

## Equilibrios químicos en bioadsorción\*

E. Romera\*\*, F. González\*\*, A. Ballester\*\*, M.L. Blázquez\*\* y J.A. Muñoz\*\*

### Resumen

Se ha realizado un estudio experimental de bioadsorción utilizando seis tipos diferentes de algas y cinco metales pesados (cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc). El buen ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir ha permitido poder predecir el comportamiento de la biomasa en unas condiciones determinadas de trabajo. Todo ello, en base a una serie de cálculos matemáticos, utilizando las propias ecuaciones del modelo y bajo distintos supuestos iniciales de cálculo, tanto en sistemas monometálicos como en sistemas bimetálicos y trimetálicos. El supuesto de cálculo más complicado es el que, conociendo la concentración metálica inicial ( $C_0$ ) se deseen calcular las condiciones que se alcanzarían en el equilibrio, es decir,  $q_e$  y  $C_e$ . Este, sería un supuesto de máximo interés de cara a la aplicabilidad real del proceso; no obstante, en este caso, es necesario resolver ecuaciones matemáticas muy complejas, sobre todo, en el caso de sistemas multimetálicos donde se llega a ecuaciones de grado  $n+1$ , siendo  $n$  el número de iones presentes en disolución. La excelente correlación entre los datos experimentales y los calculados ha puesto de manifiesto que el proceso de bioadsorción se puede modelar.

### Palabras clave

Bioadsorción. Algas. Metales pesados. Ecuación de Langmuir. Simulación.

## Chemical equilibria in biosorption

### Abstract

An experimental study of biosorption was carried out using six different kinds of algae and five different heavy metals (cadmium, copper, nickel, lead and zinc). Experimental data fitted very well to Langmuir's model and this allowed to predict the behaviour of the biomass under specific working conditions. Using the equations of the model under different initial assumptions, a series of mathematical calculations were done for monometallic, bimetallic and trimetallic systems. The most complicated calculation is that in which, knowing the initial metal concentration ( $C_0$ ), it is necessary to calculate the conditions reached at the equilibrium, this is,  $q_e$  and  $C_e$ . This assumption is of great interest from the point of view of the actual applicability of the process. However, in this case, it is necessary to solve very complex mathematical equations which, for multimetallic systems, are of degree  $n+1$ , where  $n$  is the number of ions present in solution. The excellent correlation between experimental and theoretical data demonstrates that the biosorption process can be modelling.

### Keywords

Biosorption. Algae. Heavy metals. Langmuir's equation. Simulation.

## 1. INTRODUCCIÓN

La recuperación de metales pesados de los efluentes residuales, normalmente, se lleva a cabo a través de procesos físicos y químicos entre los que destacan la

precipitación química, coagulación, reducción, tecnologías de membrana, intercambio iónico y adsorción. Sin embargo, tales procesos, a menudo, no son ni eficientes ni económicamente viables.

La búsqueda de adsorbentes de bajo coste y fácil-

\* Trabajo recibido el día 16 de marzo de 2006 y aceptado en su forma final el día 15 de noviembre de 2006.

\*\* Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de C. Químicas, Universidad Complutense. Ciudad Universitaria, 28040-Madrid, España.

mente disponibles ha conducido a la investigación de materiales de origen biológico. Los microorganismos tales como hongos, bacterias, levaduras y algas pueden extraer metales pesados de las disoluciones acuosas y este fenómeno biológico se denomina bioadsorción<sup>[1 y 2]</sup>. El término se usa para indicar un número de procesos (adsorción física y química, intercambio iónico, complejación, quelación y micro-precipitación) independientes del metabolismo que tienen lugar, esencialmente, en la pared celular<sup>[3]</sup>.

El principal atractivo de la bioadsorción es que se trata de un proceso bastante barato y con buenos resultados de recuperación metálica. Se pueden utilizar como bioadsorbentes biomasa naturales, bien porque sean abundantes (algas) o residuales, procedentes de operaciones industriales (subproductos). Se obtienen, así, resultados, a menudo, comparables con los alcanzados con resinas de intercambio iónico<sup>[4-8]</sup>.

Por todas estas razones, la bioadsorción se puede considerar como una tecnología innovadora que emplea biomasa inactivas y muertas para la recuperación de metales pesados de disoluciones acuosas. Surge como alternativa a los métodos tradicionales y está despertando en los últimos años un gran interés en la comunidad científica, a la vista de los resultados obtenidos. Por otro lado, en la investigación y desarrollo de nuevos materiales bioadsorbentes tienen especial interés las algas, por su alta capacidad de adsorción y por su disponibilidad en cantidades casi ilimitadas<sup>[9-14]</sup>.

La biorrecuperación de metales pesados utilizando microorganismos se puede ver alterada por las propiedades de la superficie específica del organismo y de los parámetros físico-químicos de la disolución tales como pH, fuerza iónica, temperatura, concentración de biomasa y presencia de ligandos orgánicos o inorgánicos.

Sin embargo, las aguas residuales no contienen un solo metal sino que se encuentran presentes, simultáneamente, varios metales y, como consecuencia, puede producirse un fenómeno de competitividad entre los distintos iones metálicos, por los sitios activos presentes en la pared celular. La selectividad de la biomasa puede depender del tipo de biomasa y de su preparación, de la mezcla metálica en la disolución y de las características físico-químicas de la misma<sup>[4]</sup>.

Con la finalidad de definir los equilibrios químicos que tienen lugar entre las biomasa y los diferentes metales, se tienen que determinar las constantes de equilibrio en cada sistema. Uno de los modelos más citados en la bibliografía para la explicación cuantitativa del fenómeno de bioadsorción es el de Langmuir, especialmente cuando se usan algas como bioadsorbentes. Este modelo permite determinar la capacidad adsorbente máxima de la biomasa ( $q_{\max}$ ) y la constante de equilibrio o grado de afinidad que

presenta la biomasa con el adsorbato ( $b$ )<sup>[15]</sup>; esta última constante es, precisamente, una herramienta fundamental para definir los equilibrios químicos que puedan tener lugar en los diferentes sistemas objeto de análisis.

El estudio previo de los sistemas monometálicos es imprescindible para determinar el comportamiento de los distintos tipos de biomasa ante los diferentes metales; asimismo, también es necesaria la elaboración del modelo que cuantifique los sistemas con más de un metal. La determinación de las constantes de equilibrio, en este último caso, es más compleja puesto que debe tener en cuenta la posible competencia, entre los metales que existen en la disolución, por los sitios activos de la pared celular de la biomasa.

Conociendo las constantes de Langmuir, se puede prever el comportamiento de las diferentes biomasa con cada uno de los metales y, así, disponer de una herramienta muy útil para elegir el tipo de bioadsorbente a emplear puesto que, hasta el momento, no existen criterios claramente definidos en la selección de la biomasa. De esta manera, se podría determinar qué biomasa es mejor para solventar cada uno de los problemas que se pueda presentar en un determinado efluente contaminado.

A la vista de este planteamiento, con este trabajo se ha pretendido llevar a cabo una simulación matemática del proceso de bioadsorción, utilizando distintos tipos de algas como biomasa, con el objetivo de poder predecir lo que ocurriría en una situación real si se tratara un efluente contaminado con metales pesados con cualquiera de dichas algas, en los sistemas y condiciones considerados en la experimentación. Para acometer esta tarea, se ha tenido que disponer de datos de adsorción para que, una vez aplicado el modelo de Langmuir, pudieran conocerse los valores de  $q_{\max}$  y de  $b$  en cada caso, que, a su vez, son la base para el cálculo matemático a realizar. Tal estudio se ha realizado con sistemas monometálicos, bimetálicos y trimetálicos.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En la experimentación en sistemas monometálicos, se utilizaron las biomasa algales<sup>[16-18]</sup> que se recogen en la tabla I.

Todas, son biomasa marinas, excepto *Spirogyra insignis* que es de agua dulce, y se recogieron en su totalidad en territorio español. Las muestras utilizadas de *Codium vermilara*, *Chondrus crispus*, *Fucus spiralis* y *Ascophyllum nodosum* procedían de las costas atlánticas del noroeste de la península ibérica, mientras que el alga roja *Asparagopsis armata* era originaria de las costas mediterráneas de Málaga. Por último, *Spirogyra insignis* se recogió en el pantano de Valmayor (Madrid).

**Tabla I.** Identificación de las seis algas estudiadas

*Table I.* Identification of the six algae under study

	<b>Codium vermilara</b>	<b>Spirogyra insignis</b>	<b>Asparagopsis armata</b>	<b>Chondrus crispus</b>	<b>Fucus spiralis</b>	<b>Ascophyllum nodosum</b>
<b>División</b>	Algas verdes (Chlorophyta)	Algas verdes (Chlorophyta)	Algas rojas (Rhodophyta)	Algas rojas (Rhodophyta)	Algas marrones (Chromophyta)	Algas marrones (Chromophyta)
<b>Clase</b>	Chlorophyceae	Chlorophyceae	Rhodophyceae	Rhodophyceae	Phaeophyceae	Phaeophyceae
<b>Orden</b>	Codiales	Zygnematales	Bonnemaisoniales	Gigartinales	Fucales	Fucales
<b>Familia</b>	Codiaceae	Zygnemataceae	Bonnemaisoniaceae	Gigartinaceae	Fucaceae	Fucaceae
<b>Género</b>	Codium	Spirogyra	Asparagopsis	Chondrus	Fucus	Ascophyllum
<b>Especie</b>	vermilara	insignis	Armata	crispus	spiralis	nodosum

Una vez recibidas las muestras, se procedió a la preparación de las mismas. En primer lugar, se limpiaron concienzudamente de cualquier impureza que pudieran mostrar a simple vista y, a continuación, se lavaron con agua destilada repetidas veces. El sobrenadante recogido en cada lavado se centrifugó a 5.000 rpm durante 10-15 min, con una centrífuga Eppendorf modelo 5804. A continuación, tras retirar el líquido claro, el pelet se mezcló con la biomasa previamente lavada y todo ello se secó en una estufa a 60 °C y a peso constante. Cuando la muestra se hubo secado totalmente, se trituró en un molino Fritsch, modelo Pulverisette 6, hasta alcanzar un tamaño de partícula apropiado para realizar los ensayos de bioadsorción (<0.5 mm).

La experimentación se realizó utilizando disoluciones sintéticas de 1.000 mg/l en Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>, preparadas a partir de sus correspondientes nitratos o sulfatos, reactivos químicamente puros, por dilución en agua destilada. Para el ajuste del pH se utilizó ácido nítrico o sulfúrico, según el caso, diluidos bien al 10 o al 1 % en volumen y como reactivos básicos, amoniaco o NaOH químicamente puro, disueltos en agua destilada con una concentración de 1 g/l.

En primer lugar, se realizaron los ensayos de sistemas monometálicos suspendiendo la cantidad adecuada de biomasa en la disolución metálica y utilizando matraces de 100 ml dispuestos en una placa de agitación múltiple Selecta Multimatic 5S. A lo largo de los 120 minutos que duró cada ensayo, se tomaron alícuotas a distintos tiempos, para el control del proceso, que se centrifugaron también a 5.000 rpm. Al líquido sobrenadante se le medía el pH y se determinaba su concentración metálica por espectrofotometría de absorción atómica.

Para el análisis de los sistemas multimetálicos se utilizó la biomasa que mejores resultados ofreció en sistemas monometálicos (*Fucus spiralis*). La preparación de las muestras y el desarrollo de la experimen-

tación se desarrollaron siguiendo la misma metodología anterior.

Las concentraciones metálicas ensayadas fueron: 10, 25, 50, 100 y 150 mg/l. En los sistemas con más de un metal se establecieron diferentes series de experimentos en los que se fijaba la concentración del primer metal en un solo valor, dentro del intervalo de concentraciones anterior, y se hacía variar la de los restantes metales dentro del mismo intervalo.

Los modelos de Langmuir utilizados fueron:

— Sistemas monometálicos:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

siendo,  $q_{max}$  la capacidad máxima de adsorción de la biomasa y  $b$ , la constante de equilibrio de la reacción entre la biomasa y el metal.  $C_e$  y  $q_e$  son, respectivamente, la concentración metálica en equilibrio y la capacidad de adsorción de la biomasa.

Sistemas bimetálicos:

$$q_e(M_1) = \frac{q_{max} b_1 C_e(M_1)}{1 + b_1 C_e(M_1) + b_2 C_e(M_1)} \quad (2)$$

— Sistemas trimetálicos:

$$q_e(M_1) = \frac{q_{max} b_1 C_e(M_1)}{1 + b_1 C_e(M_1) + b_2 C_e(M_1) + b_3 C_e(M_1)} \quad (3)$$

siendo,  $b_1$ ,  $b_2$  y  $b_3$  las constantes de equilibrio de las reacciones entre la biomasa y los metales  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$ , respectivamente.

**Tabla II.** Valores de las constantes de Langmuir para los cinco sistemas monometálicos ensayados con cada una de las biomásas: *Codium vermilara* (1), *Spirogyra insignis* (2), *Asparagopsis armata* (3), *Chondrus crispus* (4), *Ascophyllum nodosum* (5) y *Fucus spiralis* (6).

Table II. Values of Langmuir's constants for the five monometallic systems tested with each one of the biomass: *Codium vermilara* (1), *Spirogyra insignis* (2), *Asparagopsis armata* (3), *Chondrus crispus* (4), *Ascophyllum nodosum* (5) and *Fucus spiralis* (6).

Algas	Valores de $q_{\max}$									
	Cadmium		Nickel		Zinc		Copper		Lead	
	$q_{\max}$ (mmol/g)	b (l/mmol)								
1	0,19	11,15	0,22	5,34	0,36	1,80	0,27	8,92	0,30	23,45
2	0,20	13,59	0,30	2,57	0,32	2,58	0,30	5,51	0,25	117,87
3	0,29	10,61	0,29	7,23	0,33	4,92	0,33	8,37	0,31	9,10
4	0,67	6,37	0,63	2,83	0,70	4,63	0,64	2,47	0,98	2,08
5	0,78	17,34	0,74	7,90	0,64	14,38	0,93	10,39	0,86	19,15
6	1,02	12,67	0,85	7,92	0,81	6,94	1,12	10,87	0,98	26,72

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Ensayos monometálicos

En la tabla II se muestran los valores relativos a las constantes  $q_{\max}$  y b de cada uno de los treinta sistemas monometálicos estudiados, expresados en unidades molares. En la tabla III se muestran los coeficientes de determinación de los diferentes sistemas analizados, los cuales miden el grado de ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir. Su valor muy próximo a la unidad indica un ajuste casi perfecto.

#### 3.2. Ensayos multimetálicos

La tabla IV recoge los resultados obtenidos en los diez sistemas bimetálicos posibles con los cinco me-

tales indicados anteriormente y el alga marrón *Fucus spiralis*. En ella, se muestran los valores relativos a las constantes de Langmuir,  $q_{\max}$  y b, de cada uno de los metales ( $b_1$  y  $b_2$ ) en unidades molares; recoge, también, los valores de los coeficientes de (correlación) para cada uno de ellos ( $R_1^2$  y  $R_2^2$ ), los cuales miden el grado de ajuste de los datos experimentales al modelo.

Solamente, se consideró un único sistema trimetálico (Cd, Cu, Ni), debido al crecimiento exponencial, con el número de metales en disolución, del número de experimentos a realizar para tener definido un sistema. Los valores relativos a las constantes  $q_{\max}$  y b de cada uno de los metales en unidades molares, así como los valores del coeficiente de correlación para cada uno de los metales ( $R_{Cd}^2$ ,  $R_{Ni}^2$  y  $R_{Cu}^2$ ) se muestran en la tabla V.

**Tabla III.** Coeficientes de correlación de los sistemas recogidos en la Tabla II

Table III. Linear regression coefficients of the systems collected in Table II

	Cadmium	Nickel	Zinc	Copper	Lead
<i>Codium vermilara</i>	0,99	0,99	0,96	0,99	0,99
<i>Spirogyra insignis</i>	0,99	0,97	0,95	0,97	0,99
<i>Asparagopsis armata</i>	0,96	0,99	0,99	0,99	0,99
<i>Chondrus crispus</i>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98
<i>Ascophyllum nodosum</i>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
<i>Fucus spiralis</i>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

**Tabla IV.** Valores de las constantes de Langmuir para los sistemas bimetálicos estudiados

*Table IV. Values of Langmuir's constants for the bimetallic systems under study*

Sistema	$q_{\max}$ (mmol/g)	$b_1$ (L/mmol)	$b_2$ (L/mmol)	$R_1^2$	$R_2^2$
Cd-Ni	0,75	21,79	5,32	0,99	0,99
Cd-Zn	0,80	21,50	7,57	0,99	0,95
Cd-Cu	0,96	7,28	17,61	0,97	0,98
Cd-Pb	1,09	3,03	44,25	0,81	0,86
Ni-Zn	0,64	9,89	12,61	0,94	0,99
Ni-Cu	0,92	1,98	18,66	0,85	0,98
Ni-Pb	0,97	1,03	93,46	0,69	0,70
Zn-Cu	0,95	1,98	15,70	0,71	0,99
Zn-Pb	1,04	1,36	50,00	0,70	0,84
Cu-Pb	1,07	5,48	44,44	0,92	0,89

Nota: Los metales 1 y 2 son los que aparecen en primer y segundo lugar, respectivamente, en cada sistema.

**Tabla V.** Valores de las constantes de Langmuir para el sistema trimetálico Cd-Ni-Cu

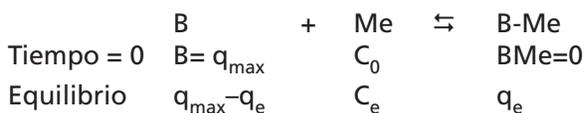
*Table V. Values of de Langmuir's constants for the trimetallic system Cd-Ni-Cu*

	$q_{\max}$ (mmol/g)	$b_{\text{Cd}}$ (L/mmol)	$b_{\text{Ni}}$ (L/mmol)	$b_{\text{Cu}}$ (L/mmol)	$R_{\text{Cd}}^2$	$R_{\text{Ni}}^2$	$R_{\text{Cu}}^2$
<b>Cd-Ni-Cu</b>	0,9333	6,3939	1,8218	17,8891	0,94	0,82	0,99

### 3.3. Simulación matemática

#### 3.3.1. Sistemas monometálicos

Una vez comprobado el adecuado ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir, se puede decir que la biomasa se comporta según los supuestos del mismo describiendo, por tanto, equilibrios del tipo:



A tiempo 0, B sería la concentración inicial de la biomasa,  $C_0$  la concentración inicial del metal y 0 sería la cantidad inicial de metal fijado sobre la biomasa.

La hipótesis de Langmuir es que todos los sitios activos de la biomasa disponibles para el metal se encuentran inicialmente libres por lo que  $B=q_{\max}$ ; además, el número de sitios ocupados por el metal sobre la biomasa en el equilibrio se identifica con  $q_e$  y, por tanto, los sitios activos que han quedado libres en el equilibrio sería  $q_{\max} - q_e$ . Por tanto, la constante de equilibrio, b, tiene la siguiente expresión:

$$b = \frac{q_e}{C_e (q_{\max} - q_e)} \quad (4)$$

que es, precisamente, la ecuación de Langmuir (1). Una vez definido el equilibrio, se pueden plantear tres distintos supuestos de cálculo, de acuerdo con unos datos iniciales conocidos:  $C_e$ ,  $q_e$  y  $C_0$ . Es decir, conocido uno de ellos ha sido posible calcular los otros dos, utilizando para ello los parámetros de Langmuir conocidos de antemano y recogidos en las tablas II, IV y V.

En sistemas monometálicos se dispone para dicho cálculo, por tanto, como punto de partida de la ecuación de Langmuir (1) y la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{B} \quad (5)$$

la cual permite el conocimiento de la capacidad de adsorción de la biomasa a partir de los datos experimentales.

#### 3.3.1.1. Conocido $C_e$ , calcular $q_e$ y $C_0$

Es el caso de que se quiera reducir la concentración de metal a un nivel determinado ( $C_e$ ) y se necesite conocer qué cantidad va a retener la biomasa ( $q_e$ ) y de qué concentración se debería partir ( $C_0$ ). Este cálculo se resolvería hallando  $q_e$  con la expresión (1), despejando  $C_0$  de la expresión (5); no obstante, para mayor como-

didad el valor de B se puede expresar directamente en g/l por lo que desaparece el volumen del numerador de la expresión (5) al estar incluido en dicho valor:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (6)$$

siendo  $q_e$  conocido.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{B}, \quad (7)$$

de donde  $C_0 = q_e \cdot B + C_e$  siendo  $C_0$  conocido.

### 3.3.1.2. Conocido $q_e$ , calcular $C_e$ y $C_0$

Es el caso de que se quiera recuperar una determinada cantidad de metal ( $q_e$ ) y se desee conocer cuanto metal quedará en la disolución al final del proceso ( $C_e$ ) y de qué concentración habría que partir ( $C_0$ ). Para ello, se operaría del siguiente modo:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}, \quad q_{max} \cdot b \cdot C_e =$$

$$q_e \cdot (1 + b \cdot C_e), \quad q_{max} \cdot b \cdot C_e = q_e + q_e \cdot b \cdot C_e$$

de donde  $C_e \cdot (q_{max} \cdot b - b \cdot q_e) = q_e$ , por lo que

$$C_e = \frac{q_e}{q_{max} \cdot b - b \cdot q_e}$$

$$C_e = \frac{q_e}{b \cdot (q_{max} - q_e)}$$

siendo  $C_e$  conocido. (8)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{B}, \quad C_0 = q_e \cdot B + C_e$$

siendo  $C_0$  conocido. (9)

### 3.3.1.3. Conocido $C_0$ , calcular $C_e$ y $q_e$

En este caso partiendo de una concentración metálica conocida ( $C_0$ ) se quiere conocer qué cantidad de metal se podrá recuperar ( $q_e$ ) y la cantidad de metal que va a quedar en la disolución en el equilibrio ( $C_e$ ). Para ello el proceso de cálculo sería el siguiente:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{B}, \quad C_e = C_0 - q_e \cdot B$$

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}, \text{ sustituyendo } C_e:$$

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot (C_0 - q_e \cdot B)}{1 + b \cdot (C_0 - q_e \cdot B)}$$

$$q_e + b \cdot q_e \cdot (C_0 - q_e \cdot B) = q_{max} \cdot b \cdot (C_0 - q_e \cdot B)$$

$$q_e + b \cdot q_e \cdot C_0 - b$$

$$\cdot q_e^2 \cdot B = q_{max} \cdot b \cdot C_0 -$$

$$q_{max} \cdot b \cdot q_e \cdot B$$

con lo que se llega a:

$$-b \cdot B \cdot q_e^2 + (1 + b \cdot C_0 + q_{max} \cdot b \cdot B)$$

$$q_e - q_{max} \cdot b \cdot C_0 = 0 \quad (10)$$

Se llega, pues, a una ecuación de segundo grado en la que la incógnita es  $q_e$ , ya que el resto de los datos que aparecen en la ecuación (10) son conocidos para cada sistema y cada biomasa.

Por tanto, si se llama X al coeficiente de  $q_e^2$ , Y al de  $q_e$  y Z al término independiente, es decir:

$$X = -b \cdot B$$

$$Y = 1 + b \cdot C_0 + q_{max} \cdot b \cdot B$$

$$Z = -q_{max} \cdot b \cdot C_0$$

La solución y, por lo tanto, el valor de  $q_e$  que se quiere calcular vendrá dado por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{-Y \pm \sqrt{Y^2 - 4 \cdot X \cdot Z}}{2 \cdot X},$$

siendo  $q_e$  conocido. (11)

Al ser una ecuación de segundo grado, existen dos soluciones pero sólo sería válida la solución positiva. Por tanto, el valor de  $q_e$  es único. A partir del cual ya se puede calcular también  $C_e$ :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{B}, \quad C_e = C_0 - q_e \cdot B$$

siendo  $q_e$  conocido. (12)

### 3.3.2. Sistemas bimetálicos

En sistemas bimetálicos se operaría de modo análogo a como se ha hecho con los sistemas monometálicos pero, en este caso, se introducen de partida dos nuevas ecuaciones correspondientes al segundo metal, por lo que se tienen que considerar ahora cuatro

ecuaciones e1

$$q_{e1} = \frac{q_{max} \cdot b_1 \cdot C_{e1}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2}}$$

$$q_{e2} = \frac{q_{max} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2}} \quad (13)$$

$$q_{e1} = \frac{(C_{01} - C_{e1})}{B} \quad q_{e2} = \frac{(C_{02} - C_{e2})}{B} \quad (14)$$

Los supuestos que podrían plantearse son también equivalentes a los tres planteados con los sistemas monometálicos. Así, el tratamiento matemático seguido es totalmente análogo:

### 3.3.2.1. Conocido $C_{e1}$ y $C_{e2}$ calcular $q_{e1}$ , $q_{e2}$ , $C_{01}$ y $C_{02}$

$$q_{e1} = \frac{q_{max} \cdot b_1 \cdot C_{e1}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2}}$$

siendo  $q_{e1}$  conocido. (15)

$$q_{e2} = \frac{q_{max} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2}}$$

siendo  $q_{e2}$  conocido. (16)

$$q_{e1} = \frac{(C_{01} - C_{e1})}{B}, C_{01} = q_{e1} \cdot B + C_{e1}$$

siendo  $C_{01}$  conocido. (17)

$$q_{e2} = \frac{(C_{02} - C_{e2})}{B}, C_{02} = q_{e2} \cdot B + C_{e2}$$

siendo  $C_{02}$  conocido. (18)

### 3.3.2.2. Conocido $q_{e1}$ y $q_{e2}$ , calcular $C_{e1}$ , $C_{e2}$ , $C_{01}$ y $C_{02}$

Dividiendo entre sí las dos ecuaciones de Langmuir (13) que expresan la adsorción de cada uno de los metales, se obtiene:

$$\frac{q_{e1}}{q_{e2}} = \frac{b_1 \cdot C_{e1}}{b_2 \cdot C_{e2}}, C_{e1} = \frac{q_{e1} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{q_{e2} \cdot b_1} \quad (19)$$

Sustituyendo este valor en una de ellas, se llega a una expresión con una sola incógnita:

$$q_{e2} = \frac{q_{max} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{1 + b_1 \cdot \left( \frac{q_{e1} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{q_{e2} \cdot b_1} \right) + b_2 \cdot C_{e2}}$$

$$q_{e2} = C_{e2} \cdot b_2 (q_{max} - q_{e1} - q_{e2})$$

que permite calcular, en este caso,  $C_{e2}$ . Valor que sustituido en la expresión (19) conduce a  $C_{e1}$ ; a su vez, con ambos valores de  $C_e$  se calculan las correspondientes concentraciones iniciales de los dos metales  $C_{01}$  y  $C_{02}$ , con lo que se llega a:

$$C_{e2} = \frac{q_{e2}}{b_2 \cdot (q_{max} - q_{e1} - q_{e2})}$$

siendo  $C_{e2}$  conocido. (20)

$$C_{e1} = \frac{q_{e1} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{q_{e2} \cdot b_1}$$

siendo  $C_{e1}$  conocido. (21)

$$q_{e1} = \frac{(C_{01} - C_{e1})}{B}, C_{01} = q_{e1} \cdot B + C_{e1}$$

siendo  $C_{01}$  conocido. (22)

$$q_{e2} = \frac{(C_{02} - C_{e2})}{B}, C_{02} = q_{e2} \cdot B + C_{e2}$$

siendo  $C_{02}$  conocido. (23)

### 3.3.2.3. Conocido $C_{01}$ y $C_{02}$ calcular $C_{e1}$ , $C_{e2}$ , $q_{e1}$ y $q_{e2}$

$$q_{e1} = \frac{(C_{01} - C_{e1})}{B}, C_{e1} = C_{01} - q_{e1} \cdot B \quad (24)$$

$$q_{e2} = \frac{(C_{02} - C_{e2})}{B}, C_{e2} = C_{02} - q_{e2} \cdot B \quad (25)$$

$$\frac{q_{e1}}{q_{e2}} = \frac{b_1 \cdot C_{e1}}{b_2 \cdot C_{e2}} = \frac{b_1 \cdot (C_{01} - q_{e1} \cdot B)}{b_2 \cdot (C_{02} - q_{e2} \cdot B)} \quad (26)$$

Desarrollando la expresión (26) se llega a una ecuación en la que se expresa  $q_{e2}$  en función de  $q_{e1}$ :

$$q_{e1} \cdot b_2 (C_{02} - q_{e2} \cdot B) = q_{e2} \cdot b_1 (C_{01} - q_{e1} \cdot B)$$

$$q_{e2} = \frac{q_{e1} \cdot b_2 \cdot C_{02}}{b_1 \cdot C_{01} + q_{e1} \cdot (b_2 \cdot B - b_1 \cdot B)} \quad (27)$$

Por otro lado, sustituyendo los valores de  $C_{e1}$  y  $C_{e2}$  en función de  $C_{01}$  y  $C_{02}$  en la expresión (13) y  $q_{e1}$  y  $q_{e2}$ , según (14), se obtiene otra expresión de  $q_{e2}$  en función de  $q_{e1}$ :

$$q_{e1} = \frac{q_{max} \cdot b_1 \cdot C_{e1}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2}} =$$

$$\frac{q_{max} \cdot b_1 \cdot (C_{01} + q_{e1} \cdot B)}{1 + b_1 \cdot (C_{01} + q_{e1} \cdot B) + b_2 \cdot (C_{02} + q_{e2} \cdot B)} \quad (28)$$

donde se llega a:

$$q_{e2} = \frac{D \cdot q_{e1} - b_1 \cdot B \cdot q_{e1}^2 - q_{max} \cdot b_1 \cdot C_{01}}{b_2 \cdot B \cdot q_{e1}} \quad (29)$$

siendo:

$$D = 1 + b_1 \cdot C_{01} + b_2 \cdot C_{02} + q_{max} \cdot b_1 \cdot B$$

Por tanto, se tienen dos ecuaciones diferentes de  $q_{e2}$  en función de  $q_{e1}$  por lo que igualando (27) a (29), se obtiene una expresión en función de una sola incógnita,  $q_{e1}$ .

$$q_{e2} = \frac{q_{e1} \cdot b_2 \cdot C_{02}}{b_1 \cdot C_{01} + q_{e1} \cdot (b_1 \cdot B - b_1 \cdot B)} =$$

$$\frac{D \cdot q_{e1} - b_1 \cdot B \cdot q_{e1}^2 - q_{max} \cdot b_1 \cdot C_{01}}{b_2 \cdot B \cdot q_{e1}}$$

Desarrollando esta expresión, se obtiene una ecuación de tercer grado en  $q_{e1}$  donde los coeficientes de los diferentes términos de  $q_{e1}$  así como el término independiente son conocidos:

$$E \cdot q_{e1}^3 + F \cdot q_{e1}^2 + G \cdot q_{e1} + H = 0,$$

*por lo que  $q_{e1}$  es conocido* (30)

siendo:

$$E = b_1 \cdot B^2 \cdot b_2 - b_1^2 \cdot B^2$$

$$F = b_2^2 \cdot C_{02} \cdot B + b_1^2 \cdot C_{01} \cdot B - D \cdot b_2 \cdot B + D \cdot b_1 \cdot B$$

$$G = q_{max} \cdot b_1 \cdot C_{01} \cdot b_2 \cdot B - q_{max} \cdot b_1^2 \cdot C_{01} \cdot B - b_1 \cdot C_{01} \cdot D$$

$$H = q_{max} \cdot b_1^2 \cdot C_{01}$$

Esta ecuación tiene tres soluciones pero sólo una es válida, en el caso que se está estudiando. Por lo general, alguna es negativa y se rechaza automáticamente. De las soluciones positivas hay que considerar aquella que aporte resultados coherentes del resto de los parámetros. Por ejemplo, si conduce a un valor de  $q_{e2}$  negativo no sería válida tampoco esa solución.

Una vez que se conoce el valor de  $q_{e1}$ , se puede deducir el de  $C_{e1}$  a través de la expresión (14); sustituyendo ambos valores en la (13), se puede calcular  $C_{e2}$  y utilizando, por ejemplo, la expresión (25) se obtendría el valor de  $q_{e2}$ . Por tanto:

$$q_{e1} = \frac{(C_{01} - C_{e1})}{B}, C_{e1} = C_{01} - q_{e1} \cdot B,$$

*siendo  $C_{e1}$  conocido* (31)

Por otro lado:

$$q_{e1} = \frac{q_{max} \cdot b_1 \cdot C_{e1}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2}}, q_{max} \cdot b_1 \cdot C_{e1} =$$

$$q_{e1} + b_1 \cdot C_{e1} \cdot q_{e1} + b_2 \cdot C_{e2} \cdot q_{e1}$$

$$q_{max} \cdot b_1 \cdot C_{e1} - q_{e1} - q_{e1} \cdot b_1 \cdot C_{e1} = b_2 \cdot C_{e2} \cdot q_{e1}$$

$$\frac{C_{e1} \cdot (q_{max} \cdot b_1 - q_{e1} \cdot b_1) - q_{e1}}{b_2 \cdot q_{e1}} = C_{e2}$$

*siendo  $C_{e2}$  conocido* (32)

$$\frac{q_{e1}}{q_{e2}} = \frac{b_1 \cdot C_{e1}}{b_2 \cdot C_{e2}}, q_{e2} = \frac{q_{e1} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{b_1 \cdot C_{e1}}$$

*siendo  $q_{e2}$  conocido* (33)

### 3.3.3. Sistemas trimetálicos

En sistemas trimetálicos, habría que añadir dos ecuaciones más por la presencia del tercer metal en la disolución por lo que, ahora, son seis las ecuaciones de partida para resolver las distintas situaciones de cálculo. Para no complicar mucho los desarrollos ma-

temáticos que es necesario realizar, en este caso, se indican solamente las expresiones finales, puesto que se operaría de manera análoga a como se hizo en los sistemas bimetálicos:

$$q_{e1} = \frac{q_{max} \cdot b_1 \cdot C_{e1}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2} + b_3 \cdot C_{e3}}$$

$$q_{e1} = \frac{(C_{01} - C_{e1})}{B} \quad (34)$$

$$q_{e2} = \frac{q_{max} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2} + b_3 \cdot C_{e3}}$$

$$q_{e2} = \frac{(C_{02} - C_{e2})}{B} \quad (35)$$

$$q_{e3} = \frac{q_{max} \cdot b_3 \cdot C_{e3}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2} + b_3 \cdot C_{e3}}$$

$$q_{e3} = \frac{(C_{03} - C_{e3})}{B} \quad (36)$$

Los supuestos que podrían plantearse son, también, totalmente equivalentes a los planteados en los sistemas mono y bimetálicos:

### 3.3.3.1. Conocido $C_{e1}$ , $C_{e2}$ y $C_{e3}$ calcular $q_{e1}$ , $q_{e2}$ , $q_{e3}$ , $C_{01}$ , $C_{02}$ y $C_{03}$

$$q_{e1} = \frac{q_{max} \cdot b_1 \cdot C_{e1}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2} + b_3 \cdot C_{e3}},$$

*siendo  $q_{e1}$  conocido* (37)

$$\frac{q_{e1}}{q_{e2}} = \frac{b_1 \cdot C_{e1}}{b_2 \cdot C_{e2}}, \quad q_{e2} = \frac{q_{e1} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{b_1 \cdot C_{e1}},$$

*siendo  $q_{e2}$  conocido* (38)

$$\frac{q_{e1}}{q_{e3}} = \frac{b_1 \cdot C_{e1}}{b_3 \cdot C_{e3}}, \quad q_{e3} = \frac{q_{e1} \cdot b_3 \cdot C_{e3}}{b_1 \cdot C_{e1}},$$

*siendo  $q_{e3}$  conocido* (39)

$$q_{e1} = \frac{(C_{01} - C_{e1})}{B}, \quad C_{01} = q_{e1} \cdot B + C_{e1}$$

*siendo  $C_{01}$  conocido* (40)

$$q_{e2} = \frac{(C_{02} - C_{e2})}{B}, \quad C_{02} = q_{e2} \cdot B + C_{e2}$$

*siendo  $C_{02}$  conocido* (41)

$$q_{e3} = \frac{(C_{03} - C_{e3})}{B}, \quad C_{03} = q_{e3} \cdot B + C_{e3}$$

*siendo  $C_{03}$  conocido* (42)

### 3.3.3.2. Conocido $q_{e1}$ , $q_{e2}$ y $q_{e3}$ , calcular $C_{e1}$ , $C_{e2}$ , $C_{e3}$ , $C_{01}$ , $C_{02}$ y $C_{03}$

Dividiendo dos a dos las ecuaciones de Langmuir que expresan la adsorción de cada uno de los metales, se obtiene la expresión de  $C_{e1}$  y  $C_{e3}$  en función de  $C_{e2}$ :

$$\frac{q_{e1}}{q_{e2}} = \frac{b_1 \cdot C_{e1}}{b_2 \cdot C_{e2}}, \quad C_{e1} = \frac{q_{e1} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{q_{e2} \cdot b_1} \quad (43)$$

$$\frac{q_{e2}}{q_{e3}} = \frac{b_2 \cdot C_{e2}}{b_3 \cdot C_{e3}}, \quad C_{e3} = \frac{q_{e2} \cdot b_3 \cdot C_{e2}}{q_{e3} \cdot b_2} \quad (44)$$

Sustituyendo en la ecuación de Langmuir (35) el valor de  $C_{e1}$  y de  $C_{e3}$  de las expresiones (43) y (44), obtenemos el valor de  $q_{e2}$  en función de  $C_{e2}$ :

$$q_{e2} = \frac{q_{max} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{1 + b_1 \cdot \frac{b_2 \cdot C_{e2} \cdot q_{e1}}{q_{e2} \cdot b_1} + b_2 \cdot C_{e2} + b_3 \cdot \frac{q_{e2} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{q_{e2} \cdot b_3}} \quad (45)$$

Despejando  $C_{e2}$  en dicha expresión se determinaría su valor y una vez conocido éste, se podrían calcular los valores de  $C_{e1}$  y  $C_{e3}$  a través de las expresiones (43) y (44). Por último, las concentraciones iniciales se pueden obtener deduciendo su valor en las expresiones (34), (35) y (36). Por tanto:

$$C_{e2} = \frac{q_{e2}}{b_2 \cdot (q_{max} - q_{e1} - q_{e2} - q_{e3})},$$

*siendo  $C_{e2}$  conocido* (46)

$$\frac{q_{e1}}{q_{e2}} = \frac{b_1 \cdot C_{e1}}{b_2 \cdot C_{e2}}, \quad C_{e1} = \frac{q_{e1} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{q_{e2} \cdot b_1},$$

siendo  $C_{e1}$  conocido (47)

$$\frac{q_{e2}}{q_{e3}} = \frac{b_2 \cdot C_{e2}}{b_3 \cdot C_{e3}}, \quad C_{e2} = \frac{q_{e3} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{q_{e2} \cdot b_3},$$

siendo  $C_{e3}$  conocido (48)

$$q_{e2} = \frac{(C_{02} - C_{e2})}{B}, \quad C_{02} = q_{e2} \cdot B + C_{e2}$$

siendo  $C_{02}$  conocido (49)

$$q_{e1} = \frac{(C_{01} - C_{e1})}{B}, \quad C_{01} = q_{e1} \cdot B + C_{e1}$$

siendo  $C_{01}$  conocido (50)

$$q_{e3} = \frac{(C_{03} - C_{e3})}{B}, \quad C_{03} = q_{e3} \cdot B + C_{e3}$$

siendo  $C_{01}$  conocido (51)

**3.3.3.3. Conocido  $C_{01}$ ,  $C_{02}$  y  $C_{03}$ , calcular  $C_{e1}$ ,  $C_{e2}$ ,  $C_{e3}$ ,  $q_{e1}$ ,  $q_{e2}$  y  $q_{e3}$**

Este caso, como se ha comprobado en los sistemas monometálicos y bimetálicos, es el más complejo de todos por lo que conviene desarrollarlo en varias etapas. En primer lugar, se despejan en las expresiones (34), (35) y (36) los valores de  $C_e$  en función de  $q_e$  para cada uno de los metales del sistema:

$$q_{e1} = \frac{(C_{01} - C_{e1})}{B}, \quad C_{e1} = C_{01} - q_{e1} \cdot B \quad (52)$$

$$q_{e2} = \frac{(C_{02} - C_{e2})}{B}, \quad C_{e2} = C_{02} - q_{e2} \cdot B \quad (53)$$

$$q_{e3} = \frac{(C_{03} - C_{e3})}{B}, \quad C_{e3} = C_{03} - q_{e3} \cdot B \quad (54)$$

Sustituyendo estos valores de  $C_{e1}$  y  $C_{e2}$  en la expresión (26), se obtiene una expresión de  $q_{e1}$  en función de  $q_{e2}$ ,

$$\frac{q_{e1}}{q_{e2}} = \frac{b_1 \cdot C_{e1}}{b_2 \cdot C_{e2}} = \frac{b_1 \cdot (C_{01} - q_{e1} \cdot B)}{b_2 \cdot (C_{02} - q_{e2} \cdot B)} \quad (55)$$

La expresión de  $q_{e1}$  en función de  $q_{e2}$  viene dada por:

$$q_{e1} = \frac{q_{e2} \cdot b_1 \cdot C_{01}}{b_2 \cdot C_{02} + q_{e2} \cdot B \cdot (b_1 - b_2)} \quad (56)$$

Por otro lado, procediendo de la misma manera, se despeja  $q_{e3}$  en función de  $q_{e2}$  utilizando la expresión (48):

$$\frac{q_{e2}}{q_{e3}} = \frac{b_2 \cdot C_{e2}}{b_3 \cdot C_{e3}} = \frac{b_2 \cdot (C_{02} - q_{e2} \cdot B)}{b_3 \cdot (C_{03} - q_{e3} \cdot B)} \quad (57)$$

$$q_{e3} = \frac{q_{e2} \cdot b_3 \cdot C_{03}}{b_2 \cdot C_{02} + q_{e2} \cdot B \cdot (b_3 - b_2)} \quad (58)$$

Considerando la ecuación de Langmuir para  $q_{e1}$  en función de las concentraciones iniciales de cada uno de los metales presentes en la disolución, se llega a la siguiente expresión:

$$q_{e1} = \frac{q_{max} \cdot b_1 \cdot (C_{01} - q_{e1} \cdot B)}{1 + b_1 \cdot (C_{01} - q_{e1} \cdot B) + b_2 \cdot (C_{02} - q_{e2} \cdot B) + b_3 \cdot (C_{03} - q_{e3} \cdot B)} \quad (59)$$

Sustituyendo en ella los valores de  $q_{e1}$  y  $q_{e3}$  de las expresiones (56) y (58) y tras un desarrollo muy complejo, se llega a otra ecuación de  $q_{e1}$  en función de  $q_{e2}$ ,

$$q_{e1} = \frac{q_{e2}^2 \cdot L + q_{e2} \cdot N + O}{q_{e2}^3 \cdot K + q_{e2}^2 \cdot (ZH + I) + q_{e2} \cdot (GH - J) + FH} \quad (60)$$

siendo:

$$\begin{aligned} D &= b_3 + b_1 - 2 \cdot b_2 \\ E &= b_1 \cdot b_3 + b_2^2 - b_2 \cdot b_3 - b_1 \cdot b_2 \\ F &= b_2^2 \cdot C_{02}^2 \\ G &= b_2 \cdot C_{02} \cdot B - D \\ Z &= B^2 \cdot E \\ H &= q_{max} \cdot b_1^2 \cdot C_{01} \\ I &= b_1^2 \cdot B^2 \cdot C_{01} \cdot (b_2 - b_3) - b_2 \cdot B \cdot G + b_3^2 \cdot C_{03} \cdot B_2 \cdot (b_2 - b_1) \\ J &= b_1^2 \cdot B \cdot C_{01} \cdot b_2 \cdot C_{02} + b_2 \cdot B \cdot F + b_3^2 \cdot C_{03} \cdot B_2 \cdot (b_2 - b_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K &= -b_2 \cdot B \cdot Z \\
 L &= B_2 \cdot b_2^2 \cdot b_1 \cdot q_{max} \cdot C_{01} - B^2 \cdot b_2 \cdot b_1 \cdot q_{max} \\
 &\quad \cdot C_{01} \cdot b_3 \\
 N &= b_1 \cdot b_2 \cdot b_3 \cdot C_{01} \cdot C_{02} \cdot q_{max} \cdot B - 2 \cdot b_1 \cdot b_2^2 \\
 &\quad \cdot C_{02} \cdot C_{01} \cdot q_{max} \cdot B \\
 O &= b_1 \cdot b_2^2 \cdot C_{02}^2 \cdot C_{01} \cdot q_{max}
 \end{aligned}$$

Esta ecuación expresa  $q_{e1}$  en función de  $q_{e2}$  al igual que (56). Igualando ambas expresiones, se deduce el valor de  $q_{e2}$ :

$$\begin{aligned}
 &\frac{q_{e2} \cdot b_1 \cdot C_{01}}{b_2 \cdot C_{02} + q_{e2} \cdot B \cdot (b_1 - b_2)} = \\
 &\frac{q_{e2}^2 \cdot L + q_{e2} \cdot N + O}{q_{e2}^3 \cdot K + q_{e2}^2 \cdot (ZH + I) + q_{e2} \cdot (GH - J) + FH} \\
 &P \cdot q_{e2}^4 + Q \cdot q_{e2}^3 + R \cdot q_{e2}^2 + S \cdot q_{e2} + T = 0, \\
 &\text{resolviendo } q_{e2} \text{ es conocido} \quad (61)
 \end{aligned}$$

siendo:

$$\begin{aligned}
 P &= b_1 \cdot C_{01} \cdot K \\
 Q &= b_1 \cdot C_{01} \cdot Z \cdot H + b_1 \cdot C_{01} \cdot I - B \cdot L \cdot b_1 + B \\
 &\quad \cdot L \cdot b_2 \\
 R &= b_1 \cdot C_{01} \cdot G \cdot H - b_1 \cdot C_{01} \cdot J - b_2 \cdot C_{02} \cdot L - B \\
 &\quad \cdot b_1 \cdot N + B \cdot N \cdot b_2 \\
 S &= b_1 \cdot C_{01} \cdot F \cdot H - b_2 \cdot C_{02} \cdot N - B \cdot O \cdot b_1 - \\
 &\quad B \cdot O \cdot b_2 \\
 T &= -b_2 \cdot C_{02} \cdot O
 \end{aligned}$$

De la ecuación (61) existen cuatro soluciones que la resuelven y sólo una tiene sentido para el tipo de experimentación que se está realizando, el procedimiento a seguir para elegir la solución válida es el mismo que en casos anteriores. Una vez conocido el valor de  $q_{e2}$  se despeja  $C_{e2}$  de la expresión (35) y se calcula su valor. Introduciendo el valor de  $q_{e2}$  en las ecuaciones (56) y (58), se obtienen los valores de  $q_{e1}$  y  $q_{e3}$ . Posteriormente, mediante las ecuaciones (34) y (36) se calculan  $C_{e1}$  y  $C_{e3}$ , respectivamente. Por tanto:

$$\begin{aligned}
 q_{e2} &= \frac{(C_{02} - C_{e2})}{B}, \quad C_{e2} = C_{02} - q_{e2} \cdot B \\
 &\text{siendo } C_{02} \text{ conocido} \quad (62)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_{e1} &= \frac{q_{e2} \cdot b_1 \cdot C_{01}}{b_2 \cdot C_{02} + q_{e2} \cdot B \cdot (b_1 - b_2)}, \\
 &\text{siendo } q_{e1} \text{ conocido} \quad (63)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_{e1} &= \frac{(C_{01} - C_{e1})}{B}, \quad C_{e1} = C_{01} - q_{e1} \cdot B \\
 &\text{siendo } C_{e1} \text{ conocido} \quad (64)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_{e3} &= \frac{q_{e2} \cdot b_3 \cdot C_{03}}{b_2 \cdot C_{02} + q_{e2} \cdot B \cdot (b_3 - b_2)}, \\
 &\text{siendo } q_{e3} \text{ conocido} \quad (65)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_{e3} &= \frac{(C_{03} - C_{e3})}{B}, \quad C_{e3} = C_{03} - q_{e3} \cdot B \\
 &\text{siendo } C_{03} \text{ conocido} \quad (66)
 \end{aligned}$$

Por tanto se constata que el grado de complejidad de las ecuaciones que se tienen que manejar crece a medida que aumenta el número de metales en disolución, siendo el tercero, de los supuestos de cálculo manejados (conocidas las concentraciones metálicas iniciales, calcular la cantidad de metal retenido por la biomasa y la que quedaría en disolución en el equilibrio), el que mayor dificultad presenta, de todos ellos. En este caso, habría que resolver ecuaciones de grado  $n+1$  siendo  $n$  el número de metales presentes en disolución.

Los resultados que fueron obteniéndose con todos estos cálculos coincidieron, en todos los casos, con los datos experimentales obtenidos. La conclusión más importante de todo ello es que el proceso de bioadsorción se puede modelar, es decir, se puede predecir lo que va a ocurrir en él bajo distintos supuestos.

Para comprobar este extremo, considérese, por ejemplo, el caso más complicado de cálculo y por ello el más desfavorable, es decir, el caso c) del sistema trimetálico, en el que conociendo las concentraciones iniciales de cada uno de los metales se quieren calcular las condiciones de equilibrio ( $q_e$  y  $C_e$  de los tres metales).

Así, por ejemplo, considérese el caso de la concentración más elevada de los tres metales; más concretamente, experimentalmente, se partió de una disolución que contenía 134 ppm de Cd, 130 ppm de Ni y 134 ppm de Cu, es decir, 1,19, 2,21 y 2,11 mmol/l, respectivamente. Los valores de  $q_{max}$  y de las constantes de afinidad ( $b$ ) de cada uno de los metales vienen expresados en la tabla (V). Recuérdese que  $b$  representaba la concentración de biomasa expresada en g/l (que en este caso fue 0,5). Todos estos datos permiten calcular los siguientes parámetros:

$$\begin{aligned}
 D &= 20,64 & H &= 50,38 & M &= 204,45 & S &= 5161,47 \\
 E &= 73,46 & I &= -1005,00 & O &= 115,81 & T &= -467,24
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F &= 16,28 & J &= 1474,41 & P &= -127,52 \\ G &= 41,64 & K &= -16,73 & Q &= -616,73 \\ Z &= 18,37 & L &= -52,06 & R &= 11545,09 \end{aligned}$$

Con lo que la ecuación de cuarto grado que resulta es la siguiente:

$$-127,52q_{e2}^4 - 489,22q_{e2}^3 + 4492,61q_{e2}^2 + 5161,47q_{e2} - 467,24 = 0 \quad (67)$$

Las soluciones posibles son:

Solución 1 = -7,71: No tiene sentido un valor de q negativo.

Solución 2 = -1,14: No tiene sentido un valor de q negativo.

Solución 3 = 0,08: Opción válida.

Solución 4 = 4,93: Tampoco tiene sentido porque, en ese caso, la biomasa adsorbería más metal del presente inicialmente en la disolución o, lo que es lo mismo, la concentración final en la disolución sería mayor que la inicial, (como  $q \cdot B = C_0 - C_e$ , en este caso,  $4,93 \cdot 0,5 = 2,465$  mmol/l, valor mayor que la concentración inicial de níquel que es 2,21 mmol/l), lo cual es imposible.

Una vez conocido el valor de  $q_{e2}$  (en este caso  $q_{eNi}$ ) ya se pueden calcular, con las ecuaciones indicadas anteriormente (expresiones (35), (56), (34), (58) y (36)), los valores de  $q_e$  de los otros dos metales y las concentraciones en equilibrio de los tres, obteniéndose los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} q_{eNi} &= 0,08 \text{ mmol/g} \\ q_{eCd} &= 0,14 \text{ mmol/g} \\ q_{eCu} &= 0,65 \text{ mmol/g} \\ C_{eCd} &= 1,12 \text{ mmol/L} \\ C_{eNi} &= 2,17 \text{ mmol/L} \\ C_{eCu} &= 1,79 \text{ mmol/L} \end{aligned}$$

Si se comparan estos valores con los obtenidos experimentalmente, indicados a continuación, se comprueba que son prácticamente idénticos, lo que pone de manifiesto la fiabilidad del cálculo realizado.

$$\begin{aligned} q_{eNi} &= 0,07 \text{ mmol/g} \\ q_{eCd} &= 0,14 \text{ mmol/g} \\ q_{eCu} &= 0,66 \text{ mmol/g} \\ C_{eCd} &= 1,12 \text{ mmol/L} \\ C_{eNi} &= 2,18 \text{ mmol/L} \\ C_{eCu} &= 1,78 \text{ mmol/L} \end{aligned}$$

No obstante, con objeto de facilitar la resolución del problema de cálculo, muy complejo en algunos casos como se ha podido comprobar con el ejemplo ex-

puesto, se elaboró un programa informático que ejecutara estas operaciones matemáticas. Se comprobó con todos los ensayos realizados, tanto en sistemas monometálicos como multimetálicos, la concordancia entre los resultados experimentales y los calculados.

Por tanto, una vez definido el equilibrio, se puede predecir el comportamiento de una determinada biomasa ante los diferentes metales de un determinado efluente residual (contaminado con un solo metal, con dos o con tres metales).

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha realizado un desarrollo matemático que permite reproducir resultados experimentales de adsorción utilizando las expresiones del modelo de Langmuir y conociendo los correspondientes parámetros ( $q_{max}$  y  $b$ ).

El grado de complejidad de las ecuaciones que se tienen que manejar crece, obviamente, a medida que aumenta el número de metales siendo el tercer supuesto (conocidas las concentraciones iniciales calcular la cantidad de metal retenido por la biomasa y la que queda en disolución en el equilibrio) el que mayor dificultad presenta de todos ellos. En este caso, habría que resolver ecuaciones de grado  $n+1$  siendo  $n$  el número de metales presentes en disolución.

Con el cálculo anterior se han podido confirmar los resultados experimentales obtenidos en 30 sistemas monometálicos, 10 bimetálicos y uno trimetálico. Se comprueba que se puede predecir matemáticamente con extraordinaria aproximación los diferentes casos que se pueden presentar en un determinado efluente residual contaminado con metales pesados.

#### REFERENCIAS

- [1] B. VOLESKY, Z. R. HOLAN, *Biotechnol. Prog.* 11 (1995) 235-250.
- [2] B. VOLESKY, *Sorption and Biosorption*, Ed. BV Sorbex, Inc. Montreal, St. Lambert, Quebec, Canada, 2003.
- [3] F. VEGLIO, F. BEOLCHINI, *Hydrometallurgy* 44 (1997) 301-316.
- [4] B. VOLESKY, *Biobiohydrometallurgy and Environment Toward the Mining of the 21st Century Part B*, R. Amils, A. Ballester (Eds.), Elsevier, Amsterdam 1999, pp. 161-170.
- [5] J. M. MODAK Y K. A. NATARAJAN, *Miner. Metall. Proc.* 12 (1995) 189-196.
- [6] A. SÁNCHEZ, A. BALLESTER, M.L. BLÁZQUEZ, F. GONZÁLEZ, J. MUÑOZ Y A. HAMMAINI, *FEMS Microbiol. Rev.* 23 (1999) 527-536.
- [7] A. HAMMAINI, A. BALLESTER, F. GONZÁLEZ, M. L. BLÁZQUEZ Y J. MUÑOZ. *Mineral. Eng.* 16 (2003) 723-729.

- [8] P. R. PURANIK, J. M. MODACK Y K. M. PAKNIKAR, *Hydrometallurgy* 52 (1999) 189-198.
- [9] S. KLIMMEK, H. J. STAN, A. WILKE, G. BUNKE, Y R. BUCHHOLZ, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4.283-4.288.
- [10] M. A. HASHIM Y K. H. CHU, *Chem. Eng. J.* 97 (2004) 249-255.
- [11] T. A. DAVIS, B. VOLESKY Y A. MUCCI, *Water Res.* 37 (2003) 4.311-4.330.
- [12] D. FENG Y C. ALDRICH, *Hydrometallurgy* 73 (2004) 1-10.
- [13] A. D. ANDRADE, M. C. E. ROLLEMBERG Y J. A. NÓBREGA, *Process Biochem.* 40 (2005) 1.931-1.936.
- [14] S. K. MEHTA Y J. P. GAUR, *Crit. Rev. Biotechnol.* 25 (2005) 113-152.
- [15] I. LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1.361-1.403.
- [16] J. CABIOC'H, J. Y FLOC'H, A. LE TOQUIN, C.F. BOUDOURESQUE, A. MEINESZ, Y M. VERLAQUE, *Guía de las algas de los mares de Europa: Atlántico y Mediterráneo*, Ed. Omega, Barcelona, España, 1995.
- [17] C. VAN DEN HOEK, D.G. MANN, Y H. M. JAHNS, *Algae. An introduction to phycology*. Ed. Cambridge University Press, 1995.
- [18] L. E. GRAHAM, Y L. W WILCOX, *Algae*, Ed Prentice Hall, 1998.