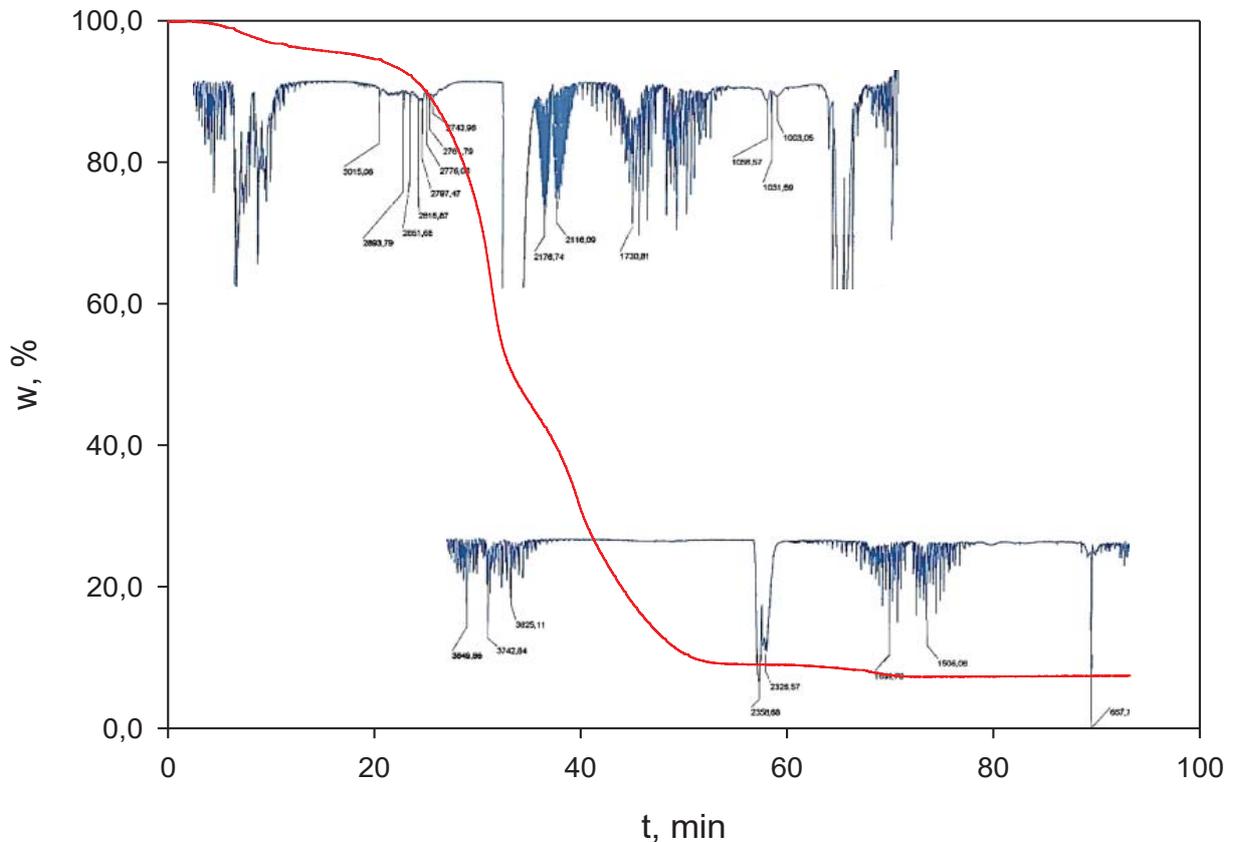


Figura 4.27. Termograma y espectros de IR de los gases de salida ampliados a dos tiempos, 35 min y 60 min, para la cáscara de piña saturada con níquel

Se puede observar claramente la diferencia en los espectros a los dos tiempos, dónde se muestran picos que desaparecen con el tiempo o disminuyen de intensidad y picos que aparecen, como por ejemplo los picos correspondientes al agua o al monóxido de carbono ($3500\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ y $2114\text{-}2174\text{ cm}^{-1}$, respectivamente) que van desapareciendo conforme va teniendo lugar la descomposición térmica de la muestra con el tiempo, mientras que otros como el del dióxido de carbono o el del formaldehído ($2329\text{-}2360\text{ cm}^{-1}$ y $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ y $2700\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, respectivamente) que aparecen o se acentúan con el tiempo. En este sentido, en las Figuras 4.28 y 4.29 se muestran los espectros de los principales componentes encontrados en los gases para el ramón y la cáscara de piña saturados de níquel, respectivamente.

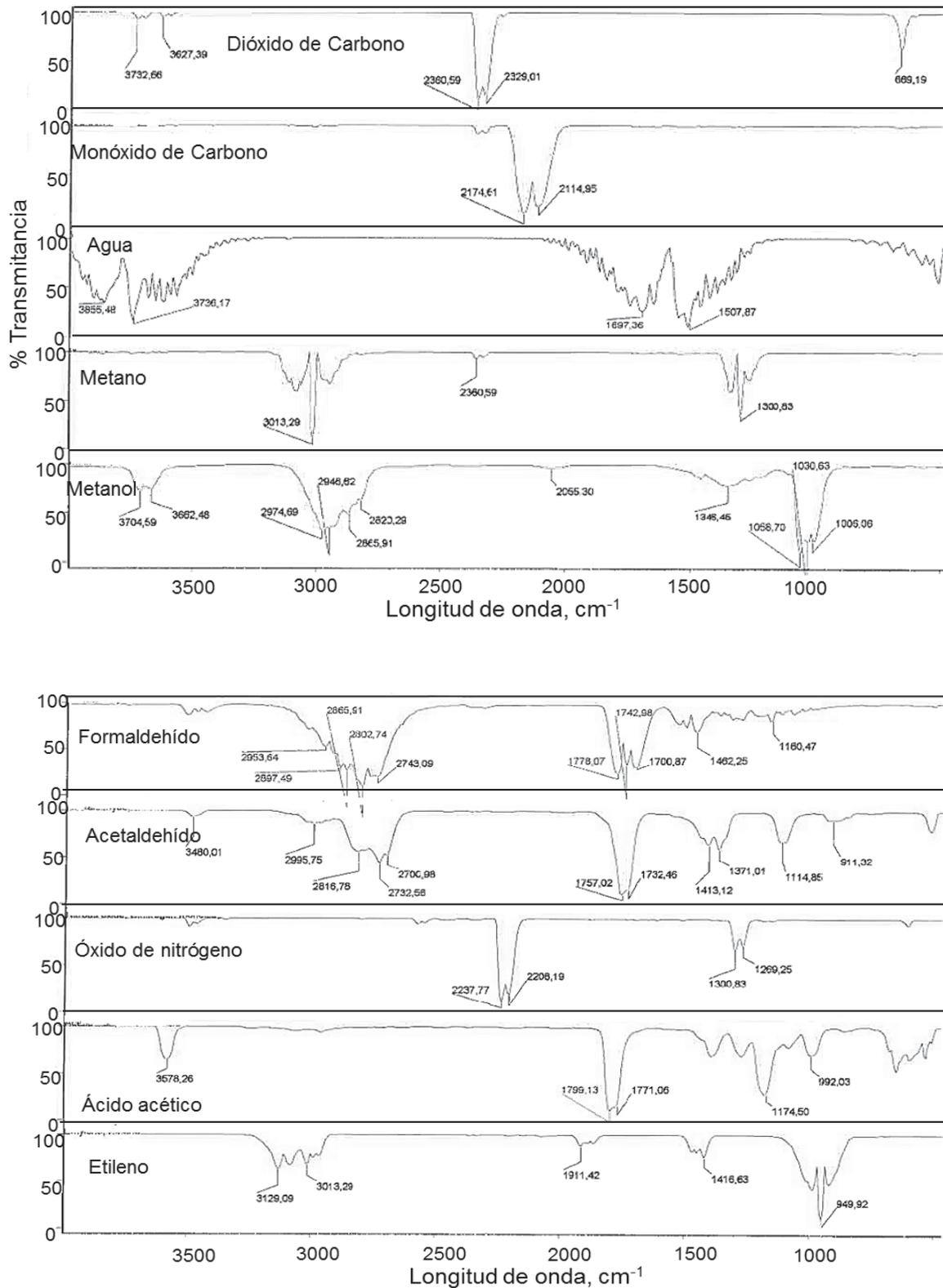


Figura 4.28. Espectros de IR correspondientes a los principales componentes encontrados en los gases de salida del termograma realizado con ramón del olivo saturado de níquel, en una atmosfera reactiva (20 % de O₂, 80 % de N₂)

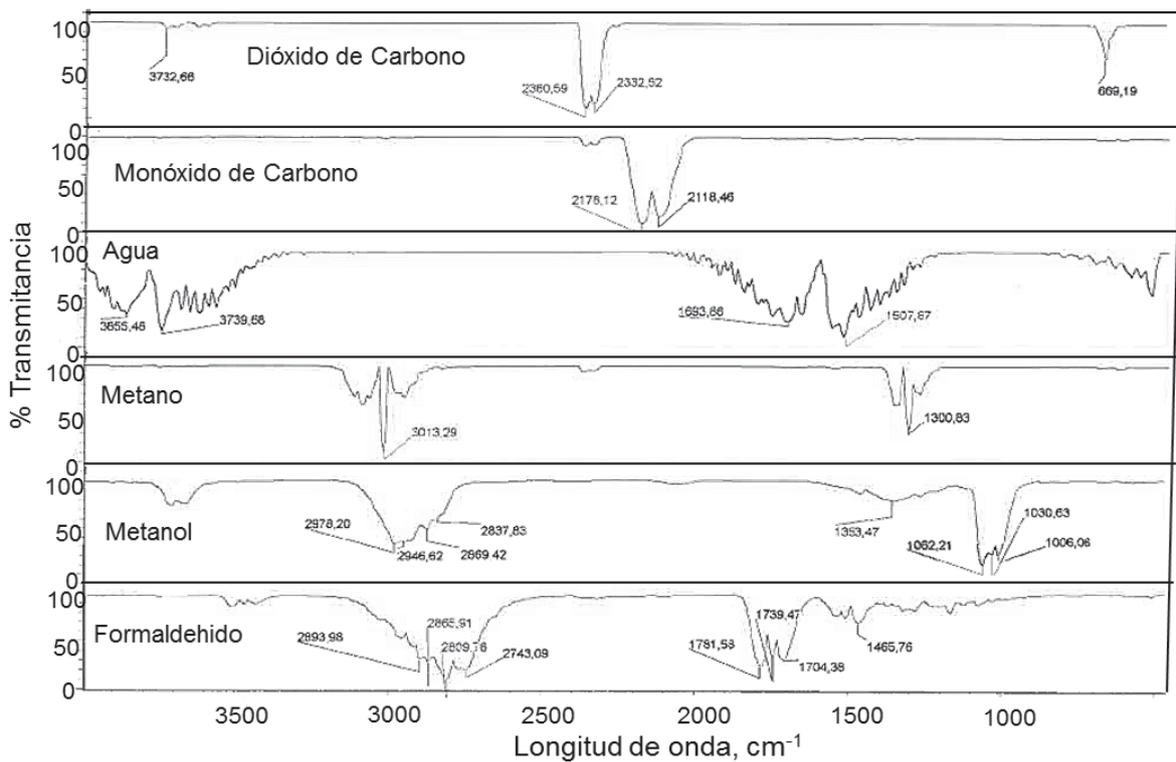


Figura 4.29. Espectros de IR correspondientes a los principales componentes encontrados en los gases de salida del termograma realizado con cáscara de piña saturada de níquel, en una atmosfera reactiva (20 % de O₂, 80 % de N₂)

Se observa que los principales componentes detectados en los gases son los característicos de un proceso de combustión de residuos biomásicos (H₂O, CO₂, CO, CH₄, y otros compuestos orgánicos) (Polat et al., 2013, Cheng et al., 2014, Plis et al., 2014), encontrándose algunos compuestos en el ramón que no aparecen en la cáscara de piña como el ácido acético o el etileno, debido a la diferencia en composición de estos sólidos. Yang et al. (2007) atribuyen un grupo funcional específico para las principales especies en la pirolisis de biomasa y lo relacionan con los constituyentes de la misma, hemicelulosa, celulosa y lignina. Estos autores encuentran que la liberación de CO₂ es principalmente causada por el craqueo y reformado de los grupos funcionales carbonilo (C=O) y carboxilo (COOH); asumen que la liberación de CO₂ de la biomasa procede principalmente de la hemicelulosa a bajas temperaturas (< 750 °C) y de la lignina a altas temperaturas (> 750 °C), mientras la celulosa sólo contribuye a una pequeña proporción de CO₂ a bajas

temperaturas. Con respecto al CO, es principalmente liberado por el craqueo de los grupos éter (C-O-C) y carbonilo (C=O), encontrando que la liberación de CO es principalmente causada por la hemicelulosa en todo el rango de temperaturas y de la lignina a altas temperaturas. La liberación de compuestos orgánicos es diferente. La formación de hidrocarburos, formaldehído, acetaldehído y otros, está asociada a las extensiones C-H. La lignina contribuye principalmente con hidrocarburos, mientras que la celulosa es la fuente dominante de los aldehídos. Plis et al. (2014), encuentran resultados similares en el estudio de las propiedades termo-químicas de *Posidonia oceánica*, tanto en procesos de pirólisis, como termo-oxidativos. No obstante, en ningún caso se ha encontrado presencia de níquel en los gases de salida, lo que confirma lo indicado anteriormente con el análisis de las cenizas realizado.

Por tanto, se puede concluir, que desde el punto de vista del metal, el níquel no interfiere en el proceso de utilización del biosorbente agotado como combustible, desde un punto de vista medioambiental, ya que éste quedaría en su totalidad formando parte de las cenizas, suponiendo una reducción del volumen inicial de la biomasa superior al 90 %, como se ha indicado anteriormente. El níquel contenido en dichas cenizas podría ser recuperado, o bien destinar las mismas a alguna aplicación posterior. En la actualidad y debido al aumento de uso de la biomasa como combustible, la eliminación de las cenizas como un subproducto de dicho proceso se está convirtiendo en un tema de gran importancia tanto desde el punto de vista económico como medioambiental. Como consecuencia de ello existe un interés creciente en la búsqueda de vías donde el material pueda ser utilizado como un recurso de valor añadido.

Como alternativa a su transporte a vertedero, y basadas en sus propiedades tanto físicas como químicas, las cenizas de biomasa presentan diferentes posibilidades de utilización entre las que podemos destacar (Pels et al., 2005, Gómez Barea et al., 2007, Van Loo y Jaap, 2008, Obernberger y Klaus, 2009):

- Uso en fertilizantes y mejora de suelos en agricultura y bosques.
- Uso en cementos y hormigones.
- Construcción de carreteras: estabilización de suelos.

Como se ha indicado en el apartado anterior, actualmente se está investigando también sobre el uso del char o residuo carbonoso generado durante el propio proceso de gasificación, como material de bajo precio para ser usado como soporte de níquel en la preparación de catalizadores.

Recientemente, Shen et al. (2014) han propuesto el uso de cenizas con níquel para realizar catálisis en la gasificación de biomasa de cáscara de arroz. En su investigación, obtuvieron que por catálisis de níquel y hierro sobre el soporte de mezclas de char y cenizas de cáscara de arroz, el tar podía ser convertido in-situ, obteniendo eficiencias de conversión del 92,3 % con el char-Ni-Fe. Los metales en la matriz carbonosa podrían ser in-situ reducidos a los estados metálicos (ej.: Ni⁰) reduciendo además los gases como el CO. También mezclando las cenizas de cáscara de arroz con Ni se podía mejorar el comportamiento de fluidización de la biomasa.

La presencia de una alta concentración de níquel podría condicionar algunas de estas aplicaciones. Así, por ejemplo, en su uso como fertilizantes, el efecto de la presencia de metales podría ser variable dependiendo de la concentración de éstos en las cenizas, el pH del suelo, la capacidad de intercambio iónico y las cantidades de materia orgánica y óxidos de Fe, Al y Mn hidratados, que afectan de forma importante a la solubilidad de los metales pesados presentes en las cenizas y su disponibilidad para las plantas (Omil, 2007). Por ello, en cada caso particular, habría que analizar los posibles efectos de la presencia del metal en las cenizas.

4.4. Conclusiones

El estudio del efecto de la velocidad de calentamiento en la descomposición térmica de los biosorbentes naturales, ha puesto de manifiesto que un aumento en la velocidad produce un desplazamiento de las curvas TG y DTG a temperaturas mayores sin un cambio significativo de su forma, un ligero aumento del residuo sólido final en las atmósferas oxidantes y atenúa las diferencias en el comportamiento entre las distintas atmósferas de reacción.

Igualmente, el estudio de la influencia de la atmósfera en el proceso de descomposición térmica de los biosorbentes naturales, muestra que, en todas las

atmósferas, hay cuatro etapas diferenciadas de pérdida de masa, que corresponden a la pérdida de humedad y eliminación de compuestos volátiles arrastrados por el vapor de agua, a la descomposición de la hemicelulosa, a la degradación de la celulosa y a la degradación de la lignina (en atmósfera inerte) y oxidación del char (en atmósferas oxidantes), identificadas por el cambio de pendiente en la curvatura de la línea TG. Sin embargo, según la atmósfera empleada, la forma de la curva TG es diferente y, por tanto, los rangos de temperaturas en que transcurren las distintas etapas también se modifican. No obstante, para los dos biosorbentes analizados, los rangos de temperaturas para las etapas de pérdidas de masa son similares y a su vez del orden de magnitud de los encontrados por varios autores para otros residuos vegetales lignocelulósicos.

El estudio de la influencia de la presencia de níquel en el biosorbente durante el proceso de descomposición térmica, pone de manifiesto que, para los biosorbentes saturados de níquel, se produce un ligero desplazamiento de las curvas TG hacia la derecha en la primera mitad de la curva, y, posteriormente, a las temperaturas más altas hacia abajo, modificando los rangos de temperaturas a los que ocurren las principales degradaciones térmicas, en las tres atmósferas de reacción empleadas y la cantidad de residuo sólido final.

Se ha encontrado que, en algunas atmósferas, el níquel parece favorecer la deshidratación en la etapa inicial de degradación térmica. Así mismo, la presencia de níquel en el biosorbente parece presentar una actividad inhibitoria en las etapas de degradación de la hemicelulosa y de la celulosa, lo que podría indicar que, la presencia de níquel podría modificar el mecanismo de reacción preponderante en la degradación térmica de la celulosa que normalmente sería la ruptura de la unión glicosídica que daría como principal producto de la degradación el levoglucosano. La acción catalizadora del níquel se pone de manifiesto en la segunda mitad de la curva TG, ya que estas curvas se adelantan respecto a las de los materiales naturales, correspondiendo este tramo a la degradación de la lignina, en atmósfera inerte, y a la oxidación del char así como a la degradación de la lignina, en las atmósferas oxidantes.

El análisis cinético del proceso de descomposición térmica de los biosorbentes ha mostrado que, los ajustes realizados mediante los métodos isoconversionales de FOW, KAS y FR presentan coeficientes de correlación superiores a 0,80, excepto para los grados de conversión extremos posiblemente debido al error intrínseco asociado a la diferencia de humedad de las muestras (grados de conversión bajos) y un proceso más complejo en la finalización de la degradación (grados de conversión altos).

Las Ea estimadas mediante los métodos de FOW, KAS y FR, no se mantienen constantes con la conversión, lo que indica que el mecanismo de reacción es complejo y no puede ser descrito por una única reacción o un único tipo de degradación para todo el proceso. No obstante, en la mayoría de los casos, siguen una tendencia similar, aumentando inicialmente con la conversión, hay una ligera tendencia a mantenerse constante en valores de α intermedios (0,3-0,7) y disminuye para los valores de conversión elevados (0,8 y 0,9).

De acuerdo con el método de Coats & Redfern, la función cinética que parece determinar el modelo cinético del mecanismo de degradación térmica asociado al paso principal de degradación (degradación de la celulosa) en las tres atmósferas estudiadas y para los dos biosorbentes naturales y saturados es la reacción de orden n, siendo el orden de reacción más habitual el tercer, cuarto o quinto orden. Si bien, la presencia de níquel no influye en el mecanismo de degradación, en algunos casos disminuye ligeramente el orden de reacción y, especialmente en las atmósferas oxidantes, produce, en general, una ligera disminución de los valores de energía de activación obtenidos para cada grado de conversión.

Para analizar la posible implicación medioambiental del uso de los biosorbentes como combustibles, se ha realizado un análisis de los gases de salida del proceso de descomposición térmica del ramón del olivo y la cáscara de piña saturados de níquel en una atmósfera reactiva (20 % de O_2 , 80 % de N_2). Los resultados han mostrado que no hay presencia de níquel en los gases y, por tanto, éste permanece en el residuo sólido final, lo que ha sido confirmado igualmente mediante un análisis de las cenizas. Así mismo, los principales componentes encontrados en los gases

de salida, son los característicos de un proceso de combustión de residuos biomásicos (H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , y otros compuestos orgánicos), encontrándose algunos compuestos en el ramón que no aparecen en la cáscara de piña como el ácido acético o el etileno, debido a la diferencia en composición de estos sólidos.

Se puede concluir por tanto, que el níquel no interfiere en el proceso de utilización del biosorbente agotado como combustible, desde un punto de vista medioambiental, ya que éste quedaría en su totalidad formando parte de las cenizas, suponiendo una reducción del volumen inicial de la biomasa superior al 90 %.

Referencias

A

Aldor, I., Fourest, E., Volesky, B., 1995. Desorption of cadmium from algal biosorbent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73, 516–522.

Antal, M.J., Grønli, M., 2003. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 1619–1640.

Aracil, I., 2008. Formación de contaminantes y estudio cinético en la pirólisis y combustión de plásticos (PE, PVC Y PCP). Tesis Doctoral, Alicante, España.

B

Badia, J.D., 2007. Caracterización termogravimétrica de las operaciones de reprocesado de poli(tereftalato de etileno) (PET). Tesis de Máster, Valencia, España.

Baroni, E.G., Tannous, K., Rueda-Ordóñez, Y.J., Tinoco-Navarro, L.K., 2015. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4707-9>.

Benbouzid, M., Hafsi, S., 2007. Thermal and kinetic analyses of pure and oxidized bitumens. *Fuel*, 87, 1585–90.

Blasi, C.D., Branca, C., Galgano, A., 2007. Products, global weight loss rates of wood decomposition catalyzed by zinc chloride. *Energy Fuels*, 22, 663–670.

Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Dlonisio-Ruiz, E., Tenorio, G., Calero, M. 2012. Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1741–1750.

Brown, M.E., 1988. Introduction to thermal analysis and applications, Chapman and Hall, New York, USA.

Bru, K., Blin, J., Julbe, A., Volle, G., 2007. Pyrolysis of metal impregnated biomass: an innovative catalytic way to produce gas fuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 291–300.

C

Caballero, J.A., Marcilla, A., Conesa, J.A., 1997. Thermogravimetric analysis of olive stones with sulphuric acid treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44, 75–88.

Celebi, M.C., Karatepe, N., 2015. An Investigation of Thermal Decomposition Behavior of Halzenut Shells. *International Journal of Green Energy*, 12, 93–97.

Ceylan, S., Topçu, Y., 2014. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 156, 182–188.

Chan, F.L., Tanksale, A., 2014. Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 428–438.

Chen, D., Zheng, Y., Zhu, X., 2013. In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass. Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. *Bioresource Technology*, 131, 40–46.

Chen, S., Meng, A., Long, Y., Zhou, H., Li, Q., Zhang, Y., 2014. TGA pyrolysis and gasification of combustible municipal solid waste. *Journal of the Energy Institute*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.joei.2014.07.007>.

Cheng Q., Via B., Wang J., Zondlo J., 2014. Primary Study of Woody Biomass and Coal for Energy Production Investigated by TGA-FTIR Analysis, *Bioresources*, 9(2), 2899-2906.

Clarke, L.B., Sloss, H.L., 1992. Trace Elements. Emissions from coal combustion and gasification, IEA Coal Research, London, UK.

Collard, F.C., Blin, J., Bensakhria, A., Valette, J., 2012. Influence of impregnated

metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 213–226.

Contreras, M.L., 2011. Estudio del comportamiento de metales traza en procesos de co-combustión de carbón y biomasa en lecho fluidizado. Tesis Doctoral, Madrid, España.

D

Damartzis, T., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., Zabaniotou, A., 2011. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 102, 6230–6238.

Davidson, R.M., Reeve, D.A., Sloss, L.L., Smith, I.M., 2003. Trace Elements. Occurrence, emissions and control, IEA Clean Coal Centre, London, UK.

Doyle, C. D., 1962. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, 24, 639–642.

F

Faisal, I. M., Arami-Niya, A., Harun, C., Mohd, W., Wan, A., Rashid, M., 2012. Kinetics of gasification of coal, biomass and their blends in air (N_2/O_2) and different oxy-fuel (O_2/CO_2) atmospheres. *Energy*, 37, 665–672.

Fang, X., Jia, L., Yin, L., 2013. A weighted average global process model based on twoLstage kinetic scheme for biomass combustion. *Biomass and bioenergy*, 48, 43–50.

Flynn, J.H., 1988. Thermal analysis kinetics-problems, pitfalls and how to deal with them. *Journal of Thermal Analysis*, 34, 367–381.

Flynn, J.H., 1991. A general differential technique for the determination of parameters for $d(\alpha)/dt=f(\alpha)A \exp(-E/RT)$. *Journal of Thermal Analysis*, 37, 293–305.

Flynn, J.H., Wall, L.A. 1966. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 70A, 487–523.

Friedmann, H.L., 1965. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: application to phenolic plastic. *Journal of Polymer Science*, 50, 183-195.

Fu, Q., Argyropoulos, D.S., Tilotta, D.C., Lucia, L.A., 2008. Understanding the pyrolysis of CCA-treated Wood. Part I. Effect of metals ions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81, 60–64.

G

Gai, C., Dong, Y., Zhang, T., 2013. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions. *Bioresource Technology*, 127, 298–305.

García-Maraver, A., Pérez-Jiménez, J.A., Serrano-Bernardo, F., Zamorano, M. 2015. Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees. *Renewable Energy*, 83, 897–904.

González F.J., <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales>, (última consulta 5/07/2015).

Gómez Barea, A., Fernández Pereira, C., Leiva Fernández, C., Vilches Arenas, L. F., Campoy Naranjo, M. 2007. Advanced Utilisation Options for Biomass Gasification Fly Ash. 15th European Biomass Conference & Exhibition. From Research to Market Deployment. Berlín (Alemania). Eta-Renewable Energies. Pag. 1-6. ISBN: 3–936338–21–3.

Gómez, N., Rosas, J.G., Cara, J., Martínez, O., Albuquerque, J.A., Sánchez, M.E., 2014. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part I. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. *Journal of Cleaner Production*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.082>.

Gotor, F.J., Criado, J. M., Málek, J., Koga, N., 2000. Kinetic analysis of solid-state reactions: The universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments. *Journal of Physical Chemistry*, 104, 10777–10782.

H

Hatakeyama, T. y Flynn, F. X., 1994. *Thermal analysis. Fundamentals and applications to polymer science*, John Wiley & Sons. London, UK.

Helsen, L., Van Den Bulck, E., Mullens, S., Mullens, J.,1999. Low-temperature pyrolysis of CCA-treated Wood: termogravimetric analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52, 65–86.

Helsen, L., Van Den Bulck, E., 2000. Kinetics of the low-temperature pirolysis of chromated copper arsenate-treated Wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 53, 51–79.

Heschel, W. y Klose, E., 1995. On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel*, 74, 1786–1791.

J

Jakab, E., Faix, O., Till, F., 1997. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40–41, 171–186.

Jun, W., Mingxu, Z., Mingqiang, C., Fanfei, M., Suping Z., Zhengwei R., Yongjie, Y., 2006. Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass. *Thermochimica Acta*, 444, 110–114.

K

Kinata, S.E., Loubar, K., Bouslamti, A., Belloncle, C., Tazerout, M., 2012. Influence of impregnation method on metal retention of CCB-treated wood in slow pyrolysis process. *Journal of Hazardous Materials*, 233–234, 172–176.

Koike, M., Ishikawa, C., Li, D., Wang, L., Nakagawa, Y., Tomishige, K., 2013.

Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas. *Fuel*, 103, 122–129.

Kuyucak, N., Volesky, B., 1988. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnology Letters*, 10, 137–142.

L

Lai, Z., Ma, X., Tang, Y., Lin, H., 2012. Thermogravimetric analysis of the thermal decomposition of MSW in N₂, CO₂ and CO₂/N₂ atmospheres. *Fuel Processing Technology*, 102, 18–23.

Lapuerta, M., Hernández, J.J., Rodríguez, J., 2007. Comparison between the kinetics of devolatilisation of forestry and agricultural wastes from the middle-south regions of Spain. *Biomass and Bioenergy*, 31, 13–19.

Li, C., Hirabayashi, D., Suzuki, K., 2009. Development of new nickel based catalyst for biomass tar steam reforming producing H₂-rich syngas. *Fuel Processing Technology*, 90, 790–796.

Li, L., Morishita, K., Mogi, H., Yamasaki, K., Takarada, T., 2010. Low-temperature gasification of a woody biomass under a nickel-loaded brown coal char. *Fuel Processing Technology*, 91, 889–894.

López-González, D., Avalos-Ramirez, A., Giroir-Fendler, A., Godbout, S., Fernandez-Lopez M., Sanchez-Silva L., Valverde J.L., 2015. Combustion kinetic study of woody and herbaceous crops by thermal analysis coupled to mass spectrometry. *Energy*, 90, 1626–1635.

Lu, C., Song, W., Lin, W., 2009. Kinetics of biomass catalytic pyrolysis. *Biotechnology Advances*, 27, 583–587.

Lu, Q., Dong, C., Zhang, X., Tian, H., Yang, Y., Zhu, X., 2011. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90, 204–212.

M

Ma, M., Müller, M., 2015. Investigation of various catalysts for partial oxidation of tar from biomass gasification. *Applied Catalysis A: General*, 493, 121–128.

Martín-Lara, M.A., 2008. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España.

Mayer, Z.S., Apfelbacher, A., Hornung, A., 2012. A comparative study on the pyrolysis of metal-and-ash-enriched Wood and the combustion properties of the gained char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 196–202.

Mazumder, J., De Lasa, H., 2014. Ni catalysts for steam gasification of biomass: Effect of La₂O₃ loading. *Catalysis Today*, 237, 100–110.

Mazumder, J., De Lasa, H., 2015. Fluidizable La₂O₃ promoted Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for steam gasification of biomass: Effect of catalyst preparation conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169, 250–265.

Murray, P., White, J., 1955. Kinetics of Clay Dehydration. IV. Interpretation of the differential thermal analysis of the clay minerals. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 54, 204–238.

N

Nowakowski, D.J., Jones, J.M., 2008. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83, 12–25.

O

Obernberger, I. y Klaus, S. 2009. Possibilities of ash utilization from biomass combustion plants. *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition*, June/July 2009, Hamburg, ETA-Renewable energies, Italy.

Omil, B., 2007. Gestión de cenizas como fertilizantes y enmendantes de plantaciones jóvenes de pinus radiata. Tesis Doctoral, Santiago de Compostela, España.

Ounas, A., Aboulkas, A., El harfi, K., Bacaoui, A., Yaacoubi, A., 2011. Pyrolysis of olive residue and sugarcane bagasse: non-isothermal thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 102, 11234–11238.

Ozawa, T., 1965. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38, 1881–1886.

P

Patwardhan P.R., Satrio J.A., Brown R.C., Shanks B.H., 2010. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresource Technology*, 101, 4646–4655.

Pels, J., De Nie, D., Kiel, J., 2005. Utilization of ashes from biomass combustion and gasification. 14th European Biomass Conference & Exhibition, 17–21 October 2005, Paris, France.

Plis, A., Lasek, J., Skawinska, A., Kopczynski, M., 2014. Thermo-chemical properties of biomass from *Posidonia Oceanica*. *Chemical Papers*, 68, 87–889.

Polat, S., Apaydın-Varol, E., Eren P., A., 2013. TGA-FTIR study on the thermal decomposition of tea waste, Digital Proceeding of the ICOEST'2013, Cappadocia C.Ozdemir, S. Şahinkaya, E. Kalıpcı, M.K. Oden (editors), Nevsehir, Turkey.

R

Ramírez Gómez M.C., 1997. Estudios sobre envejecimiento físico y degradación térmica de dos sistemas basados en resinas epoxídicas. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. Santiago de Compostela. España.

Richards, G.N., Zheng, G., 1991. Influence of metal ions and of salts on products from pyrolysis of wood: applications to thermochemical processing of newsprint and

biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 21, 133–146.

Rueda-Ordóñez, Y.J., Baroni, E.G., Tinoco-Navarro, L.K., Tannous, K., 2015. Modeling the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis. In: Tannous, K. (Ed.), *Innovative Solutions in Fluid-Particle Systems and Renewable Energy Management*. IGI Global, Hershey, pp. 92–130. <http://dx.doi.org/10.4018/978-1-4666-8711-0.ch004>.

S

Saidura, R., Abdelaziza, E.A., Demirbasb, A., Hossaina, M.S., Mekhilefc, S. A., 2011. Review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2262–2289.

San Miguel G., Gutierrez F., 2015. *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, España.

Shen Y., Zhao, P., Shao, Q., Takahashi, F., Yoshikawa, K., 2014. In situ catalytic conversion of tar using rice husk char/ash supported nickel–iron catalysts for biomass pyrolytic gasification combined with the mixing-simulation in fluidized-bed gasifier. *Applied Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.074>.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2001. *Principios de análisis elemental*, Editorial McGraw-Hill Interamericana, Madrid, España.

Slopiecka, K., Bartocci, P., Fantozzi, F., 2012. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*, 97, 491–497.

V

Van Loo, S. y Jaap., K., 2008. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Earthscan publishes in association with the International Institute for Environment and Development. USA.

Várhegyi, G., Antal, M.J., Jakab, E., Szabó, P., 1997. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42, 73–87.

Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N., 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetics computation on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520, 1–19.

W

Wang, B.S., Cao, J., Zhao, X., Bian, Y., Song, C., Zhao, Y., Fan, X., Wei, X., Takarada, T., 2015. Preparation of nickel-loaded on lignite char for catalytic gasification of biomass. *Fuel Processing Technology*, 136, 17–24.

Wang, Z., Wang, F., Cao, J., Wang, J., 2010. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. *Fuel Processing Technology*, 91, 942–950.

X

Xiaoli, G., Ma, X., Li, L., Liu, Ch., Cheng, K., Li, Z., 2013. Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 16–23.

Y

Yang, H.P., Yan, R., Chen, H.P., Lee, D.H., Zheng, C.G., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781–1788.

Yang, Y.B., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., 2004. Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviours of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds. *Fuel*, 83, 1553–1562.

Yurdakul S., Atimtay A. T., 2009. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology*, 90, 939–946

CAPÍTULO 5

LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Biosorción de níquel con residuos vegetales. Valorización del bioadsorbente agotado mediante tratamientos termoquímicos.

5 - LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Para continuar profundizando en algunos aspectos de la presente investigación se proponen las siguientes líneas de trabajo;

1. Desarrollar un sistema que permita su aplicación a la eliminación del níquel presente en efluentes industriales reales (evaluando la selectividad de los biosorbentes empleados cuando hay mezclas de níquel con otros metales como Fe, Cd, Cr, etc) y efectuar su implementación en una pequeña industria con objetivo de comparar las eficiencias y costos entre este sistema y los sistemas convencionalmente utilizados, así como plantear tecnologías híbridas.
2. Estudiar la posibilidad de utilizar diversos tratamientos que mejoren las capacidades de biosorción de los residuos analizados. Aunque este estudio sería enfocado únicamente a mejorar la capacidad de biosorción del ramón del olivo y la cáscara de piña para aumentar el rendimiento en la eliminación del níquel del agua residual (con la desventaja de aumento de coste y repercusión medioambiental). Sin embargo, para su posterior uso como combustible (que ha sido el objetivo de estudio de esta tesis), al incorporar otros elementos adicionales al níquel, habría que realizar además el análisis termogravimétrico correspondiente para valorar su viabilidad.
3. Ampliar el estudio termogravimétrico y cinético analizando otras atmósferas o agentes gasificantes (O_2 -vapor de agua, O_2 - H_2 , oxicomustión (O_2 - CO_2)) para ampliar la información con vías a implantar esta solución propuesta en plantas de gasificación industriales.
4. Completar el análisis cinético, planteando la realización de ajustes más precisos, usando intervalos temperatura-conversión con rangos más estrechos, que asegurarían con más certeza la determinación del mecanismo de reacción que rige el proceso o mediante la utilización de modelos más rigurosos para describir la descomposición térmica de los sólidos.

5. Una de las líneas de investigación más interesantes que continuarían con los resultados obtenidos de esta tesis, sería cuantificar las fracciones de tar, para comprobar si la presencia de níquel contribuye a la reestructuración de los anillos aromáticos de la fracción de alquitranes o tar, produciendo una disminución de esta fracción y consiguiendo una mayor calidad del gas obtenido (enriquecimiento en hidrógeno), en la gasificación usando el biosorbente de ramón del olivo o cáscara de piña, saturados de níquel. Estos estudios adicionales, corroborarían las hipótesis de otros autores sobre el efecto de los catalizadores de níquel. Este hecho es especialmente significativo pues la acumulación de tar en los gasificadores es un verdadero problema ya que conlleva dificultades operacionales debido a la corrosión, obstrucción y disminución de la eficiencia.

De este modo, ya que otros autores plantean como posibilidad usar el propio char de un residuo vegetal como soporte para adsorber catalizadores metálicos, el catalizador lo estaríamos produciendo en el mismo gasificador y sin coste.

En este sentido, existe muy poca bibliografía sobre el uso de catalizadores de níquel comerciales en gasificación de biomasa, en catalización primaria (in-situ), por lo que este estudio adicional aportaría innovación.

6. Análisis complementarios del gas combustible para la síntesis de combustibles líquidos a partir de oxigasificación de biomasa.
7. Ensayos complementarios al análisis termogravimétrico realizado, que analicen e identifiquen el mayor número posible de compuestos producidos en la descomposición térmica de los residuos saturados, con objeto de examinar en detalle el efecto del níquel durante la degradación de cada uno de los principales componentes, hemicelulosa, celulosa y lignina, incluyendo los mecanismos o reacciones que cataliza o inhibe durante la degradación de dichos componentes.
8. Estudios comparativos del efecto del níquel cuando es introducido en la biomasa mediante la tecnología de biosorción (donde parece ser que

predomina el intercambio iónico del níquel durante la degradación térmica) frente a la adsorción de sales de níquel en biomasa, evaluando resultados como el aumento o disminución de LG, cantidades de residuo final, etc, de cara a valorar las ventajas o aplicaciones de una técnica frente a otra.

Además se podrían establecer conclusiones más certeras entre la relación de la cantidad de char en relación a la concentración del ión metálico y definir si efectivamente la cantidad de LG es más dependiente de las especies iónicas, como han propuesto algunos autores.

9. Investigación sobre el uso de las cenizas de níquel obtenidas como polvos para síntesis de otros productos (catalizadores, pigmentos y pinturas, baterías, etc), así como su uso en fertilizantes enriquecidos en níquel o su aplicación en cementos y hormigones, lo que aportaría un valor económico a la aplicación de esta tecnología.

