

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2009/10

Trabajo de Fin de Carrera

ADSORCIÓN DE Hg(II) EN DISOLUCIÓN ACUOSA SOBRE MATERIALES BASADOS EN TiO₂

Autor: Álvaro Melgar Fiz

**Directoras: María José López Muñoz
Amaya Arencibia Villagrà**

Colaboradora: Raquel Pascual Juez

El presente trabajo de investigación titulado “ADSORCIÓN DE Hg(II) EN DISOLUCIÓN ACUOSA SOBRE MATERIALES BASADOS EN TiO₂” constituye la Memoria que presenta D. Álvaro Melgar Fiz correspondiente a la asignatura TRABAJO DE FIN DE CARRERA y ha sido realizado en los Laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de Dña. María José López Muñoz y Dña. Amaya Arencibia Villagrà.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 8 de Abril de 2010.

Fdo: Dña. María José López Muñoz

Fdo: Dña. Amaya Arencibia Villagrà

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a María José y Amaya, mis directoras de proyecto, puesto que sin su ayuda, su comprensión y su paciencia, no se podría haber llevado a cabo este trabajo. No sólo me habéis aportado conocimientos, sino que me habéis apoyado y animado de principio a fin. Gracias.

Gracias, Raquel, por haberme echado una mano hasta cuando las tenías ocupadas, trabajar contigo ha sido un placer. Eres una gran compañera.

Mi más sincero agradecimiento a mi familia porque siempre está a mi lado, ellos mejor que nadie saben lo que supone haber llegado hasta aquí.

Muchas gracias, Efi, por estar conmigo y hacerme sentir cada día que soy capaz de hacer cualquier cosa.

Finalmente, quiero dar las gracias a mi abuelo Juan, por enseñarme a lo largo de la vida que se puede ser sencillo y a la vez respetado y querido por todos.

A todos ellos, GRACIAS.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.- RESUMEN	1
2.- INTRODUCCIÓN.....	3
2.1.- EL MERCURIO COMO CONTAMINANTE	3
2.1.1.- Situación general	3
2.1.2.- Formas químicas del mercurio.....	4
2.1.3.- Fuentes de emisión del mercurio	5
2.1.4.- El ciclo del mercurio en el medio ambiente	6
2.1.5.- Legislación.....	7
2.1.6.- Tratamientos para eliminación de mercurio en el agua	7
2.2.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	9
2.2.1.- Fundamentos generales.....	9
2.2.2.- Catalizadores empleados en fotocatalisis heterogénea	10
2.2.3.- Aplicación de la fotocatalisis heterogénea para la eliminación de mercurio	11
2.3.- ADSORCIÓN	12
2.3.1.- Fundamentos generales.....	12
2.3.2.- Factores que afectan al proceso de adsorción.....	13
2.3.3.- Modelos cinéticos y de equilibrio.....	14
2.4.- EL TiO ₂ COMO FOTOCATALIZADOR Y ADSORBENTE	18
2.4.1.- Fundamentos generales.....	18
2.4.2.- Materiales basados en TiO ₂	19
3.- OBJETIVOS	21
4.- METODOLOGÍA.....	22
4.1.- REACTIVOS EMPLEADOS	22
4.2.- SÍNTESIS DE MATERIALES ADSORBENTES	22
4.2.1.- Síntesis de nanotubos de titanato	22
4.2.2.- Síntesis de TiO ₂ mediante el método Sol-Gel	23

4.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	23
4.3.1.- Difracción de rayos X.....	23
4.3.2.- Adsorción-desorción de nitrógeno: Determinación del área superficial por el método BET	24
4.3.3.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	25
4.4.- ENSAYOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN	26
4.4.1.- Ensayos cinéticos.....	26
4.4.2.- Ensayos de equilibrio.....	27
4.5.- ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS ACUOSAS.....	28
4.5.1.- Determinación de mercurio en disolución mediante fluorescencia atómica	28
4.5.2.- Análisis de las muestras.....	29
5.- RESULTADOS	31
5.1.- CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	31
5.2.- ADSORCIÓN DE Hg(II) MEDIANTE TiO ₂ COMERCIAL.....	35
5.2.1.- Análisis de la cinética de adsorción de Hg(II).....	35
5.2.2.- Análisis del equilibrio de adsorción de Hg(II).....	38
5.3.- ADSORCIÓN DE Hg(II) MEDIANTE TiO ₂ SINTETIZADO VÍA SOL-GEL	45
5.3.1.- Análisis de la cinética de adsorción de Hg(II).....	45
5.3.2.- Análisis del equilibrio de adsorción de Hg(II).....	47
5.4.- ADSORCIÓN DE Hg(II) MEDIANTE NANOTUBOS DE TITANATO.....	51
5.4.1.- Análisis de la cinética de adsorción de Hg(II).....	51
5.4.2.- Análisis del equilibrio de adsorción de Hg(II).....	52
5.5.- ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS MATERIALES: INFLUENCIA DEL pH	56
5.6.- INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN	61
6.- CONCLUSIONES.....	63
7.- BIBLIOGRAFÍA	65

1.- RESUMEN



El mercurio ha sido catalogado como uno de los metales pesados más tóxicos que se encuentran en la naturaleza, siendo las actividades humanas la principal causa del incremento gradual del contenido de este metal en el ecosistema. Tiene diversos efectos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente a nivel mundial.

Con la finalidad de reducir progresivamente el impacto de este metal pesado en los seres vivos, la normativa nacional e internacional en materia ambiental es cada vez más estricta. Inherente a esta acción, surge la necesidad de poder eliminar el mercurio del agua o al menos reducir su concentración.

El tratamiento de las aguas contaminadas con mercurio cuenta actualmente con una serie de técnicas y tecnologías denominadas convencionales, tales como la precipitación la coagulación, el intercambio iónico, la separación con membranas, la reducción o la adsorción. Sin embargo, la mayor parte de estos métodos requieren alta energía o grandes cantidades de productos químicos. En la última década se han propuesto nuevas tecnologías más avanzadas, como la fotocatalisis heterogénea, así como el perfeccionamiento de algunas tradicionales, tales como la adsorción.

Se ha demostrado que la fotocatalisis heterogénea puede ser una tecnología prometedora con muchas aplicaciones en el medio ambiente. La fotocatalisis se ha utilizado para eliminar tóxicos, fundamentalmente compuestos orgánicos, pero también se ha propuesto para retirar contaminantes inorgánicos y metales pesados (entre ellos el mercurio) de las aguas residuales. En las reacciones fotocatalíticas los iones metálicos son eliminados de la disolución por reducción y deposición sobre el catalizador, pudiéndose alcanzar el estado metal. Sin embargo, se ha comprobado que existen escasos estudios acerca de la etapa de adsorción que precede a la fotocatalisis y que resulta fundamental para alcanzar buenos rendimientos de eliminación de los contaminantes.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, en este estudio se ha analizado el proceso de adsorción de $Hg(II)$ en disolución sobre materiales adsorbentes basados en TiO_2 . Para ello, se han escogido materiales sintetizados por medio de dos procedimientos diferentes. Uno de ellos se basa en el método sol-gel. El otro consiste en la formación de nanotubos de titanato, y se lleva a cabo mediante un método químico con presión autógena. El comportamiento de estos materiales se ha comparado con el material comercial TiO_2 Degussa P25.

En primer lugar, se han llevado a cabo ensayos para estudiar la cinética del proceso de adsorción. Estos experimentos se realizaron con una concentración inicial de $Hg(II)$ de 100 mg/L. A

partir de estos experimentos se determinó el tiempo de equilibrio y los resultados han sido analizados en términos de modelos semiempíricos. Además, se han realizado experimentos de equilibrio con el fin de obtener las isothermas de adsorción, así como para estudiar las capacidades de adsorción en diferentes condiciones, y proponer de ese modo las más adecuadas para el proceso de adsorción. Para ello, se efectuaron experimentos de adsorción en las mismas condiciones de trabajo que las empleadas en los ensayos cinéticos, salvo la concentración de Hg(II) , que se varió entre 5 y 250 ppm.

En este proyecto se ha analizado la influencia del pH del medio, que ha sido modificado entre valores de 2 y 10, sobre la cinética y la capacidad de adsorción del Hg(II) de los adsorbentes basados en TiO_2 . Según los resultados obtenidos, se ha demostrado que un aumento del pH es favorable para el proceso de adsorción. Por ejemplo, empleando nanotubos como material adsorbente se consigue elevar la capacidad de adsorción desde 14 mg/g a pH 2 hasta 100 mg/g a pH 10, partiendo de una concentración inicial de Hg(II) de 200 mg/L. También se ha comprobado que en idénticas condiciones de pH, los nanotubos de titanato ofrecen los mayores valores de capacidad de adsorción de Hg(II) , seguidos del TiO_2 sintetizado por el método sol-gel y del dióxido de titanio comercial P25.

El estudio cinético ha desvelado que la velocidad aumenta al incrementarse el pH. El ajuste de los datos experimentales con modelos teóricos ha determinado que el proceso de adsorción de Hg(II) sobre materiales basados en TiO_2 sigue una cinética de pseudo-segundo orden. En cuanto a los distintos materiales adsorbentes empleados, se ha encontrado que el sólido sintetizado vía sol-gel presenta una cinética más lenta que los otros dos.

Por otra parte, el ajuste de los resultados de los ensayos de equilibrio realizados con los modelos semiempíricos de equilibrio de adsorción definidos por Freundlich, Langmuir y Sips, ha desvelado que la isoterma de este último modelo es capaz de representar adecuadamente el comportamiento del sistema estudiado en todo el intervalo de concentración de Hg(II) analizado.

La última parte de esta investigación se ha centrado en el análisis de la influencia que tiene sobre el proceso de adsorción la adición de moléculas orgánicas tales como el metanol y el ácido fórmico en función del pH, entendiendo dicha operación como paso previo a la reducción fotocatalítica del Hg(II) , donde dichas especies son muy influyentes. Se ha observado que el metanol apenas repercute sobre la capacidad de adsorción y que el fórmico mejora el proceso a pH natural y pH 7 debido a la interacción entre este producto y la superficie protonada del adsorbente.

Tras analizar los resultados obtenidos a lo largo de la experimentación puede concluirse que el empleo de materiales generados a partir de TiO_2 comercial supone una notable mejora en la adsorción de Hg(II) en disolución acuosa. Se han estudiado productos generados mediante dos vías principales, concluyendo que las mayores capacidades pueden obtenerse utilizando un novedoso material nanoestructurado constituido por nanotubos de titanato.

2.- INTRODUCCIÓN

2.1.- EL MERCURIO COMO CONTAMINANTE

2.1.1.- Situación general

Los niveles de mercurio en el medio ambiente han aumentado considerablemente desde el inicio de la era industrial. El mercurio se encuentra actualmente en diversos medios y alimentos (especialmente el pescado) en todas partes del mundo a niveles que afectan adversamente a los seres humanos y la vida silvestre. La actividad del hombre ha generalizado los casos de exposición, y las prácticas del pasado han dejado un legado de mercurio en vertederos, los desechos de la minería y los emplazamientos, suelos y sedimentos industriales contaminados. Hasta las regiones donde se registran emisiones mínimas de mercurio, como el Ártico, se han visto adversamente afectadas debido al transporte transcontinental y mundial del mercurio [1].

La fuente más importante de contaminación con mercurio son las emisiones al aire, pero se producen también emisiones de mercurio de diversas fuentes que van directamente al agua y a la tierra. Una vez liberado, el mercurio permanece en el medio ambiente, donde circula entre el aire, el agua, los sedimentos, el suelo y la biota en diversas formas.

Por tratarse de un elemento, el mercurio no se puede descomponer ni degradar en sustancias inofensivas. Durante su ciclo, el mercurio puede cambiar de estado y especie, pero su forma más simple es el mercurio elemental, de suyo nocivo para los seres humanos y el medio ambiente. Una vez liberado a partir de los minerales, o depósitos de combustibles fósiles y minerales yacientes en la corteza terrestre, y emitido a la biosfera, el mercurio puede tener una gran movilidad y circular entre la superficie terrestre y la atmósfera. Los suelos superficiales de la tierra, las aguas y los sedimentos de fondo se consideran los principales depósitos biosféricos de mercurio [1,2].

El mercurio tiene diversos efectos adversos, importantes y documentados, sobre la salud humana y el medio ambiente de todo el mundo. El mercurio y sus compuestos son sumamente tóxicos, especialmente para el sistema nervioso, produciendo daños neurológicos irreversibles. Son bien conocidos los casos de Minamata (Japón) y de Irak, en los que cientos de personas murieron o tuvieron que ser hospitalizadas por consumir alimentos contaminados con metilmercurio proveniente de vertidos y fungicidas, respectivamente [1,3].

2.1.2.- Formas químicas del mercurio

El mercurio presenta tres estados de oxidación (I, II y 0) que pueden combinarse fácilmente con otros compuestos, por lo que su comportamiento es muy difícil de predecir [4]. En su forma pura, se lo conoce como mercurio “elemental” o “metálico”. Se le puede encontrar a temperatura ambiente como metal líquido, o bien formando parte de compuestos y sales inorgánicas.

La distribución en sus diversas formas químicas desempeña un papel importante en la toxicidad y exposición al mercurio de organismos vivos, además de incidir en el transporte del mercurio dentro de cada compartimiento medioambiental y entre uno y otro, como la atmósfera y los océanos. Esta distribución también juega un papel fundamental en la capacidad de controlar las emisiones de mercurio en el aire.

Algunos de los compuestos inorgánicos de mercurio son: sulfuro de mercurio (HgS), óxido de mercurio (HgO) y cloruro de mercurio ($HgCl_2$). A estos compuestos también se les conoce como sales de mercurio. Algunas sales de mercurio (como el $HgCl_2$) son lo bastante volátiles para existir como gas atmosférico. Sin embargo, la solubilidad en agua y reactividad química de estos gases inorgánicos (o divalentes) de mercurio hacen que su deposición de la atmósfera sea mucho más rápida que la del mercurio elemental. Esto significa que la vida atmosférica de los gases de mercurio divalentes es mucho más corta que la del gas de mercurio elemental.

Cuando el mercurio se combina con carbono se forman compuestos conocidos como compuestos “orgánicos” de mercurio u organomercuriales. Existe una gran cantidad de compuestos orgánicos de mercurio, como el dimetilmercurio o las sales de fenilmercurio, etilmercurio y metilmercurio. La forma química más conocida de todas es el metilmercurio, que tiene efectos adversos para los seres humanos y la vida silvestre. Este compuesto atraviesa rápidamente la barrera placentaria y la barrera hematoencefálica, y es un neurotóxico que puede afectar muy negativamente el desarrollo del cerebro.

Como ya se ha comentado, el metilmercurio y el fenilmercurio existen como “sales” (por ejemplo, cloruro de metilmercurio o acetato de fenilmercurio). Cuando son puros, casi todos los tipos de metilmercurio y fenilmercurio son sólidos blancos y cristalinos. En cambio, el dimetilmercurio es un líquido incoloro.

2.1.3.- Fuentes de emisión del mercurio

Las emisiones de mercurio se pueden agrupar en dos categorías [1,5]:

- **Fuentes naturales:** emisiones debidas a la movilización natural del mercurio tal como se encuentra en la corteza terrestre, como la actividad volcánica o la erosión en las rocas.
- **Fuentes antropógenas:** entre ellas se pueden destacar las siguientes [1]:
 - Emisiones por la movilización de impurezas de mercurio: Destacando principalmente la producción de energía y calor alimentado por carbón y otros combustibles fósiles, la producción de cemento (mercurio en cal), la minería y otras actividades metalúrgicas que comprenden la extracción y elaboración de materiales minerales vírgenes y reciclados (producción de hierro y acero, ferromanganeso, zinc, oro y otros).
 - Emisiones provenientes de la extracción y el uso del mercurio: Como por ejemplo la minería del mercurio, la minería del oro y la plata en pequeña escala (proceso de amalgamación), la producción cloro-álcali, el uso de lámparas fluorescentes, amalgamas dentales y otros instrumentos, y la fabricación de productos que contienen mercurio tales como termómetros, manómetros, interruptores eléctricos y electrónicos, etc.
 - Emisiones resultantes del tratamiento de desechos, cremaciones, etc. (provenientes tanto de impurezas como de usos internacionales del mercurio): Se podría citar la incineración de desechos (municipales, médicos, peligrosos), los vertederos de basuras, las cremaciones, los cementerios (liberaciones al suelo).

De forma global, se ha estimado que las fuentes de origen natural representan menos del 50% de las emisiones atmosféricas totales mundiales siendo las fuentes ligadas a la actividad humana las que más contribuyen a la contaminación del medio ambiente. Por otro lado, se ha documentado que las mayores fuentes de emisión de mercurio en el medio acuático se deben a la producción cloro-álcali, a las refinerías y a las industrias de caucho, pintura, equipamiento eléctrico y fertilizantes [6,7].

La reducción o eliminación de las emisiones antropógenas de mercurio requiere el control de las emisiones procedentes de materias primas y alimentos que contienen mercurio, así como la reducción o eliminación de usos del mercurio en productos y procesos. Los métodos concretos para controlar estas liberaciones de mercurio varían mucho y dependen de las condiciones del lugar, pero en general pueden agruparse en cuatro categorías: la reducción de la minería del mercurio y el consumo de materias primas y productos que generan liberaciones; la sustitución de productos y procesos que contienen o usan mercurio; el control de las liberaciones de mercurio mediante controles al final de proceso; la gestión de los desechos de mercurio.

2.1.4.- El ciclo del mercurio en el medio ambiente

Como ya se ha comentado, el mercurio es emitido por una variedad de fuentes puntuales y difusas, y luego se dispersa y traslada hacia los diferentes compartimentos ambientales (agua, suelo y atmósfera), almacenándose o redistribuyéndose entre ellos. Por lo tanto, el ciclo y la repartición del mercurio entre los diferentes compartimentos ambientales son fenómenos complejos que dependen de numerosos parámetros ambientales. En la Figura 2.1 aparece reflejado dicho ciclo. Como puede observarse, la transferencia del mercurio y sus compuestos desde la atmósfera hacia los receptores acuáticos y terrestres se debe a la deposición tanto húmeda como seca. Una vez en los ecosistemas acuáticos, el mercurio puede existir en forma particulada y/o disuelta y transformarse en metilmercurio mediante procesos químicos o microbianos. Los sedimentos contaminados en el fondo de las aguas superficiales pueden constituir un importante depósito de mercurio. Por otro lado, el mercurio tiene un largo tiempo de retención en el suelo, y por ello, una vez acumulado puede seguir liberándose a las aguas superficiales y otros medios por largos períodos de tiempo, posiblemente cientos de años. [1].

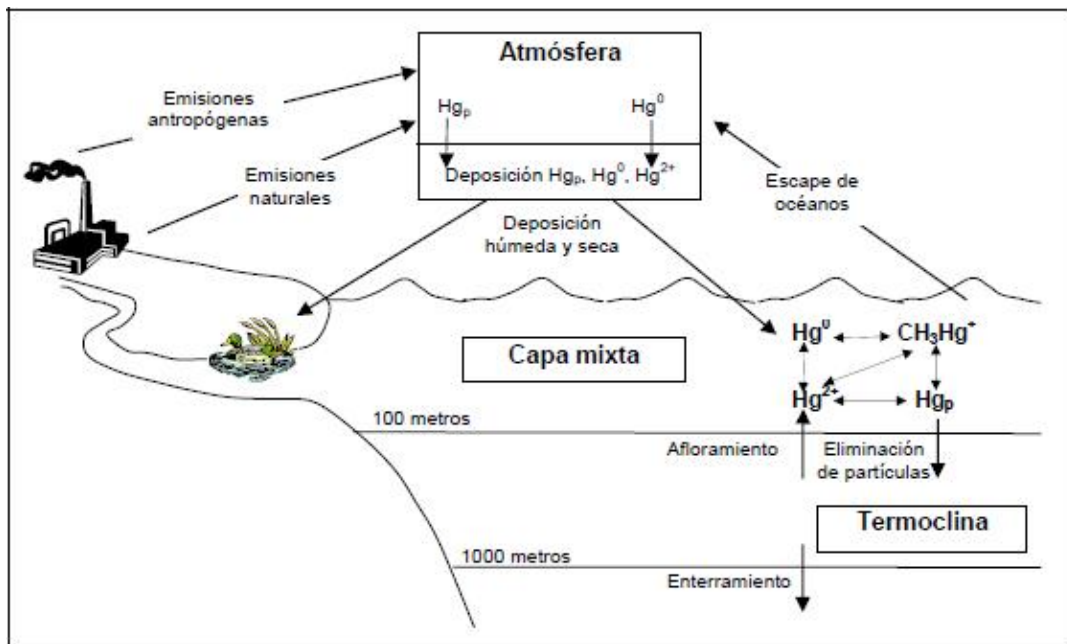


Figura 2.1. Circulación del mercurio a través de los tres componentes de la biosfera: suelo, agua y atmósfera [1].

2.1.5.- Legislación

La determinación de los niveles de mercurio aceptables así como el tratamiento adecuado para reducir la contaminación por este metal es un objetivo prioritario a nivel internacional.

Actualmente, la **Directiva Europea 2008/105/CE** establece las normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes, con objeto de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales. En este aspecto, se identifica el mercurio como sustancia peligrosa prioritaria, según la lista ya publicada a través de la decisión 2455/2001/CE, lo que significa que existe un objetivo de vertido cero a partir del año 2020.

La norma de calidad ambiental expresada como concentración máxima admisible en el caso del mercurio y sus compuestos tiene un valor de **0,07 $\mu\text{g/L}$ para aguas superficiales**, y de 0,05 $\mu\text{g/L}$ expresada como valor medio anual. Estas cantidades no se refieren a concentraciones totales en toda la muestra de agua, sino a la fase disuelta de una muestra de agua obtenida por filtración a través de membrana de 0,45 μm o cualquier otro pretratamiento equivalente.

Sin embargo, es adecuado establecer NCA para la biota a escala comunitaria en determinadas categorías de aguas superficiales, siendo para el mercurio y sus compuestos de 20 $\mu\text{g/kg}$.

En el ámbito nacional, se encuentra el **Real Decreto 140/2003**, que establece los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano y las instalaciones que permiten su suministro. Según esta ley, la concentración máxima permitida de mercurio es de **1 $\mu\text{g/L}$** .

Por último, en lo que respecta a la Comunidad de Madrid, existe cierta normativa específica, como el **Decreto 57/2005**, de revisión de la Ley 10/1993, sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamiento, que establece una concentración máxima instantánea de mercurio de **0,1 mg/L** .

2.1.6.- Tratamientos para eliminación de mercurio en el agua

En bibliografía existen descripciones de diversas técnicas para la eliminación del mercurio de las disoluciones acuosas. Las más conocidas son precipitación, coagulación/co-precipitación, adsorción, intercambio iónico, reducción química y separación por membranas.

Con estas tecnologías se pueden alcanzar concentraciones de mercurio diferentes. La eficacia de tratamiento proporcionado por cada tipo de tecnología depende de la naturaleza química y la concentración inicial de mercurio así como la presencia de otros componentes en el agua que pueden interferir con el proceso [3]. A continuación se describen brevemente:

- **Precipitación:** El mercurio inorgánico se elimina haciéndolo precipitar en forma de sulfuro de mercurio mediante la adición de sulfuro. El proceso debe combinarse con el ajuste del pH y la floculación, y una posterior separación de sólidos.
- **Coagulación/co-precipitación:** La coagulación es la desestabilización de partículas coloidales por la adición de un reactivo químico llamado coagulante. Como coagulantes se pueden utilizar sulfato de aluminio y sales de hierro y cal. A diferencia de la técnica anterior puede eliminar el mercurio inorgánico y el orgánico.
- **Intercambio iónico:** El intercambio iónico implica la formación de complejos de cloruro mercúrico cargado negativamente por adición de cloro o hipoclorito y la eliminación del complejo de cloruro mercúrico con una resina de intercambio iónico.
- **Separación con membranas:** Algunos procesos con membranas han sido utilizados para la eliminación del mercurio en agua. Estos incluyen la ultrafiltración, microfiltración, filtración magnética y ósmosis inversa.
- **Reducción química:** El Hg(II) es reducido a su forma elemental por otro metal o compuesto (aluminio, cloruro de estaño, borohidruro de sodio) y luego separado.

La mayoría de estos métodos son más eficientes cuando la concentración de mercurio es elevada. Por debajo de 100 ppm su efectividad se reduce y pueden llegar a ser inviables económicamente [2,8]. Este hecho, unido a la creciente demanda legislativa para la descontaminación de aguas contaminadas, con regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado en la última década al desarrollo de nuevas tecnologías, como son los procesos avanzados de oxidación, así como el perfeccionamiento de algunas tradicionales, tales como la adsorción.

La **adsorción** es un proceso en el que la especie a eliminar es atrapada o retenida en la superficie de un material adsorbente. Es una de las técnicas más adecuadas para eliminación de metales pesados de aguas residuales, debido a su bajo coste de mantenimiento, elevada eficiencia y facilidad de operación [6]. Actualmente se investiga la aplicación de diversos materiales en el proceso, procedentes de distintas fuentes. Existen estudios de adsorción de mercurio con arcillas [4,5], diversos tipos de hidróxidos [9-11], gel de sílice [12], carbón activo [2,3], y más recientemente con materiales mesoestructurados modificados.

Entre las técnicas alternativas a los procesos convencionales de tratamiento, se incluyen los procesos avanzados de oxidación, comúnmente denominados AOPs (Advanced Oxidation Processes). Éstos se basan en la generación de especies fuertemente oxidantes, principalmente radicales hidroxilo (HO^\bullet) [13].

Entre los distintos AOPs se pueden distinguir los procesos no fotoquímicos y los fotoquímicos, destacando la **fotocatálisis heterogénea**, que a pesar de utilizarse habitualmente como técnica de oxidación de contaminantes orgánicos, en el caso concreto de eliminación de mercurio se ha propuesto con el objetivo de reducir $Hg(II)$ a $Hg(0)$ [13].

Este proyecto se encuadra, precisamente, dentro de una investigación más amplia que estudia la fotocatalisis como vía para eliminar $Hg(II)$ de aguas residuales. Por ello, a continuación se realiza una descripción un poco más detallada acerca de este proceso.

2.2.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

2.2.1.- Fundamentos generales

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo), que normalmente es un semiconductor de banda ancha.

El proceso fotocatalítico global puede dividirse en 5 pasos independientes:

- Transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador.
- Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación.
- Desorción de los productos.
- Transferencia de los productos a la fase fluida.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis (por ejemplo TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS) actúan como sensibilizadores del proceso redox inducido por luz ya que, debido a su estructura electrónica, contienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. La absorción de fotones de energía $h\nu$ mayor que E_{bp} (energía de banda prohibida o band gap del semiconductor) promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (e^-) y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia (h^+) [14]. En la Figura 2.2 se muestra la estructura de bandas de un semiconductor, indicando la transición de un electrón de una banda a otra.

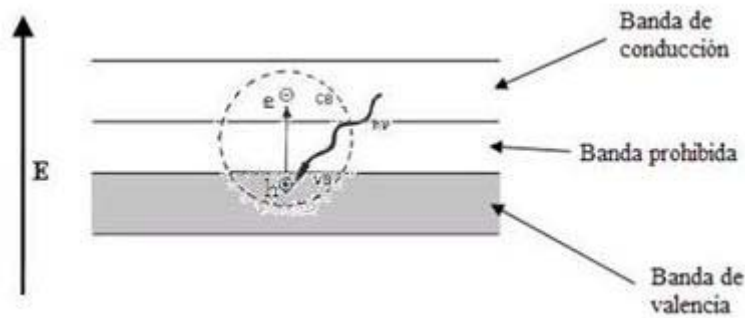


Figura 2.2. Estructura de bandas de un material semiconductor. Aparecen señaladas las bandas de conducción y de valencia, la banda prohibida o band-gap y la transición del electrón (e) dejando libre el hueco (h⁺).

Estos pares hueco-electrón pueden interactuar con sustratos aceptores y donadores de electrones adsorbidos en la superficie del semiconductor produciendo reacciones redox.

En la fotocatalisis heterogénea intervienen diversos parámetros influyentes. Los más importantes, y que condicionan la eficiencia global del proceso, son la masa del catalizador, la longitud de onda, la temperatura, el pH y la presencia de oxígeno [15]. Como se verá más adelante, el pH es además un factor fundamental en el proceso de adsorción.

2.2.2.- Catalizadores empleados en fotocatalisis heterogénea

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, etc. Son económicamente asequibles y la mayoría de ellos pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO₂, que se presenta en el apartado 2.4.2.

2.2.3.- *Aplicación de la fotocatalisis heterogénea para la eliminación de mercurio*

En el caso particular del mercurio, existen algunos trabajos en los que se ha profundizado en la reducción de sales de Hg(II) empleando dióxido de titanio como fotocatalizador [8].

El proceso se basa en la reducción de Hg(II) con los electrones promovidos a la banda de conducción del semiconductor. Las principales reacciones que tienen lugar en la superficie del catalizador aparecen en la Figura 2.3.

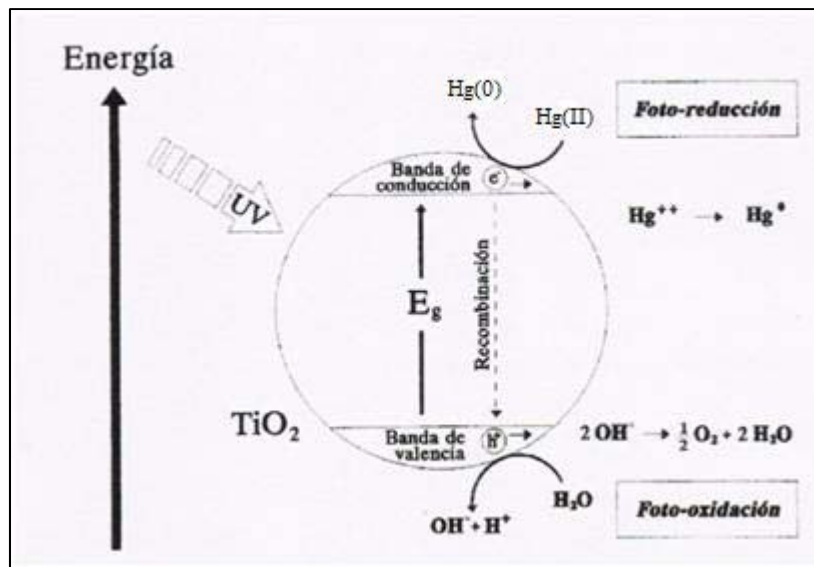
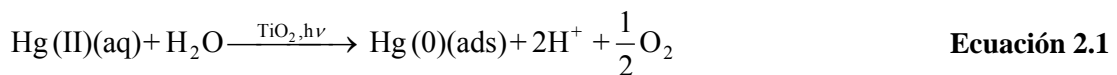


Figura 2.3. Representación esquemática del proceso global de reducción fotocatalítica de Hg(II) con TiO₂.

La reacción global sería la que se muestra a continuación:



La amplia especiación del mercurio hace que los el proceso fotocatalítico se vea fuertemente afectado por variables del medio de reacción tales como el pH, presencia de determinados aniones en la disolución o adición de compuestos orgánicos. Las variaciones en la especiación, afectan no sólo a la reacción fotocatalítica en sí misma, sino a los fenómenos de adsorción de las especies de mercurio sobre la superficie del semiconductor, fenómenos éstos que desempeñan un papel de suma importancia en los procesos fotocatalíticos.

El pH del medio, por tanto, va a determinar la presencia de unas u otras especies de mercurio en el medio de reacción. La afinidad de estas especies con la superficie del catalizador va a hacer que la reacción fotocatalítica se vea favorecida a ciertos pH para los que la afinidad es mejor [6,8,16].

No existe ninguna duda, por tanto, de que la etapa de previa de adsorción tiene una gran influencia en el proceso de la fotocatalisis. Por este motivo, en el presente estudio se pretende profundizar en este aspecto y para ello se plantean primeramente una serie de conceptos fundamentales acerca de dicho proceso.

2.3.- ADSORCIÓN

2.3.1.- Fundamentos generales

La adsorción es un proceso en el que la especie a eliminar es atrapada o retenida en la superficie de un material adsorbente. Es un complejo proceso que involucra interacciones físicas, químicas y eléctricas en la superficie de dicho material [5]. Un proceso de adsorción se produce entre una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida o gaseosa que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas. Debido a la afinidad del adsorbente por las especies del adsorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido. La afinidad del adsorbente por el adsorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida [17].

Para el proceso de adsorción se han descrito varias etapas por las que debe pasar el soluto hasta alcanzar los centros de anclaje del adsorbente:

- Transporte del adsorbato desde el centro de la solución a la capa límite presente alrededor del material adsorbente.
- Transporte del adsorbato desde la capa límite a la superficie del adsorbente.
- Transporte del adsorbato desde la superficie a los puntos activos de enlace.
- Fase de enlace: el adsorbato se une a la superficie del adsorbente en lugares específicos de anclaje.

La retención del adsorbato puede ocurrir vía [17]:

- Complejación o Quelación: Típica en metales pesados. El metal se une a los centros activos de la superficie del adsorbente mediante enlaces químicos formando determinados complejos.
- Adsorción física: se incluyen aquí los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals y enlaces por puentes de hidrógeno. En este caso la adsorción es rápida y reversible.
- Intercambio iónico: propio de los iones metálicos divalentes. El proceso también es rápido y reversible.

- Precipitación: el mecanismo está asociado a la formación de un compuesto en la superficie del adsorbente que posteriormente es hidrolizado.

2.3.2.- Factores que afectan al proceso de adsorción

Existen diferentes variables que pueden controlar el proceso de adsorción, algunas relativas al medio y otras dependientes de las especies que interactúan. Entre los más importantes se encuentran los siguientes [18,19]:

- **pH:** el pH de la disolución acuosa afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a eliminar, y es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. En el caso de moléculas orgánicas, que normalmente presentan una carga neutra o muy débil, el pH va a ser un factor clave en el proceso de adsorción, pues va a determinar con qué fuerza son atraídas hacia la superficie del adsorbente.
- **Temperatura:** Generalmente, cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, el calor de adsorción puede ser positivo o negativo, aunque generalmente se da el primer caso, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido con la temperatura. A pesar de ello, las variaciones normales de temperatura sólo tienen pequeños efectos sobre el proceso de adsorción.
- **Concentraciones respectivas del adsorbato en el adsorbente y el líquido:** La fuerza iónica de la solución determina la intensidad de la adsorción, pues la adsorción relativa es proporcionalmente más intensa en soluciones diluidas que concentradas.
- **Masa del adsorbente:** A pesar de que no influye en el equilibrio de adsorción, es un parámetro que condiciona hasta cierto punto la velocidad del proceso, siendo más rápido cuanto mayor sea la dosis del material empleado como adsorbente.
- **Presencia de otras especies:** La presencia de otros compuestos en la disolución hace que éstos puedan competir con el adsorbato de interés por los sitios de unión, pudiendo disminuir la retención del mismo.

2.3.3.- Modelos cinéticos y de equilibrio

El estudio cinético de la adsorción permite determinar la velocidad a la que el adsorbato es retirado del medio acuoso. En este sentido, han sido propuestos numerosos **modelos cinéticos** capaces de describir el mecanismo por el que transcurre. Este mecanismo es, en la mayor parte de los casos, complejo, y normalmente se distinguen dos fases: una inicial, constituida esencialmente por la transferencia de materia de los iones metálicos hasta el adsorbente, en la que el proceso tiene lugar de forma rápida, y una segunda fase de adsorción en los centros activos del adsorbente, en la que la velocidad disminuye hasta alcanzar el equilibrio [29]. Los modelos más extendidos son los que suponen la reacción superficial como controlante de la velocidad.

En el presente estudio se analizan los modelos de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden. El modelo de **pseudo-primer orden** está definido por la **ecuación de Lagergren** [27,29]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Siendo q_e la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), q_t la capacidad de adsorción a un tiempo t (mg/g), y k_1 la constante de velocidad (min^{-1}). La fuerza impulsora del proceso es $q_e - q_t$, esto es, los centros activos vacantes y accesibles en la superficie del adsorbente. Este modelo se puede integrar y linealizar dando como resultado:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad \text{Ecuación 2.3}$$

El valor de k_1 se puede obtener de la pendiente de la recta obtenida por regresión lineal de la representación gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ vs t .

El modelo de **pseudo-segundo orden** asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química [27,28]. La ecuación de este modelo se muestra a continuación:

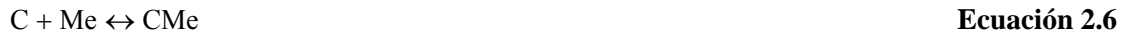
$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde k_2 (g/ mg·min) es la constante de velocidad. La expresión puede linealizarse de la manera siguiente:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{Ecuación 2.5}$$

El término $k_2 \cdot q_e^2$ se conoce como velocidad de adsorción inicial v_0 (mg/ g·min), y se puede determinar, junto con k_2 y q_e , representando t/q_t vs t .

En lo referente a los **modelos de equilibrio**, existen diferentes teorías para explicar el comportamiento de la adsorción de metales, que son descripciones matemáticas de la distribución de los iones metálicos entre la fase líquida y la fase sólida. Generalmente, la reacción básica de adsorción puede describirse como sigue:



Donde Me representa las especies metálicas en disolución, C representa el grupo activo en la fase sólida y CMe las especies metálicas adsorbidas por el sitio. Cuando una disolución se pone en contacto con el adsorbente y se deja que el sistema llegue al equilibrio, la velocidad con que las moléculas son adsorbidas por la superficie es igual a la velocidad con que las moléculas la abandonan. Es decir, no existe adsorción neta. Este esquema básico puede sufrir diferentes modificaciones dependiendo del mecanismo de enlace considerado, los diferentes tipos de grupos activos y el número de especies metálicas [21].

Las llamadas isothermas de adsorción son expresiones de la relación entre la cantidad de soluto adsorbida q (concentración en la fase sólida), y la cantidad de soluto en la fase fluida C_e en el equilibrio, a una temperatura dada [33]. Resulta interesante categorizar las isothermas de adsorción según la forma que presenten. La Figura 2.4 muestra varias isothermas representativas clasificadas según su concavidad. Curvas con la concavidad totalmente hacia abajo (tipo I) se han designado como *favorables*, mientras que aquellas con concavidad totalmente hacia arriba (tipo III) son *desfavorables*. Otras isothermas (tipos II, IV y V) presentan uno o más puntos de inflexión. Las ecuaciones presentadas sirven para estudiar isothermas del tipo I.

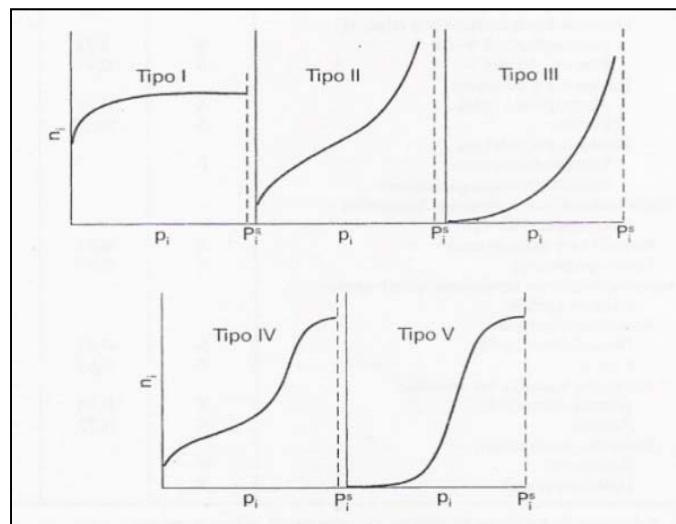


Figura 2.4. Tipos de isothermas representativas según su forma [31]. Las ecuaciones de Freundlich, Langmuir y Sips corresponden generalmente a isothermas del Tipo I.

Existen dos tipos de **modelos de equilibrio**. Por una parte se encuentran los modelos matemáticos teóricos y semiempíricos que permiten reproducir numéricamente el comportamiento de sistemas ideales, como son el de Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Toth, etc. La mayoría de estos modelos destacan por la sencillez en su aplicación y su fácil interpretación.

Por otro lado, se encuentran los modelos de equilibrio basados en la **complejación superficial**, que consideran la no idealidad de la fase líquida y/o de la fase sólida. Los modelos se basan en determinar las interacciones entre los iones presentes en la disolución con el objetivo de trabajar con la concentración efectiva del metal, y requieren modelar la química de la superficie de la fase sólida. Permiten reflejar el equilibrio en función del pH de la disolución y de la fuerza iónica tan bien como de la concentración de metal en el equilibrio. Además proporcionan las constantes de complejación para cada metal. Cabe destacar dentro de esta familia el modelo generalizado de dos capas y el modelo de triple capa [9,10,21].

En el presente estudio se va a realizar el estudio de los modelos ideales de Freundlich, Langmuir y Sips aplicados a la adsorción de Hg(II) de una disolución acuosa.

El **modelo de Freundlich** (1906) supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, ocupándose en primer lugar las posiciones de mayor afinidad y posteriormente el resto. Se tienen en cuenta además dos hipótesis: no existe asociación de moléculas después de ser adsorbidas sobre la superficie del metal, y no hay quimisorción. La ecuación de la isoterma de Freundlich establece una relación de tipo potencial entre el soluto adsorbido y la concentración de equilibrio [28-30]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa del adsorbente (mg/g), C_e es la cantidad de adsorbato en la fase fluida en el equilibrio (mg/L), y K_F y n son coeficientes empíricos. K_F es la constante de equilibrio [(mg/g)·(L/mg) n], y es un indicativo de la capacidad de adsorción; a medida que K_F aumenta, la capacidad de adsorción aumenta. Por su parte, n se relaciona con la intensidad de la adsorción; bajos valores de n (por debajo de 1) se presentan en isotermas con elevada adsorción a bajas concentraciones en la disolución. Asimismo, el parámetro n da una medida del grado de heterogeneidad en la distribución de los centros energéticos. Valores altos de n indican una superficie relativamente uniforme; si son bajos indican la existencia de una elevada proporción de centros activos con alta energía.

El **modelo de Langmuir** (1918) fue desarrollado inicialmente para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido generalmente utilizado para estudiar la adsorción de un soluto desde una fase líquida. Se basa en cuatro suposiciones:

- La primera es asumir que la adsorción ocurre en lugares bien localizados sobre la superficie del adsorbente.
- La segunda, que cada zona específica sólo puede enlazar con una molécula de la especie adsorbible.
- La energía de adsorción (que mide la fuerza de la interacción creada entre la superficie y las moléculas de adsorbato) es la misma en todos los puntos donde puede tener lugar el proceso.
- No existen interacciones entre moléculas adsorbidas adyacentes.

Estas hipótesis configuran la llamada “superficie ideal”, y el proceso de adsorción puede asimilarse a una reacción reversible entre el sorbato y los centros activos de la superficie sólida. Como el número de puntos específicos por unidad de peso de adsorbente es fijo, la adsorción se produce hasta que todos los sitios están ocupados. Esto corresponde generalmente con la condición de un recubrimiento de una capa molecular completa sobre la superficie [21]. La ecuación que describe la isoterma de Langmuir se puede escribir de la siguiente forma [28-30]:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Siendo de nuevo q_e la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa del adsorbente (mg/g), C_e la cantidad de adsorbato en la fase fluida en el equilibrio (mg/L), y q_m y K_L las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de adsorción para una monocapa completa (mg/g), y con la constante de equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato (L/mg), respectivamente [33].

Por último, el **modelo de Sips** (1948) es un modelo de isoterma ideal que contiene tres parámetros e incorpora conjuntamente las características de las isotermas de Freundlich y Langmuir. A valores altos de concentración describe una adsorción en monocapa, característica del modelo de Langmuir y, a valores de concentración bajos, su comportamiento se aproxima al modelo de Freundlich. La isoterma de Sips, por lo tanto, unifica en una sola expresión las ecuaciones de las dos anteriores isotermas, siendo su fórmula la que aparece a continuación [21]:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e^n}{1 + K_L \cdot C_e^n} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Donde todos los parámetros tienen el mismo significado que en las ecuaciones 2.7 y 2.8.

2.4.- EL TiO_2 COMO FOTOCATALIZADOR Y ADSORBENTE

2.4.1.- Fundamentos generales

El dióxido de titanio se utiliza extensamente como fotocatalizador debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, a su bajo coste, a su elevada actividad fotocatalítica, estabilidad química y no toxicidad. Efectivamente, su estabilidad lo hace apto para trabajar en un amplio intervalo de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) ya que su energía de banda prohibida es de 3,2 eV [20]. Por otro lado, el dióxido de titanio es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis.

La actividad fotocatalítica de este óxido viene dada por su estructura cristalina. Las fases más importantes por su presencia natural en el dióxido de titanio son anatasa (A) y rutilo (R), aunque la anatasa posee mayor actividad fotocatalítica por lo que resulta más interesante. Tanto una como otra pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 , presentando los grupos octaédricos de átomos de oxígeno en torno a un átomo de titanio. La forma en que estos grupos se disponen es lo que diferencia ambas estructuras cristalinas [21].

La Figura 2.5 muestra la estructura del rutilo, TiO_2 tetragonal. Se puede observar que tiene coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti.

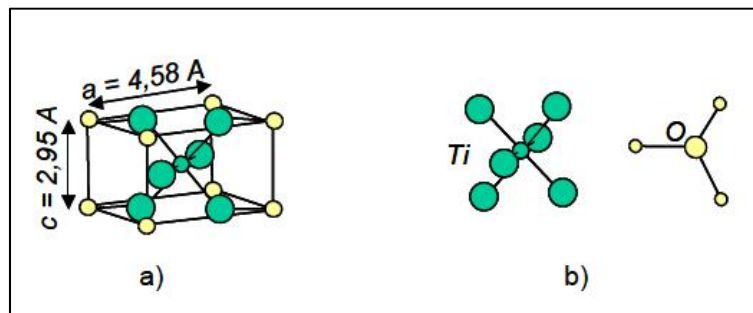


Figura 2.5. Estructura del rutilo: a) celda unidad que presenta el rutilo; b) disposición electrónica de los átomos de titanio y oxígeno [21].

La estructura cristalina de la anatasa presenta igualmente coordinación 6:3 aunque su ordenación es diferente a la del rutilo, presentando diferentes parámetros de red. Ambos son dos polimorfos del TiO_2 tetragonal. En la Figura 2.6 se muestra la estructura de la anatasa.

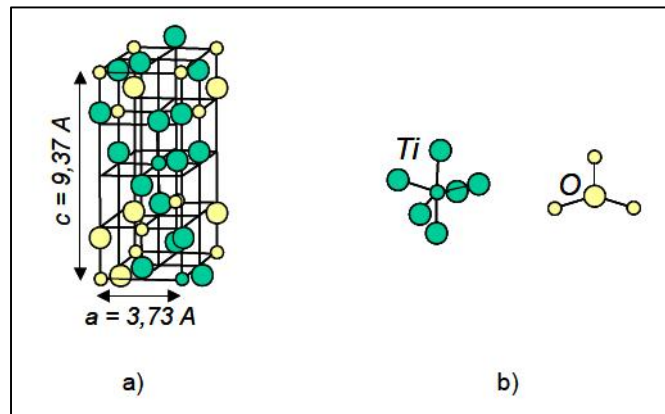


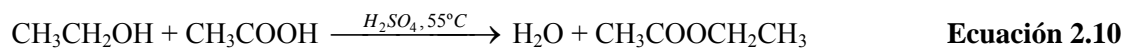
Figura 2.6. Estructura de la anatasa: a) celda unidad que presenta la anatasa; b) disposición electrónica de los átomos de titanio y oxígeno [21].

Existe una tercera estructura cristalina, la brookita, que posee estructura ortorrómbica. Presenta un escaso interés en el campo de la fotocatalisis heterogénea, por lo que no se suele incluir en los estudios.

2.4.2.- Materiales basados en TiO_2

Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado. El producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el que ha encontrado un uso más extendido en fotocatalisis por su elevada actividad en este tipo de procesos, a pesar de su reducida superficie específica. Este material está constituido por partículas muy pequeñas (30 nm de diámetro) pero con elevada tendencia a la agregación de las mismas. Está formado por una mezcla 80:20 de anatasa y rutilo, respectivamente, y posee un área superficial específica de 48 m^2/g . Su punto isoeléctrico se encuentra en torno a pH 6,5, lo que significa que a valores de pH por debajo de este punto la superficie del material se encuentra cargada positivamente y a valores superiores se encuentra cargada negativamente [15].

Además de este material, en el presente proyecto se estudia la funcionalidad de dos materiales más basados en TiO_2 , y sintetizados por diferentes vías. El primero de ellos es el sintetizado vía sol-gel. Este proceso de síntesis es uno de los llamados métodos en disolución, que consiste en una reacción de esterificación entre ácido acético y etanol, que se va a encargar de controlar la hidrólisis del butóxido de titanio, proceso representado a continuación [22]:



Para obtener la muestra final en polvo, el xerogel se muele adecuadamente y luego se trata térmicamente. En el tratamiento térmico se eliminan el exceso de alcohol y ácido (o base) y se completa la cristalización [13].

Por otro lado, los nanotubos de titanato constituyen un novedoso material estructurado estudiado en la actualidad que poseen aplicaciones potenciales (por ejemplo en células solares, como sensores de hidrógeno, como fotocatalizadores, etc.) [23,25].

Las características de los nanotubos incluyen: elevada capacidad de intercambio iónico con cationes de diferentes metales, morfología mesoporosa abierta, elevada superficie específica, un amplio band gap con propiedades de semiconductor, alto grado de conductividad de protones y buena estabilidad a altas temperaturas.

Estos nanomateriales multilaminares tienen una estructura cristalina bien desarrollada correspondiente a alguna de las siguientes: $H_2Ti_3O_7$, $H_2Ti_2O_4(OH)_2$, $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$ o TiO_2 -B, siendo la más común la primera de ellas [25].

Existen diversos métodos de síntesis entre los que cabe destacar la oxidación anódica, el calentamiento en atmósfera controlada, los patrones de diseño y los métodos químicos [23,24].

En el presente estudio se desarrollan los nanotubos mediante un método químico consistente en hacer reaccionar TiO_2 granulado con una disolución acuosa de NaOH a 110 °C y posteriormente tratarlo con HCl y agua destilada [23].

3.- OBJETIVOS

Diversos estudios previos confirman que la fotocatalisis heterogénea es una innovadora técnica que puede emplearse de forma satisfactoria para eliminar diferentes tipos de contaminantes de aguas residuales. En concreto, existen algunos análisis documentados acerca de la reducción fotocatalítica de Hg(II) mediante la utilización de TiO_2 como catalizador del proceso. No obstante, este método plantea una etapa previa de adsorción del metal sobre la superficie del fotocatalizador, de la cual apenas existen publicaciones que la traten en profundidad.

El objetivo global de esta investigación es el estudio del proceso de adsorción de Hg(II) en disolución utilizando diversos materiales basados en TiO_2 (sol-gel, nanotubos de titanato), así como TiO_2 comercial Degussa P25, trabajando en unas condiciones de pH y temperatura similares a las que se plantean en los procesos fotocatalíticos investigados.

Este objetivo principal se desglosa en una serie de objetivos parciales:

- Síntesis de los materiales basados en TiO_2 mediante el método sol-gel y por formación de nanotubos de titanato. Caracterización de los mismos mediante técnicas de difracción de rayos X, isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y microscopía electrónica de transmisión.
- Estudio de la cinética del proceso de adsorción en función del pH. Obtención de datos experimentales y modelización.
- Estudio del equilibrio a diferentes valores de pH obteniendo isothermas según los modelos propuestos, así como capacidades máximas de adsorción.
- Comparación de los materiales adsorbentes y evaluación de su comportamiento en función del pH.
- Estudio de la influencia de moléculas orgánicas, tales como el metanol y el ácido fórmico, en el proceso de adsorción de Hg(II). La elección de estas moléculas se basa en que se ha comprobado que su adición al medio de reacción supone una mejora de la actividad en el proceso de reducción fotocatalítica de Hg(II).

4.- METODOLOGÍA

4.1.- REACTIVOS EMPLEADOS

Para llevar a cabo los procedimientos experimentales descritos en este epígrafe se han empleado los siguientes reactivos:

- Cloruro de mercurio ($HgCl_2$). RIEDEL-DE HAËN
- Dióxido de titanio TITANDIOXID P25 (TiO_2). DEGUSSA
- Hidróxido de sodio en lentejas ($NaOH$). SCHARLAU
- Metanol para síntesis (CH_3OH). SCHARLAU
- Ácido nítrico 60% extrapuro (HNO_3). SCHARLAU
- Ácido fórmico 98-100% (CH_2O_2). SCHARLAU
- Argón comprimido. PRAXAIR
- Solución estándar de mercurio de 1000 mg/L en ácido nítrico 2 molar. MERCK
- Ácido clorhídrico fumante 37% (max. 0,001 ppm Hg) (HCl). MERCK
- Cloruro de hidroxilamina ($\leq 0,000001\%$ Hg) ($NH_2OH \cdot HCl$). MERCK
- Bromuro potásico (KBr). MERCK
- Bromato potásico ($KBrO_3$). MERCK
- Cloruro de estaño (max. 0,000001% Hg) ($SnCl_2$). MERCK.

4.2.- SÍNTESIS DE MATERIALES ADSORBENTES

4.2.1.- Síntesis de nanotubos de titanato

Para la síntesis de nanotubos de titanato se emplea un autoclave a presión autógena equipado con un vaso de teflón. En él se añaden 130 ml de una disolución de $NaOH$ 10 M y 10 g de TiO_2

cristalino (anatasa). Se fija una temperatura de consigna de 130 °C y una vez alcanzado ese valor se mantiene la síntesis durante 20 horas.

A continuación, se recoge el producto y se filtra a vacío. El sólido recuperado se lava con abundante agua milli-Q y posteriormente se realizan sucesivos lavados con HCl 0,05 M hasta que el pH del permeado permanece constante en un valor de 7. Tras ello, se vuelve a lavar con agua milli-Q para eliminar restos de ácido.

Para finalizar el proceso, se seca el sólido a 100 °C durante 8 horas y se pasa por el mortero para obtener un producto granulado de tamaño homogéneo.

4.2.2.- Síntesis de TiO_2 mediante el método Sol-Gel

En un vaso de precipitados se introduce etanol y n-butóxido de titanio en relación 2:1 en volumen y se deposita todo ello en un baño de silicona con control de temperatura. Se fija un punto de consigna de 55°C y además se somete el sistema a agitación. Durante este tiempo se produce la reacción de hidrólisis, en la que los grupos OH del etanol se intercambian con los grupos butilo.

Después de 30 minutos, se introducen en el vaso ácido acético y ácido sulfúrico en relación 20:1 en volumen, que actúa como catalizador de la reacción de esterificación. Transcurridos 50 minutos de reacción se observa la formación de un gel blanquecino, momento a partir del cual deben transcurrir dos horas de reacción para la formación de $Ti(OH)_4$. El proceso continúa con la fase de envejecimiento, que se lleva a cabo durante dos horas más sin agitación.

Por último, se lleva a cabo una filtración a vacío, en la que el sólido obtenido se lava con etanol, para eliminar restos de la síntesis. Se deja secar durante 24 horas a 80°C-90°C en estufa. Una vez seco y triturado se calcina a 750°C para formar el dióxido de titanio cristalino.

4.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

4.3.1.- Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica analítica que permite identificar la estructura cristalina de muestras sólidas y diferenciar entre las distintas formas alotrópicas o isomórficas que pueden presentar algunos compuestos.

Los rayos X tienen longitudes de onda de angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Normalmente, se obtienen por bombardeo de electrones a gran velocidad sobre una lámina metálica (anticátodo) de molibdeno, wolframio, platino o cobre, contenida en un tubo de atmósfera enrarecida. Al producirse el choque, la placa absorbe la energía de los electrones y emite una radiación que tiene dos componentes, una radiación continua, o de frenado, y otra de rayos X [26]. Cuando un haz de rayos X incide sobre la muestra estudiada, se escinde en varias direcciones y por difracción da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal. Hay que tener en cuenta que sólo se obtienen haces difractados cuando las reflexiones, en dos planos atómicos sucesivos y paralelos, interfieren aditivamente. Esto tiene lugar cuando la diferencia de fase entre la radiación reflejada por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Los resultados de los análisis vienen dados por valores de intensidad de radiación difractada por la muestra frente al ángulo de incidencia, 2θ , de los rayos X. La representación de estos pares de valores recibe el nombre de difractograma y es la que permite, por comparación con los difractogramas de muestras puras, determinar cualitativamente los compuestos que forman la muestra analizada.

En la presente investigación, los difractogramas se obtienen con un difractómetro de polvo **Philips, modelo PW3040/00 X'Pert MPD/MRD** utilizando la radiación correspondiente a la línea $K\alpha$ del Cu en el intervalo de ángulos 2θ entre 5 y 90 grados, con un tamaño de paso de $0,05^\circ$.

4.3.2.- Adsorción-desorción de nitrógeno: Determinación del área superficial por el método BET

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las que se encuentran en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. Si esta última es constante, se puede recoger la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión en una isoterma de adsorción.

Las isothermas constan de un proceso de adsorción y otro de desorción que cuando no coinciden dan lugar a lo que se conoce como ciclo de histéresis. Estas isothermas proporcionan información del volumen adsorbido a cierta presión, permiten calcular áreas superficiales del sólido, tamaños de poro y su distribución, calores de adsorción, etc.

El método más utilizado para la determinación de áreas superficiales es el BET, basado en las isothermas de Brunauer, Emmet y Teller. El método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[\frac{(C-1)}{V_m C} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mm Hg y 273,15 K) a una presión parcial P de adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la ecuación

$$S = \frac{V_m \cdot A \cdot N}{M} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida ($0,162 \text{ nm}^2$).

En este proyecto de investigación se utilizó este método para determinar el área superficial de los adsorbentes empleados. El equipo empleado para realizar este análisis es el **Micrometrics** modelo **Tristar 3000**.

4.3.3.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es irradiada por un haz de electrones producidos en un cañón que se sitúa en la parte alta del microscopio. Estos electrones son emitidos por un filamento, generalmente de wolframio, mediante una descarga y adquieren energía cinética al atravesar una diferencia de potencial. El haz de electrones es colimado mediante una serie de lentes electromagnéticas para ser enfocado en la muestra. Una vez que la radiación ha interactuado con la muestra una lente objetivo recoge los haces dispersados y forma una imagen que luego es aumentada y proyectada en una pantalla de fluorescencia. Mediante esta pantalla los electrones pueden ser recogidos en una placa fotográfica o mediante una cámara digital (CCD, charge coupled device). Dada

la elevada energía de la radiación empleada, la longitud de onda de la misma es de muy pequeña magnitud. Así pues, permite obtener la información a escalas nanométricas.

En este trabajo las micrografías fueron obtenidas por un microscopio electrónico de transmisión de 200 kV **Philips Tecnai 20**.

4.4.- ENSAYOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN

4.4.1.- Ensayos cinéticos

Se realizan siempre previamente a los ensayos de equilibrio, ya que la duración de estos últimos se encuentra sujeta a la determinación del tiempo necesario para alcanzar la concentración de equilibrio.

En estas pruebas, se prepara inicialmente 1 litro de disolución de 100 ppm de Hg a partir de $HgCl_2$, la cual se añade al reactor, que se coloca sobre una placa agitadora. Este reactor es un recipiente cilíndrico de cristal Pyrex transparente con capacidad de 1 litro. Está dotado de 4 boquillas, de las cuales se utilizan 2, una para realizar la toma de muestra con la ayuda de una jeringa y otra para introducir la sonda del pH-metro. La instalación experimental puede contemplarse en la Figura 4.1.



Figura 4.1. Instalación experimental utilizada para realizar los ensayos cinéticos de adsorción de Hg(II) en disolución acuosa.

Se toma una muestra inicial (C_0) y se mide el pH. Si el valor no es el especificado, se ajusta con HNO_3 o con $NaOH$ según se estime oportuno. Los experimentos se efectúan a pH 2, pH 4,6 (pH natural), pH 7 y pH 10, y todos ellos a temperatura ambiente. A continuación, se añade una cantidad

suficiente de TiO_2 para obtener una concentración en el reactor de 2 g/L, ya sea del producto comercial P25 Degussa, o de alguno de los materiales sintetizados en el laboratorio (Solgel, nanotubos). Puede ser necesario en este punto ajustar de nuevo ligeramente el pH. Además se pone en marcha el tiempo. Se recogen muestras inicialmente cada 2 minutos, aunque este tiempo se prolonga según avanza la reacción. Después, se toman cada 5, 10, 15 y 30 minutos, hasta completar 3 horas de reacción. En total se dispone de 21 muestras, todas ellas de 2 ml. Todas estas alícuotas se filtran con la ayuda de un filtro de nylon de 0,22 μm de diámetro de poro. Tras tomar la última muestra, la mezcla de reacción se filtra a vacío para recoger el sólido y realizar posteriores análisis, previo secado del mismo.

En las pruebas en las que se desea estudiar la influencia de agentes externos como el metanol o el ácido fórmico, estos productos se dosifican previamente al adsorbente, en una cantidad suficiente para obtener una concentración 20 mM.

4.4.2.- Ensayos de equilibrio.

El punto de partida de estos ensayos es la elaboración de una disolución madre de 200 ppm de Hg a partir de $HgCl_2$. Se ajusta el pH utilizando HNO_3 o NaOH hasta alcanzar el valor deseado, sabiendo que se trabaja con pH 2, pH 4,6 (es el pH natural), pH 7 y pH 10. Todos los experimentos se realizan además a temperatura ambiente.

Posteriormente, se preparan diferentes diluciones partiendo de la disolución anterior, en matraces de 50 ml, y se trasvasan a frascos de vidrio de 75 ml con tapón. Valores típicos de concentración son 5, 10, 25, 35, 50, 75, 100, 125, 150 o 200 ppm, aunque en alguna ocasiones se introducen algunos datos intermedios en función de los resultados obtenidos tras el experimento. En la Figura 4.2 aparece una imagen tomada de la instalación experimental.



Figura 4.2. Instalación experimental utilizada para realizar los ensayos de equilibrio de adsorción de Hg(II) en disolución acuosa.

Se toma una muestra inicial C_0 de 2 ml y se llevan los recipientes a placas agitadoras. Seguidamente, se adiciona TiO_2 suficiente para generar una concentración de 2 g/L y se comienza a medir el tiempo. La duración de los ensayos varía según el pH de trabajo y el material adsorbente empleado, y depende del estudio previo de la cinética. Sin embargo, el intervalo de tiempo de trabajo se sitúa entre una hora (para pH 7 y pH 10) y 2,5 horas (para pH 2 y pH 4,6). Una vez transcurrido este período, se toma la muestra final (C_e), previa filtración con de filtros de nylon de 0,22 μm de diámetro de poro.

4.5.- ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS ACUOSAS

4.5.1.- Determinación de mercurio en disolución mediante fluorescencia atómica de vapor frío (CV-AFS)

Mediante el procedimiento utilizado, se digiere una alícuota de muestra acidificada usando una mezcla oxidante formada con KBr y $KBrO_3$, que transforma todas las especies de mercurio más comunes en mercurio (II). Utilizando el sistema de fluorescencia atómica, se genera vapor de mercurio elemental de la muestra digerida por reducción con cloruro de estaño (II) y se purga de la disolución mediante una corriente de argón. El vapor de mercurio es detectado por espectrometría de fluorescencia atómica [27].

El rango dinámico lineal de este método es aproximadamente de 0,1 ppt a 100 ppb, por lo que las muestras con mayores concentraciones de mercurio deben diluirse previamente a su medida. Cabe destacar que todo el material empleado que entre en contacto con mercurio debe enjuagarse con ácido nítrico al menos 24 horas y aclararse con agua destilada.

El procedimiento experimental se puede dividir en dos fases: una primera fase de preparación de muestras y reactivos, seguida de la propia etapa de análisis.

- **Preparación del blanco de reacción:** Es necesario para establecer la línea base de medida del equipo. Para preparar una disolución de blanco de 1 litro se mezclan 150 ml de HCl 33%, 20 ml de disolución 0,1 N KBr/0,1 N $KBrO_3$, y 600 μL de hidrocloreuro de hidroxilamina al 12% m/v.
- **Preparación de los patrones de calibración:** Para construir una curva de calibrado que actúe como base de cálculo en la determinación de la concentración de mercurio de las muestras, se deben preparar 4 patrones, de 10, 20, 35 y 45 ppb de mercurio.

Los patrones se preparan en matraces aforados de 50 ml, donde se adiciona, en este mismo orden: 10 ml de agua destilada, 7,5 ml de HCl 33%, 1 ml de disolución 0,1 N KBr/0,1 N $KBrO_3$,

patrón A de mercurio (en cantidades de 50, 100, 175 y 225 μ L según el patrón elaborado) y 30 μ L de hidrocloruro de hidroxilamina al 12% m/v. Se enrasa después con agua destilada.

*Nota: el patrón A de mercurio se prepara en un matraz de 100 ml en el que se añade 15 ml de HCl 33%, 2 ml de disolución 0,1N KBr/0,1 N KBrO₃ y 1 ml de disolución patrón de mercurio de 1000 mg/L, enrasando con agua destilada.

- **Preparación de las muestras:** El procedimiento es análogo al de preparación de los patrones de calibración, con la salvedad de que se sustituye el patrón A por la muestra que se desea medir. Se debe tener en cuenta una dilución necesaria para situar dichas muestras en el intervalo de la recta de calibrado.

- **Preparación de la disolución reductora:** Se disuelven 10 g de SnCl₂ en 225 ml de HCl al 33% y se enrasa con agua destilada hasta 500 ml.

4.5.2.- Análisis de las muestras

El análisis se lleva a cabo mediante el **Sistema de Fluorescencia Atómica Millenium Merlin PSA 10.025**. El equipo consiste en un automuestreador, un generador de vapor integrado de flujo continuo y un espectrómetro de fluorescencia atómica y control por ordenador. Además se requiere un suministro de gas Argón, así como una campana extractora de gases. El generador de vapor de flujo continuo consiste en dos bombas peristálticas para transportar el agente reductor, el blanco de reactivo y la muestra. Una válvula de conmutación alterna el blanco con las muestras. En la Figura 4.3 aparece un esquema con las partes del equipo.

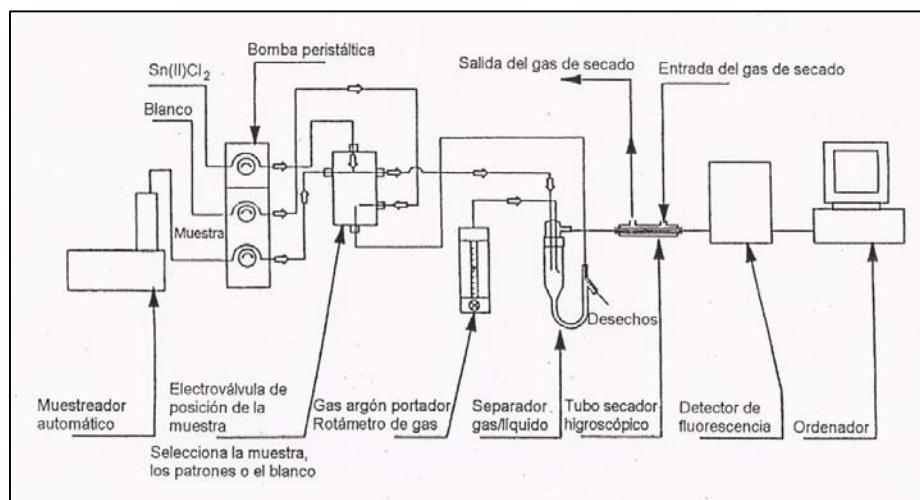


Figura 4.3. Esquema del equipo de análisis de fluorescencia atómica de vapor frío (CV-AFS) empleado para determinar la concentración de Hg(II) en disolución.

Se comienza llenando los recipientes de blanco y de reductor, introduciendo las sondas de flujo en el contenedor correspondiente y ajustando los caudales. El caudal de blanco y muestra es de 9 ml/min y el de disolución reductora de 4,5 ml/min. A continuación, se abre la línea de Argón que proporciona gas portador y se regula la presión hasta 2,3 Kg/cm².

Seguidamente, se arranca el equipo y el PC, y tras configurar el método de análisis, se comienza con el proceso de medida. Una vez finalizada la medida de muestras, es necesario limpiar el equipo realizando un lavado con blanco y agua destilada. Los parámetros más relevantes del método de medida utilizado se resumen en la Tabla 4.1, entre ellos los que corresponden a las tres etapas incluidas en el ciclo de generación del vapor, a saber:

- Tiempo de retardo: es el tiempo requerido para establecer la línea base a partir del blanco y el reductor.
- Tiempo de análisis: La muestra se introduce junto con el SnCl₂ en el separador gas/líquido.
- Tiempo de memoria: La muestra es desviada al recipiente de vertido y el blanco es conducido al separador para permitir al sistema regresar a la línea base.

Tabla 4.1. Principales parámetros de ajuste del sistema de fluorescencia atómica.

Parámetro	Valor
Ganancia	5 ppb
Tiempo de retraso	15 s
Tiempo de análisis	40 s
Tiempo de memoria	60 s
Tipo de medida	Altura de pico
Pre calentamiento	10 min

5.- *RESULTADOS*

Para realizar la correcta presentación e interpretación de los resultados se ofrecerá en primer lugar la caracterización de los materiales empleados en los ensayos, que son TiO_2 Degussa P25, TiO_2 sintetizado vía sol-gel y nanotubos de titanato. Posteriormente se discutirá acerca de la cinética y el equilibrio de adsorción de Hg(II) sobre cada uno de estos materiales analizando una variable fundamental como es el pH y comparando los tres adsorbentes entre sí, para finalizar con el estudio de la influencia de diversos compuestos orgánicos en el proceso de adsorción.

5.1.- *CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES*

En el análisis de las fases cristalinas presentes en los materiales que se utilizan en este estudio, que son TiO_2 P25, TiO_2 sintetizado vía sol-gel y nanotubos de titanato, se empleó la técnica de difracción de rayos X. En la Figura 5.1 aparecen caracterizados los difractogramas correspondientes a los tres adsorbentes. Como puede comprobarse, el TiO_2 comercial presenta los picos característicos de las fases cristalinas anatasa y rutilo, mientras que en el difractograma de la muestra sintetizada por el método sol-gel sólo aparecen los picos indicativos de la presencia de anatasa. En cuanto a los nanotubos de titanato, su estructura cristalina no corresponde a anatasa, rutilo ni brookita, sino que es similar a la de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [24]. Para comprobar la morfología de los nanotubos de titanato, se realizó el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión, obteniéndose las imágenes mostradas en la Figura 5.2. Los nanotubos poseen, como puede comprobarse, una morfología multilaminar, presentando habitualmente 4 capas [24]. Además son materiales mesoporosos, y poseen un diámetro interno y externo de aproximadamente 5 nm y 8 nm, respectivamente. En la Figura 5.2.b) aparece una agrupación de nanotubos, pudiéndose apreciar la distribución de las diferentes láminas en cada uno de ellos.

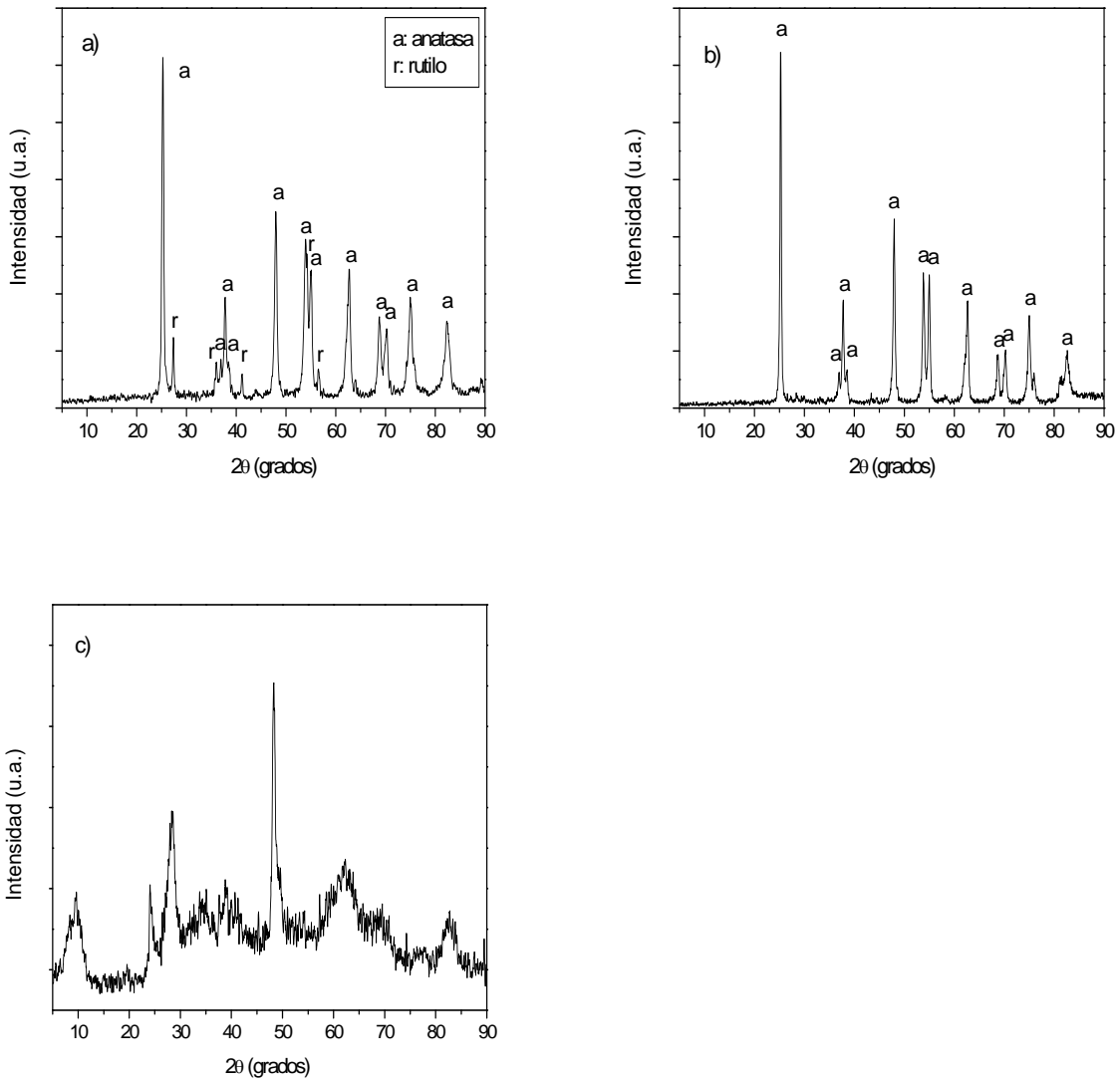


Figura 5.1. Difractogramas de los adsorbentes. a) TiO_2 P25, b) TiO_2 sol-gel, c) nanotubos de titanato.

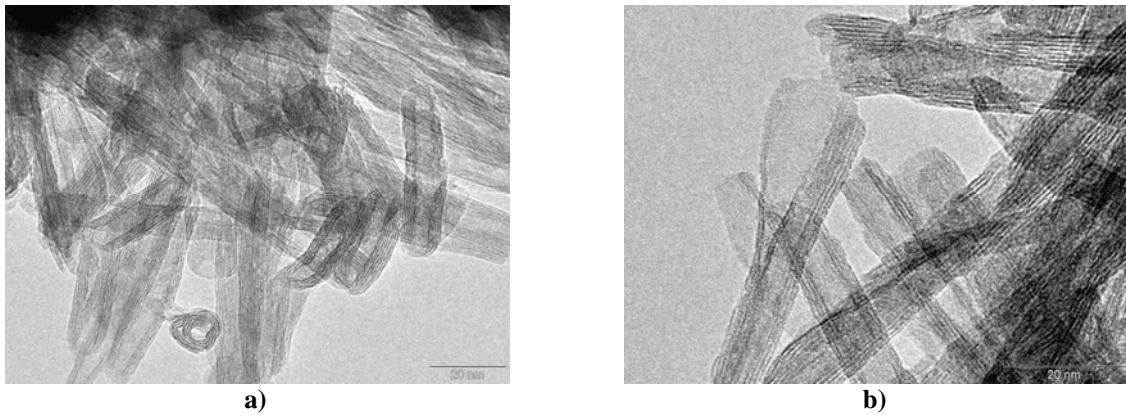


Figura 5.2. Imágenes TEM de nanotubos de titanato. a) agregación de nanotubos con detalle de un nanotubo enrollado; b) detalle de un nanotubo seccionado longitudinalmente.

Para determinar las propiedades texturales de los adsorbentes empleados se realizaron pruebas de adsorción-desorción de nitrógeno a baja temperatura. En la Figura 5.3 se muestran las isothermas correspondientes a cada uno de ellos. Para el TiO₂ comercial y el sintetizado vía sol-gel, se observa un comportamiento similar, existiendo un volumen adsorbido de 120 y 100 cm³/g, respectivamente. Además, el ciclo de histéresis es casi inexistente, lo que denota una ausencia de porosidad. En cambio, en el caso de los nanotubos ese ciclo se encuentra bastante marcado. La posición y longitud de la histéresis que se contempla revela según los criterios de la IUPAC la existencia de poros no uniformes en el interior de las partículas, presentando poros pequeños y de mayor tamaño que no se saturan. Según la morfología de este tipo de material adsorbente estos últimos se corresponden con los poros existentes entre diferentes nanotubos [24]. El volumen de gas adsorbido supera los 250 cm³/g.

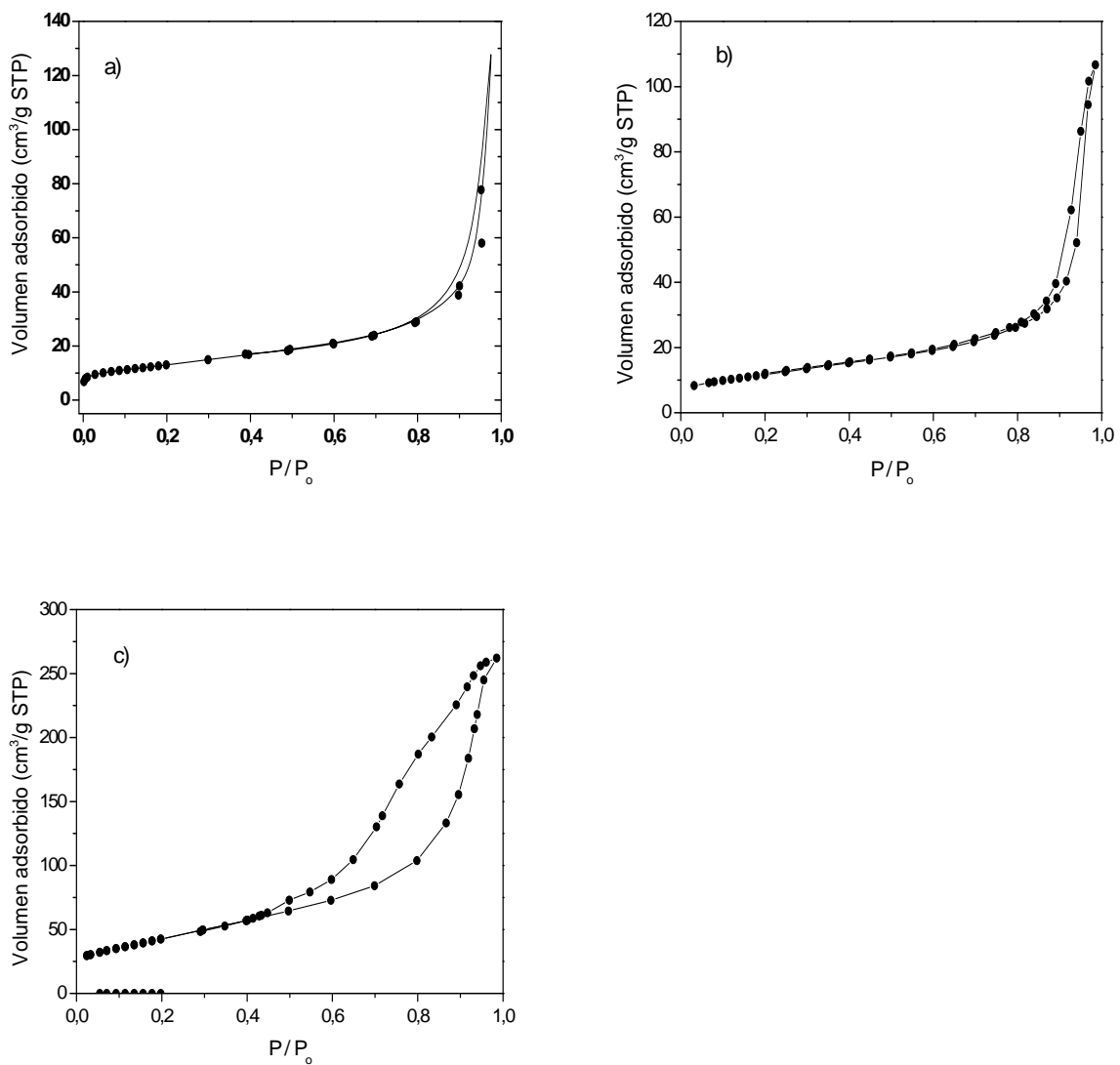


Figura 5.3. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno sobre la superficie de los adsorbentes empleados. a) TiO₂ P25, b) TiO₂ sol-gel, c) nanotubos de titanato.

Con la ayuda de las anteriores isoterma, se determinan el área BET y el volumen específico de poro de cada uno de los adsorbentes. Tal y como se muestra en la Tabla 5.1, en el dióxido de titanio comercial y el sintetizado por el método sol-gel estas características son similares, presentando áreas superficiales de 46,4 y 38,1 m²/g, respectivamente, y volúmenes de poro de 0,10 y 0,11 cm³/g. Por otra parte, los nanotubos contienen una superficie mucho más porosa y por ello el área BET es mucho mayor, ascendiendo hasta 154 m²/g, así como el volumen de los poros, cuyo valor es de 0,38 cm³/g.

Tabla 5.1. Características superficiales de los adsorbentes estudiados. Se ofrece tanto la superficie específica BET como el volumen específico de poro.

Adsorbente	S_{BET} (m²/g)	V_P (cm³/g)
TiO ₂ P25	46,4	0,10
TiO ₂ sol-gel	38,1	0,11
Nanotubos titanato	154	0,38

Por último, en la Tabla 5.2 se recogen datos acerca del área BET medida por otros autores en sus estudios. El dato obtenido del TiO₂ P25 es similar al referenciado bibliográficamente, aunque existen discrepancias en los otros dos materiales, debidas a variaciones en las condiciones de síntesis.

Tabla 5.2. Resumen de datos bibliográficos correspondientes a la superficie BET del TiO₂ P25, TiO₂ sintetizado por el método sol-gel y nanotubos de titanato.

Fuente	Adsorbente	S_{BET} (m²/g)
Fu-Shen Zhang y col, 2004 [2]	TiO ₂ P25	51,0
Xiaoling Wang y col, 20004 [6]	TiO ₂ P25	43,8
Tomoko Kasuga y col, 1999 [23]	TiO ₂ sol-gel	54,0
Jiefang Zhu y col, 2005 [22]	TiO ₂ sol-gel	38,5
D. Mendoza-Anaya y col, 2003 [34]	Nanotubos titanato	92,0
Dmitry V. Bavykin y col, 2004 [24]	Nanotubos titanato	210,0

5.2.- ADSORCIÓN DE Hg(II) MEDIANTE TiO₂ COMERCIAL

5.2.1.- Análisis de la cinética de adsorción de Hg(II)

El estudio cinético de la adsorción permite determinar la velocidad a la que el mercurio es retirado del medio acuoso, y sirve de base para estimar la duración de los ensayos de equilibrio. Anteriormente se describieron los dos modelos cinéticos empleados en este estudio, el de pseudo-primer orden propuesto por Lagergren, y el de pseudo-segundo orden. Las ecuaciones que los definen se agrupan en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Ecuaciones correspondientes a los modelos cinéticos de adsorción estudiados. Aparecen tanto la ecuación matemática original como la ecuación linealizada.

Modelo	Ecuación matemática	Ecuación linealizada
Pseudo-primer orden	$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$
Pseudo-segundo orden	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$

Como ya se explicó en su momento, q_t es la capacidad en un instante determinado (mg/g), q_e es la capacidad en el equilibrio (mg/g) y k_1 y k_2 las constantes de pseudo-orden 1 y 2, respectivamente.

Para estudiar la cinética de adsorción, se efectuaron ensayos en los que la concentración de TiO₂ se mantuvo fija en un valor de 2 g/L, y también la concentración inicial de Hg, con 100 mg/L. Se realizaron pruebas a diferentes valores de pH, con una temperatura ambiente de 21°C.

En la Figura 5.4 aparece reflejada la evolución de la capacidad con el tiempo de ensayo. Como puede contemplarse, el equilibrio se alcanza en torno a los 40 minutos cuando se trabaja a pH 2 y pH 4,6, y sin embargo este estado se logra a los 25 minutos de duración a pH 7. Se deduce por tanto que el proceso de adsorción es bastante rápido, tanto más cuanto mayor es el pH. En los ensayos de equilibrio se incluyen, como se verá más adelante, datos a pH 10. Sin embargo, para el estudio de la cinética se decidió prescindir de los datos para este valor de pH ya que la cinética se encuentra algo más favorecida que a pH 7 y se toma la duración de este ensayo como referencia para ambos a la hora de efectuar los experimentos de equilibrio. La diferencia más relevante en el tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio se produce entre pH 4,6 y pH 7.

También se observa que según aumenta el pH la capacidad de adsorción se eleva, especialmente en el caso de pH 7 con respecto a los otros dos valores, alcanzando datos de 3,82 mg/g para pH 2, 12,53 mg/g para pH 4,6, y 31,96 para pH 7, más del doble que la obtenida a pH natural.

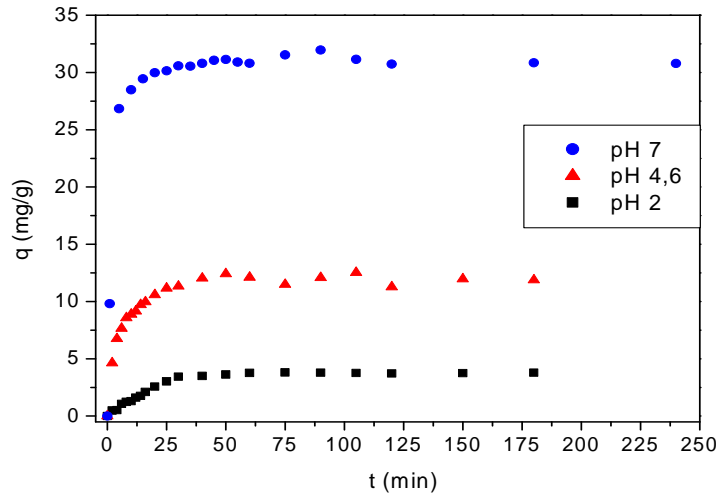


Figura 5.4. Evolución de la capacidad del adsorbente con el tiempo para los ensayos con TiO_2 P25 a pH 2, pH natural y pH 7.

Para realizar un análisis más exhaustivo se lleva a cabo el ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos planteados. En la Figura 5.5 aparecen las gráficas linealizadas de los diversos valores de pH estudiados. Efectuando un análisis visual de las mismas resulta bastante obvio que el modelo que mejor define la cinética es el de pseudo-segundo orden. En la Tabla 5.4 además se ofrecen los parámetros cinéticos calculados. Tomando como base los valores de los coeficientes de regresión lineal, se demuestra que el modelo de pseudo-segundo ajusta mucho mejor los datos experimentales, presentando coeficientes de 0,999 a pH 4,6 frente al valor 0,618 del ajuste mediante pseudo-primer orden. Comparando estos resultados con los obtenidos en otros estudios, se ha comprobado que las condiciones de trabajo así como las especies que intervienen en el proceso, son influyentes en la cinética, pudiendo en algunos casos existir una mayor aproximación al modelo de pseudo-primer orden (como es el caso de algunos compuestos orgánicos). No obstante, en el estudio de adsorción de metales la cinética suele describirse con el modelo de pseudo-segundo orden.

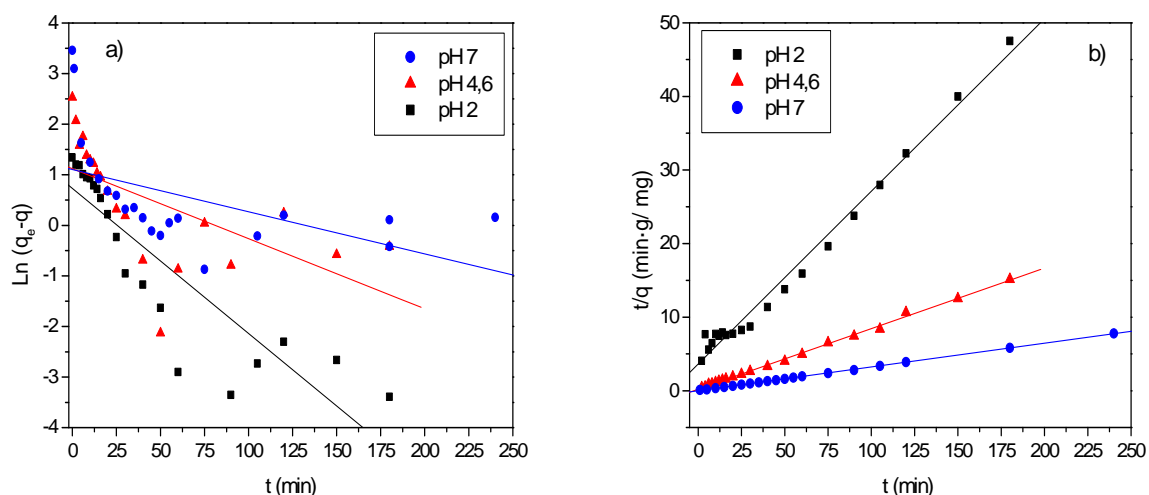


Figura 5.5. Ajuste lineal de los datos cinéticos para los diferentes valores de pH, empleando TiO_2 P25 como adsorbente: a) modelo de pseudo-primero orden. b) modelo de pseudo-segundo orden.

A partir del análisis de los diferentes parámetros hay que comentar los siguientes aspectos: por una parte, k_2 no es una constante cinética real, sino una pseudo-constante, y depende de la concentración inicial. En igualdad de concentración inicial no debería cambiar pero lo hace por efecto del pH, aumentando al elevarse el mismo, lo que significa que la adsorción es más rápida cuando se incrementa esta variable. Sin embargo, el parámetro v_0 tiene en cuenta esta influencia, y su tendencia es análoga a la de la constante en cuanto a que se incrementa al elevar el pH, teniendo valores de 0,274 mg/ g·min a pH 2 y de 83,333 mg/ g·min a pH 7. De hecho, cabe destacar el valor tan elevado que se obtiene a este último pH, lo que significa que en esas condiciones la adsorción es muy rápida.

Tabla 5.4. Parámetros cinéticos obtenidos mediante la linealización de los datos experimentales procedentes de los ensayos con TiO_2 P25.

pH	Pseudo-primero orden		Pseudo-segundo orden			
	k_1 (min^{-1})	R	k_2 (g/ mg·min)	q_e (mg/g)	v_0 (mg/ g·min)	R
2	0,029	0,885	0,015	4,255	0,274	0,994
4,6	0,014	0,618	0,031	12,195	4,587	0,999
7	0,008	0,517	0,085	31,250	83,333	0,999

En cuanto a la cantidad de Hg(II) adsorbida en el equilibrio resultante del ajuste, en la Figura 5.6 aparece comparada con los datos reales alcanzados, y se observa que son muy similares, por lo que se puede concluir que el modelo utilizado reproduce el comportamiento del sistema satisfactoriamente.

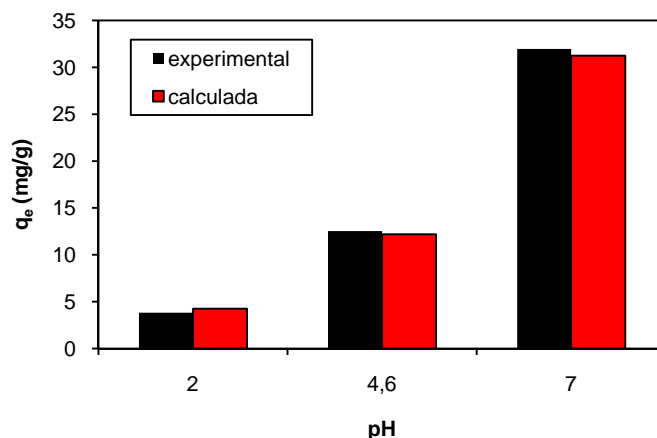


Figura 5.6. Comparación de las capacidades en el equilibrio experimentales y determinadas mediante el modelo cinético de pseudo-segundo orden, para los ensayos realizados con TiO₂ P25.

5.2.2.- Análisis del equilibrio de adsorción de Hg(II)

Para estudiar la operación de adsorción, se efectuaron ensayos de equilibrio en discontinuo utilizando diferentes concentraciones iniciales de Hg y con una concentración de TiO₂ de 2 g/L, para poder establecer un modelo de ajuste de los datos experimentales adecuado, así como para analizar la influencia de factores tan importantes como el pH. Para todo ello resulta imprescindible calcular las capacidades de adsorción, o concentración de adsorbato sobre la fase sólida:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{X} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Siendo q_e la capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g), C_0 la concentración inicial de mercurio en la fase líquida (mg/L), C_e la concentración de mercurio en equilibrio en la fase líquida (mg/L), y X la masa de adsorbente (g/L).

La duración de los ensayos está sujeta a las pruebas cinéticas, en las que se ha analizado el tiempo requerido por una disolución de 100 mg/L de Hg(II) para alcanzar el estado de equilibrio, obteniendo tiempos de 40 minutos para pH 2 y pH 4,6 y de 25 minutos para pH 7. Por tanto, esa es la base con la que se decidió realizar pruebas de equilibrio de una hora de duración para pH 7 y pH 10 y de 2 horas para pH 2 y pH 4,6.

En la Figura 5.7 se presentan los datos crudos obtenidos de la medida de las muestras recogidas en las pruebas realizadas a diferentes valores de pH. Como puede contemplarse, la capacidad de adsorción se incrementa con el pH, obteniéndose unos valores máximos de 4,32 mg/g para pH 2, 12,48 mg/g para pH 4,6, 52,05 mg/g para pH 7 y 82,33 mg/g para pH 10. Las concentraciones de partida variaron entre 25 y 200 mg/L en el primer caso, entre 5 y 200 mg/L para pH 4,6, y entre 5 y 250 mg/L en los ensayos de pH 7 y pH 10

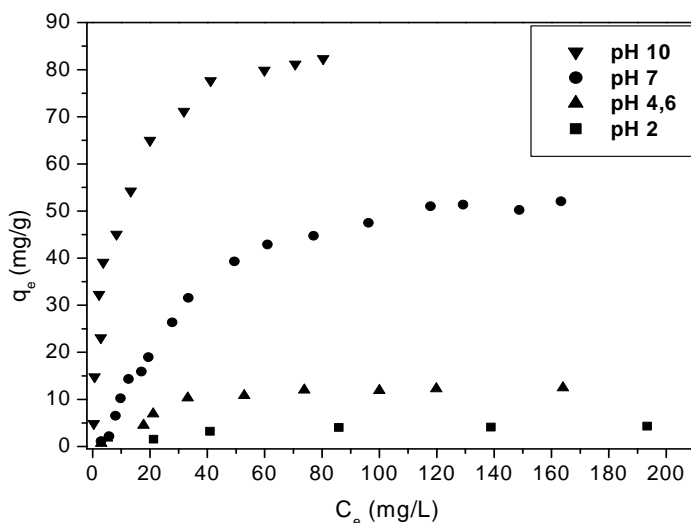


Figura 5.7. Datos experimentales del equilibrio de adsorción para los ensayos con TiO₂ P25 a diferentes valores de pH.

Para explicar el comportamiento de estos datos, se emplean los modelos ideales de Freundlich, Langmuir y Sips, descritos anteriormente, cuyas ecuaciones de isothermas aparecen en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Ecuaciones correspondientes a los modelos de equilibrio de adsorción estudiados. Aparecen tanto la ecuación matemática original como la ecuación linealizada.

Modelo	Ecuación matemática	Ecuación linealizada
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^n$	$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e$
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m}$
Sips	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e^n}{1 + K_L \cdot C_e^n}$	

Como puede observarse, tanto la isoterma de Freundlich como la isoterma de Langmuir admiten una transformación para poder efectuar un ajuste lineal. En el caso de Freundlich, los parámetros se obtienen de la representación de $\ln q_e$ vs $\ln C_e$, y en el de Langmuir, se pueden extraer de la gráfica de C_e/q_e vs C_e . Sin embargo, la isoterma de Sips posee tres parámetros de ajuste por lo que éste debe llevarse a cabo de forma no lineal.

Según se explicó anteriormente, q_e es la capacidad del adsorbente en equilibrio (mg/g), y C_e es la concentración de Hg en equilibrio (mg/L). La constante K_F es un indicativo de la capacidad de adsorción, n es una constante que describe la intensidad de adsorción, q_m representa la capacidad de adsorción máxima, y K_L es un parámetro de afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

En este análisis se trabaja con todas las isotermas para poder elegir la que mejor refleja el comportamiento observado en los ensayos y poder de ese modo evaluar y predecir la capacidad de adsorción, así como valorar las interacciones entre adsorbato y adsorbente.

En primer lugar se procede a realizar el ajuste lineal de los datos experimentales con las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. En las Figuras 5.8 y 5.9 se muestran las gráficas de dichos ajustes, todos ellos realizados para cada uno de los valores de pH estudiados (2, 4,6, 7 y 10).

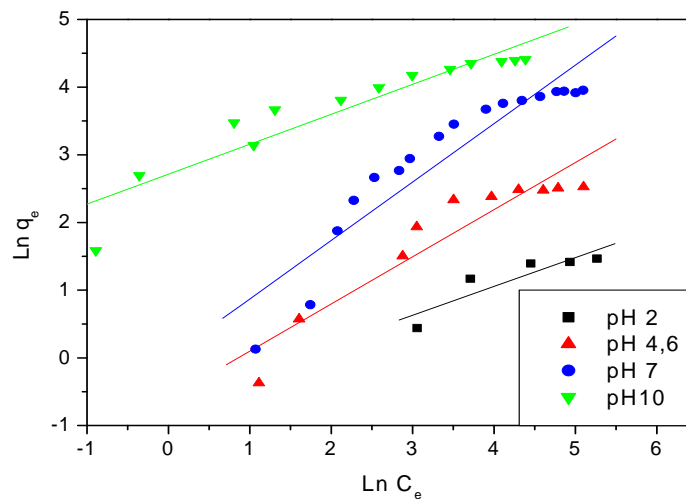


Figura 5.8. Ajustes lineales de la isoterma de Freundlich para los ensayos con TiO₂ P25 a diferentes valores de pH.

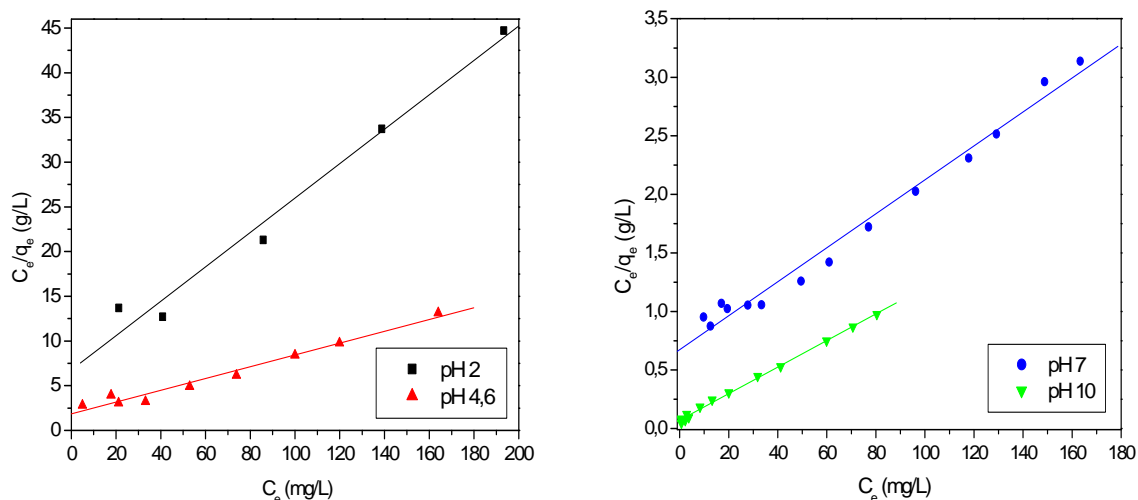


Figura 5.9. Ajustes lineales de la isoterma de Langmuir para los ensayos con TiO₂ P25 a diferentes valores de pH.

Además, en la Tabla 5.6 aparecen los parámetros de las isothermas correspondientes. En base a los coeficientes de regresión, la mejor aproximación a los datos experimentales la ofrece la isoterma de Langmuir, que presenta por ejemplo un valor R^2 de 0,984 a pH 7 frente al valor 0,863 de Freundlich. En cuanto a los valores de los parámetros de la isoterma de Langmuir, la cantidad máxima adsorbida en la monocapa, q_m , crece con el pH desde 5,21 hasta 90,91 mg/g, y K_L se sitúa entre 0,021 y 0,155 L/mg. La explicación de las tendencias de estas constantes se estudia más adelante, ya que para poder incluir el estudio de la isoterma de Sips es necesario efectuar un ajuste no lineal de los datos experimentales crudos.

Tabla 5.6. Parámetros de las isothermas de Freundlich y Langmuir para los ajustes lineales de los datos experimentales procedentes de los ensayos con TiO₂ P25.

pH	Freundlich			Langmuir		
	K_F (mg ¹⁻ⁿ ·L ⁿ /g)	n	R^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
2	0,523	0,426	0,806	5,21	0,028	0,978
4,6	0,550	0,697	0,884	15,15	0,036	0,974
7	1,007	0,863	0,872	71,43	0,021	0,984
10	15,074	0,443	0,874	90,91	0,155	0,996

Los ajustes directos se llevan a cabo siguiendo las ecuaciones ya descritas de Freundlich, Langmuir y Sips. De esta forma, en la Figura 5.10 se pueden observar los resultados obtenidos para cada pH de trabajo. A simple vista se puede concretar que la isoterma que más se desvía es la de Freundlich. En cuanto a las otras dos, a pH 2 y pH 4,6 se contempla que la ecuación de Sips es la que mejor ajusta los datos, pero a pH 7 y 10 este hecho no resulta tan evidente. Por otra parte, cabe reseñar que en función de la concavidad de las curvas respecto al eje de abscisas en el intervalo de estudio, se pueden clasificar por sus formas como isothermas favorables o del tipo I [31].

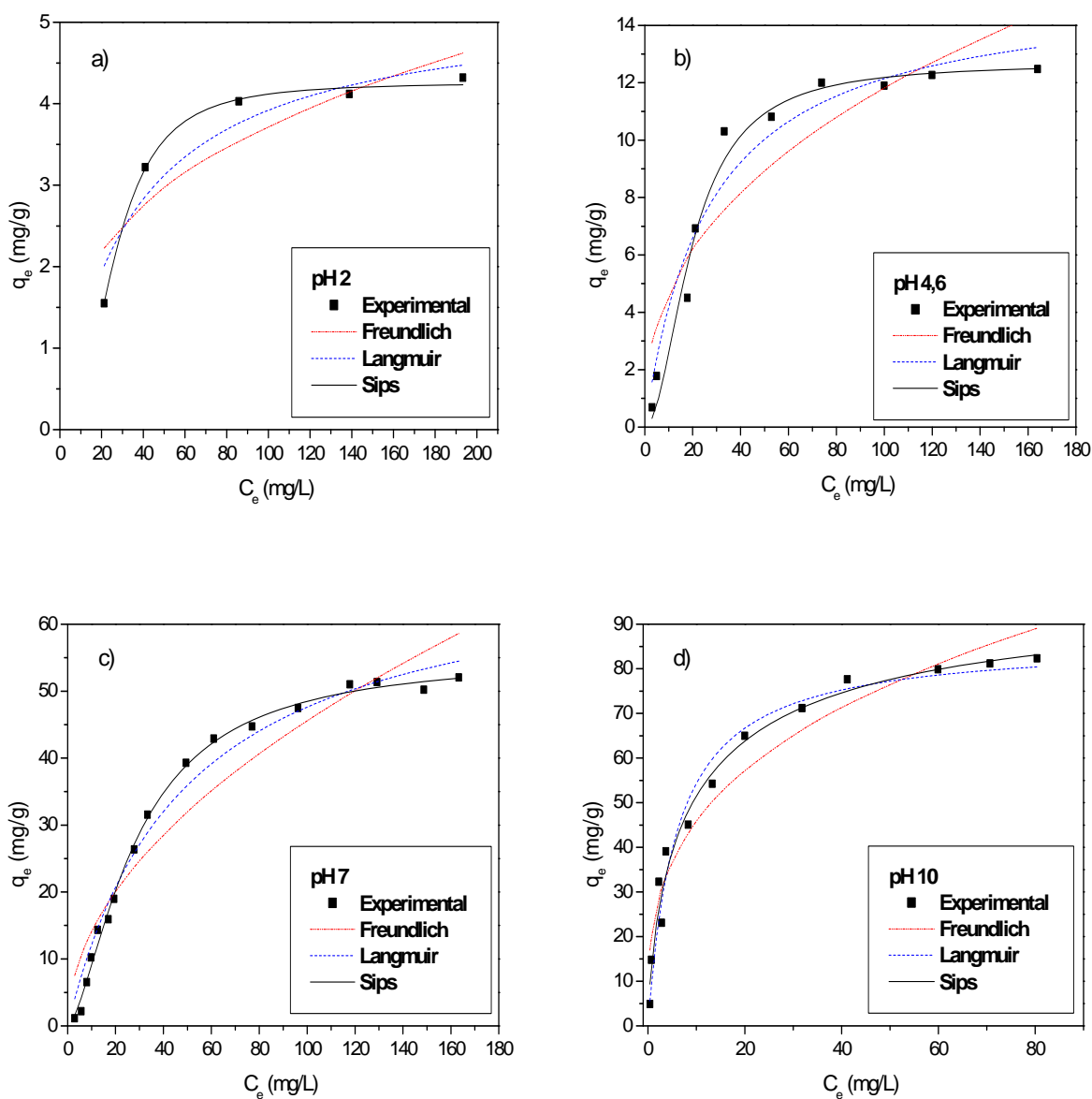


Figura 5.10. Ajuste no lineal de las isothermas de equilibrio para los ensayos con TiO₂ P25. a) pH 2. b) pH 4,6. c) pH 7. d) pH 10.

En la Tabla 5.7 se recogen los parámetros correspondientes a cada una de las isothermas. Tomando de nuevo como base el coeficiente de regresión, se puede afirmar que la isoterma de Sips es la que mejor refleja el comportamiento del sistema estudiado. Por citar un ejemplo, a pH 4,6 el coeficiente para Freundlich es de 0,857, para Langmuir es de 0,954 y para Sips es de 0,980. Esto quiere decir, según la definición de esta isoterma, que a valores de concentración bajos la influencia del modelo de Freundlich es predominante, y a concentraciones elevadas el equilibrio se encuentra controlado por el modelo de Langmuir [21]. No obstante, como puede comprobarse, los coeficientes de regresión para pH 7 y pH 10 se encuentran muy próximos en el caso de los ajustes de Langmuir y Sips siendo de 0,981 y 0,972 para el primer modelo y de 0,997 y 0,982 para el segundo, lo que significa que tanto un modelo como otro son adecuados para reproducir los datos experimentales. El hecho de que la isoterma de Freundlich ajuste peor los datos puede estar relacionado con el hecho de que este modelo asume que no existe quimisorción. Sin embargo, diversos estudios revelan que la adsorción de metales sobre superficies de óxidos comprenden una reacción de complejación [11,12,13].

Tabla 5.7. Parámetros de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Sips para los ajustes no lineales de los datos experimentales procedentes de los ensayos con TiO₂ P25.

pH	Freundlich			Langmuir			Sips			
	K _F (mg ¹⁻ⁿ ·L ⁿ /g)	n	R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	n	R ²
2	0,812	0,330	0,807	5,27	0,029	0,914	4,26	0,00025	2,528	0,997
4,6	1,888	0,399	0,857	15,39	0,037	0,954	12,68	0,00269	1,980	0,980
7	4,365	0,510	0,925	70,51	0,021	0,981	55,37	0,00545	1,555	0,997
10	22,457	0,314	0,947	86,30	0,170	0,972	100,54	0,19606	0,728	0,982

En lo que se refiere a la isoterma de Langmuir, la constante K_L, que ofrece una idea de la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, muestra un comportamiento algo irregular, pero en líneas generales, aumenta al crecer el pH desde 0,029 L/mg a pH 2 hasta 0,170 L/mg a pH 10, lo que demuestra una mayor afinidad del Hg(II) por la superficie del TiO₂ a valores altos de pH. Sucede lo mismo con del modelo de Sips, cuyo valor de K_L es 0,00025 L/mg para pH 2 y aumenta hasta 0,196 L/mg para pH 10. Los valores obtenidos de capacidad máxima q_m se incrementan con el pH del medio y son similares a los determinados experimentalmente, tanto más cuanto menor es el pH. Por ejemplo, a pH 2 la capacidad máxima medida es de 4,32 mg/g, la resultante de la aplicación del modelo de Langmuir es 5,27 mg/g, y con Sips equivale a 4,26 mg/g, mientras que a pH 10 el dato experimental es de 82,33 mg/g y el teórico es de 86,30 mg/g con el modelo de Langmuir y de 100,54 mg/g con el de

Sips. Según la forma de las isothermas, puede decirse que las capacidades máximas experimentales a pH 2 y 4,6 se corresponden con la capacidad máxima de saturación ya que en esta zona la curva es prácticamente constante, y puede comprobarse que coinciden con el valor q_m calculado. Por el contrario, a pH 7 y pH 10, estas cantidades experimentales no coinciden con la de saturación ya que no se observa claramente la saturación en el intervalo de concentraciones estudiado, y por ello son menores que q_m , tal y como se muestra en la Figura 5.11.

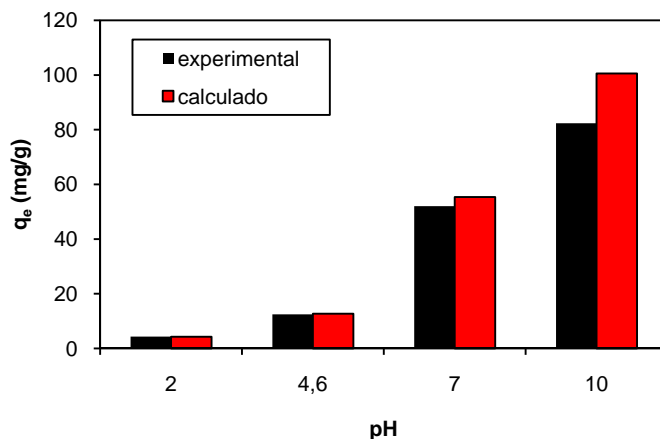


Figura 5.11. Comparación de las capacidades de equilibrio máximas experimentales y determinadas mediante la isoterma de Sips.

En cuanto al parámetro n de la isoterma de Sips, valores cercanos a 1 indican una gran similitud con la isoterma de Langmuir, tal como sucede, por ejemplo, a pH 7 y pH 10, que arrojan cifras de 1,555 y 0,728, respectivamente.

En la Tabla 5.8 se han recogido algunos datos de ajuste de isothermas en otros sistemas de adsorción de mercurio, con un pH de trabajo entre 5 y 6. Las constantes de la isoterma de Freundlich se asemejan a las determinadas en este estudio. Por ejemplo, al valor de K_F obtenido por *Fu-Shen Zhang y col.* [2] para la adsorción de Hg(II) sobre TiO₂ P25 a pH 6 es de 3,968 mg·L/g y el logrado en este estudio a pH 7 es de 4,365 mg·L/g, aunque habría que tener en cuenta que existen diferencias entre los coeficientes de regresión conseguidos. En el caso de Langmuir existe mayor disparidad en los resultados debido a que por ejemplo el carbón activo es un material muy adsorbente y mientras que *K. Ranganathan* [3] obtiene un valor de q_m de 43,86 mg/g a pH 5, en el presente estudio con dióxido de titanio comercial solamente se consigue una q_m de 12,68 mg/g, que sin embargo es del mismo orden que el calculado para TiO₂ TA300 por *Moon-Sun Kim y col* [35].

Tabla 5.8. Resumen de datos bibliográficos correspondientes a las constantes de equilibrio de adsorción de Hg(II) sobre TiO_2 y carbón activo.

Fuente	Adsorbente	Freundlich			Langmuir		
		K_F ($mg^{1-n} \cdot L^n/g$)	n	R^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Fu-Shen Zhang y col, 2004 [2]	TiO_2 P25	3,968	0,625	0,9906	-	-	-
Moon-Sun Kim y col, 2003 [35]	TiO_2 TA300	2,2131	0,818	-	11,670	5,5258	-
K. Ranganathan, 2003 [3]	Carbón activo	-	-	-	43,86	0,239	-

5.3.- ADSORCIÓN DE Hg(II) MEDIANTE TiO_2 SINTETIZADO VÍA SOL-GEL

5.3.1.- Análisis de la cinética de adsorción de Hg(II)

Para estudiar la cinética de adsorción en este caso únicamente se efectuaron ensayos a pH 7, que se consideró el más representativo por ofrecer muy buenos resultados de capacidad de adsorción sin llegar a ser un valor extremo. Se partió de una concentración de Hg(II) de 100 mg/L y una dosis de TiO_2 de 2 g/L.

Al igual que con los ensayos de P25, en primer lugar se representa la evolución de la capacidad con el tiempo. Según la Figura 5.12, el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio es de entre 30 y 40 minutos.

Seguidamente, en las Figuras 5.13.a) y 5.13.b) aparecen reflejados los ajustes lineales referentes a los modelos cinéticos de pseudo-orden 1 y pseudo-orden 2. Al igual que se ha indicado previamente con el TiO_2 P25, y tal y como aparece en la Tabla 5.9, la comparación de los coeficientes de regresión revela que el modelo más correcto para representar los datos experimentales es el de pseudo-segundo orden, cuyo coeficiente es de 0,999 frente al valor 0,828 calculado a partir del modelo de pseudo-primer orden. De este modo, la constante k_2 equivale a 0,013 g/ mg·min, y la capacidad de equilibrio es de 40 mg/g, muy próximo al valor experimental de 39,25 mg/g.

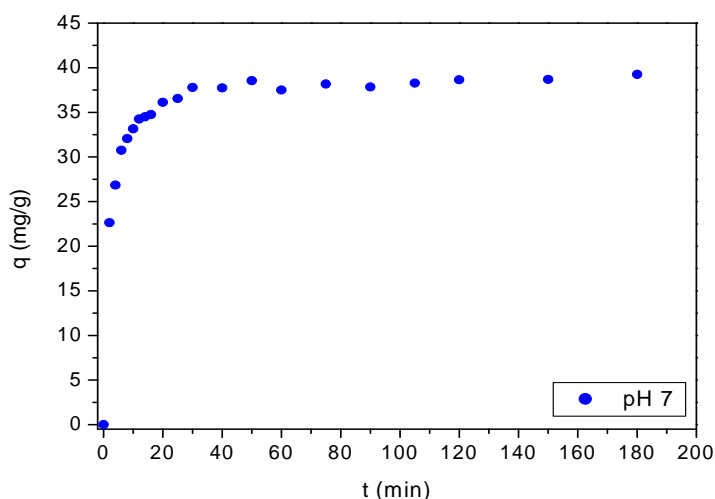


Figura 5.12. Evolución de la capacidad del adsorbente con el tiempo para el ensayo de TiO₂ sintetizado vía sol-gel a pH 7.

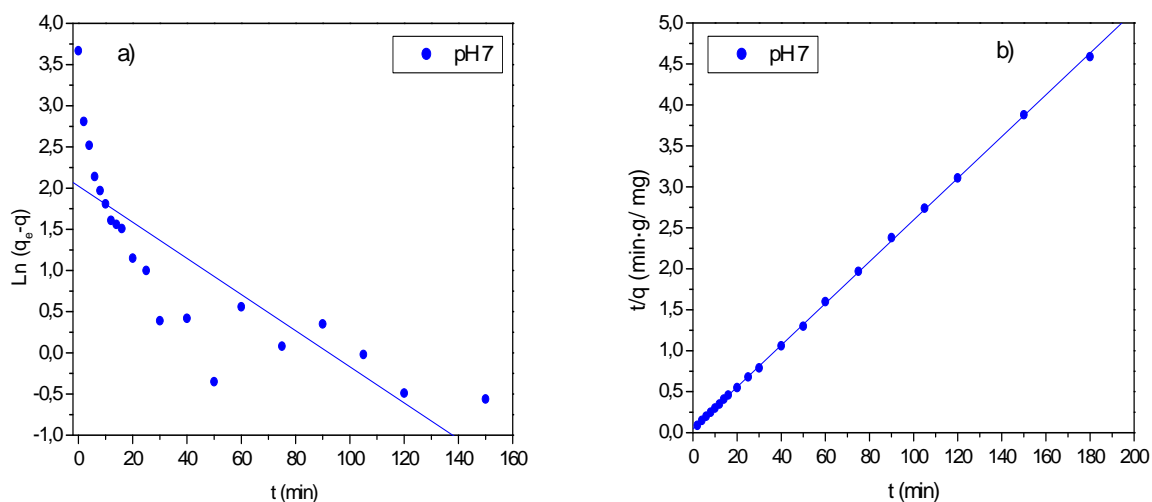


Figura 5.13. Ajuste lineal de los datos cinéticos para los diferentes valores de pH, empleando TiO₂ sol-gel como adsorbente: a) modelo de pseudo-primer orden. b) modelo de pseudo-segundo orden.

Tabla 5.9. Parámetros cinéticos obtenidos mediante la linealización de los datos experimentales procedentes de los ensayos con TiO₂ sintetizado vía sol-gel.

pH	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden			
	k_1 (min ⁻¹)	R	k_2 (g/ mg·min)	q_e (mg/g)	v_0 (mg/ g·min)	R
7	0,022	0,828	0,013	40,000	21,277	0,999

5.3.2.- Análisis del equilibrio de adsorción de Hg(II)

Análogamente al caso de TiO₂ comercial P25, se realizaron ensayos en discontinuo de la adsorción de mercurio partiendo de diferentes concentraciones iniciales y manteniendo constante la concentración de adsorbente en 2 g/L. Se mantuvo la duración de las pruebas en dos horas para pH 2 y 4,6 y en una hora para pH 7 y 10.

En la Figura 5.14 se muestran los datos experimentales a diferentes valores de pH. La cantidad de Hg(II) adsorbida sobre TiO₂ sol-gel se incrementa con el pH, obteniéndose unos valores máximos de 6,24 mg/g para pH 2, 22,36 mg/g para pH 4,6, 63,14 mg/g para pH 7 y 87,50 mg/g para pH 10. Las concentraciones de partida variaron entre 25 y 200 mg/L en el primer caso, entre 5 y 200 mg/L para pH 4,6 y pH 7, y entre 5 y 225 mg/L en el ensayo de pH 10.

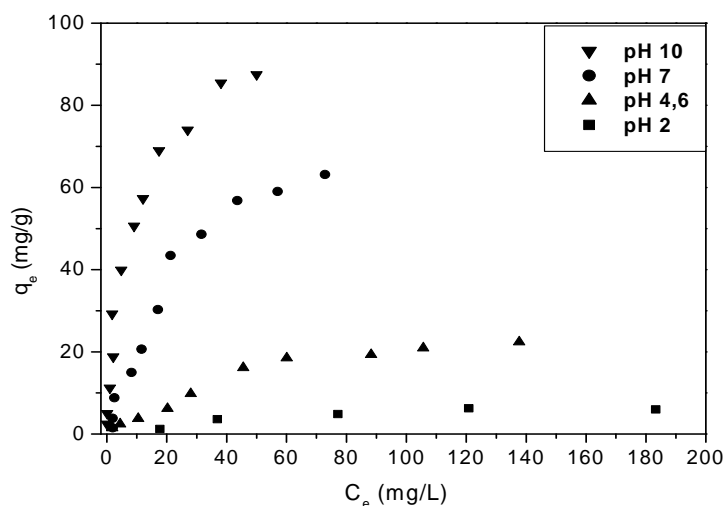


Figura 5.14. Datos experimentales del equilibrio de adsorción para los ensayos con TiO₂ sintetizado vía sol-gel a diferentes valores de pH.

Para poder modelizar el proceso de de adsorción, se recurre en primer lugar a la linealización de las isothermas de Freundlich y Langmuir siguiendo las ecuaciones ya explicadas. En las Figuras 5.15 y 5.16 aparecen las gráficas con los datos y las rectas de regresión lineal para cada uno de los valores de pH estudiados (2, 4,6, 7 y 10). Posteriormente, en la Tabla 5.10, se muestran los parámetros de cada una de las isothermas. En general son mejores los ajustes de Langmuir, según el coeficiente de regresión. Por ejemplo, a pH 7 este parámetro tiene un valor de 0,872 para Freundlich y de 0,984 para Langmuir.

En lo referente a las constantes de la isoterma de Langmuir, q_m crece con el pH desde 9,26 a pH 2 hasta 99,92 mg/g a pH 10 y K_L aumenta de 0,012 a 0,180 L/mg, indicando un crecimiento de la afinidad entre adsorbato y adsorbente en este sentido, análogamente a lo observado en los datos crudos.

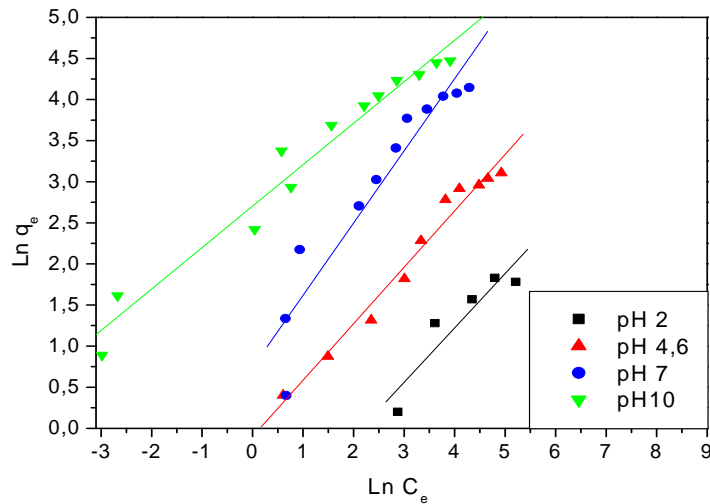


Figura 5.15. Ajustes lineales de la isoterma de Freundlich para los ensayos con TiO₂ sintetizado vía sol-gel a diferentes valores de pH.

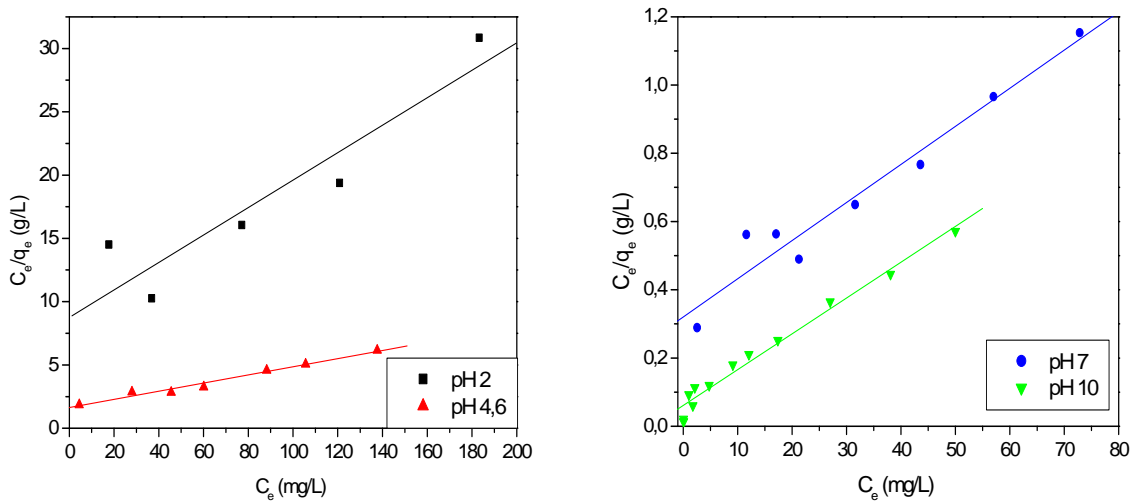


Figura 5.16. Ajustes lineales de la isoterma de Langmuir para los ensayos con TiO₂ sintetizado vía sol-gel a diferentes valores de pH.

Tabla 5.10. Parámetros de las isothermas de Freundlich y Langmuir para los ajustes lineales de los datos experimentales procedentes de los ensayos con TiO₂ sintetizado vía sol-gel.

pH	Freundlich			Langmuir		
	K _F (mg ¹⁻ⁿ ·L ⁿ /g)	n	R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
2	0,240	0,662	0,856	9,26	0,012	0,863
4,6	0,905	0,687	0,974	31,25	0,020	0,978
7	2,098	0,878	0,895	90,91	0,034	0,951
10	14,924	0,504	0,964	99,92	0,180	0,978

Al igual que antes, se lleva a cabo también el ajuste no lineal de los datos para poder comparar las isothermas de Freundlich, Langmuir y Sips conjuntamente.

En la Figura 5.17 se contemplan dichos ajustes y de nuevo se deduce que la isoterma que mejor reproduce el comportamiento del sistema es la de Sips, a pesar de que la de Langmuir también reproduce bastante bien los resultados, especialmente a pH 7 y pH 10.

Las constantes de los diferentes modelos se presentan en la Tabla 5.11. Se vuelve a cumplir que los mejores coeficientes de regresión son los de la isoterma de Sips, aunque hay que destacar que con este material los valores de R² son en general más elevados que en el caso de la adsorción con P25. A pH 7, por ejemplo, el coeficiente del modelo de Freundlich es 0,945, el de Langmuir es 0,978 y el de Sips es 0,987. También al igual que antes, los parámetros siguen unas tendencias acordes con lo que ya se ha estudiado anteriormente. Los valores de q_m aumentan con el pH, en Langmuir desde 8,53 hasta 98,59 mg/g y en Sips desde 6,29 hasta 121,27 mg/g. La constante K_L se incrementa en el mismo sentido, indicando como ya se ha explicado una mayor afinidad entre adsorbato y adsorbente.

Cabe destacar, considerando los valores de q_m calculados a pH 7 y pH 10 (72,45 y 121,27mg/g), la diferencia con respecto a la capacidad máxima experimental a esos dos valores de pH (63,14 y 87,50 mg/g), lo que indica que en estos casos aún se está lejos de la saturación del adsorbente. Este hecho además lo denota la forma de las curvas de la Figuras 5.17.c) y 5.17.d).

Por otra parte, según el modelo de Freundlich el valor de K_F es un indicativo de la capacidad de adsorción, por lo que una elevación de dicha constante indica una mayor capacidad. Como puede contemplarse en la Tabla 5.11, estos valores aumentan con el pH desde 0,587 hasta 19,850 mg·L/g, de modo que parece que un incremento de esta variable repercute de manera favorable. Además, los valores del parámetro n, inferiores a 1 en todos los casos, indican que existe una elevada intensidad de adsorción, y además revelan la existencia de numerosos centros activos con alta energía.

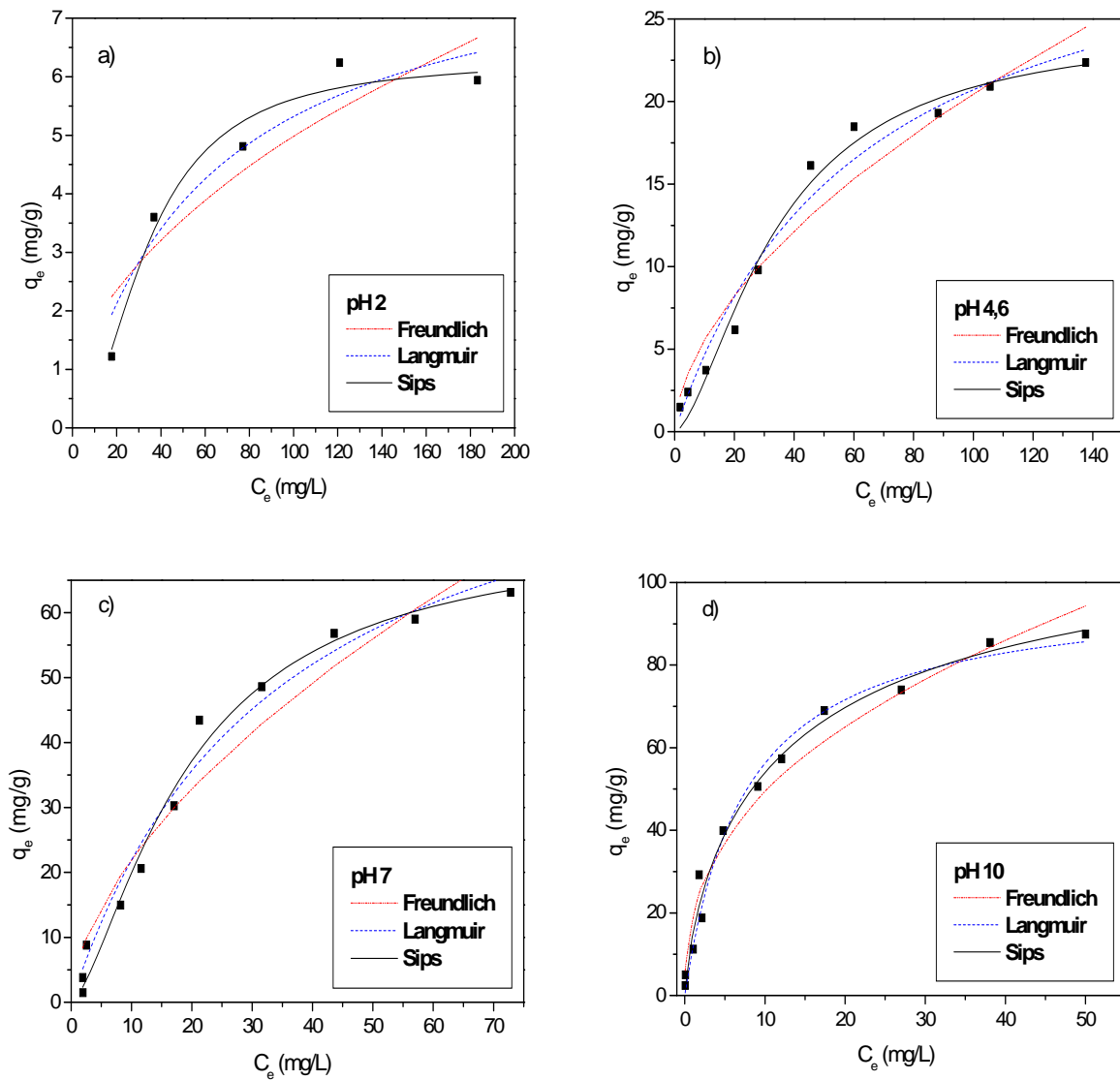


Figura 5.17. Ajuste no lineal de las isothermas de equilibrio para los ensayos con TiO₂ sintetizado vía sol-gel. a) pH 2. b) pH 4,6. c) pH 7. d) pH 10.

Tabla 5.11. Parámetros de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Sips para los ajustes no lineales de los datos experimentales procedentes de los ensayos con TiO₂ sintetizado vía sol-gel.

pH	Freundlich			Langmuir			Sips			
	K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{g}$)	n	R^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	n	R^2
2	0,587	0,466	0,852	8,53	0,017	0,929	6,29	0,00093	1,976	0,973
4,6	1,514	0,565	0,945	33,60	0,016	0,976	24,66	0,00363	1,591	0,985
7	5,723	0,583	0,945	96,33	0,029	0,978	72,45	0,01274	1,473	0,987
10	19,850	0,398	0,971	98,59	0,133	0,982	121,27	0,14119	0,754	0,987

5.4.- ADSORCIÓN DE Hg(II) MEDIANTE NANOTUBOS DE TITANATO

5.4.1.- Análisis de la cinética de adsorción de Hg(II)

De manera análoga al TiO_2 sintetizado por el método sol-gel, en el estudio de la cinética sólo se hicieron pruebas a pH 7, con concentraciones iniciales de Hg(II) de 100 mg/L y 2 g/L de nanotubos.

En la Figura 5.18 se representa la cantidad de mercurio adsorbida en función del tiempo. Como puede comprobarse, el tiempo de equilibrio es de 20 minutos, por lo que en este caso el proceso de adsorción de Hg(II) es muy rápido. La Figura 5.19 ofrece los ajustes lineales de los dos modelos cinéticos estudiados, siendo el de pseudo-segundo orden el que mejor representa las medidas reales, tal y como corroboran los coeficientes de regresión de la Tabla 5.12 (0,999 del modelo de pseudo-orden 2 frente a 0,881 del modelo de pseudo-orden 1).

De esta manera, la constante k_2 equivale a 0,024 g/ mg·min, y la capacidad de equilibrio es 52,63 mg/g, siendo prácticamente igual que el valor experimental de 52,86 mg/g.

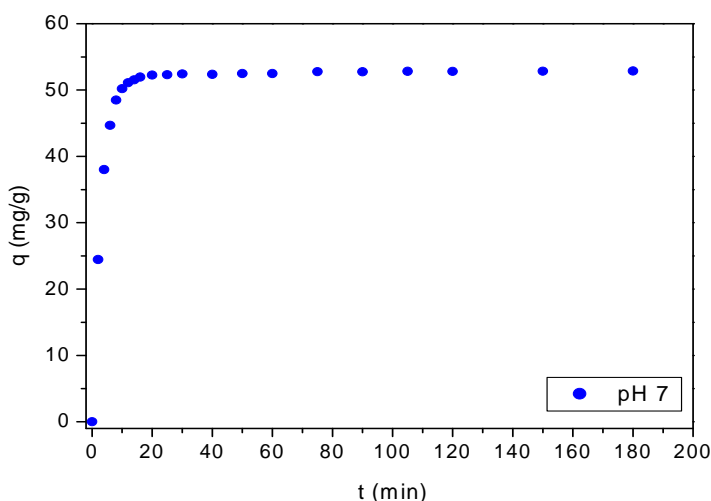


Figura 5.18. Evolución de la capacidad del adsorbente con el tiempo para el ensayo de nanotubos de titanato a pH 7.

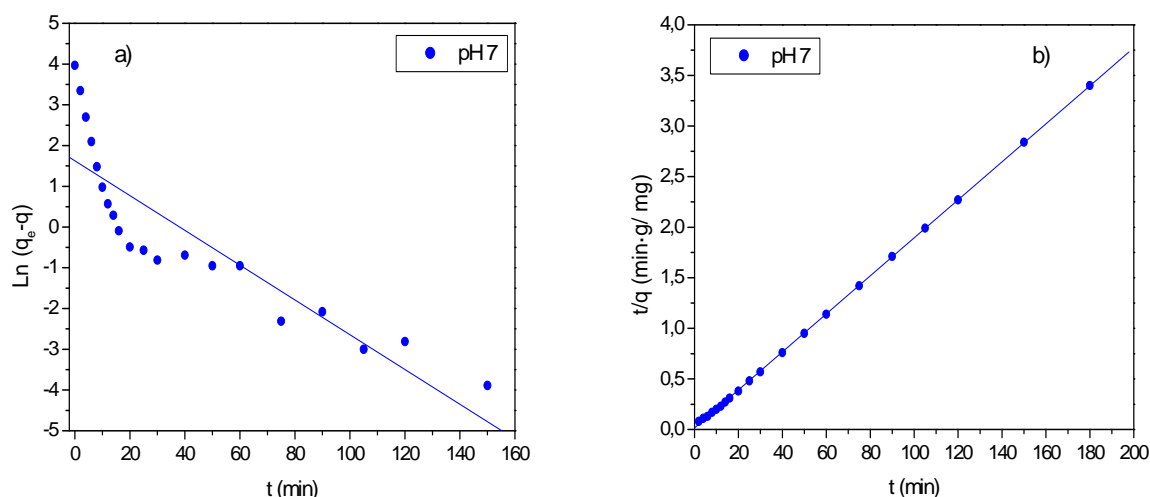


Figura 5.19. Ajuste lineal de los datos cinéticos para los diferentes valores de pH, empleando nanotubos de titanato como adsorbente: a) modelo de pseudo-primer orden. b) modelo de pseudo-segundo orden.

Tabla 5.12. Parámetros cinéticos obtenidos mediante la linealización de los datos experimentales procedentes de los ensayos con nanotubos de titanato.

pH	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden			
	k_1 (min^{-1})	R	k_2 ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$)	q_e (mg/g)	v_0 ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}$)	R
7	0,043	0,881	0,024	52,632	66,667	0,999

5.4.2.- Análisis del equilibrio de adsorción de Hg(II)

El equilibrio de adsorción con este material se estudia de la misma forma que en los casos anteriores, mediante ensayos en discontinuo con diversas concentraciones iniciales de mercurio y manteniendo constante la concentración de adsorbente en 2 g/L. La duración de los ensayos se mantuvo en una hora para pH 2 y 4,6 y en dos horas para pH 7 y 10.

En la Figura 5.20 se muestran los datos experimentales a diferentes valores de pH. La capacidad de adsorción, como ocurre con los otros materiales, asciende con el pH. Los valores máximos medidos son 13,55 mg/g para pH 2, 37,36 mg/g para pH 4,6, 88,98 mg/g para pH 7 y 107,92mg/g para pH 10. Las concentraciones iniciales de Hg(II) se situaron entre 25 y 200 mg/L en el primer caso, entre 5 y 200 mg/L para pH 4,6 y pH 7, y entre 5 y 225 mg/L en el ensayo de pH 10. Cabe destacar la gran diferencia en el orden de magnitud entre las concentraciones de equilibrio a pH 2 y natural, y a pH 7 y 10, debido a la elevada capacidad de adsorción de los últimos dos casos.

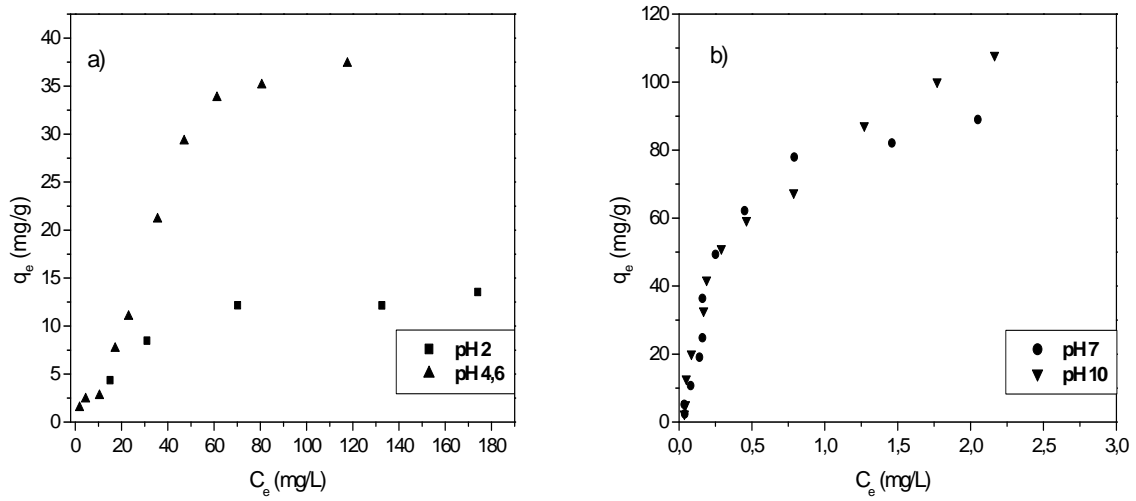


Figura 5.20. Datos experimentales del equilibrio de adsorción para los ensayos con nanotubos de titanato a diferentes valores de pH.

En las Figuras 5.21 y 5.22 se presentan los ajustes lineales de las isothermas de Freundlich y Langmuir considerando como adsorbente nanotubos de titanato para cada uno de los valores de pH de trabajo (2, 4,6, 7 y 10).

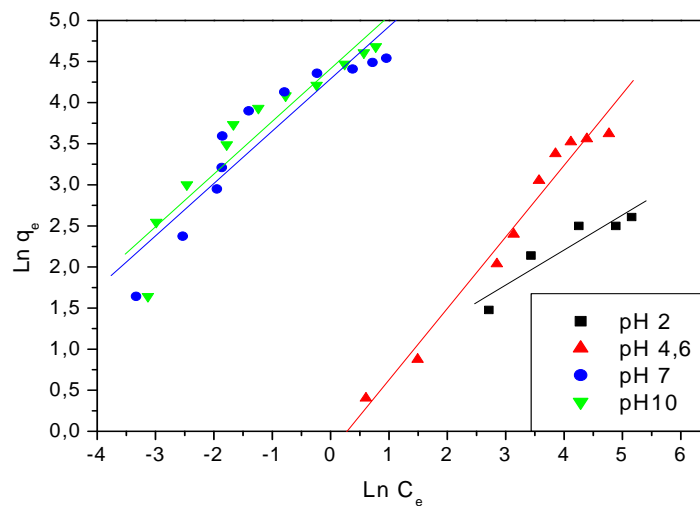


Figura 5.21. Ajustes lineales de la isoterma de Freundlich para los ensayos con nanotubos de titanato a diferentes valores de pH.

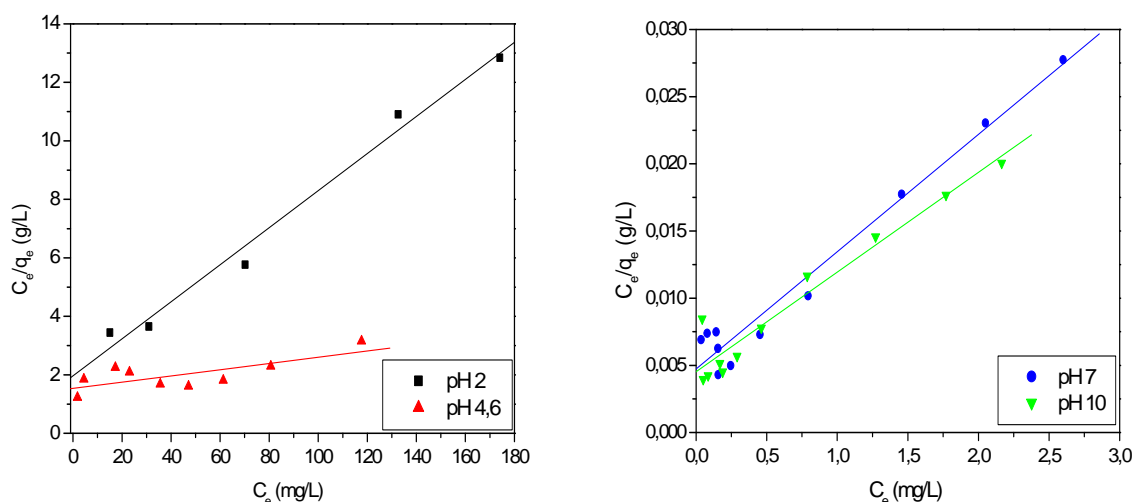


Figura 5.22. Ajustes lineales de la isoterma de Langmuir para los ensayos con nanotubos de titanato a diferentes valores de pH.

Por otra parte, los valores de las constantes correspondientes a cada una de las isotermas se muestran en la Tabla 5.13, que pone de manifiesto en base a los coeficientes de regresión que la isoterma que mejor representa los resultados experimentales es la de Langmuir en todos los casos menos a pH natural, donde la isoterma de Freundlich parece más indicada (con un valor R^2 de 0,939 frente a 0,749 del ajuste de Langmuir). En cuanto a los valores de los parámetros, todos siguen las tendencias ya descritas anteriormente. Las constantes K_F y q_m aumentan en el rango de pH 2 a pH 10 desde 0,640 hasta 82,434 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1-n}\cdot\text{L}^n/\text{g}$ y de 15,87 a 134,77 mg/g , respectivamente, a la vez que K_L varía entre 0,007 y 1,851 L/mg , y todos los valores de n son inferiores a 1.

Tabla 5.13. Parámetros de las isotermas de Freundlich y Langmuir para los ajustes lineales de los datos experimentales procedentes de los ensayos con nanotubos de titanato.

pH	Freundlich			Langmuir		
	$K_F (\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n/\text{g})$	n	R^2	$q_m (\text{mg}/\text{g})$	$K_L (\text{L}/\text{mg})$	R^2
2	0,640	0,426	0,869	15,87	0,032	0,986
4,6	1,652	0,909	0,939	90,91	0,007	0,749
7	72,894	0,637	0,863	114,94	1,851	0,966
10	82,434	0,641	0,884	134,77	1,642	0,937

Siguiendo el procedimiento empleado con las otras muestras evaluadas, se realiza el ajuste no lineal de los datos para poder comparar las isotermas de Freundlich, Langmuir y Sips. En la Figura 5.23 se encuentran las gráficas correspondientes a los diferentes valores de pH, y como sucede con los

otros materiales estudiados, la isoterma de Sips parece ser a priori la que reproduce de manera más correcta el proceso de adsorción. Sin embargo, a pH 10 la isoterma de Langmuir es prácticamente igual a la de Sips, por lo que cualquiera de las dos sería útil. Este hecho puede comprobarse observando los valores de R^2 de la Tabla 5.14, que incluye todos los parámetros obtenidos de la regresión no lineal. A pH 10 el coeficiente de regresión tiene un valor de 0,980 en el caso de Langmuir y de 0,981 para la isoterma de Sips.

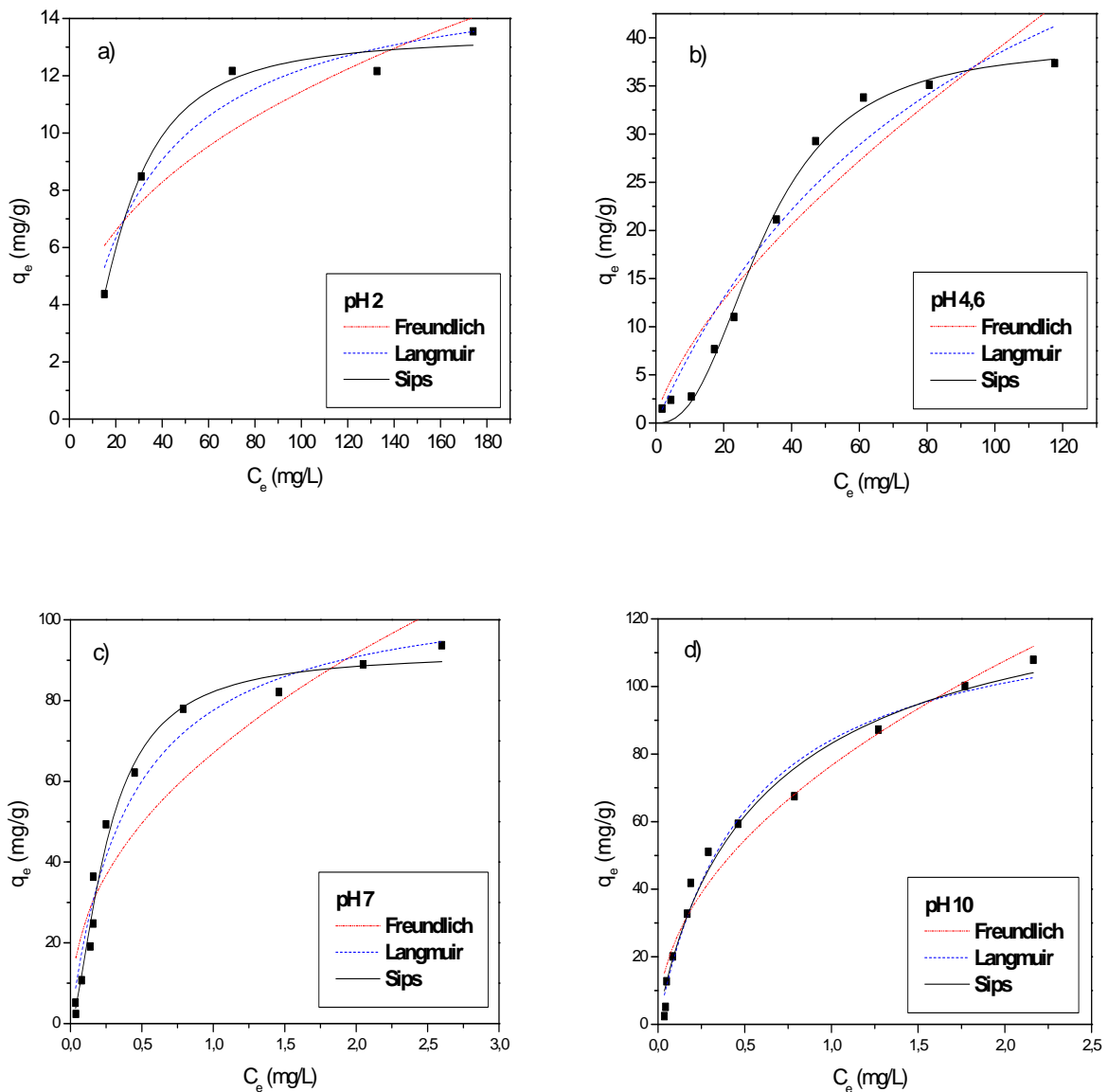


Figura 5.23. Ajuste no lineal de las isothermas de equilibrio para los ensayos con nanotubos de titanato. a) pH 2. b) pH 4,6. c) pH 7. d) pH 10

Como puede observarse en la Tabla 5.14, la tendencia de las constantes de Freundlich es la comentada anteriormente, es decir, K_F aumenta desde 2,391 mg·L/ g a pH 2 hasta 76,590 mg·L/ g a pH 10, y los valores de n son inferiores a 1. En cuanto a los modelos de Langmuir y Sips, si bien es cierto que la capacidad máxima q_m se incrementa con el pH (de 15,88 a 126,36 mg/g en el primer caso y de 13,38 a 139,32 mg/g en el segundo), los valores de K_L son más dispares como ya ocurría con la regresión lineal, y no existe una tendencia claramente definida. A pH 7 se localiza el valor más alto, equivalente a 2,427 L/mg en el ajuste de Langmuir y 8,427 L/mg en el ajuste de Sips, y por otro lado, esta constante de equilibrio es mínima a pH 4,6, debido en parte al cambio de forma de la isoterma.

Tabla 5.14. Parámetros de las isotermas de Freundlich, Langmuir y Sips para los ajustes directos de los datos experimentales procedentes de los ensayos con nanotubos de titanato.

pH	Freundlich			Langmuir			Sips			
	K_F (mg ¹⁻ⁿ ·L ⁿ /g)	n	R^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	n	R^2
2	2,391	0,343	0,864	15,88	0,033	0,951	13,38	0,00346	1,819	0,985
4,6	1,633	0,688	0,909	74,08	0,011	0,945	39,26	0,00017	2,497	0,994
7	67,997	0,436	0,894	109,56	2,427	0,969	91,96	8,42664	1,591	0,986
10	76,590	0,491	0,963	126,36	1,997	0,980	139,32	1,4778	0,897	0,981

Por último, según la forma de las isotermas del modelo de Sips, que es el más efectivo para reproducir los datos reales, puede afirmarse que a pH 2 y 4,6 prácticamente se alcanza la saturación, mientras que a pH 7 y pH 10 ocurre lo contrario. Los valores de capacidad máxima en el intervalo de trabajo contrastan considerablemente con los de q_m del modelo. Como ejemplo cabe destacar que a pH 10 la máxima cantidad adsorbida de Hg(II) es de 107,92 mg/g y según el modelo la capacidad de saturación es de 139,32 mg/g.

5.5.- ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS MATERIALES: INFLUENCIA DEL pH

Hasta el momento se han analizado por separado los aspectos cinéticos y de equilibrio de cada uno de los adsorbentes empleados: TiO₂ P25, TiO₂ fabricado por el método sol-gel y nanotubos de titanato. Sin embargo, resulta interesante realizar ciertas comparaciones entre ellos para determinar cuál es el más eficaz en la adsorción de mercurio.

En la Figura 5.24 se muestra la influencia conjunta que tienen el pH y el tipo de material sobre la capacidad máxima de adsorción definida por el modelo de Sips, dado que se ha comprobado que es el que mejor reproduce los datos experimentales en todos los casos. En la Tabla 5.15, por otra parte, se resaltan los datos relacionados con el diagrama de dicha figura.

Se observa en todos los casos que las capacidades obtenidas con el TiO₂ sintetizado vía sol-gel son mayores que con el TiO₂ comercial. Por ejemplo, a pH 7 se consigue una cantidad adsorbida de Hg(II) de 55,37 mg/g con el dióxido de titanio comercial frente a 72,45 mg/g con el material desarrollado en el laboratorio. Tal y como se mostró en la Tabla 5.1 ambos presentan superficies específicas y volúmenes de poro semejantes (46,4 m²/g y 0,10 cm³/g en el caso de TiO₂ P25 y 38,1m²/g y 0,11 cm³/g para TiO₂ sol-gel), así que la diferencia observada puede atribuirse a la distinta estructura cristalina de ambos adsorbentes, ya que el primero de ellos contiene únicamente anatasa, y el segundo está formado por una combinación de anatasa y rutilo. Por tanto, se podría pensar que la anatasa posee mayor afinidad por el mercurio que el rutilo y por eso se adsorbe mayor cantidad de Hg(II). También podría suceder que la superficie del TiO₂ sol-gel estuviese más hidroxilada que en el caso del dióxido de titanio P25, por lo que se favorecería el proceso de adsorción de Hg(II).

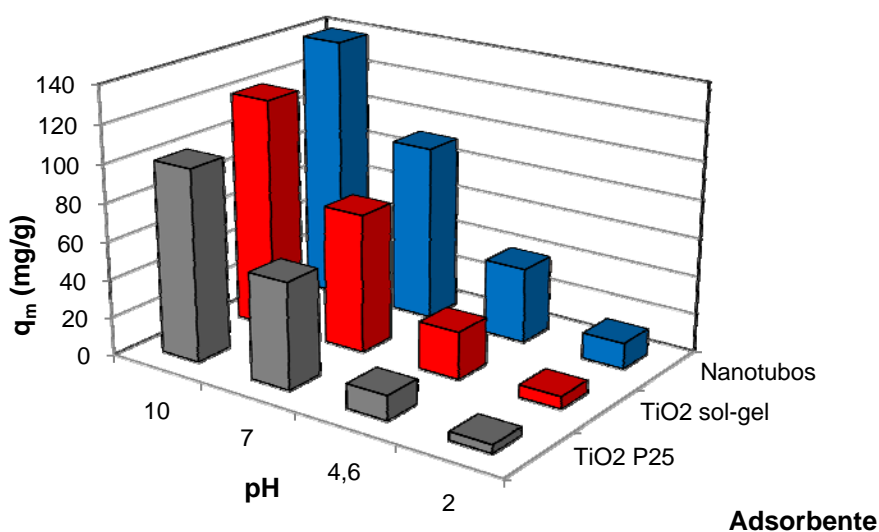


Figura 5.24. Comparación de los valores de q_m de la isoterma de Sips en función de los tres materiales empleados y el pH del medio.

Tabla 5.15. Valores de q_m determinada por la isoterma de Sips para cada uno de los adsorbentes estudiados y valores de pH del medio.

pH	q_m (mg/g)		
	TiO ₂ P25	TiO ₂ sol-gel	Nanotubos de titanato
2	4,26	6,29	13,38
4,6	12,68	24,66	39,26
7	55,37	72,45	91,96
10	100,54	121,27	139,32

Por otra parte, los datos correspondientes a los nanotubos de titanato denotan capacidades bastante mayores respecto a los otros dos materiales, alcanzando un valor de 91,96 mg/g a pH, por ejemplo. Este efecto puede deberse a su morfología y a su química superficial. Los nanotubos, como ya se ha estudiado, se encuentran constituidos por unidades de H₂Ti₃O₇, y poseen una estructura mesoporosa siendo su superficie específica (154 m²/g) mucho mayor que la del TiO₂ comercial y sol-gel. Por ello, parece lógica la tendencia mostrada por los datos. De todos modos, sería conveniente realizar un estudio de la capacidad de adsorción de este material en un intervalo de concentraciones de Hg(II) más amplio.

En cuanto a la influencia del pH, analizando los datos cinéticos y de equilibrio de cada adsorbente por separado, se ha comprobado que la cantidad de Hg(II) adsorbida aumenta con el pH, siendo éste por tanto un parámetro fundamental. La capacidad de adsorción depende en gran medida de la carga superficial de las partículas del adsorbente [7], pero además el pH influye notablemente en la especiación del mercurio en disolución.

El TiO₂ puede modificar su estructura eléctrica según el pH del medio, ya que se comporta como un ácido débil diprótico, observándose los siguientes equilibrios [32]:



El punto de carga cero para el TiO₂ es de 6,5. Así, por debajo de este pH su superficie está cargada positivamente y los cationes son repelidos y los aniones atraídos, y por encima del mismo la carga superficial es negativa y sucede lo contrario [21].

La Figura 5.25 representa las diferentes especies que puede formar el Hg(II) en disolución acuosa en función del pH cuando existen aniones Cl⁻ en el medio. Lo primero que se destaca es la ausencia de cationes de mercurio (Hg²⁺) libres en disolución. Así, se observa que a pH ácido, por

debajo de 3, la especie predominante es HgCl₂. A partir de éste, al aumentar el pH, aparece la especie HgClOH, que alcanza su máximo a pH 7. Por encima de pH 7 predomina la especie Hg(OH)₂ [5,7].

En consecuencia, teniendo en cuenta las propiedades superficiales del catalizador y la especiación del mercurio (II) en disolución, a pH ácido la especie predominante es HgCl₂, que no se adsorbe eficazmente sobre la superficie del dióxido de titanio debido a la presencia de carga protonadas. Sin embargo, a pH 7 y 10 las especies predominantes son HgClOH y Hg(OH)₂, que sí presentan mayor afinidad por la superficie del catalizador y se adsorben en él más fácilmente. Además a estos valores de pH el TiO₂ se encuentra parcialmente hidrolizado lo cual resulta favorable. En cuanto a la diferencia que existe entre la capacidad de adsorción a pH 2 y pH 4,6, puede deberse a la mayor presencia de HgClOH en el segundo caso.

Este mismo efecto producido por el pH del medio se ha observado para adsorción de Hg (II) en materiales óxidos tales como óxido de hierro, sílice, hidróxido férrico, bentonita, kaolinita y otros [5].

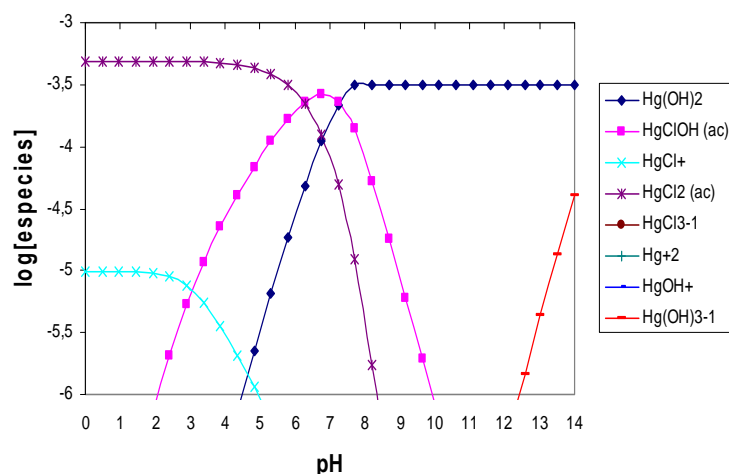


Figura 5.25. Diagrama de especiación del mercurio en disolución acuosa con 100 mg/L de Hg(II) en función del pH.

En cuanto a la cinética, del ajuste con modelos cinéticos y los datos reales a pH 7 se extraen los parámetros de la Tabla 5.16. Como puede contemplarse, la mayor velocidad inicial corresponde al TiO₂ P25 seguida de los nanotubos, con valores de 83,333 y 66,667 mg/ g·min, respectivamente. Una posible explicación puede ser que en los nanotubos el mercurio necesita más tiempo para acceder a los centros activos del adsorbente, debido a su morfología. Sin embargo, el proceso global de adsorción parece más rápido en los nanotubos, si se contempla el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio, que es de 20 minutos frente a los 25 minutos que requiere el ensayo que emplea TiO₂ comercial. No obstante, esta diferencia entre ambos materiales no es significativa. Por otra parte, la velocidad inicial

de la prueba llevada a cabo con TiO₂ sintetizado por el método sol-gel es bastante menor que la de los otros adsorbentes, con un valor de 21,277 mg/ g·min, y además el tiempo de equilibrio es de 40 minutos, por lo que la cinética es más lenta.

Tabla 5.16. Capacidades de adsorción experimentales, tiempos de equilibrio y parámetros cinéticos del modelo de pseudo-orden 2 obtenidos mediante la linealización de los datos reales, para los tres materiales estudiados, a pH 7.

Adsorbente	t _{eq} (min)	q _e experimental (mg/g)	Pseudo-segundo orden			
			k ₂ (g/ mg·min)	q _e (mg/g)	v ₀ (mg/ g·min)	R
TiO ₂ P25	25	31,96	0,085	31,250	83,333	0,999
TiO ₂ sol-gel	35	39,25	0,013	40,000	21,277	0,999
Nanotubos titanato	20	52,86	0,024	52,632	66,667	0,999

De los valores de q_e, como ya se ha comentado anteriormente, se puede pensar que la diferencia existente entre los distintos materiales está condicionada por la morfología y composición química de los mismos, presentándose datos experimentales de 31,96 mg/g para el dióxido de titanio P25, 39,25 mg/g para el sintetizado vía sol-gel y 52,86 para los nanotubos de titanato. Además, como se ha comprobado, estas cantidades son prácticamente las mismas que ofrece el modelo teórico. En la Tabla 5.17 se recogen datos bibliográficos acerca de la capacidad en equilibrio en diferentes sistemas para ensayos con concentraciones iniciales de Hg(II) cercanas a 100 mg/L. El resto de las condiciones (pH, concentración de adsorbente), varían ligeramente en algunos casos. No obstante, comparando estos valores de capacidad con los obtenidos experimentalmente se comprueba que los nanotubos de titanato ofrecen una capacidad de adsorción mejor que la de algunos tipos de arcillas (52,86 mg/g frente a los 28 mg/g obtenidos con vermiculita por *Jiefang Zhu y col.* [27]), pero inferior sin embargo a la de los carbones activos, como la de 90 mg/g conseguida por *Fu-Shen Zhang y col.* [2], ya que estos últimos son materiales muy porosos con superficies específicas por encima de los 500 m²/g [2].

Tabla 5.17. Resumen de datos bibliográficos correspondientes a la capacidad de equilibrio de adsorción de Hg(II) en sistemas analizados con condiciones de trabajo similares a las estudiadas.

Fuente	Adsorbato	Adsorbente	q _e (mg/g)
Fu-Shen Zhang y col, 2004 [2]	Hg	TiO ₂ P25	25
Fu-Shen Zhang y col, 2004 [2]	Hg	Carbón activo	90
Jiefang Zhu y col, 2005 [27]	Hg	vermiculita	28

5.6.- INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN

Debido a la influencia que ejerce en el proceso de reducción fotocatalítica de Hg(II) con TiO₂ la presencia de aditivos llamados atrapadores de huecos, tales como el metanol y el ácido fórmico, en este estudio se pretende observar si la etapa previa de adsorción también se ve afectada por ellos. Estas especies inhiben la recombinación de los pares electrón-hueco, mejorando el proceso de fotocátalisis. Son moléculas pequeñas que se adsorben fácilmente en la superficie del catalizador de dióxido de titanio [2,7].

El metanol (CH₃OH) es un ácido orgánico muy débil (pK_a = 15,2), por lo que en disolución acuosa permanece sin disociar, en su forma neutra. El ácido fórmico (HCOOH) es un ácido débil que tiene un pK_a de 3,74. En disolución acuosa se disocia parcialmente de acuerdo a:



Se realizaron pruebas cinéticas con TiO₂ P25 introduciendo en el medio tanto metanol como fórmico en dosis de 20 mM. En la Figura 5.26 aparecen recogidos los datos experimentales, en los que se observa que la concentración de equilibrio se corresponde con una duración del ensayo de 40 minutos en caso del metanol a todos los valores de pH y de 20 min aproximadamente cuando se adiciona el ácido fórmico.

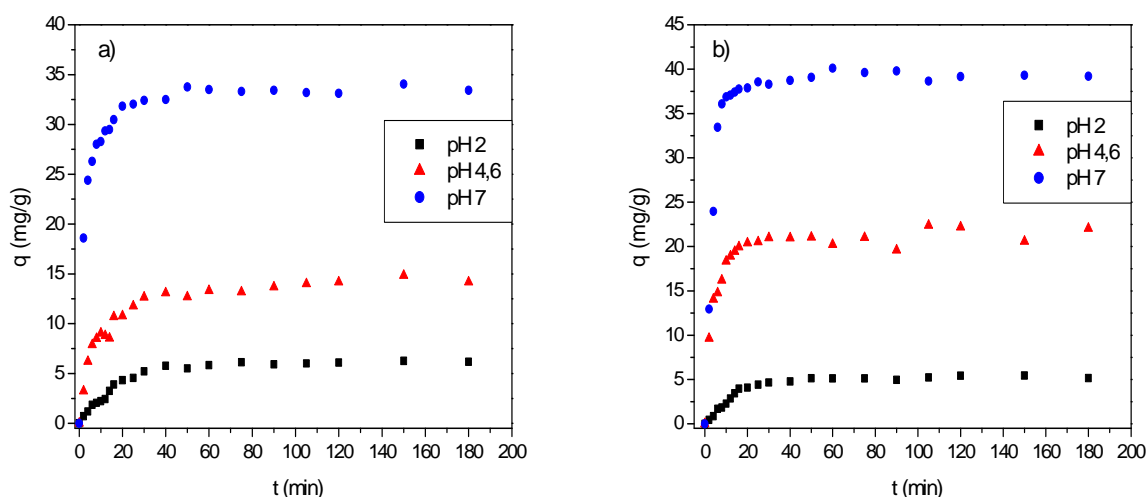


Figura 5.26. Evolución de la capacidad del adsorbente con el tiempo para los ensayos con TiO₂ P25 en presencia de: a) metanol 20 mM b) ácido fórmico 20 mM.

Para determinar cómo afecta la presencia de los captadores de huecos en el proceso de adsorción de mercurio sobre la superficie del TiO₂, se presenta la figura 5.27, que contiene las capacidades de equilibrio de adsorción de las pruebas realizadas sin aditivos y con ellos. En las tres series de datos se mantiene la tendencia observada en función del pH, adsorbiéndose mayor cantidad de Hg(II) según se basicifica el medio. No obstante, para explicar las variaciones existentes entre cada una de las situaciones estudiadas, se deben considerar las propiedades superficiales del adsorbente y el estado de los aditivos según el pH.

En lo referente al metanol, la variación de la capacidad de adsorción de Hg(II) es pequeña respecto a los datos sin aditivo, aumentando ligeramente, porque la presencia del atrapador no influye demasiado debido a su estado neutro. Estos valores varían entre 3,82 y 6,27 mg/g para pH 2, entre 12,53 y 14,85 mg/g para pH natural, y entre 31,96 y 34,05 mg/g en el ensayo de pH 7.

Sin embargo, con el ácido fórmico no sucede lo mismo. A pH 2 su presencia apenas aumenta la capacidad de adsorción de Hg(II). En este estado el ácido se encuentra poco dissociado y la especie que predomina es HCOOH, que en base a lo observado no tiene apenas influencia en el proceso de adsorción. El valor de q_e es de 5,45 mg/g. Sin embargo, a pH 4,6 y pH 7 se muestra un mayor aumento de la capacidad de adsorción de Hg(II), presentándose valores de 22,29 mg/g y de 40,11 mg/g, respectivamente. Al encontrarse el medio a un pH superior al pKa del ácido, la especie predominante es el anión formiato. El adsorbente, por otro lado, está cargado positivamente a pH natural y se encuentra en un estado casi neutro a pH 7. De este modo, el anión HCOO⁻ tiene una elevada afinidad por la superficie del adsorbente a estos valores de pH, y esto podría suponer una mejora de la adsorción de Hg(II) si se formasen complejos formiato-Hg(II) sobre la superficie del TiO₂.

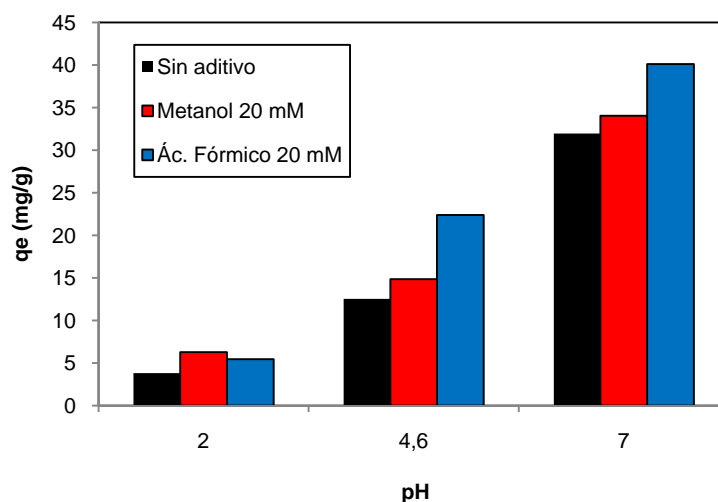


Figura 5.27. Comparación de las capacidades de equilibrio experimentales con y sin influencia de atrapadores de huecos en ensayos cinéticos a pH 2, pH 4,6 y pH 7, utilizando como adsorbente TiO₂ P25.

6.- CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en esta investigación se han alcanzado las siguientes conclusiones:

- Del análisis cinético se concluye que el proceso de adsorción es rápido, siendo el proceso más lento el que utiliza como adsorbente TiO_2 sintetizado por el método sol-gel. Tras ajustar favorablemente los datos cinéticos experimentales al modelo de pseudo-segundo orden se concluye que el proceso de adsorción de mercurio sobre adsorbentes generados a partir de TiO_2 se define mediante dicho modelo. Además, se ha determinado que el incremento de pH del ensayo es favorable a la cinética.
- Del análisis de las isothermas correspondientes a los modelos de Freundlich, Langmuir y Sips se ha comprobado mediante la observación de los coeficientes de ajuste a los datos experimentales que es el modelo de Sips el que representa el comportamiento del sistema estudiado de manera más aproximada. Además, los valores obtenidos para los parámetros de las ecuaciones corroboran las tendencias obtenidas experimentalmente.
- Se ha demostrado que los materiales sintetizados (TiO_2 sol-gel, nanotubos de titanato) presentan mayores capacidades de adsorción que el TiO_2 comercial Degussa P25. En el caso del TiO_2 obtenido por el método sol-gel probablemente es debido a la presencia exclusiva de anatasa y a la posesión de una superficie más hidroxilada que el material precursor. Por otra parte, el adsorbente nanoestructurado en forma de tubos de titanato sintetizado vía álcali a partir de TiO_2 posee un área superficial mucho más elevado que su precursor y principalmente por ello presenta unas capacidades de adsorción elevadas para la eliminación de $Hg(II)$ de disoluciones acuosas.
- El pH es uno de los parámetros clave en el proceso de adsorción debido a su influencia sobre la especiación del $Hg(II)$ en disolución acuosa así como sobre la carga superficial del adsorbente. Un aumento en los valores del pH desde 2 a 10 hace que las capacidades de adsorción obtenidas empleando cada uno de los materiales estudiados se incrementen considerablemente.
- El estudio de los compuestos de $Hg(II)$ existentes en disolución acuosa en función del pH, partiendo de $HgCl_2$, determina que esta especie predomina a pH muy ácido, y apenas interacciona con el adsorbente. Por su parte, la progresiva aparición de $HgClOH$ supone un incremento de la capacidad a pH 4,6 debido a su mayor afinidad con los materiales basados en TiO_2 . El desarrollo posterior de $Hg(OH)_2$ al aumentar el carácter básico del medio, unido al comportamiento aniónico del dióxido de

titanio cuando se sobrepasa su punto isoeléctrico, desemboca en un importante incremento de la capacidad de adsorción a pH 7 y pH 10 a causa del elevado grado de atracción entre adsorbato y adsorbente.

- La presencia de captadores de huecos puede influir en el proceso de adsorción de Hg(II) dependiendo su efecto tanto de la naturaleza del atrapador como del pH del medio. La adición de metanol no supone un aumento relevante en la capacidad de adsorción, mientras que la influencia del ácido fórmico se encuentra más condicionada por el pH, mejorando sustancialmente el proceso a pH natural y a pH 7.

7.- BIBLIOGRAFÍA

1. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. “Evaluación mundial sobre el Mercurio”. Versión en español publicada en Junio 2005.
2. Fu-Shen Zhang, Jerome O. Nriagu, Hideaki Itoh. “Photocatalytic removal and recovery of mercury from water using TiO₂-modified sewage sludge carbon”. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 167 (2004) 223-228.
3. K. Ranganathan. “Adsorption of Hg(II) ions from aqueous chloride solutions using powdered activated carbons”. *Carbon*, 41 (2003) 1087-1092.
4. M.F. Brigatti, S. Colonna, D. Maferrari, L. Medici, L. Poppi. “Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS and EXAFS study”. *Appl. Clay Sci.* 28 (2005) 1-8.
5. D. Sarkar, M.E. Essington, K. C. Misra. “Adsorption of Mercury (II) by Kaolinite”. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64 (2000) 1968-1975.
6. Xiaoling Wang, S.O. Pehkonen, Ajay K. Ray. “Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO₂ catalysts”. *Electroch. Acta* 49 (2004) 1435-1444.
7. Shuddhodan P. Mishra, Vinod K. Singh, Diwakar Tiwari. “Radiotracer Technique in Adsorption Study. Part XIV. Efficient Removal of Mercury from Aqueous Solutions by Hydrrous Zirconium Oxide”. *Appl. Radiat. Isot.* 47 (1996) 15-21.
8. S.G. Botta, D. J. Rodríguez, A.G. Leyva, M. I. Litter. “Features of the transformation of HgII by heterogeneous photocatalysis over TiO₂”. *Catal. Today* 76 (2002) 247-258.
9. Christophe Tiffreau, Patrick Trocellier. “Modeling the sorption of mercury(II) on (hydr)oxides: Application of ion beam analysis to sorption processes”. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 136-138 (1998) 308-312.
10. P. Bonissel-Gissingner, M. Alnot, J.P. Lickes, J.J. Ehrhardt, P. Behra. “Modeling the adsorption of Mercury(II) on (Hydr)oxides II: α -FeOOH (Goethite) and Amorphous Silica”. *J. Colloid Interface Sci.* 215 (1999) 313-322.
11. C. Tiffreau, J. Lützenkirchen, P. Behra. Modeling the Adsorption of Mercury(II) on (Hydr)oxides I. Amorphous Oxide and α -Quartz. *J. Colloid Interface Sci.* 172 (1995) 82-93.

12. Kocjan R. "Silica gel modified with titan yellow as a sorbent for separation and preconcentration of trace amounts of heavy metals from alkaline earth or alkali metal ions". *Analyst (London)* 117 (1992) 741.
13. M.A. Blesa. "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea". Texto colectivo elaborado por la Red Cyted VIII-G, 2001.
14. A. Mills, M.A. Valenzuela. "Semiconductores y Fotocatalisis". *Adv. Mater.* 2 (2004) 19-22.
15. J. Blanco, S. Malato, C.A. Gasca, E.R. Bandala, S. Gelover, T. Leal. "Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte". Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea CYTED (2001).
16. S.P. Mishra, V.K. Singh. "Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions VIII. Removal of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solution by hydrous titanium oxide". *J. Radioanalit. Nucl. Chem.* 241 (1999) 341-346.
17. M. Tsezos. "Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development", *Hydrometall.* 59 (2-3) (2001) 241-243.
18. Gilles E. Jean, G. Michael Bancroft. "Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces". *Geoch. Cosmochim. Acta* 50 (1986) 1455-1463.
19. Metcalf & Eddy. "Wastewater Engineering". Tercera edición, 1991. Página 317.
20. S.A. Bilmes, P.Mandelbaum, F. Álvarez, N. Victoria. "Surface and electronic structure of titanium dioxide photocatalysts". *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 9851-9858.
21. M^a Ángeles Martín Lara. "Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados". Tesis Doctoral Universidad de Granada, 2008.
22. Jiefang Zhu, Jinlong Zhang, Feng Chen, Kiyoshi Iino, Masakazu Anpo. "High activity TiO₂ photocatalysts prepared by a modified sol-gel method: characterization and their photocatalytic activity for the degradation of XRG and K-GL". *Top. Cat.* 35 (2005) 261-268.
23. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing". *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307-1311.
24. Dmitry V. Bavykin, Valentin N. Parmon, Alexei A. Lapkin, Frank C. Walsh. "The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes". *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3370-3377.

25. D.V. Bavykin, A.A. Lapkin, P.K. Plucinski, L.T. Murciano, J.M. Friedrich, F.C. Walsh. "Deposition of Pt, Pd, Ru and Au on the surfaces of titanate nanotubes". *Top. Cat.* 39 (2006) 151-160.
26. K.A. Rubinson, J.F. Rubinson. "Análisis Instrumental". Ed. Prentice Hall, 2000.
27. Norma Española UNE-EN 13506. "Determinación del mercurio por espectrofotometría de fluorescencia atómica". AENOR, 2002.
28. Liang Lv, Jing He, Min Wei, D.G. Evans, Zhaoliang Zhou. "Treatment of high fluoride water by MgAl- CO_3 layered double Hydroxides: Kinetic and equilibrium studies". *Wat. Res.* 41 (2007) 1534-1542.
29. Qiang Yu, Ruiqi Zhang, Shubo Deng, Jun Huang, Gang Yu. "Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study". *Wat. Res.* 43 (2009) 1150-1158.
30. Susmita Sen Gupta, Krishna G. Bhattacharyya. "Adsorption of Ni(II) on clays". *J. Colloid Interface Sci.* 295 (2006) 21-32.
31. J. Brunauer. *Amb. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.
32. M.R. Hoffman, S.T. Martín, W. Choi, D.W. Bahnemann. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysts". *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
33. M.D. Marqués. "Eliminación de contaminantes orgánicos aromáticos de las aguas mediante carbones activos obtenidos a partir de lignina Kraft". Tesis Doctoral Universidad de Málaga, 2003.
34. D. Mendoza-Anaya, P. Salas, C. Angeles-Chávez, R. Pérez-Hernández, V.M. Castaño. "Caracterización microestructural y morfología de TiO_2 para aplicaciones termoluminiscentes". *Rev. Mex. Fís.* 50 (2004) 12-16.
35. Moon-Sun Kim, Kyo-Min Hong, Jaygwan G. Chung. "Removal of Cu(II) from aqueous solutions by adsorption process with anatase-type titanium dioxide". *Wat. Res.* 37 (2003) 3524-3529.