

# UNIVERSIDAD DE GRANADA

## FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Caracterización y aplicación de biomasa  
residual a la eliminación de metales pesados

Tesis Doctoral

M<sup>a</sup> Ángeles Martín Lara  
Junio de 2008

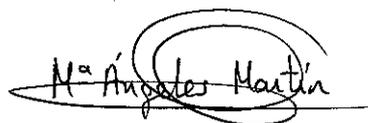
Editor: Editorial de la Universidad de Granada  
Autor: M<sup>a</sup> Ángeles Martín Lara  
D.L.: GR. 1205-2008  
ISBN: 978-84-691-4095-6



Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados

Trabajo presentado por M<sup>a</sup> Ángeles Martín Lara para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Granada, dentro del programa de doctorado "Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente"

En Granada, a 22 de Abril de 2008

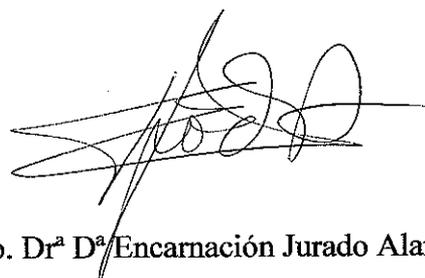


Fdo. M<sup>a</sup> Ángeles Martín Lara

Encarnación Jurado Alameda, Catedrática de Ingeniería Química y Directora del Departamento del mismo nombre,

**CERTIFICA**

que el presente trabajo con título "Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados" ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección de los doctores D. Francisco Hernáinz Bermúdez de Castro, D<sup>a</sup> Mónica Calero de Hoces y D. Gabriel Blázquez García, por la Ingeniera M<sup>a</sup> Ángeles Martín Lara.



Fdo. Dr<sup>a</sup> D<sup>a</sup> Encarnación Jurado Alameda

**LOS DIRECTORES DE LA TESIS**



Dr. D. Francisco Hernáinz  
Bermúdez de Castro  
Profesor Titular de Ingeniería  
Química



Dr. D. Gabriel Blázquez  
García  
Profesor Titular de Ingeniería  
Química



Dr<sup>a</sup> D<sup>a</sup> Mónica Calero de  
Hoces  
Profesora Titular de Ingeniería  
Química



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Francisco Hernáinz Bermúdez de Castro, a la Dra. Mónica Calero de Hoces y al Dr. Gabriel Blázquez García su dedicación, guía, apoyo y confianza depositada en mí durante todos estos años. Sin vosotros este trabajo no hubiera sido posible.

A los doctores Luigi Toro y Francesca Pagnanelli y el resto de miembros de su grupo de investigación por haberme aceptado en su equipo durante tres meses intensos, por haberme tratado tan bien durante ese tiempo, por sus consejos y ayuda.

A los profesores Attilio Converti y Patrizia Perego del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Génova y al doctor Iván Leandro Rodríguez Rico de la Universidad Central de las Villas (Cuba) por su amable colaboración en la fase final de esta tesis.

A mis compañeros de laboratorio, Adrián y Virgilio, por su apoyo y por haberme hecho pasar tan buenos ratos. Y de forma especial a Germán, con el que he compartido muchos días de trabajo y que siempre estuvo dispuesto a prestarme ayuda de manera desinteresada.

A todos los compañeros del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada. En especial a Antonio Carmona por su ayuda en los problemas diarios de laboratorio y por su disponibilidad en todo momento.

A mis compañeros doctorandos, y a los que hoy ya son doctores, Alejandro, Deisi, Juanfra, M<sup>a</sup> Carmen, Miguel, Roberto, Rubén, Saloua, etc. con los que comparto las mismas experiencias, por su apoyo y ánimo en cada etapa que pasa y viene a lo largo de estos años de estudio.

A mis grandes amigos, especialmente a José Miguel, Penélope, Carmen, Rubén, Inma e Irene, que me han soportado y motivado cuando más lo necesitaba.

Por supuesto, a mis padres y a Alberto que son las personas responsables de todo lo que soy y que siempre están ahí, en los buenos y malos momentos.

A Juan Lara, mi abuelo, por ser una de las personas que más creyó en mí y porque, allí donde esté, estará muy orgulloso.

Por último al Ministerio de Educación y Ciencia por la concensión del proyecto de investigación CTM2005/03957/TECNO "Aplicación de la biosorción mediante residuos agrícolas a la depuración de efluentes que contengan metales pesados".

# ÍNDICE

---

Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados



<b>0. RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>11</b>
<b>1.1. ANTECEDENTES</b>	<b>13</b>
1.1.1. Introducción	13
1.1.2. Metales y desarrollo de la civilización	14
1.1.3. Metales pesados: salud y ambiente	15
<b>1.2. PROBLEMÁTICA DE LOS METALES PESADOS</b>	<b>16</b>
1.2.1. Definición de metal pesado	16
1.2.2. Toxicidad y aplicaciones de algunos metales pesados	18
1.2.2.1. Mercurio	18
1.2.2.2. Plomo	19
1.2.2.3. Cromo	23
1.2.2.4. Cadmio	26
1.2.2.5. Cobre	28
1.2.3. Legislación aplicable a los metales pesados	30
1.2.3.1. A nivel europeo	31
1.2.3.2. A nivel nacional	32
1.2.3.3. A nivel autonómico	33
<b>1.3. ASPECTOS GENERALES DE LOS TRATAMIENTOS CONVENCIONALES DE ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES ACUOSOS INDUSTRIALES</b>	<b>35</b>
1.3.1. Precipitación química	36
1.3.2. Intercambio iónico	37
1.3.3. Adsorción	38
1.3.4. Tecnología de membranas	40
1.3.5. Procesos electroquímicos	41
1.3.6. Extracciones orgánicas	43
<b>1.4. BIOSORCIÓN: UNA TECNOLOGÍA ALTERNATIVA</b>	<b>45</b>
1.4.1. Introducción	45
1.4.2. Mecanismo de biosorción	47
1.4.2.1. Adsorción física	48
1.4.2.2. Intercambio iónico	49
1.4.2.3. Complejación	49

---

1.4.2.4. Microprecipitación	50
1.4.3. Modelos teóricos	50
1.4.3.1. Equilibrio del proceso	50
1.4.3.2. Cinética del proceso	56
1.4.4. Materiales biosorbentes	57
1.4.4.1. Cortezas y otros materiales ricos en taninos	58
1.4.4.2. Lignina	60
1.4.4.3. Quitosán	60
1.4.4.4. Turba (carbón)	61
1.4.4.5. Algas	62
1.4.4.6. Otros sorbentes	64
1.4.5. Efecto de las principales variables en el proceso de biosorción	65
1.4.5.1. Tiempo de equilibrio	66
1.4.5.2. Influencia de la temperatura	67
1.4.5.3. Influencia del pH	68
1.4.5.4. Influencia de la fuerza iónica	69
1.4.5.5. Influencia de la presencia de otros iones de metales pesados	70
1.4.5.6. Influencia del pretratamiento del biosorbente	71
<b>1.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOSORBENTES</b>	<b>72</b>
1.5.1. Titulaciones potenciométricas	74
1.5.2. Análisis infrarrojo y elemental	76
1.5.2.1. Espectroscopía de infrarrojos	76
1.5.2.2. Análisis elemental	77
<b>1.6. LOS RESIDUOS DEL OLIVAR COMO BIOSORBENTES POTENCIALES</b>	<b>77</b>
1.6.1. Cultivo del olivar e industria de obtención de aceite de oliva	77
1.6.2. Estructura y composición de los residuos del olivar	80
1.6.2.1. Celulosa	80
1.6.2.2. Hemicelulosa	81
1.6.2.3. Lignina	82
1.6.3. Antecedentes de la biosorción de metales pesados con residuos del olivar	82

---

---

<b>2. OBJETIVOS DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN</b>	<b>85</b>
<b>3. TÉCNICA EXPERIMENTAL</b>	<b>89</b>
<b>3.1. MATERIALES BIOSORBENTES</b>	<b>91</b>
<b>3.2. REACTIVOS</b>	<b>92</b>
3.2.1. Preparación de la disoluciones de metal	92
3.2.2. Ajuste de pH	92
3.2.3. Preparación de las disoluciones patrón para el espectrofotómetro de absorción atómica	92
3.2.4. Determinación del contenido en aceite y grasas	92
3.2.5. Determinación de la lignina, celulosa y hemicelulosa	92
3.2.6. Determinación del carbono orgánico total disuelto	93
3.2.7. Determinación del contenido fenólico disuelto	93
3.2.8. Determinación del punto de carga cero	93
3.2.9. Titulaciones potenciométricas	93
3.2.10. Espectrofotometría infrarroja	93
<b>3.3. INSTRUMENTACIÓN</b>	<b>93</b>
<b>3.4. METODOLOGÍA</b>	<b>94</b>
3.4.1. Caracterización de los biosorbentes	95
3.4.1.1. Análisis granulométrico	95
3.4.1.2. Determinación de la humedad	95
3.4.1.3. Análisis elemental	96
3.4.1.4. Determinación del contenido en aceite y grasas	97
3.4.1.5. Determinación del contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa	97
3.4.1.6. Determinación del carbono orgánico total disuelto	101
3.4.1.7. Determinación del contenido fenólico disuelto	103
3.4.1.8. Determinación del punto de carga cero y del punto isoelectrico	105
3.4.1.9. Titulación potenciométrica	105
3.4.1.10. Análisis infrarrojo	107
3.4.2. Biosorción	107
3.4.2.1. Biosorción de Pb(II)	109
3.4.2.2. Biosorción en sistemas binarios Pb (II)-Cr (III)	111

---

---

<b>4.</b>	<b><u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u></b>	<b>113</b>
<b>4.1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOSORBENTES</b>	<b>115</b>
4.1.1.	Hueso de aceituna	115
4.1.2.	Alpeorujo	120
4.1.3.	Ramón	135
<b>4.2.</b>	<b>BIOSORCIÓN</b>	<b>147</b>
4.2.1.	Biosorción de Pb (II)	147
4.2.2.	Biosorción en sistemas binarios Pb (II)-Cr (III)	154
<b>5.</b>	<b><u>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</u></b>	<b>159</b>
<b>5.1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOSORBENTES</b>	<b>161</b>
5.1.1.	Análisis granulométrico	161
5.1.2.	Análisis elemental, determinación de la humedad y del contenido en aceite y grasas	162
5.1.3.	Determinación del contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa	163
5.1.4.	Determinación del carbono orgánico total disuelto	164
5.1.5.	Determinación del contenido fenólico disuelto	166
5.1.6.	Determinación del punto de carga cero y del punto isoeléctrico	166
5.1.7.	Titulaciones potenciométricas	171
5.1.7.1.	Método de Gran. Estimación de la concentración total de grupos	174
5.1.7.2.	Método de la primera derivada. Estimación del número y tipo de grupos	176
5.1.7.3.	Modelización de los datos experimentales. Análisis de los grupos activos con propiedades ácido-base	179
5.1.8.	Análisis infrarrojo	193
5.1.8.1.	Estudio IR de los biosorbentes naturales	194
5.1.8.2.	Estudio IR de los sólidos después de la biosorción de plomo	200
<b>5.2.</b>	<b>BIOSORCIÓN</b>	<b>208</b>
5.2.1.	Biosorción de Pb (II)	208

---

## Índice

---

5.2.1.1.	Influencia del pH	208
5.2.1.2.	Influencia de la concentración de biosorbente	213
5.2.1.3.	Influencia del tamaño de partícula	216
5.2.1.4.	Influencia del tiempo de contacto	217
5.2.1.5.	Estudio cinético	219
5.2.1.6.	Estudio del equilibrio	234
5.2.2.	Biosorción en sistemas binarios Pb (II)-Cr (III)	254
5.2.3.	Análisis comparativo de los tres biosorbentes	273
<b>6.</b>	<b><u>CONCLUSIONES</u></b>	<b><u>277</u></b>
<b>7.</b>	<b><u>LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN</u></b>	<b><u>285</u></b>
<b>8.</b>	<b><u>NOMENCLATURA</u></b>	<b><u>289</u></b>
<b>9.</b>	<b><u>BIBLIOGRAFÍA</u></b>	<b><u>295</u></b>
	<b><u>SUMMARY OF THE THESIS</u></b>	<b><u>347</u></b>

---



# RESUMEN

---

Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados



## 0. Resumen

---

El uso del agua es tanto un derecho como una responsabilidad, y tiene valor económico, social y ambiental. Cada ciudadano, cada empresa, ha de tomar conciencia de que el agua dulce de calidad es un recurso natural cada vez más escaso tanto a nivel superficial como subterráneo, necesario para el desarrollo económico e imprescindible como soporte de cualquier forma de vida en la naturaleza. No cabe duda de que la industria es motor de crecimiento económico y, por lo tanto, clave del progreso social. Sin embargo, demasiado a menudo la necesidad de maximizar el proceso productivo excluye de la planificación la protección del Medio Ambiente.

Diversas actividades como la minería o la producción industrial han generado residuos de muy diversa índole que, ya sea por desconocimiento o por una mala gestión, han provocado episodios de contaminación en suelos y aguas, pudiendo afectarlos de forma permanente si los vertidos son continuos o lo suficientemente graves como para que el medio sea incapaz de asimilarlos.

Un claro ejemplo de este tipo de contaminación es la que producen los metales pesados vertidos al medio. Los efectos toxicológicos de dichos metales en solución sobre el ecosistema son de importancia económica y de salud pública ya que toma en consideración mecanismos moleculares poco estudiados como desplazamientos de iones, bloqueo de grupos funcionales, modificación de sitios activos de enzimas, entre otros.

Uno de los principales problemas que presentan los metales pesados es que no existen demasiadas rutas de metabolización por parte de los seres vivos o de degradación por parte del medio, y que las que hay, tienen una capacidad limitada, por lo que esta recalcitrancia unida a un aporte excesivo al medio, generalmente de origen antropogénico, genera serios problemas ambientales que, en ocasiones, son difíciles de controlar.

Por todo ello, la conciencia sobre la magnitud de este problema, no sólo a nivel ambiental sino también para el ser humano, ha ido creciendo, dando lugar a la promulgación de un marco legal cada vez más amplio y restrictivo como es el caso de la Unión Europea que promueve el desarrollo de tecnologías cada vez más limpias y limita la cantidad de metales pesados que se pueden verter al ambiente, especialmente a medios acuáticos.

## 0. Resumen

---

Estos contaminantes proceden de industrias muy variadas como la industria metalúrgica, de curtido de pieles, fotográfica, de baterías, mecánica, etc., y por su naturaleza, concentración o caudal del efluente, hacen que esas aguas residuales demanden un tratamiento antes de su vertido o reutilización. De esta forma, se han ido desarrollando una serie de métodos de depuración de efluentes industriales, los denominados métodos convencionales (precipitación química, intercambio iónico, deposición electroquímica, etc.) que, en general, se ven limitados en su aplicación industrial por su poca eficacia en el tratamiento de grandes volúmenes con bajas concentraciones de metal, su alto coste de operación o los subproductos resultantes del proceso como, por ejemplo, lodos con alta concentración de metales.

Hoy en día, los procesos biotecnológicos han llamado la atención de la comunidad científica por la variedad de métodos detoxificantes de metales pesados. Dentro de este contexto, la biotecnología ha separado dos grandes áreas dentro del mismo objetivo: bioacumulación y biosorción. La primera es considerada como un proceso activo de eliminación de metales pesados mediante mecanismos metabólicos involucrando biomasa viva, mientras que biosorción es entendido como un proceso pasivo con mecanismos netamente físicoquímicos, por medio de biomasa muerta. Por tanto, la biosorción es un área de investigación con muchos aportes a la comunidad industrial, por ser una alternativa técnica y económicamente viable, tanto por su capacidad de depuración como por el moderado coste de operación que tiene, y por ser considerada una tecnología “limpia” en la eliminación de metales pesados de aguas residuales o de desecho de actividades productivas.

En los últimos años han proliferado los estudios sobre diversos tipos de biosorbentes especialmente algas y residuos agrícolas, analizando su capacidad para retener diversos metales pesados. En el presente trabajo se ha estudiado la capacidad de tres residuos sólidos de la industria de obtención de aceite de oliva para depurar efluentes con plomo en disolución, tanto en sistemas mono-metálicos (sólo plomo) como sistemas bi-metálicos (plomo y cromo). Estos tres residuos sólidos son: el hueso de aceituna, el alpeorujó y la poda del olivo (conocida comúnmente como ramón).

La industria del olivar produce estos subproductos en grandes cantidades en Andalucía y sus costes son muy bajos o nulos, llegando a generar en ocasiones problemas para su

---

gestión, por lo que su uso como biosorbentes de metales pesados se convierte en una alternativa muy deseable ya que les aportaría un valor añadido antes de su eliminación final.

Por otra parte, el plomo es un metal pesado azulado, suave y maleable, que tiene muchas aplicaciones, por lo que su vertido al medio puede provenir de diversos tipos de industrias, haciendo que su control sea una prioridad. Cuando el plomo es ingerido, inhalado o absorbido por la piel, resulta ser altamente tóxico para los seres vivos en general y para los humanos en particular. Se sospecha que es tóxico para los sistemas endocrino, cardiovascular, respiratorio, inmunológico, neurológico y gastrointestinal, además de poder afectar la piel y los riñones. La exposición al plomo, aún a niveles bajos, afecta a niños y a adultos. En cantidades muy pequeñas, el plomo interfiere con el desarrollo del sistema neurológico, causa crecimiento retardado y problemas digestivos. En casos extremos causa convulsiones, colapsos e incluso la muerte. La exposición a cantidades sumamente pequeñas de plomo puede causar a largo plazo daños medibles e irreversibles en niños aún cuando éstos no muestren síntomas particulares.

A continuación se incluye un breve resumen del esquema de trabajo planteado en este estudio, que se ha basado en las siguientes etapas:

1. Caracterización de los tres residuos del olivar propuestos.
2. Estudio de la biosorción de Pb (II) en discontinuo.

En la primera etapa, se han analizado las propiedades de los tres residuos que pueden estar relacionadas con su aplicación como biosorbentes de metales pesados. En este sentido, se han determinado sus principales parámetros químicos como la composición, sus propiedades ácido-base que, con una correcta modelización, ha permitido la determinación del tipo y concentración de grupos activos, etc., y físicos, especialmente sus propiedades granulométricas, puesto que determina múltiples características importantes para la biosorción como la superficie de contacto con la disolución.

De acuerdo con los análisis realizados, se ha determinado que los tres sólidos tienen una composición elemental similar, estando constituidos principalmente por carbono y oxígeno y, en menor proporción, hidrógeno y nitrógeno. Además, destaca la ausencia

## 0. Resumen

---

prácticamente de azufre en todos ellos y un contenido muy bajo de nitrógeno en el hueso. Así mismo, se ha determinado la humedad y el contenido en aceite y grasas de los tres sólidos encontrándose un alto grado de humedad en el alpeorujo y un porcentaje despreciable de aceite en el hueso, lo que por otra parte era de esperar si se tiene en cuenta el proceso de obtención de ambos sólidos. Los tres residuos están formados, en su mayor parte, por tres componentes básicos: hemicelulosa, lignina y celulosa.

El estudio de la carga orgánica total disuelta pone de manifiesto la necesidad de considerar la contaminación orgánica que producirían el alpeorujo y el ramón en su uso como biosorbentes de metales pesados, ya que se superarían los niveles permitidos en la Comunidad Autónoma de Andalucía (Decreto 14/1996).

El estudio de IR y potenciométrico ha permitido identificar los principales grupos funcionales presentes en los tres residuos y se ha determinado una concentración de grupos activos totales de 0,079, 1,250 y 0,618 mmol/g, para el hueso, alpeorujo y ramón, respectivamente. Algunos de los grupos funcionales detectados podrían participar en la biosorción. En este sentido, la mayor parte de los investigadores señalan al grupo carboxilo como uno de los principales responsables del proceso.

En la segunda etapa, se ha analizado el proceso de biosorción en discontinuo para disoluciones de Pb (II), determinándose la influencia de los principales parámetros de operación como son el pH, la temperatura, el tiempo de contacto, la concentración inicial de plomo en disolución, la cantidad de biosorbente, etc.

Posteriormente y en base a los resultados obtenidos, se ha estudiado la cinética y el equilibrio de biosorción para completar la caracterización del proceso en discontinuo. En esta última parte, se ha prestado especial atención a la aplicación de diversos modelos predictivos que ayuden a describir el proceso y permitan en el futuro la aplicación de este estudio al escalado de esta tecnología a nivel industrial.

Los resultados obtenidos indican que el pH es uno de los factores que más afectan al proceso de biosorción. En este sentido, el pH óptimo para la biosorción de Pb (II) en discontinuo se encuentra comprendido entre 4 y 6, obteniéndose los mejores resultados para valores de pH igual a 5. También se concluye que, a medida que aumenta la concentración de biosorbente, se eleva el porcentaje de Pb (II) retirado hasta alcanzar un

## 0. Resumen

---

valor prácticamente constante, siendo especialmente significativo este aumento para el hueso y el alpeorujó. De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó una concentración biosorbente de 10 g/L que es suficiente para alcanzar el máximo porcentaje de plomo retirado con los tres sólidos utilizados.

Respecto al efecto del tamaño de partícula, se observa que a medida que éste aumenta disminuye el porcentaje de plomo retirado, aunque esta disminución es poco importante especialmente para el alpeorujó y el ramón. Para el hueso de aceituna, el porcentaje de plomo retirado varía de un 82 % para tamaños de partícula  $<0,250$  mm a un 67 % para tamaños  $>1,000$  mm, lo que indica que en este biosorbente la adsorción superficial es importante, ya que un aumento en la superficie específica favorece el proceso.

La retención de plomo se produce de forma muy rápida con los tres biosorbentes utilizados. Así, para hueso y alpeorujó los resultados son muy similares, llegándose a un porcentaje retirado del 75 % antes de los 15 minutos y alcanzándose el equilibrio a los 60 minutos de tiempo de contacto, momento a partir del cual el porcentaje de plomo retirado permanece constante. En los experimentos realizados con ramón, el proceso es aún más rápido ya que el equilibrio se alcanza a los 30 minutos de comenzar la operación. Se observa que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce los datos experimentales para los tres biosorbentes aunque, en algunos casos, el modelo de Elovich también ajusta de forma aceptable los resultados. La capacidad máxima de retención de Pb (II) por el hueso aumenta a medida que se eleva la concentración inicial de plomo, pasando de 0,595 a 5,877 mg/g en el rango de concentraciones analizado. De la misma forma, la velocidad de sorción inicial aumenta de 0,425 hasta 7,450 mg/g·min cuando la concentración inicial de plomo se eleva de 10 a 220 mg/L; sin embargo, la constante cinética del proceso disminuye a medida que se eleva la concentración inicial de plomo, lo que indica que, aunque la biosorción se produce en su fase inicial de forma más rápida al aumentar la concentración inicial, posteriormente el proceso transcurre de forma más lenta hasta alcanzar el equilibrio. Los resultados obtenidos cuando el biosorbente utilizado es alpeorujó son similares a los del hueso. La capacidad máxima de retención de plomo y la velocidad de sorción inicial varían de 0,694 a 6,405 mg/g y de 0,296 a 5,456 mg/g·min, respectivamente, cuando la concentración inicial de plomo aumenta de 10 a 220 mg/L. Finalmente, la capacidad máxima de retención de plomo por el ramón es sensiblemente superior a la obtenida

---

## 0. Resumen

---

para los otros dos biosorbentes, especialmente cuando la concentración inicial de plomo es elevada. En este sentido, para una concentración de Pb (II) de 220 mg/L, se obtiene un valor de la capacidad de sorción máxima de 15,776 mg/g frente a los valores de 5,877 y 6,405 mg/g obtenidos para el hueso y el alpeorujo, respectivamente. La constante cinética del proceso disminuye pasando de 1,915 a 0,0253 g/mg·min en el rango de concentraciones iniciales empleado.

El efecto de la temperatura en la cinética del proceso muestra que, para el hueso, la capacidad de sorción máxima aumenta al elevar la temperatura de 25 °C a 40 °C, manteniéndose prácticamente constante cuando la temperatura aumenta a 60 °C; sin embargo, para el alpeorujo y el ramón la capacidad de sorción máxima disminuye al aumentar la temperatura, especialmente cuando ésta pasa de 25 °C a 40 °C. Por otra parte, la velocidad de sorción inicial aumenta considerablemente con la temperatura cuando el biosorbente utilizado es el hueso de aceituna, pasando de un valor de 0,425 mg/g·min a 25 °C a un valor de 1,031 mg/g·min a 60 °C; sin embargo, para los otros dos biosorbentes se produce un efecto contrario, es decir, a medida que aumenta la temperatura disminuye la velocidad de sorción inicial. También se observa que existe una diferencia importante en dicha velocidad cuando se comparan los tres biosorbentes. Así, a 25 °C la velocidad inicial tiene un valor de 0,425, 0,296 y 1,446 g/mg·min para hueso, alpeorujo y ramón, respectivamente, lo que parece indicar que el proceso de biosorción es inicialmente más rápido cuando se utiliza ramón y más lento cuando el biosorbente es alpeorujo.

Esta diferencia de comportamiento en cuanto a la influencia de la temperatura en la cinética del proceso para los tres biosorbentes analizados, podría estar relacionada, entre otros factores, con la diferente composición química de los sólidos y por tanto con el mecanismo que predomina en la unión del metal con el sólido sorbente. En este sentido, algunos autores indican que cuando aumenta la temperatura las fuerzas de atracción entre la superficie del sólido y los iones metálicos se debilitan y se produce una mayor tendencia del ión a escapar de la superficie sólida hacia la fase líquida, lo que origina una disminución en la retención del metal.

Los valores de la energía de activación obtenidos para hueso, alpeorujo y ramón han sido 13,76, -18,62 y -41,83 kJ/mol, respectivamente, con coeficientes de regresión en

## 0. Resumen

---

todos los casos superiores a 0,94. Los valores bajos de energía de activación sugieren que las fuerzas implicadas en la unión del ión con la superficie del sólido son de tipo físico. Así mismo, los valores negativos de la energía de activación encontrados para alpeorujó y ramón indican que el proceso de biosorción es de carácter exotérmico para estos dos biosorbentes.

El equilibrio de biosorción de Pb (II) en discontinuo con hueso de aceituna y ramón queda bien reproducido por los modelos de Langmuir y Sips para todas las condiciones de operación ensayadas; sin embargo en el estudio del equilibrio de biosorción de plomo con alpeorujó se ha obtenido unos resultados que podrían asemejarse a una isoterma Tipo IV. En este caso se han utilizado dos modelos para la interpretación de los resultados, un modelo basado en la suma de dos isotermas de Langmuir y el de Dubinin-Astakhov que es uno de los modelos propuestos en bibliografía para isotermas tipo IV.

Comparando los resultados obtenidos para la biosorción de Pb (II) en discontinuo a partir del modelo de Langmuir a 25°C, se concluye que la capacidad máxima de retención de Pb (II) del hueso ( $q_m = 6,394$  mg/g), es notablemente inferior a la obtenida con alpeorujó ( $q_m = 25,247$  mg/g) y ramón ( $q_m = 22,790$  mg/g).

Por otro lado se han determinado los valores de los parámetros termodinámicos, así, para hueso de aceituna, el valor positivo de la entalpía refleja la naturaleza endotérmica del proceso de biosorción de Pb (II). Así mismo, los valores negativos de la energía libre indican que este proceso es espontáneo, lo que se confirma por el valor positivo obtenido para la entropía. Sin embargo, el valor negativo de la entalpía obtenido en la biosorción de Pb (II) con ramón, indica que el proceso es exotérmico, aunque sigue siendo espontáneo de acuerdo con los valores negativos encontrados para la energía libre y el valor positivo de la entropía.

Por último, se ha estudiado el proceso de biosorción en discontinuo, para disoluciones de Pb (II)-Cr (III) con objeto de analizar el efecto de la presencia de otra especie en disolución en el proceso de biosorción de Pb (II). Los resultados muestran que los tres biosorbentes tienen mayor afinidad por el plomo que por el cromo ya que, en todos los casos, la capacidad de biosorción de plomo es significativamente superior. Si se

comparan los valores de las capacidades de biosorción obtenidas en los experimentos realizados con mezclas plomo-cromo y con un solo metal presente en el medio, se deduce que tanto las capacidades de biosorción individuales como la total resultan ser inferiores cuando en el medio se hallan presentes los dos metales, lo que podría estar relacionado, de acuerdo con diversos investigadores, con las interferencias producidas entre ambos iones por los lugares de sorción. En este sentido, en la mayoría de los estudios de biosorción en sistemas con mezclas de metales se ha puesto de manifiesto que los grupos funcionales presentan mayor afinidad por unos iones que por otros, lo que parece estar relacionado, entre otros factores, con determinadas características iónicas del metal como el radio iónico, la electronegatividad o el índice covalente que relaciona ambos parámetros.

De los resultados obtenidos en el presente trabajo, se puede concluir que el hueso de aceituna, el alpeorujó y el ramón presentan capacidades notables para retener Pb (II) presente en disolución, en un amplio rango de concentraciones y en unas condiciones de operación (pH, temperatura, concentración de biosorbente, etc.) que indican su potencial interés como biosorbentes para su posible aplicación en la depuración de efluentes a escala industrial.

# 1. INTRODUCCIÓN

---

Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados



### 1.1. ANTECEDENTES

#### 1.1.1. Introducción

El interés de las sociedades occidentales por las cuestiones ambientales es un fenómeno característico de la segunda mitad del siglo XX, aunque los problemas de degradación ambiental no tienen su origen en las últimas décadas. En realidad, la contaminación es tan antigua como el hombre: la alteración de los cursos de agua, el deterioro del suelo o las emisiones de gases contaminantes son parte del legado dejado por los pueblos prehistóricos, sobre todo después de la invención del fuego (Pérez Cebada, 2001).

La “revolución neolítica”, con la aparición de la agricultura y la ganadería y el desarrollo del concepto de propiedad, favorecieron el recrudecimiento de fenómenos de degradación ambiental que, en épocas clásicas, alcanzaron en determinadas zonas extremos que alarmaban a los contemporáneos. En las grandes ciudades griegas y romanas, además, se reprodujeron problemas ecológicos (masificación, efluentes líquidos y sólidos, humos, ruidos, etc.) que posteriormente se van a multiplicar en las áreas europeas (Markhan, 1994; Rodríguez Neila, 1996).

Como es bien conocido, la historia de la contaminación da un salto cualitativo fundamental a partir de la Revolución Industrial. En este sentido, la intensificación de los recursos naturales, la aplicación sistemática de la ciencia o la tecnología o la sustitución de las fuentes de energía orgánicas por combustibles fósiles en el marco de un sistema social y económico que hace del beneficio y del progreso su objetivo, explican el periodo de aceleración de transformaciones en el medio. Los fenómenos de degradación ambiental en el medio minero, que es un sector fundamental para explicar el sistema económico durante el siglo XIX, se van a multiplicar y van a dar lugar a los primeros problemas sociales en las últimas décadas de este siglo.

El fuerte incremento de materias primas útiles en los procesos industriales y la aplicación de técnicas y, sobre todo, nuevas fuentes de energía como el petróleo, aumentan y diversifican hasta extremos desconocidos la escala de impactos ambientales (Ponting, 1992; González de Molina, 1993). La introducción repentina de componentes de mayor o menor toxicidad en el medio natural puede superar la capacidad de

## 1. Introducción

---

autolimpieza de los diversos ecosistemas receptores dando como resultado la acumulación de contaminantes a niveles tanto problemáticos como perjudiciales. En este sentido, especial interés se otorga a la contaminación por metales pesados.

### **1.1.2. Metales y desarrollo de la civilización**

La corteza terrestre contiene elementos químicos de gran utilidad, entre ellos muchos metales que, desde tiempos remotos, han resultado de gran importancia para el desarrollo y progreso de las civilizaciones, hasta tal punto que sería muy difícil imaginar nuestra sociedad actual sin un extenso empleo de utensilios y herramientas elaborados con metales. De los elementos químicos que hoy conocemos, aproximadamente un 75 % son metales (Mohen, 1992).

Para los químicos y ambientalistas, resulta tal vez relevante y curioso que dos lejanos e importantes períodos históricos de la humanidad se identifiquen de acuerdo con los metales que en ellos se empleaban predominantemente. En efecto, la edad del cobre, siguió a la edad de la piedra y precedió a la edad del bronce (producido tradicionalmente por aleación de cobre con estaño) y a la más reciente edad del hierro (Harding, 2003). Esta antelación se debe a que el cobre puede encontrarse en muchos lugares en estado libre, es decir como elemento químico no combinado, mientras que prácticamente no se halla hierro libre, sino combinado con otros elementos.

Algunos historiadores estiman que unos diez mil años atrás, en algunas regiones de Asia ya se empleaba el cobre. Este metal, de un atractivo color rojizo, solía encontrarse libre, en vetas entre ciertas rocas, y podía ser extraído con paciencia y esfuerzo. Fue utilizado para construir instrumentos de labranza, armas y objetos de adorno que, por el elevado costo del metal, se guardaban en lugares ocultos (Wilson, 1994).

También es sabido que hace más de cinco mil años, nuestros ancestros ya habían comenzado a emplear el oro y la plata. Esto se debía, precisamente, a que esos metales, al igual que el cobre, se encontraban a veces en estado libre, y podían extraerse con cierta facilidad (Julve Salvadó, 2004). Además, hay también evidencias acerca del uso de utensilios primitivos de hierro hace unos 4500 años (López Sáez y Blanco González, 2005).

### **1.1.3. Metales pesados, salud y ambiente**

A partir de la Revolución Industrial, la producción de metales pesados aumenta de forma exponencial. Los metales pesados se convierten en un tema actual tanto en el campo ambiental como en el de salud pública. Los daños que causan son tan severos y en ocasiones tan ausentes de síntomas, que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo ponen especial atención en minimizar la exposición de la población, en particular de la población infantil, a estos elementos tóxicos.

Algunos metales pesados como el cromo, manganeso, cobalto, cobre, zinc, molibdeno, vanadio o hierro participan en una serie de funciones catalíticas de importancia para los seres vivos. No obstante, para que puedan ser empleados por los microorganismos deben encontrarse en el medio a concentraciones muy reducidas (niveles de traza) (WHO/FAO/IAEA, 1996); sin embargo, el equilibrio necesario se ha visto afectado por la actividad humana, ya que los aportes al medio natural de iones metálicos se han incrementado de manera considerable. Este aporte antropogénico presenta diferentes vías, entre las que destacan como mayoritarias las operaciones mineras y de fundición (Costa y Leite, 1990; Groenendijk y col., 1998), los vertidos de aguas residuales urbanas (Erlinch, 1997), los vertidos industriales (Kasan y Stegmann, 1987), los desechos de la manipulación de metales (Iñarra y col., 1989) y el uso de fertilizantes y pesticidas (Basiric y col., 1982; Beiger y Jernelöv, 1986).

La toxicidad de los metales pesados se ha documentado a lo largo de la historia: así, los médicos griegos y romanos diagnosticaron los síntomas por la ingestión de plomo. Históricamente se ha considerado que hervir zumo de uva en recipientes de plomo ha podido ser la causa de numerosos envenenamientos entre la población y con ello, haber contribuido a la caída del Imperio Romano (Gilfillan, 1965; Volesky, 1990; Rosen, 1992; Graeme y Pollack, 1998). Hoy en día, se sabe mucho más sobre los efectos de los metales pesados en la salud. La exposición a los metales pesados se ha relacionado con el retraso en el desarrollo, los distintos tipos de cáncer, dolor de riñón, e incluso con la muerte en algunos casos, en los cuales ha habido exposición a concentraciones muy altas. La exposición a altos niveles de mercurio, de oro, y de plomo también se ha asociado al desarrollo de la autoinmunidad, lo que implica que el sistema inmunológico empieza a atacar a sus propias células, confundiéndolas con los invasores externos

---

## 1. Introducción

---

(Glover-Kerkvliet, 1995). La autoinmunidad puede conducir al desarrollo de enfermedades en ligamentos y riñones, tales como artritis reumatoide, o en el sistema nervioso central y circulatorio.

Desafortunadamente, a pesar de la evidencia de sus efectos en el deterioro de la salud, la exposición a los metales pesados continúa. Es por tanto necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos y, sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta unos niveles que no generen problemas de toxicidad. En muchos casos se han establecido normativas que regulan las cantidades máximas de metal que puede contener un efluente antes de ser abocado al medio acuático y así evitar la contaminación del medio en la fuente de origen.

Con este fin se han desarrollado diferentes tecnologías que resultan efectivas aunque en algunos casos no son siempre adecuadas, suponiendo su aplicación un alto coste energético y de reactivos. La problemática mencionada demanda una tecnología limpia y capaz de retirar los contaminantes, permitiendo de nuevo su uso y el equilibrio de los ecosistemas.

### 1.2. PROBLEMÁTICA DE LOS METALES PESADOS

#### 1.2.1. Definición de metal pesado

El término "metal pesado" no se encuentra bien definido. Es de destacar que hasta el presente, no se dispone de una definición oficial generalmente aceptada, ni de un listado de esos elementos, ni de una referencia clara y exacta de las propiedades o caracteres de los metales pesados que provenga de alguna sociedad científica u organismo referente de alto nivel, como podría ser, por ejemplo, la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) o la US EPA, (Agencia de Protección Ambiental de los EUA) (Hawkes, 1997; Sengupta, 2002). No obstante, en las últimas décadas, se han empleado diversos criterios o pautas para definir los metales pesados, aunque las definiciones usadas hasta ahora no resultan claras, específicas o completas. Entre las principales propiedades consideradas para ello, se encuentran la densidad, el peso atómico y el número atómico (Duffus, 2001). Con objeto de facilitar su comparación, en la **Tabla 1.1** se muestran algunas definiciones, clasificadas según las distintas propiedades consideradas, observándose que algunas no coinciden entre sí.

---

## 1. Introducción

Tabla 1.1. Definiciones de metales pesados clasificadas según las distintas propiedades consideradas.

Propiedad	Definición	Referencia
<b>Densidad</b>	Metales con densidad mayor que 4 g/cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Van Nostrand International Encyclopedia of Chemical Science (1964)</li> <li>▪ Grant and Hackh's Chemical Dictionary (1987)</li> </ul>
	Metales con densidad mayor que 4,5 g/cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Streit (1994)</li> </ul>
	Metales con densidad mayor que 5 g/cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 3rd New International Dictionary (1976)</li> <li>▪ Concise Encyclopedia of Biochemistry (1983)</li> <li>▪ The Random House Dictionary of the English Language (1987)</li> <li>▪ McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms (1989)</li> <li>▪ Lozet y Mathie (1991)</li> <li>▪ Academic Press Dictionary of Science and Technology (1992)</li> </ul>
	Metales con densidad mayor que 6 g/cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Thornton (1995)</li> <li>▪ Davies (1987)</li> </ul>
	Metales con densidad mayor que 7 g/cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Bjerrum (1936)</li> </ul>
<b>Peso atómico</b>	Metales con elevado peso atómico	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ The Environment: A Dictionary of the World Around Us (1976)</li> <li>▪ Oxford Dictionary of Science (1999)</li> </ul>
	Metales con peso atómico mayor que el del sodio (23)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Concise Chemical and Technical Dictionary (1986)</li> </ul>
	Metales con peso atómico mayor que el del sodio (23), que forman jabones con ácidos grasos	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Hawley's Condensed Chemical Dictionary (1993)</li> </ul>
	Metales con peso atómico relativamente alto, tales como cadmio, estaño, mercurio y plomo	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Kemp (1998)</li> <li>▪ Hunt (1999)</li> </ul>
<b>Número atómico</b>	Metales con elevado peso atómico, que pueden dañar a los seres vivos y tienden a acumularse en la cadena alimentaria, tales como cadmio, mercurio y plomo	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Longman Dictionary of Environmental Science (1998)</li> </ul>
	Cualquier metal con número atómico mayor que el del calcio (35)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Venugopal y Luckey (1975)</li> </ul>
	Cualquier elemento con número atómico entre 21 y 92	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Lyman (1995)</li> </ul>
	Cualquier metal con un número atómico mayor que 20	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Phipps (1981)</li> <li>▪ Collins Dictionary of Biology (1988)</li> </ul>

En general la expresión “metales pesados” se usa cuando hay una connotación de toxicidad. Entre los elementos que suelen citarse como "metales pesados", se cuentan principalmente el plomo, el cadmio, el mercurio, el arsénico, el zinc, el cobre, el hierro, el cromo y el níquel (Ansari y col., 2004).

### **1.2.2. Toxicidad y aplicaciones de algunos metales pesados**

#### **1.2.2.1. Mercurio**

Es un metal pesado plateado que a temperatura ambiente es un líquido inodoro. Es un mal conductor del calor comparado con otros metales, aunque no es mal conductor de la electricidad. Se alea fácilmente con muchos otros metales como el oro o la plata produciendo amalgamas. Es insoluble en agua y soluble en ácido nítrico. Cuando aumenta su temperatura produce vapores tóxicos y corrosivos, más pesados que el aire.

##### ❖ *Fuentes naturales*

El mercurio es muy poco abundante en la corteza terrestre (<0,1 ppm) y aparece básicamente en depósitos de sulfuros formando parte del cinabrio (HgS) (Volesky, 1990).

##### ❖ *Toxicidad*

Los efectos inmediatos que puede producir por inhalación son: escozor de garganta, dolor de cabeza, náuseas, pérdida del apetito y debilidad muscular. Por contacto con ojos y piel: enrojecimiento, irritación. Por ingestión: vómitos, diarrea, pérdida del apetito y debilidad muscular (Ochiai, 1995).

La exposición prolongada o repetida puede provocar lesiones en riñones, cerebro y sistema nervioso.

Las enfermedades o lesiones asociadas al mercurio se llaman hidrargirismo o mercurialismo e hidrargiria.

## 1. Introducción

---

La ingestión prolongada de alimentos contaminados con mercurio provoca la enfermedad conocida como de Minamata. En algunos casos puede verse afectado con pérdida de la vista (Volesky, 1990).

### ❖ *Aplicaciones*

Su uso más antiguo, aparte de la extracción de oro y plata, fue en la confección de espejos, que aún hoy día se aplica. Se utiliza también en instrumentos de medición principalmente termómetros y tensiómetros, enchufes, rectificadores eléctricos, interruptores, lámparas fluorescentes y como catalizador.

Una aplicación del mercurio es en la denominada lámpara de vapor de mercurio como fuente de luz ultravioleta o esterilizador de agua, así como la iluminación de calles y autopistas, El vapor de mercurio se utiliza también en los motores de turbinas, reemplazando al vapor de agua de las calderas.

Otro uso del mercurio se dirige a la industria de explosivos, y también ha sido notable su uso por los dentistas como compuesto principal en los empastes de muelas, pero que ha sido sustituido hace poco tiempo (en los países más desarrollados), por el bismuto de propiedades semejantes y ligeramente menos tóxico (Needleman, 2006).

También se ha empleado en medicina a través de *mercoquinol* (oxiquinolinsulfonato de mercurio) y del *hidrargiol* (parafeniltoniato o parafenolsulfonato de mercurio), este último como antiséptico, al igual que otros muchos como el hidrargol, el hidrargiroseptol, el yoduro mercúrico, el cloroyoduro mercúrico, el mercuriol, etc.

### **1.2.2.2. Plomo**

El plomo es un metal pesado de densidad  $11,4 \text{ g/cm}^3$  a  $16 \text{ }^\circ\text{C}$ , de color azulado, que al empañarse adquiere un color gris mate. Es flexible, inelástico y se funde con facilidad. Su fundición se produce a  $327,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , hirviendo a  $1725 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sus valencias químicas normales son 2 y 4. Es relativamente resistente al ataque de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, aunque se disuelve con lentitud en ácido nítrico y ante la presencia de bases nitrogenadas. El plomo es anfótero, ya que forma sales de plomo de los ácidos, así

## 1. Introducción

---

como sales metálicas del ácido plúmbico. Tiene la capacidad de formar muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos.

### ❖ *Fuentes naturales*

El plomo rara vez se encuentra en su estado elemental, obteniéndose básicamente de la galena (PbS) y, en menor proporción, de otros minerales de plomo asociados a la galena y a los sulfuros complejos como la anglesita (PbSO<sub>4</sub>), cerusita (PbCO<sub>3</sub>), crocoita (PbCrO<sub>4</sub>), etc.

### ❖ *Toxicidad*

Los efectos de la intoxicación por plomo fueron descritos por Hipócrates en la antigua Grecia (Landrigan, 1990). Benjamin Franklin también describió el efecto de la ingesta de este metal entre los trabajadores de su imprenta, especialmente los que fabricaban y manipulaban los linotipos hechos de plomo. A pesar de tener referencias tan antiguas, el problema del plomo no se ha atendido como se debiera. Los textos de toxicología hasta la década de los setenta no dedicaban mayor atención a este problema. Desde mediados de los años setenta, las autoridades de salud de los Estados Unidos reconocieron al envenenamiento por plomo en niños como un problema grave al que llamaron epidemia silenciosa. Este envenenamiento en niños se ha asociado a las superficies vidriadas como ventanas, puertas (Klein y col., 1970) y pigmentos en determinadas pinturas (Copeland, 1971). Una vez reconocido el problema, el creciente cuerpo de información sobre el daño del plomo a la salud ha llevado a las autoridades de salud a emitir normas cada vez más estrictas sobre los niveles de este metal en la sangre, mientras que las autoridades del medio ambiente prohibieron el uso de las pinturas basadas en plomo en 1978 y se empezó a sustituir paulatinamente el plomo en las gasolinas a partir de la década de los setenta. Al mismo tiempo, la Ley del Aire Limpio (Clean Air Act) señalaba límites máximos para la concentración del plomo en el aire (USEPA, 1986; NAS/NRC, 1993).

La **Figura 1.1** muestra los cambios fisiológicos causados por el plomo en niños (CDC, 1985). Se ha encontrado que una concentración de 7 microgramos de plomo por decilitro de sangre (µg/dL) causa daños irreversibles en el sistema neurológico de los

## 1. Introducción

niños. El plomo en la sangre puede provocar que un niño quede discapacitado de por vida. Hay estudios que han relacionado una baja de 5,8 puntos en las pruebas de coeficiente intelectual (donde 100 sería la habilidad de la mayoría de los niños), por cada diez microgramos por decilitro en la sangre de un niño (Carrington y Bolger, 1992; Rosen, 1992). El plomo también causa anemia en los niños y en los adultos al impedir la formación de moléculas que transportan el oxígeno.

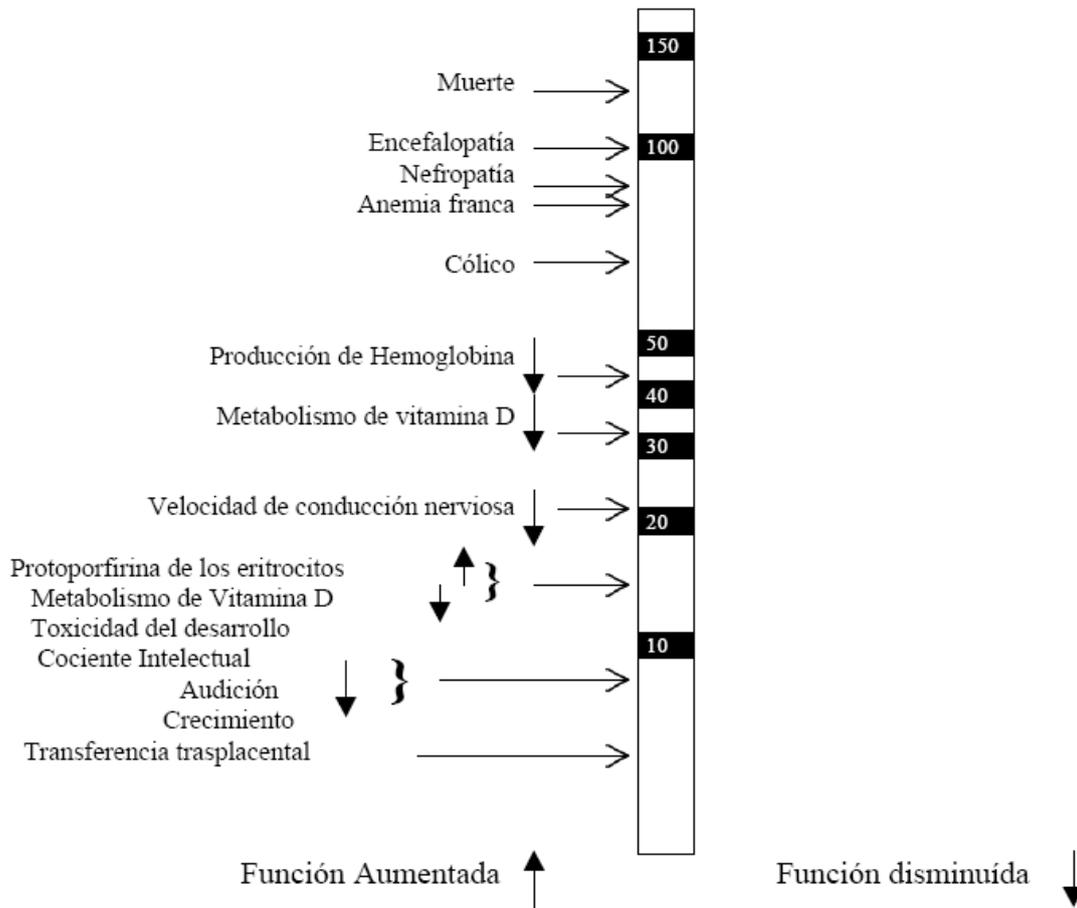


Figura 1.1. Niveles de plomo en sangre ( $\mu\text{g}/\text{dL}$ ) a los que se presentan efectos en niños.

Se cree que el uso generalizado que le daban al plomo en la antigua Roma (en recipientes, tubería, etc.) tuvo que ver con la decadencia de su civilización. Los romanos usaban incluso el acetato de plomo, por su dulzura, como edulcorante del vino, agudizando la intoxicación en quien lo bebía (Gilfillan, 1965; Volesky, 1990; Rosen, 1992; Graeme y Pollack, 1998).

## 1. Introducción

---

Una vez absorbido en el cuerpo humano, el plomo se almacena en los huesos, riñones e hígado. La sangre constituye un almacén temporal que se usa en medicina para medir la exposición al plomo durante los últimos 30 días (NAS/NRC, 1993). En los adultos, la exposición a niveles sumamente bajos de plomo causa incrementos pequeños, pero significativos, en la presión arterial. También el plomo causa enfermedades renales y afecta la fertilidad. En los casos agudos, la alta presión arterial (hipertensión) causada por la exposición al plomo, contribuye a que mueran miles de personas cada año, especialmente personas entre las edades de 35 y 50 años (Ochiai, 1995; Needleman y col., 1996; Melman y col., 1998; Pirkle y col., 1998).

### ❖ *Aplicaciones*

El consumo anual de plomo es el orden de 3 millones de toneladas, de las cuales el 40 % se usa en la fabricación de acumuladores eléctricos y baterías. Otras aplicaciones importantes son: elementos de construcción (12 %), fabricación de forros para cables (6 %), pigmentos, soldadura suave, municiones, plumas para pesca y también en la fabricación de soldaditos y otros juguetes (Volesky, 1990; NAS/NRC, 1993).

Se están desarrollando compuestos organoplúmbicos para aplicaciones como son la de catalizadores en la fabricación de espuma de poliuretano, tóxicos para las pinturas navales con el fin de inhibir la incrustación en los cascos, agentes biocidas contra las bacterias grampositivas, ácaros y otras bacterias que puedan invadir zonas íntimas, protección de la madera contra el ataque de los barrenillos y hongos marinos, preservadores para el algodón contra la descomposición y el moho, agentes molusquicidas, agentes antihelmínticos, agentes reductores del desgaste en los lubricantes e inhibidores de la corrosión para el acero.

Merced a su excelente resistencia a la corrosión, el plomo encuentra un amplio uso en la construcción, en particular en la industria química (Sublet y col., 2003). Es resistente al ataque por parte de muchos ácidos porque forma su propio revestimiento protector de óxido, pero es atacado por las bases nitrogenadas. Como consecuencia de esta característica, el plomo se utiliza mucho en la fabricación y el manejo del ácido sulfúrico y ácido nítrico.

## 1. Introducción

---

Durante mucho tiempo se ha empleado el plomo como pantalla protectora para las máquinas de rayos X. En virtud de las aplicaciones cada vez más amplias de la energía atómica, se han vuelto cada vez más importantes las aplicaciones del plomo como blindaje contra la radiación y los malos olores producidos por ésta.

Su utilización como cubierta para cables, ya sea la de teléfono, de televisión, de internet o de electricidad, sigue siendo una forma de empleo adecuada. La ductilidad única del plomo lo hace particularmente apropiado para esta aplicación, porque puede estirarse para formar un forro continuo alrededor de los conductores internos.

Se utilizan una gran variedad de compuestos de plomo, como los silicatos, los carbonatos y sales de ácidos orgánicos, como estabilizadores contra el calor y la luz para los plásticos de cloruro de polivinilo. Se usan silicatos de plomo para la fabricación de frituras de vidrio y de cerámica, las que resultan útiles para introducir plomo en los acabados del vidrio y de la cerámica. El azuro de plomo,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ , es el detonador estándar para los explosivos. Los arsenatos de plomo se emplean en grandes cantidades como insecticidas para la protección de los cultivos y para ahuyentar insectos molestos como lo son cucarachas, mosquitos y otros animales que posean un exoesqueleto. El litargirio (óxido de plomo) se emplea para mejorar las propiedades magnéticas de los imanes de cerámica de ferrita de bario.

Asimismo, una mezcla calcinada de zirconato de plomo y de titanato de plomo, conocida como PETE, está ampliando su mercado como material piezoeléctrico.

### 1.2.2.3. Cromo

El cromo es un metal de transición duro, frágil, gris acerado, brillante y es muy resistente frente a la corrosión.

#### ❖ *Fuentes naturales*

Se produce a partir de cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) y puede existir en los diversos componentes en tres estados de valencia:  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$ , siendo los dos últimos los más frecuentes. Aproximadamente la mitad de la cromita se extrae de Sudáfrica. También se obtiene en grandes cantidades en Kazajistán, India y Turquía (Tenorio, 2006).

## 1. Introducción

---

Las principales fuentes de contaminación de este metal son, además de los residuos de los procesos industriales antes descritos, la minería y los procesos de obtención del mismo (Singh y Tiwari, 1997; Gavrilesco, 2004).

### ❖ *Toxicidad*

Los riesgos sobre la salud asociados a la exposición a cromo dependen del estado de oxidación en que se encuentre. El cromo metal y los compuestos de Cr (III) no son considerados un riesgo debido a su nula o baja toxicidad, mientras que el Cr (VI) es tóxico en animales y humanos si se inhala o se ingiere oralmente, y también en plantas, debido a su alta movilidad y solubilidad en fase acuosa con respecto al Cr (III) (Dean y Tobin, 1999; Das y col., 2000; Solisio y col., 2000; Demirbas y col., 2004; Park y col., 2004; Horton y col., 2006).

En principio, se considera al cromo (III) (en su estado de oxidación +3) un elemento esencial, aunque no se conocen con exactitud sus funciones. Parece participar en el metabolismo de los lípidos, en el de los hidratos de carbono, así como otras funciones.

Se ha observado que algunos de sus complejos parecen participar en la potenciación de la acción de la insulina, por lo que se los ha denominado "factor de tolerancia a la glucosa"; debido a esta relación con la acción de la insulina, la ausencia de cromo provoca una intolerancia a la glucosa, y esta ausencia provoca la aparición de diversos problemas. Por tanto, no se considera que el cromo metal y los compuestos de cromo (III) sean, especialmente, un riesgo para la salud; se trata de un elemento esencial para el ser humano, pero en altas concentraciones resulta tóxico.

Por otra parte, los compuestos de cromo (VI) (en su estado de oxidación +6) son tóxicos si son ingeridos, siendo la dosis letal de unos pocos gramos. Estudios recientes llevados a cabo por Costa (1997) y Sedman y col., (2006), han probado que, a pesar de que el estómago es capaz de reducir una determinada cantidad de Cr (VI) a Cr (III), existe siempre una dosis de cromo hexavalente que es absorbido entre en las células de diversos tejidos, causando daños en el ADN y aumentando así el riesgo carcinogénico. La mayoría de los compuestos de cromo (VI) irritan los ojos, piel y mucosas. La

## 1. Introducción

---

exposición crónica a compuestos de cromo (VI) puede provocar daños permanentes en los ojos.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda desde 1958 una concentración máxima de 0,05 mg/L de cromo (VI) en el agua de consumo.

### ❖ *Aplicaciones*

- El cromo se utiliza en metalurgia principalmente para aportar resistencia a la corrosión y un acabado brillante (Barnhart, 1997).
- Sus cromatos y óxidos se emplean en colorantes y pinturas. En general, sus sales se emplean como mordientes debido a sus variados colores.
- El dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) es un reactivo químico que se emplea en la limpieza de material de vidrio de laboratorio y, en análisis volumétricos, como agente valorante.
- Es común el uso del cromo y de alguno de sus óxidos como catalizadores, por ejemplo, en la síntesis de amoníaco ( $NH_3$ ).
- La cromita ( $Cr_2O_3 \cdot FeO$ ) se emplea en moldes para la fabricación de ladrillos (en general, para fabricar materiales refractarios). Con todo, una buena parte de la cromita consumida se emplea para obtener cromo o en aleaciones.
- En el curtido del cuero es frecuente emplear el denominado "curtido al cromo" en el que se usa hidroxisulfato de cromo (III) ( $Cr(OH)(SO_4)$ ).
- Para preservar la madera se suelen utilizar sustancias químicas que se fijan a ella, protegiéndola. Entre estas sustancias se emplea óxido de cromo (VI) ( $CrO_3$ ).
- Cuando en el corindón ( $\alpha-Al_2O_3$ ) se sustituyen algunos iones de aluminio por iones de cromo se obtiene el rubí; esta gema se puede emplear en láseres.
- El "verde de cromo" ( $Cr_2O_3$ ) es un pigmento que se emplea en pinturas esmaltadas y en la coloración de vidrios. El "amarillo de cromo" ( $PbCrO_4$ ) también se utiliza como pigmento (Langard, 1993).

### 1.2.2.4. Cadmio

Es un metal pesado, blanco azulado, relativamente poco abundante. Es uno de los metales más tóxicos. Este metal conjuntamente con el plomo y el mercurio forman el denominado “*big three*” de los metales pesados (Volesky, 1990).

Su estado de oxidación más común es el +2. Puede presentar el estado de oxidación +1, pero es muy inestable.

#### ❖ *Fuentes naturales*

El único mineral que contiene sólo cadmio como metal es la greenockita (CdS), aunque es difícil de encontrar. No obstante, es frecuente que aparezcan pequeñas cantidades de su óxido revistiendo el silicato de Zn (hemimorfita) o su carbonato denominado octavita (CdCO<sub>3</sub>) revistiendo la blenda. También se ha determinado cadmio en arcillas pizarrosas con concentraciones de 0,3 mg/kg (Fassett, 1980).

#### ❖ *Toxicidad*

Debido a su enorme toxicidad (la cual se ha estudiado sólo recientemente), el cadmio, como ha se ha indicado, se ha unido al plomo y el mercurio para formar el “*big three*” de los metales pesados con mayor potencial para dañar a los humanos y al medioambiente (Volesky, 1990).

No se conoce que el cadmio tenga algún efecto beneficioso. Aunque las exposiciones prolongadas a este metal son extremadamente raras actualmente, la ingestión de altas dosis es causa de severas irritaciones del estómago, vómito y diarrea y su inhalación causa graves irritaciones en los pulmones (Berglund y col., 1991).

Causan mayor preocupación los efectos de las exposiciones bajas al cadmio y a largo plazo. Algunos efectos de varios niveles y duraciones de exposición son los siguientes:

- En personas que han estado expuestas a un exceso de cadmio, en su dieta o por el aire, se ha observado un daño en los riñones. Esta enfermedad renal normalmente no es mortal, pero puede ocasionar la formación de cálculos y sus efectos en el sistema óseo se manifiestan a través de dolor y debilidad.

## 1. Introducción

---

- En trabajadores de fábricas, en donde el nivel de concentración de cadmio en el aire es alto, han sido observados severos daños en los pulmones originando, incluso, enfisemas.
- En animales expuestos durante largos periodos al cadmio por inhalación, se ha observado la aparición de cáncer de pulmón (Takenaka y col., 1983; Xu y col., 1999; Zhou y col., 1999). Estudios en seres humanos también sugieren que una inhalación prolongada de cadmio puede resultar en incrementar el riesgo de contraer cáncer pulmonar, como en el caso de los fumadores. Sin embargo, no hay evidencia de que la ingestión de cadmio por la vía oral sea causante de cáncer.
- Ha sido también observada alta presión arterial en animales expuestos al cadmio. Sin embargo, aún no se sabe si la exposición al cadmio desempeña un papel importante en la hipertensión humana.
- Otros tejidos también son dañados por exposición al cadmio incluyendo hígado, testículos, sistema inmunológico, sistema nervioso y sangre. Efectos negativos en la reproducción y el desarrollo han sido observados en animales expuestos al cadmio, pero no han sido reportados aún en seres humanos (Clarkson y col., 1983; Elinder, 1986; WHO/IPCS, 1992; Nordberg, 1996).

La exposición al cadmio en los seres humanos se produce generalmente a través de dos fuentes principales: la primera es la vía oral (por agua e ingestión de alimentos contaminados.) La segunda vía es por inhalación. La población fumadora es la más expuesta al cadmio, porque los cigarrillos lo contienen (Nordberg y col., 1985; Jarup y col., 1998).

Algunos órganos vitales son blancos de la toxicidad del cadmio. En organismos sobreexpuestos, el cadmio ocasiona graves enfermedades al actuar sobre dichos órganos. Existen actualmente algunas descripciones de posibles mecanismos de toxicidad del cadmio (Jarup y col., 1998). Sin embargo, la implicación real que este elemento tiene como agente tóxico ha sido poco estudiada, por lo que es de gran importancia llevar a cabo estudios para profundizar en los factores de riesgo, con objeto de realizar medidas preventivas en la población.

---

## 1. Introducción

---

Una vez absorbido, el cadmio es transportado por el torrente circulatorio hasta el hígado, en donde se une a una proteína de bajo peso molecular. Pequeñas cantidades de ese complejo proteína-cadmio pasan continuamente del hígado al torrente sanguíneo, para ser transportado a los riñones y filtrado a través de los glomérulos, para posteriormente ser reabsorbido y almacenado en las células tubulares del riñón. Este último órgano excreta del 1 al 2 % del cadmio tomado directamente de las fuentes ambientales, lo que provoca una gran acumulación de cadmio en los riñones. La concentración del metal en el riñón es aproximadamente diez mil veces más alta que en el torrente sanguíneo. La excreción fecal del metal representa una mínima cantidad del cadmio no absorbido en el sistema gastrointestinal. Por otra parte, se estima que la vida biológica del cadmio en los humanos varía entre 13 y 40 años (Nordberg, 1996; Nasruddin, 2002).

### ❖ *Aplicaciones*

La producción anual de cadmio ronda las 20.000 toneladas (Volesky, 1990). Aproximadamente tres cuartas partes del cadmio producido se emplea en la fabricación de baterías (especialmente en las baterías de níquel-cadmio). Otra parte importante se emplea en galvanoplastia (como recubrimiento). También algunas sales se emplean como pigmentos, por ejemplo, el sulfuro de cadmio se emplea como pigmento amarillo. Otro uso tiene lugar en aleaciones para cojinetes debido a su bajo coeficiente de fricción y muy buena resistencia a la fatiga. Por último se emplea también en algunas aleaciones de bajo punto de fusión.

### **1.2.2.5. Cobre**

Se trata de un metal de transición de color rojizo que junto con la plata y el oro forman la llamada familia del cobre. Es un metal conocido desde el Neolítico. El cobre posee buenas propiedades mecánicas tanto puro como en las aleaciones por lo que se emplea en una gran variedad de aplicaciones técnicas. Una de sus mejores propiedades físicas es que es muy buen conductor de la electricidad, lo cual junto a su gran ductilidad lo hacen la materia prima que más se utiliza para fabricar cables eléctricos. El cobre es un metal duradero y reciclable de forma indefinida sin llegar a perder sus propiedades

## 1. Introducción

---

mecánicas. Estas propiedades conducen a que, después del acero y del aluminio, sea el metal más consumido en el mundo.

El cobre posee un importante papel biológico en el proceso de fotosíntesis de las plantas, aunque no forme un compuesto con la clorofila. Para los seres humanos el cobre es importante en la formación de los huesos y en la síntesis de la hemoglobina. Síntomas de carencia de cobre son la anemia y un escaso desarrollo de los huesos. Afortunadamente tal tipo de deficiencias son raras porque el cobre está presente en la mayor parte de los alimentos (Pettersen y col., 1995; WHO/FAO/IAEA, 1996; Linder, 1998; WHO, 1998).

### ❖ *Fuentes naturales*

El cobre es un metal procedente de minerales como la malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) (Tenorio, 2006).

### ❖ *Toxicidad*

La enfermedad de Wilson es un trastorno hereditario que provoca la acumulación de cobre en el hígado y en otros órganos pudiendo producir hepatitis y alteraciones renales si no es tratada y diagnosticada adecuadamente (Volesky, 1990; WHO/FAO/IAEA, 1996; WHO, 1998).

El cobre en polvo es combustible y su inhalación puede provocar tos, dolor de cabeza, mareos, etc, por lo que se recomienda el uso de guantes, gafas y mascarillas en el manejo de este producto en los centros de trabajo donde se elabore y manipule.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) en la *Guía de la calidad del agua potable* recomienda un nivel máximo de 2 mg/L, el mismo valor ha sido adoptado en la Unión Europea como valor límite de cobre en el agua potable, mientras que en Estados Unidos la Agencia de Protección Ambiental ha establecido un máximo de 1,3 mg/L. Se ha demostrado que el uso de sulfato de cobre en agua a concentraciones superiores a 3 mg/L provoca náuseas y otros efectos gastrointestinales adversos (Pizarro y col., 1999).

### ❖ *Aplicaciones*

Ya sea considerando la cantidad o el valor del metal empleado, el uso industrial del cobre es muy elevado. Es un material importante en multitud de actividades económicas y ha sido considerado un recurso estratégico en situaciones de conflicto.

- Cobre no metálico: el sulfato de cobre (II) es el compuesto de cobre de mayor importancia industrial y se emplea como abono y pesticida en agricultura, algicida en la depuración del agua y como conservante de la madera.
- Cobre metálico: el cobre o sus aleaciones se utilizan tanto con un gran nivel de pureza en torno al 100 %, como si es aleado con otros metales. El cobre puro se emplea principalmente en la fabricación de cables eléctricos.

Algunos de los principales usos industriales de las aleaciones metálicas de cobre son: acuñación de monedas, bisutería, bombillas y tubos fluorescentes, electroimanes, instrumentos musicales de viento, interruptores eléctricos y enchufes, radiadores de automóviles, sistemas de calefacción y aire acondicionado, fontanería, motores eléctricos, etc.

### **1.2.3. Legislación aplicable a los metales pesados**

El problema de la contaminación por metales pesados ha estado presente en las últimas décadas en la definición de normas y leyes de carácter ambiental, tanto en Europa como en Estados Unidos. Para el caso de Europa, la legislación existente en materia de aguas y de control de los vertidos de contaminantes al medio acuático es muy amplia y variada, por lo que se ha generado un marco legal que en ocasiones resulta complejo y difícil de interpretar. En la actualidad se está tratando de unificar y homogeneizar este marco de referencia para conseguir una mayor aplicación y control de las medidas previstas, con el objetivo de que se facilite su cumplimiento y que, progresivamente, se puedan aplicar condiciones más restrictivas que redunden en un beneficio social y ambiental considerable (Tenorio, 2006).

A continuación se comenta el marco legal de referencia que actualmente se considera, destacando principalmente la normativa más relacionada con el presente trabajo.

### 1.2.3.1. A nivel europeo

- Directiva 1976/464 CEE, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias vertidas en el medio acuático de la comunidad.

Esta Directiva es el primer intento serio de regular el vertido de sustancias contaminantes al medio acuático y es la que ha servido de referencia para todo el desarrollo normativo posterior, desde el nivel europeo al nacional y local.

Detalla una Lista II que recoge sustancias que tienen efectos perjudiciales sobre el medio acuático y que no obstante pueden limitarse a determinada zona según las características de las aguas receptoras y su localización, entre las que contempla el zinc, cobre y plomo.

- Directiva 1980/68 CEE, de 17 de diciembre, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas.
- Directiva 1998/83 CE, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas a el consumo humano.
- Directiva 2000/60 CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

Esta Directiva incluye a los metales y sus compuestos entre los principales contaminantes de las aguas.

- Decisión 2001/2445 CE, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas y se modifica la Directiva 2000/60 CE.

Esta Decisión incluye al cadmio, al plomo y a sus respectivos compuestos entre las sustancias peligrosas prioritarias a controlar.

### 1.2.3.2. A nivel nacional

- Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo, sobre vertido de sustancias peligrosas desde la tierra al mar.
- Real Decreto 1138/1990, de 14 de septiembre, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público.
- Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Real Decreto 995/2000, de 2 de junio, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y se modifica el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril.
- Real Decreto Legislativo 1/01, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.
- Ley 10/2001, de 5 de julio, del Plan Hidrológico Nacional, modificada por la Ley 11/2005, de 22 de junio.
- Ley 16/2002, de prevención y control integrados de la contaminación.
- Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.

Incluye en el anexo IV como calcular del coeficiente de mayoración o minoración del canon de control de vertidos.

### 1.2.3.3. A nivel autonómico

- Andalucía: Decreto 14/1996, Reglamento de la calidad de las aguas litorales y Borrador de la Ley de Gestión del Ciclo Integral del Agua.

En la Comunidad Autónoma Andaluza el Decreto 14/1996, de 16 de Enero, aprobó el reglamento de calidad de las aguas litorales. Tras definir el marco normativo de actuación para preservar y mejorar la calidad de las aguas litorales en la Ley de Protección Ambiental de la Comunidad Andaluza, se establecen los límites de vertido y métodos de análisis correspondientes. En el Anexo II del Reglamento se establece que no podrán autorizarse vertidos al dominio público marítimo-terrestre cuya carga contaminante supere los límites indicados en la **Tabla 1.2**.

Tabla 1.2. Vertidos fijados por el Decreto 14/1996 para determinados metales pesados.

<b>Metal</b>	<b>Media mensual, mg/L</b>	<b>Media diaria, mg/L</b>	<b>Valor puntual, mg/L</b>
<b>Cadmio</b>	0,2	0,4	1
<b>Plomo</b>	0,5	1	2
<b>Zinc</b>	3	6	10
<b>Cromo total</b>	0,5	2	4
<b>Cromo VI</b>	0,2	0,4	0,5
<b>Níquel</b>	3	6	10
<b>Cobre</b>	0,5	2,5	4
<b>Mercurio</b>	0,05	0,2* y 0,1**	0,2* y 0,1**
<b>Arsénico</b>	1	3	5

\* Sector de electrólisis de los cloruros que utiliza células de cátodos de mercurio

\*\* Sectores diferentes del de electrólisis de los cloruros alcalinos

- Aragón: Decreto 38/2004, de 24 de febrero del gobierno de Aragón, por el que se aprueba el reglamento de los vertidos de aguas residuales a las redes municipales de alcantarillado.
- Asturias: Ley 5/2002, de 3 de junio, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento.
- Cataluña: Decreto 83/1996, de 5 de marzo, sobre medidas de regularización de vertidos de aguas residuales.

## 1. Introducción

- Madrid: Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento.
- Murcia: Decreto 16/1999, de 22 de abril, sobre vertidos de aguas residuales industriales al alcantarillado.

A modo de resumen de esta serie de normas, en la **Tabla 1.3** se indican los valores límites de emisión que se pueden tomar como referencia para el cálculo de los cánones de vertido y los definidos como objetivos de calidad a alcanzar, referidos al plomo, aunque hay que considerar que el desarrollo normativo no es igual en todas las regiones, por lo que algunos de estos límites no son de aplicación en la Comunidad Andaluza, aunque pueden guiar sobre la evolución futura de los mismos.

Tabla 1.3. Resumen de la normativa. Valores de referencia para el plomo.

	Valor	Norma
Valor máximo admisible para aguas potables de consumo público	25 µg/L de 01/01/2004 a 31/12/2013 10 µg/L a partir de 01/01/2014	RD 140/2003
Valor máximo instantáneo permitido para vertidos	1 mg/L	Decreto 38/2004 de Aragón Ley 5/2002 de Asturias Ley 10/1993 de Madrid
Valor medio anual marcado como objetivo de calidad	50 µg/L	RD 995/2000
Valor de referencia para el cálculo del canon de vertido	0,5 mg/L	Borrador de Ley de Gestión del Ciclo Integral del Agua de Andalucía

### **1.3. ASPECTOS GENERALES DE LOS TRATAMIENTOS CONVENCIONALES DE ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES ACUOSOS INDUSTRIALES**

La inexistencia de vías naturales para la eliminación de los metales pesados vertidos, hace que se acumulen, redistribuyéndose en el medio natural e introduciéndose en la cadena trófica donde pueden alcanzar niveles tóxicos para los seres vivos con graves implicaciones en la salud de los seres humanos y de los animales.

Una vez emitidos al medio, los metales pueden permanecer en el entorno durante centenares de años. Los contenidos en plomo de las capas de hielo depositados en Groenlandia demuestran una subida constante de los niveles de concentración, asimilable al renacimiento de la minería en Europa, alcanzando valores 100 veces superiores a los valores naturales de fondo en la mitad de los años 90 (Tenorio, 2006).

Debido al crecimiento exponencial de la población mundial, la necesidad de controlar las emisiones de metales pesados al medio ambiente es cada vez más importante. Es mejor evitar el problema desde la fuente de emisión, antes de que los metales tóxicos entren en la complejidad de los ecosistemas.

Es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos y, sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta unos niveles que no generen problemas de toxicidad. En muchos casos se han establecido normativas que regulan las cantidades máximas de metal que puede contener un efluente antes de ser abocado al medio acuático y así evitar la contaminación del medio en la fuente de origen.

Por todo ello, controlar los vertidos de metales pesados y la eliminación de estos de las aguas, se ha convertido en un reto para este nuevo siglo.

El tratamiento de efluentes contaminados es un proceso, a veces, más complicado que cualquier otro proceso de fabricación o manufactura de productos, debido a que las aguas a tratar pueden tener una composición muy variable en cuanto a componentes orgánicos o inorgánicos, acidez o basicidad extremas, presencia de sustancias volátiles, etc. Por tanto, son pocos los procesos que permiten la descontaminación de efluentes

## 1. Introducción

---

cumpliendo a la vez requisitos como pueden ser los costes económicos, flexibilidad en cuanto a la cantidad tanto de efluente a tratar como a la carga contaminante de éste, continuidad del sistema, mínima supervisión y mantenimiento y suficiente selectividad en cuanto a la descontaminación de los metales considerados (Vílchez, 2005).

Con el fin de eliminar los metales pesados del agua, se han empleado diferentes tecnologías, tales como la coagulación-floculación, precipitación química, intercambio iónico, adsorción, ósmosis inversa, electrodiálisis, etc. (Williams y col., 1998; Pagnanelli y col., 2000; Kurniawan y col., 2006; Zhang y Banks, 2006). En general, estas tecnologías son inadecuadas para la eliminación de metales pesados de efluentes industriales pues crean problemas secundarios como lodos extremadamente difíciles de tratar, costes prohibitivos o no son suficientemente efectivas (Gavrilescu, 2004; Min y col., 2004; Lodeiro y col., 2006). No obstante, para disoluciones con altas concentraciones de metales pesados (cientos o miles de mg/L) pueden emplearse algunas de las tecnologías citadas (Volesky, 2003a).

A continuación se realiza una breve descripción de las tecnologías que han alcanzado mayor desarrollo:

### **1.3.1. Precipitación química**

La precipitación química quizás sea la tecnología más empleada (Benefield y Morgan, 1999). Así, es la única técnica empleada en el tratamiento de las aguas residuales de industrias galvanoplásticas en Tailandia (Charerntanyarak, 1999) y Turquía (Tünay y Kabdasli, 1994). Consiste en la eliminación del ión metálico indeseable disuelto, por adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con el mismo. Normalmente, las especies metálicas en disolución precipitan al aumentar el pH. El proceso tiene lugar al desolubilizarse el metal y formarse el precipitado.

Este es el método más común para la eliminación de plomo de efluentes industriales, en el que se añade sosa cáustica (NaOH) o cal (CaO) para obtener un pH alcalino y el plomo precipita en forma de hidróxido (Matlock y col., 2001). Pero este método de precipitación como hidróxido no es efectivo cuando en el efluente hay materia orgánica, pues los compuestos orgánicos de plomo no precipitan.

## 1. Introducción

---

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

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

Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado y, en muchos casos, la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución. Para superar estas dificultades suele usarse un tratamiento de coprecipitación, que consiste en añadir hidróxido de hierro o de aluminio conjuntamente con el agente precipitante, con el fin de que actúen como coagulante o bien que adsorban los metales que no han precipitado.

### **1.3.2. Intercambio iónico**

Las resinas de intercambio iónico han encontrado un hueco en el actual mercado de tratamiento de aguas residuales al eliminar los metales pesados en disolución muy efectivamente, sin embargo y además de su elevado coste de instalación, que puede llegar a ser prohibitivo para las plantas de menor tamaño, las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos y son afectadas por la presencia de iones magnesio y calcio, además de ser susceptibles a la alteración de su funcionamiento por la presencia de precipitados y de compuestos orgánicos (Atkinson y col., 1998).

Se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que tienen lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil (Vigneswaran y col., 2004). La resina es capaz de retener selectivamente sobre su superficie los iones disueltos en el agua, los mantiene temporalmente unidos a ella, y los cede frente a una disolución con un fuerte regenerante. Normalmente, se trata de un proceso rápido y reversible, y depende en gran medida de la fuerza iónica del agua. Con una fuerza iónica alta, existe una gran competencia entre los cationes solubles en solución por los

## 1. Introducción

---

sitios de intercambio sobre la superficie del sólido. Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el intercambio iónico puede ser una tecnología alternativa válida frente a otras tecnologías como la tecnología de membranas o las extracciones orgánicas (Hidalgo, 2004).

Para la eliminación de metales pesados se han usado diferentes tipos de cambiadores de ión; así, se ha comprobado la eficacia de clinoptilolita para la recuperación de cadmio y plomo (Maliou y col., 1992). También puede eliminarse zinc y cadmio usando amberlita IR 120, así como otros cationes específicos de metales pesados mediante el empleo de zeolitas (Sengupta y Paul, 1985; Babel y Kurniawan, 2003; Kurniawan y col., 2006).

### **1.3.3. Adsorción**

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido, quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente (Kurniawan y Babel, 2003). La adsorción es un método efectivo de eliminación con bajos niveles de iones metálicos. Sin embargo, la viabilidad económica de este proceso depende de la existencia de un medio eficaz de regeneración del sólido una vez agotada su capacidad de adsorción (Quintelas y Tavares, 2001).

El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con poros de tamaño extremadamente pequeño que dan lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mucho mayor que la externa. Diferencias en el peso molecular o polaridad hacen que unas moléculas sean retenidas más fuertemente que otras, lo que hace que el proceso de adsorción sea selectivo (Treybal, 1980; Martínez y Rus, 2004).

La adsorción física está causada principalmente por fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes están caracterizados principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y su polaridad. El ión es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo de la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura.

## 1. Introducción

---

La adsorción química o quimiadsorción es debida a fuerzas de naturaleza química y es un proceso que depende de la temperatura, la naturaleza química del sólido y la concentración de la especie a adsorber.

Los dos tipos de adsorción no tienen porqué darse de forma independiente; así, en los sistemas naturales es frecuente que ambos se den en la misma superficie sólida.

Las diferencias entre adsorción física y química según Volesky (2003a), se resumen en la **Tabla 1.4**.

Tabla 1.4. Diferencias entre adsorción física y química.

<b>Parámetro</b>	<b>Adsorción física</b>	<b>Adsorción química</b>
<b>Temperatura</b>	Baja	Alta
<b>Calor de Adsorción</b>	Bajo	Alto
<b>Velocidad</b>	Rápido	Lento
<b>Energía de Activación</b>	Baja	Baja
<b>Cobertura</b>	Posible multicapas	Monocapa
<b>Reversibilidad</b>	Alta	Irreversible

El sólido adsorbente universalmente utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados es el carbón activo. El carbón activo, por su superficie no polar y su bajo coste, es el adsorbente elegido para eliminar una amplia gama de contaminantes, sin embargo, como no es selectivo, puede adsorber también componentes inocuos que se encuentren en proporciones más elevadas que otros contaminantes más peligrosos como los metales pesados (Al-Asheh, 1997), por este motivo recientemente se están desarrollando diversos materiales sólidos que mejoran, en ciertas aplicaciones, las propiedades del carbón activo.

Los aluminosilicatos son otros adsorbentes muy usados en la eliminación de metales pesados.

### 1.3.4. Tecnología de membranas

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado (Ho y Sirkar, 1992; Taylor y Jacobs, 1996; Benett, 2005; Bódalo y col., 2005).

La aplicación de la tecnología de membranas para el tratamiento de contaminantes tiene una mayor complejidad. Además del elevado coste de estas instalaciones, las membranas no son capaces de resistir cierto tipo de agentes químicos, y ciertos valores de pH, y son especialmente deteriorables por la presencia de micro-organismos (Glater y col., 1994; Choi y col., 2005). Así mismo, la compactación, el escalado para diferentes caudales de tratamiento, la baja tasa de vida de operación y su aplicación únicamente a caudales de alimentación con bajas concentraciones de metales son algunos de los problemas con los que se encuentran estas de instalaciones. También, el consumo de energía se incrementa con el aumento de las concentraciones de metales y se requiere de una mano de obra que, además de costosa, debe ser muy cualificada para el funcionamiento de este tipo de plantas (Volesky y Holan, 1995).

La **Tabla 1.5** resume las características de los tres tipos de tecnologías de membranas más empleadas: Microfiltración (M.F.), Ultrafiltración (U.F.) y Ósmosis Inversa (O.I.).

Tabla 1.5. Resumen de las características las tecnologías de membranas más empleadas

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

### **1.3.5. Procesos electroquímicos**

Están basados en la utilización de técnicas electroquímicas, haciendo pasar una corriente eléctrica a través del agua (que necesariamente ha de contener un electrolito) y provocando reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo (Chen, 2004; Sonune y Ghate, 2004). Por tanto, se utiliza energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental, siendo su coste una de las principales desventajas de este proceso. Sin embargo, como ventajas cabe destacar la versatilidad de los equipos, la ausencia tanto de la utilización de reactivos como de la presencia de fangos y la selectividad, pues controlar el potencial de electrodo permite seleccionar la reacción electroquímica dominante deseada (Baker, 2004).

Es conocido el uso de la electrodiálisis para la desalinización de agua de mar con el objetivo de obtener agua apta para el consumo humano, así como la concentración del agua de mar para producir sal (Rautenbach y Albrecht, 1989), no obstante, nuevas aplicaciones han sido probadas en diferentes industrias. Así, en los años 90 surgieron diversos estudios en los que se aplican procesos electroquímicos para la recuperación de metales pesados (Acar y Alshawabkeh, 1993; Ottosen, 1995; Ribeiro, 1998).

Las consecuencias de las reacciones que se producen pueden ser indirectas, como en el caso de la electrocoagulación, electroflotación o electrofloculación, donde los productos formados por electrolisis sustituyen a los reactivos químicos, y supone una alternativa con futuro a la clásica adición de reactivos (Alexandrova y col., 1994; Koren y Syversen, 1995; Chen y col., 2002a; Chen, 2004; Khemis y col., 2005).

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

- Oxidación en ánodo: En el ánodo se puede producir la oxidación de determinados iones metálicos. Esta oxidación se puede producir directamente por una transferencia de electrones en la superficie del ánodo o bien por la generación de un agente oxidante “in situ”. En este último caso se evita manipular agentes oxidantes. En rango de concentraciones con posibilidades de utilizar este tipo de tratamiento también es muy amplio (Kraft y col., 2003).

## 1. Introducción

---

- Reducción en cátodo: Se ha utilizado en situaciones, no poco frecuentes, de reducción de metales catiónicos desde varios miles de ppm de concentración hasta valores incluso por debajo de una ppm. Hay una primera etapa de deposición del metal sobre la superficie del cátodo que ha de continuarse con la remoción del mismo. Esto se puede hacer por raspado, disolución en otra fase, etc.

El reactor electroquímico utilizado suele ser de tipo filtro-prensa, semejante a las pilas de combustible. Este sistema permite un crecimiento modular del área. Básicamente cada módulo se compone de un elemento catódico de bajo sobrevoltaje a hidrógeno (Pt, Au, acero inoxidable, Ni, etc.) y un elemento anódico que utiliza como base óxidos de metales nobles. La **Figura 1.2** esquematiza el reactor.

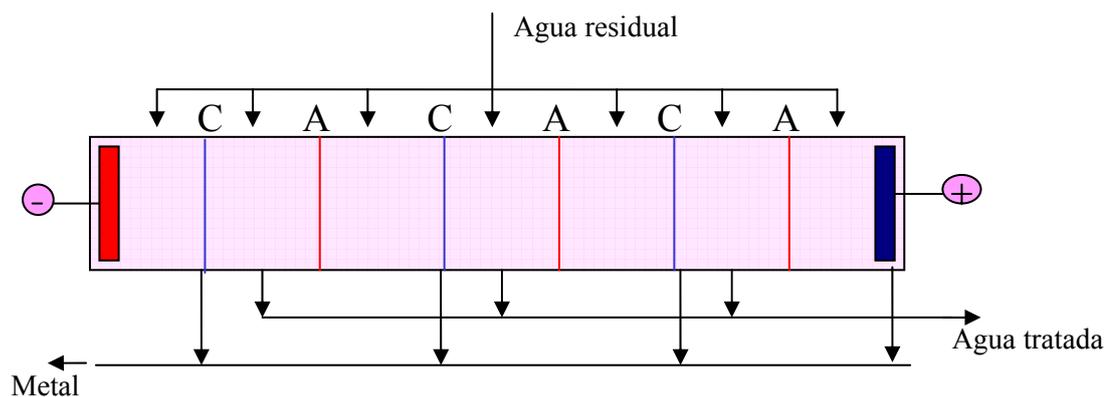


Figura 1.2. Esquema del reactor electroquímico

Esta tecnología presenta el inconveniente siguiente: la presencia de otros metales no contaminantes pueden interferir, simultánea o preferencialmente, en la deposición sobre los electrodos y se requeriría un tratamiento posterior. El método es ampliamente usado para la recuperación de metales de suelos, como es el caso de la separación del cadmio de la kaolinita (Al-Asheh, 1997).

### **1.3.6. Extracciones orgánicas**

Las extracciones orgánicas o recuperación con disolventes son técnicas de separación bien establecidas y de amplio uso en la eliminación de metales contaminantes de efluentes industriales. Esta técnica se emplea fundamentalmente en procesos industriales a gran escala donde las concentraciones de contaminantes son elevadas (Landford, 1990; Hidalgo, 2004).

Los disolventes que se usan en las extracciones orgánicas son cada vez más selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de la fase acuosa. La recuperación con disolventes tiene importante aplicación comercial en aquellos casos en los que se requiere una separación selectiva de iones metálicos.

La tecnología de extracción orgánica requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores, lo que incrementa de manera considerable los costes económicos. Así mismo, cuando las concentraciones de metales se encuentran por debajo de 5 g/L, la técnica no resulta económicamente viable.

Como resumen de las tecnologías descritas, en la **Tabla 1.6** se recogen algunas de las características más notables de ellas.

Tabla 1.6. Características generales de las tecnologías convencionales de descontaminación de metales pesados

Tecnología aplicada	Tolerancia a cambios de pH	Selectividad a los metales	Influencia de sólidos en suspensión	Tolerancia a sustancias orgánicas	Niveles de metal óptimos soportables, mg/L	Características	
						Ventajas	Inconvenientes
<b>Precipitación química</b>	Alta	Baja	Baja	Alta	>10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simplicidad de operación</li> <li>• Bajo costo de operación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización.</li> <li>• Problemas con concentraciones bajas de metales</li> <li>• Lodo final de difícil eliminación</li> </ul>
<b>Intercambio iónico</b>	Baja	Alta	Muy alta	Inactivan la resina	<100	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efectiva</li> <li>• Efluente puro</li> <li>• Recuperación del metal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado coste de instalación</li> <li>• Las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos</li> <li>• El proceso se ve fuertemente afectado por la presencia de otros cationes</li> </ul>
<b>Adsorción sobre carbón activo</b>	Baja	Baja	Muy alta	Pueden inactivar el carbón	<10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Convencional</li> <li>• Altamente efectivo a muy bajas concentraciones</li> <li>• Adsorbente (carbón)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No es selectivo</li> <li>• Sólo efectiva para bajos niveles de metales pesados</li> <li>• Alta dependencia del pH</li> </ul>
<b>Tecnología de membranas</b>	Baja	Moderada	Muy alta	Intolerancia	>10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efluente puro</li> <li>• Proceso automatizado</li> <li>• Recuperación del metal posible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto coste energético</li> <li>• Las membranas son especialmente deteriorables (baja tasa de vida media)</li> <li>• Aplicabilidad sólo a caudales con baja concentración</li> </ul>
<b>Electrolisis</b>	Alta	Moderada	Baja	Alta	>10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperación del metal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto coste energético para crear la diferencia de potencial necesaria</li> <li>• Aplicabilidad sólo a caudales con alta concentración</li> </ul>
<b>Extracciones orgánicas</b>	Media	Alta	Muy alta	Intolerancia	>5000	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Selectividad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores</li> <li>• Sólo viable para concentraciones de metales elevadas</li> </ul>

### 1.4. BIOSORCIÓN: UNA TECNOLOGÍA ALTERNATIVA

#### 1.4.1. Introducción

El término “biosorción” se ha acuñado para describir el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasa inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, etc.) (Vegliò y Beolchini, 1997; Zouboulis y col., 1999; Volesky, 2001; Davis y col., 2003; Gavrilescu, 2004; Baytak y Turkes, 2005 y Zhang y Banks, 2006). Esto implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. En contrapartida, el término bioacumulación describe un proceso activo, donde la eliminación de los metales requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo (Davis y col., 2003).

En los últimos años se ha diversificado la utilización de biomasa muerta o productos derivados de ella, ya que, además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas económicas, tanto de mantenimiento como evitando el suplemento de nutrientes. Sin embargo, las células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales. En la **Tabla 1.7** se recogen las principales características de la biosorción y bioacumulación, términos que a veces son utilizados erróneamente de forma indistinta (Cañizares-Villanueva, 2000).

## 1. Introducción

Tabla 1.7. Comparación entre biosorción y bioacumulación

Biosorción	Bioacumulación
<b>Ventajas</b>	
1. Independiente del crecimiento (biomasa muerta) no sujeta a las limitaciones de toxicidad. No necesita de nutrientes, ni productos metabólicos.	1. Aunque cada célula puede llegar a saturarse, el sistema se auto-restablece debido al crecimiento.
2. Los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas.	2. Los metales se depositan en un estado químico alterado y menos sensible a la desorción espontánea.
3. La selección de la técnica de inmovilización no está gobernada por limitaciones de toxicidad o inactivación térmica.	3. La actividad metabólica puede ser la única forma económica de lograr cambios en estado de valencia o degradar compuestos organometálicos; se pueden utilizar sistemas multienzimáticos.
4. Es rápida y eficiente en la eliminación de metales; la biomasa se comporta como un intercambiador-adsorbente de iones.	4. Se pueden mejorar las cepas por medio del aislamiento de mutantes o la manipulación genética, debido a que ésta es una propiedad microbiana más que un producto bajo explotación.
5. Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados.	5. Se pueden emplear dos o más organismos de una manera sinérgica.
<b>Desventajas</b>	
1. Rápida saturación: cuando los sitios de interacción con el metal están ocupados, es necesario regenerar el biosorbente antes de utilizarse nuevamente.	1. La toxicidad; sólo se pueden tratar los metales a bajas concentraciones, sin embargo se han utilizado cepas resistentes a los metales.
2. El secuestro por adsorción es sensible al pH.	2. Es necesario alimentar los flujos bajo condiciones fisiológicamente permisibles.
3. Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación.	3. Se necesitan nutrientes para el crecimiento.
4. El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, por ejemplo, para dar formas menos solubles.	4. Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación.
	5. La recuperación de los metales por desorción es limitada, debido a que pueden formar uniones intracelulares.
	6. La modelización-simulación de un sistema no definido representa grandes dificultades matemáticas.

El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes

## 1. Introducción

---

mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. La **Figura 1.3** esquematiza el proceso descrito.

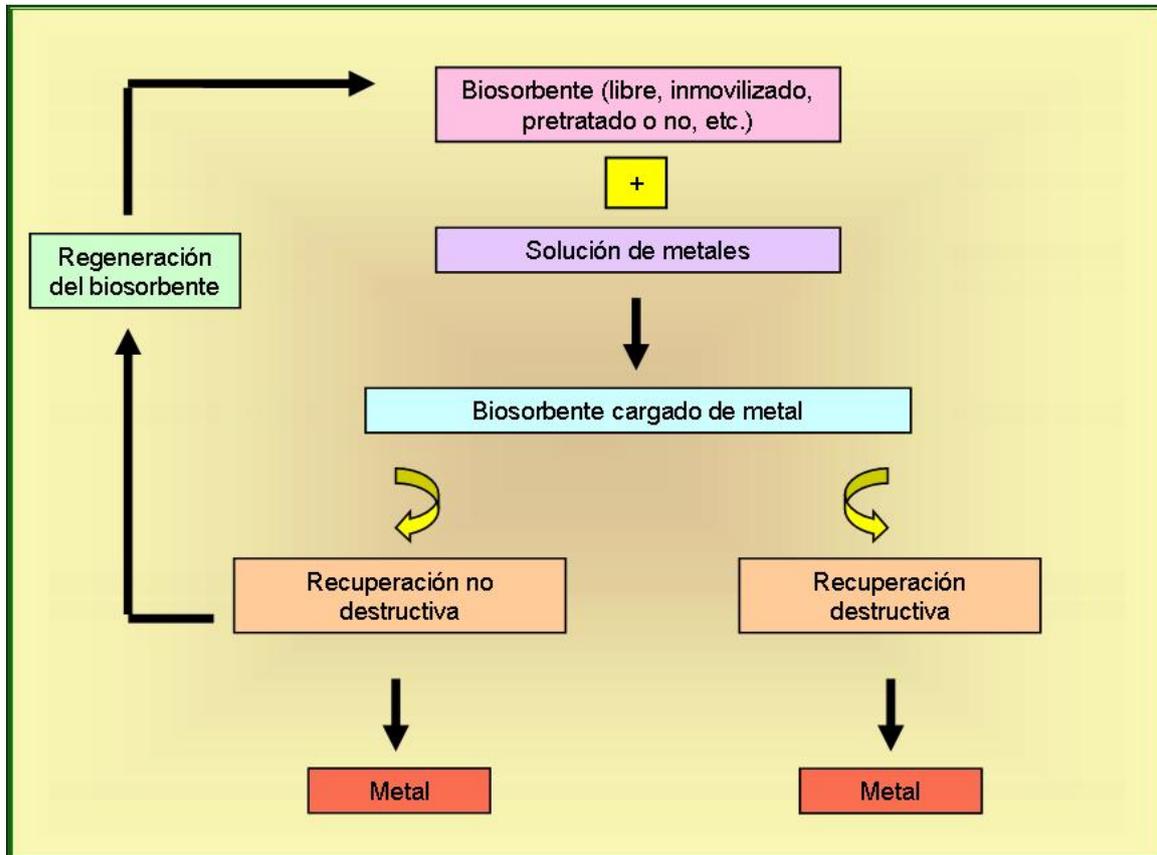


Figura 1.3. Esquema del proceso de biosorción

### 1.4.2. Mecanismos de biosorción

La complejidad que las estructuras biosorbentes presentan, implica que existan diferentes maneras de que el metal sea capturado por las paredes celulares de estos. Los mecanismos de biosorción son por tanto variados y dependen en cada caso del metal y del material sorbente. En muchas ocasiones es difícil explicar el/los mecanismos que tienen lugar en un proceso de biosorción determinado (Ho y col., 2001).

## 1. Introducción

---

En la **Figura 1.4** se muestran esquemáticamente los distintos mecanismos de biosorción que se han sugerido para explicar la retención del metal por parte del biosorbente (Volesky, 2003a).

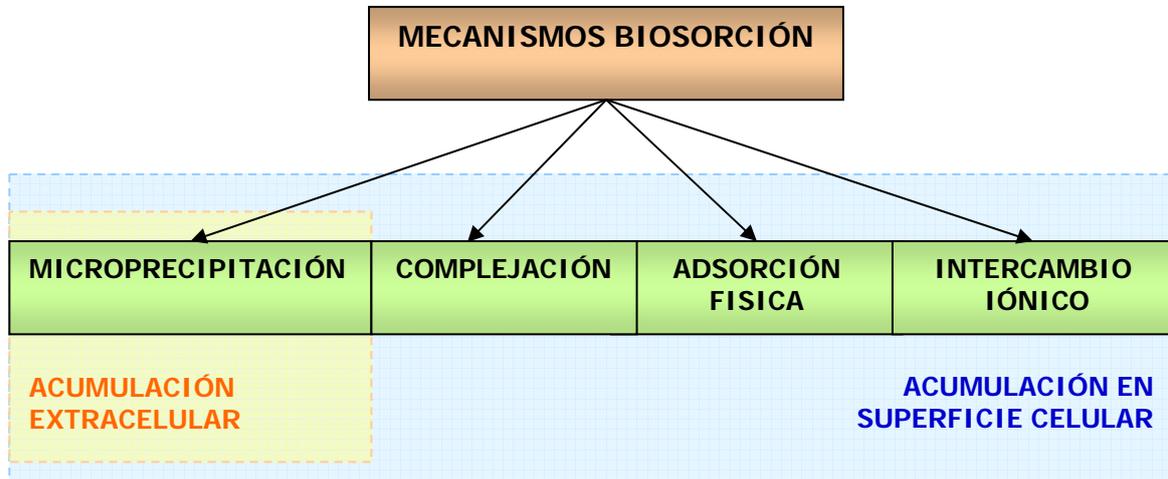


Figura 1.4. Mecanismos implicados en la biosorción

Generalmente se considera que en la biosorción de metales pesados pueden aparecer simultáneamente más de uno de los mecanismos señalados, siendo, en algunos casos, muy difícil de explicar el o los mecanismos que tienen lugar en el proceso de biosorción considerado (Ho y col., 2001).

### 1.4.2.1. Adsorción física

En esta categoría se incluyen los fenómenos asociados con la presencia de fuerzas de Van der Waals, por lo que las fuerzas de atracción de los metales a la superficie del sólido son relativamente débiles. Como ejemplo, se conoce que la biosorción de uranio, cadmio, cobre, zinc y cobalto en biomasa muerta de determinadas algas, hongos y levaduras podría llevarse a cabo a través de las interacciones electrostáticas entre el metal y la superficie celular (Kuyucak y Volesky 1988). También se han demostrado que las interacciones electrostáticas son las responsables de la biosorción de cobre mediante la bacteria *Zoogloea ramigera* y el alga *Chlorella vulgaris* (Aksu y col. 1992) y de la extracción de cromo con los hongos *Canoderma lucidum* y *Aspergillus niger* (Venkobachar, 1990). Así mismo, Marshall y col. (1993) estudian la retirada de metales pesados por cáscara de arroz, indicando que las proteínas y hemicelulosa de las cáscaras

del arroz poseen grupos negativamente cargados a pH levemente ácido (5,8-6,0). Estos grupos se consideran muy aptos para atraer los iones del metal a través de interacciones electrostáticas.

### 1.4.2.2. Intercambio iónico

Las paredes celulares de la biomasa en general, se componen de polisacáridos como estructura básica de construcción. Las propiedades para el intercambio iónico de los polisacáridos naturales han sido estudiadas con detalle, y se ha establecido fielmente la propiedad de que los iones metálicos divalentes se intercambian con ciertos iones ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) de los polisacáridos. Estudios previos proponen el intercambio iónico como el principal mecanismo en la biosorción de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  con corteza de pino (Al-Asheh y Duvnjak, 1998). Recientemente, también se ha confirmado que este mecanismo es predominante en la biosorción de metales pesados por algas (Davis y col., 2003). Así mismo, Fiol y col., (2006) determinaron que el mecanismo predominante en la biosorción de níquel por hueso de aceituna es el intercambio iónico. También determinados hongos, el quitosán y la quitina del esqueleto de los crustáceos pueden actuar como intercambiadores iónicos (Niu y Volesky, 2001, 2003a, 2003b, 2006).

### 1.4.2.3. Complejación

La retirada de metales de una disolución puede tener lugar a través de un mecanismo de formación de complejos en la pared celular, después de haberse llevado a cabo la interacción entre el metal y los centros activos. El metal se puede unir a estos centros a través de ligaduras simples o a través de quelación. Existen ejemplos como la biosorción de uranio en el hongo *Rhizopus*, cobre en *Pseudomonas syringae* o de cromo (III) en la microalga *Chlorella miniata* en los que el mecanismo de complejación es el principal mecanismo responsable de la acumulación de estos metales en la superficie celular (Treen-Sears y col., 1984; Hall y col., 2001; Han y col., 2006d). También Zhou y col., (2005) estudiaron los mecanismos de biosorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en celulosa/quitina a pH 5 y concluyeron que el mecanismo predominante era el de complejación. Otro ejemplo de mecanismo por reacción química es el estudio realizado por Chojnacka y col. (2005) para la eliminación de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  mediante *Spirulina sp.*

### 1.4.2.4. Microprecipitación

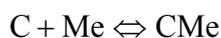
La microprecipitación de metales pesados tiene lugar cuando la solubilidad del metal alcanza su límite. Esto puede ocurrir debido a las condiciones locales (superficialmente o en el interior del biosorbente), que se originan gracias a desviaciones locales de determinados parámetros como el pH (Volesky, 2003a). Pero la microprecipitación se puede producirse también por una interacción entre el metal y la superficie celular a través de la formación de un complejo, seguida de su hidrolización y la precipitación del metal en forma de una especie hidrolizada en la pared celular (Vegliò y Beolchini, 1997). Deng y Ting (2005b) estudiaron la biosorción de Cr (VI) en *Penicillium chrysogenum* y comprobaron que el proceso de biosorción implicaba varios mecanismos simultáneos, entre ellos la microprecipitación, la complejación y la interacción electrostática.

A pesar de los muchos intentos para describir el enlace de los metales en los diversos biosorbentes, el mecanismo de la biosorción no está todavía bien caracterizado.

### 1.4.3. Modelos teóricos

#### 1.4.3.1. Equilibrio del proceso

Los modelos interpretativos de la biosorción de metales pesados en disolución son descripciones matemáticas de la distribución en el equilibrio 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 representa las especies metálicas adsorbidas por el sitio.

Este esquema de reacción básico puede sufrir diferentes modificaciones dependiendo del mecanismo de enlace considerado, los diferentes tipos de grupos activos y el número de especies metálicas (Volesky, 2003a).

## 1. Introducción

---

De acuerdo con las hipótesis aceptadas se han propuesto diferentes modelos de biosorción. La **Tabla 1.8** clasifica los diferentes modelos.

Tabla 1.8. Clasificación de los modelos propuestos para el estudio del equilibrio en biosorción.

Tipo de sistema		Ejemplos
SISTEMAS IDEALES		Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, etc.
SISTEMAS NO IDEALES	Disolución no ideal	Dedye-Huckel, Davis, Bromley, etc.
	Sólido sorbente no ideal	Complejación superficial, Donnan, Wilson, etc.

### ❖ *Modelos de equilibrio basados en sistemas ideales*

Generalmente, la biosorción del metal pesado ha sido evaluada mediante la utilización de modelos ideales que describen el equilibrio del proceso: Modelo de Langmuir, Modelo de Freundlich, Modelo de Redlich-Peterson, Modelo de Sips, Modelo de Toth, Modelo de Dubinin-Radushkevich, etc. (Volesky, 2003b). La **Tabla 1.9** resume las ecuaciones representativas de los principales modelos de equilibrio basados en sistemas ideales. Los modelos de Langmuir (1918) y Freundlich (1926) han sido posiblemente los más utilizados para describir con éxito el equilibrio de biosorción (Tsezos y Volesky, 1981; Prasetyo, 1992; Holan y Volesky, 1994).

## 1. Introducción

Tabla 1.9. Ecuaciones de los modelos basados en sistemas ideales que describen el equilibrio del proceso de biosorción para un único metal

Isoterma	Ecuación matemática
Langmuir	$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e^{1/n}}$
Sips (Langmuir-Freundlich)	$q_e = \frac{q_m b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}}$

$q_e$  : cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente, mg/g

$b$  : constante de Langmuir relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato, L/mg

$q_m$  : máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g

$C_e$  : concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida, mg/L

$K_F$  : constante de equilibrio de Freundlich,  $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$

$n$  : constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato

El modelo de Langmuir fue aplicado originalmente para la adsorción de un gas sobre carbón activo, admitiendo la formación de una monocapa. Los dos parámetros del modelo reflejan la capacidad máxima de adsorción del sólido y la afinidad del mismo por el gas. En este modelo la atracción entre los iones de metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerza físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y no se tienen en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el material. Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

## 1. Introducción

---

- La superficie de adsorción es uniforme.
- Se forma una sola capa de moléculas adsorbidas (monocapa).
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas. Es decir, la velocidad de adsorción por el centro activo es uniforme.
- Todas las moléculas de sorbato se adsorben siguiendo el mismo mecanismo.

Estas hipótesis configuran la denominada “superficie ideal”, que se caracteriza por una entalpía molar de adsorción constante e independiente del grado de recubrimiento o ocupación de la superficie. Langmuir consideró que en el sistema constituido por una superficie sólida y un gas, las moléculas del gas chocarían continuamente con la superficie, y una fracción de ellas quedaría adherida al sólido. Sin embargo, debido a su energía cinética y vibracional, las moléculas con más energía se desprenderían continuamente de la superficie. Por tanto en estado estacionario se alcanza el equilibrio: la velocidad con que las moléculas se adsorben (chocan y adhieren) es igual a la velocidad a la que se desprenden de la superficie. El proceso puede asimilarse a una reacción reversible entre el sorbato y los centros activos de la superficie sólida.

El modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que las posiciones de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto. Para aplicar la isoterma de Freundlich hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material.
- No hay quimisorción.

Por tanto, la isoterma de Freundlich será válida cuando la adsorción sea solamente un proceso físico y no haya un cambio en la configuración de las moléculas cuando han sido adsorbidas.

Por otra parte, Redlich y Peterson (1959) y Sips (1948) propusieron modelos de isotermas ideales que contienen tres parámetros e incorporan conjuntamente las características de las isotermas de Langmuir y de Freundlich. La isoterma de Sips, a valores altos de concentración, describe una adsorción en monocapa, característica de la

## 1. Introducción

---

isoterma de Langmuir (Vijavaraghvan y Yun, 2007) y, a valores de concentración bajos, su comportamiento se aproxima al modelo de Freundlich. En cambio la ecuación de Redlich-Peterson, a valores altos de concentración, se aproxima a la isoterma de Freundlich y, a valores bajos, cumple la ley de Henry.

Por otra parte, es bien conocido que los protones desempeñan un papel crucial en la biosorción (Marinsky, 1987; Crist y col., 1988; Schiewer y Volesky, 1995), hecho que no se tiene en cuenta en la mayor parte de los modelos matemáticos, por lo que es habitual determinar una serie de isotermas variando los valores de pH (Xue y Sigg, 1990; Huang y col., 1991; Ho y col., 1995). Además, es difícil evaluar de forma cuantitativa el efecto del pH de la solución o la presencia de otro ión metálico en el proceso de adsorción, por lo que es conveniente que las isotermas sean determinadas a varios valores de pH constantes.

La incorporación de la concentración de protones en la ecuación del modelo de la isoterma fue propuesta por Schiewer y Volesky (1995). Estos autores usan un modelo de isoterma para la biosorción de cadmio, cobre y zinc usando *Sargassum*, en el cual la concentración de protones representa una variable independiente. Sin embargo, el modelo de Schiewer-Volesky no tiene en cuenta la no-idealidad de la fase líquida y con ello la hidrólisis posible de los iones del metal en la solución acuosa. La existencia de estos iones hidrolizados desempeña un papel importante en la biosorción de esos complejos, por lo que parece apropiado desarrollar un modelo que pueda describir de forma cuantitativa la biosorción de las diversas especies hidrolizadas del metal en la solución.

### ❖ *Modelos de equilibrio que consideran la "no-idealidad" del sistema*

En esta categoría de modelos se pueden distinguir aquellos que consideran sólo el estudio de la fase líquida y aquellos que consideran la no-idealidad en la fase sólida.

#### a) Fase líquida no ideal

Normalmente las disoluciones líquidas frecuentes en los procesos de biosorción contienen numerosas especies iónicas además de los metales pesados de interés, de modo que los coeficientes de actividad de los iones metálicos son diferentes de la

---

## 1. Introducción

---

unidad. Debye y Huckel (Robinson y Stokes, 1959) usaron un modelo mecanicístico que incorporaba el efecto de las fuerzas de Coulomb y las interacciones entre los iones presentes en la disolución con objeto de trabajar con la concentración efectiva del metal. Sin embargo este modelo aproxima los iones metálicos a esferas rígidas de igual radio y no describe bien las interacciones cercanas entre los iones y las moléculas del solvente. Davis (1938) modificó la ecuación de Debye-Huckel asignando valores empíricos a las constantes del modelo. La ecuación de Davis puede aplicarse a disoluciones con una fuerza iónica menor de 0,5 M. Con el objetivo de obtener una ecuación válida a fuerzas iónicas superiores, varios investigadores propusieron modificaciones a la ecuación de Davis (Bromley, 1973; Pitzer, 1979). Quizás el modelo más exitoso sea el de Pitzer, sin embargo, contiene un gran número de parámetros, especialmente para sistemas binarios (Volesky, 2003a).

En el campo de la biosorción, Yang y Volesky (2000) usaron la ecuación de Davis para calcular los coeficientes de actividad de la especie en disolución en el sistema de biosorción de uranio mediante *Sargassum*.

### b) Fase sólida no ideal

Se han desarrollado modelos que incorporan el concepto de no-idealidad de la fase sólida. Es importante considerar la carga superficial generada por los grupos activos superficiales, los cuales son capaces de reaccionar con los iones metálicos y formar complejos superficiales.

Los parámetros que aparecen en estos modelos permiten reflejar el equilibrio de biosorción en función del pH de la disolución y de la fuerza iónica tan bien como de la concentración de metal en el equilibrio. Además proporciona las constantes de complejación para cada metal.

Esta familia de modelos incluye el modelo de capacitancia constante (Stumm y col., 1980), el modelo generalizado de dos capas (Davis y col., 1978; Dzombak y Morel, 1990; Hayes y col., 1991) el modelo de triple capa (Hayes y Leckie, 1988), el modelo de Donnan (1911), etc.

## 1. Introducción

---

El modelo de Donnan considera el comportamiento no ideal en la fase sólida a efecto osmótico y la carga eléctrica que se produce en el sistema. Schiewer y Volesky (1997a; 1997b) desarrollaron un modelo matemático basado en la teoría de Donnan para la biosorción de Cd, Zn y Cu mediante *Sargassum*. El modelo describe la tendencia del proceso correctamente. Sin embargo, el hecho de no considerar la no-idealidad de la fase líquida, limita la aplicabilidad del modelo a valores bajos de fuerza iónica.

En conclusión, para describir el equilibrio de biosorción existen en bibliografía numerosos modelos, sencillos y con pocos parámetros que parten de suposiciones de idealidad y que pueden desviarse de la realidad, o complejos, que tratan de explicar los diferentes fenómenos que pueden tener lugar durante el proceso de biosorción pero que, en la mayor parte de los casos, pueden llegar a ser difíciles de ajustar.

### 1.4.3.2. Cinética del proceso

La velocidad del proceso de biosorción y el comportamiento dinámico del sistema son factores muy importantes para el diseño del proceso, el control de la operación y cualquier aplicación de tipo práctico. Un buen modelo matemático se convierte en una herramienta muy importante ya que permite describir el comportamiento de todos los metales que son retenidos por un determinado biosorbente. Para ello, el modelo debe incorporar parámetros dinámicos que incluyan los aspectos que controlan la velocidad del proceso (Tenorio, 2006).

El modelo más utilizado para representar el proceso de biosorción se basa en el modelo propuesto por Yagi y Kunii (1955) para reacciones gas-sólido no catalizadas y consta de las siguientes etapas:

- a) *Transferencia externa de materia*, de los iones metálicos desde el seno de la fase fluida hasta las proximidades de la superficie externa del sólido biosorbente.
- b) *Transferencia de materia interna o difusión*, de los iones metálicos por el interior de los poros del sólido biosorbente.
- c) *Adsorción de los iones metálicos* en los centros activos del biosorbente.

## 1. Introducción

---

Las dos primeras son etapas físicas de transferencia de materia, en cambio la última etapa puede ser de carácter químico (si se trata de quimisorción). Para obtener la ecuación cinética del proceso se combinarán de forma adecuada las ecuaciones de velocidad de las etapas elementales que integran el modelo global.

Puesto que las dos etapas de transferencia de materia, en el caso de sistemas discontinuos, se pueden acelerar fácilmente por la agitación en un reactor tipo tanque agitado, no se consideran etapas controlantes de la velocidad. No obstante, los modelos basados en considerar la transferencia total como la etapa controlante de la velocidad han sido utilizados por algunos investigadores. Lo y Leckie (1993) adaptan un modelo de dos etapas para determinar el coeficiente de difusión interno para los iones de cadmio y de zinc en óxidos de aluminio porosos. También Tsezos y col. (1988) aplican un modelo de transferencia total de dos resistencias para la adsorción de uranio en un reactor discontinuo por partículas inmovilizadas inactivas de *Rhizopus arrhizus*. El coeficiente de difusión total de la película y el coeficiente de difusión intraparticular son obtenidos simultáneamente por regresión a partir de datos experimentales de concentración frente al tiempo. En este sentido conviene indicar que puede existir más de una combinación de valores de los parámetros que cumplan los criterios de la regresión.

En cualquier caso, los modelos más extendidos son aquellos que suponen la reacción superficial como controlante de la velocidad. En este sentido, se han propuesto diferentes modelos para analizar la cinética de los procesos de biosorción basados en el control de la etapa de reacción: primer orden o de Lagergren, segundo orden, pseudo-segundo orden, etc, muchos de los cuales destacan por la sencillez en su aplicación y su fácil interpretación (Ho y McKay, 2000a).

### **1.4.4. Materiales biosorbentes**

Actualmente se conocen una gran cantidad de biosorbentes que son efectivos para la separación de los metales pesados, si bien algunos de ellos se usan también para otras aplicaciones específicas. En este sentido, una vez que se han llevado a cabo los experimentos para determinar la potencialidad del biosorbente con respecto a alguno de los iones metálicos, es preciso replantearse su aplicación a escala planta piloto o

industrial; así, existen básicamente dos clases de residuos líquidos que precisan tratamiento antes del vertido al medio ambiente:

- Elevados volúmenes líquidos que contienen pequeñas concentraciones de metales contaminantes (<100 mg/L) como son, por ejemplo, los residuos de la explotación minera.
- Pequeños volúmenes líquidos que contienen altas concentraciones de metales contaminantes, como ocurre en las industrias de tratamientos metálicos de superficie.

En el primer caso, se debe usar un biosorbente que tenga una elevada afinidad por el tipo específico de metal contaminante mientras que en el segundo, el biosorbente debe tener una elevada capacidad de retención de metales pesados en general (Kratochvil y Volesky, 1998).

A continuación se realiza una revisión bibliográfica de los biosorbentes más utilizados para la eliminación o recuperación de metales pesados en disoluciones acuosas.

### **1.4.4.1. Cortezas y otros materiales ricos en taninos**

La corteza de árbol es un residuo de la madera que resulta efectiva como adsorbente debido a su alto contenido en taninos. El principal constituyente de los taninos solubles es el ácido gálico, cuya estructura química puede observarse en la **Figura 1.5**. Los componentes con grupos polihidroxi-polifenol son las especies activas en el proceso de adsorción. Sin embargo, uno de los problemas que presentan los materiales que contienen taninos es que dan color al agua por la presencia de fenoles solubles; este problema se puede evitar mediante un pretratamiento químico (Alves y col., 1993; Vázquez y col., 1994).

## 1. Introducción

---

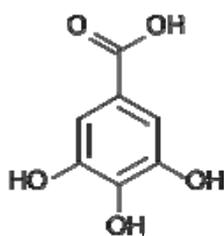


Figura 1.5. Estructura química del ácido gálico.

Algunos materiales como las cáscaras de cacahuete, nuez y coco, han mostrado su capacidad para ser comparados con otros productos ricos en taninos, siendo efectivos para la recuperación de cadmio, cobre, mercurio y plomo (Bailey y col., 1999). Así mismo, el serrín, que es otro residuo de la industria maderera, ha dado excelentes resultados en la recuperación de cobre y cromo (VI).

En la **Tabla 1.10** se indican las capacidades de adsorción para diversos materiales con contenido en taninos.

Tabla 1.10. Capacidades máximas de sorción para cortezas y materiales ricos en taninos (mg/g)

Material	Cd(II)	Cr(III)	Cr(VI)	Hg(I)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Referencia
Carbón activo					2,95			Bailey y col., 1999
Poso del café	1,48		1,42					Bailey y col., 1999
Corteza de pino	8,00	19,45			1,59-3,33			Bailey y col., 1999
Corteza secoya	27,60-32,00			250,0	6,80-182,00			Bailey y col., 1999
Café turco	1,17		1,63					Bailey y col., 1999
Corteza pino silvestre		8,69						Bailey y col., 1999
Cáscara de nuez	1,50		1,33					Bailey y col., 1999
Poso del té	1,63		1,55					Bailey y col., 1999
Corteza Yohimba						9,42	8,91	Villaescusa y col., 2000
Corcho						2,96	4,10	Villaescusa y col., 2000

### 1.4.4.2. Lignina

La lignina que se utiliza en la recuperación de metales pesados, es un residuo de la industria papelera. El coste de producir una tonelada de lignina es de 60\$ frente a los 100\$ que cuesta producir la misma cantidad de carbón activo (Babel y Kurniawan, 2003). La capacidad de adsorción de la lignina es de 1587 mg/g a 30 °C para el plomo y 73 mg/g para el zinc. La gran capacidad de adsorción de la lignina se debe en parte a los fenoles y otros grupos funcionales presentes en su superficie. El intercambio iónico es uno de los mecanismos que juega un rol más importante en la biosorción con lignina (Bailey y col., 1999).

### 1.4.4.3. Quitosán

El quitosán es el producto desacetilado de la quitina, la cual se encuentra formando parte del exoesqueleto de los crustáceos (Roberts, 1992; Rorrer y col., 1993; Niu y Volesky, 2006). La quitina es un polisacárido y constituye el segundo biopolímero natural más abundante después de la celulosa. Sin embargo, el quitosán, con una estructura similar a la de la celulosa, resulta más importante que la quitina adquiriendo gran interés debido a su potencial para la eliminación de metales pesados.

El excelente comportamiento del quitosán para la eliminación de metales pesados es atribuido a su alto carácter hidrofílico, debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo que contiene, al elevado número de grupos amino en la molécula, con alta actividad y a la estructura flexible de la cadena polimérica, haciendo de ésta una configuración adecuada para la adsorción de iones metálicos. En la **Figura 1.6** puede observarse la estructura química del quitosán.

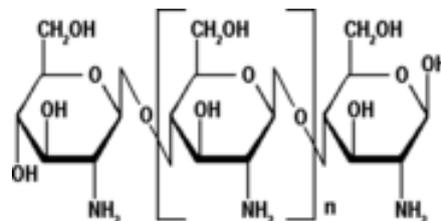


Figura 1.6. Estructura química del quitosán

## 1. Introducción

---

Diversas modificaciones químicas del quitosán han conducido a la mejora de su poder de adsorción de iones metálicos (Dambies y col., 1999). En este sentido el uso de cadenas reticuladas de quitosán con glutaraldehído (GD), epíclorohidrina (EC), diglicil etilenglicol éter (EGDE), o bien el uso de quitosán granulado, de acuerdo con Babel y Kurniawan (2003), mejoran sensiblemente su capacidad de sorción. En la **Tabla 1.11** figuran las capacidades máximas de biosorción del quitosán y de algunos de sus derivados.

Tabla 1.11. Capacidades máximas de sorción para diferentes clases de quitosán (mg/g)

Material	Cd(II)	Cr(VI)	Hg(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)
Quitosán	5,93	273,00	815,00	16,36	222,00	2,40
Quitosán granulado	250,00					
Quitosán no reticulado	80,00				85,00	
Quitosán reticulado	50,00				86,00	
Quitosán reticulado con GD					60,00	
Con EC					62,00	
Con EGDE					46,00	

### 1.4.4.4. Turba (carbón)

La turba es un material complejo con materia orgánica en varios estados de descomposición que contiene lignina y celulosa como componentes principales. Estos componentes, especialmente la lignina, contienen grupos funcionales polares, como alcoholes, aldehídos, ácidos, hidróxidos fenólicos y éteres, que le confieren una gran capacidad de intercambio iónico por lo que la turba se considera un adsorbente efectivo para la eliminación de metales pesados (Coupal y Lalancetter, 1976).

La turba es un material abundante no sólo en Europa (Inglaterra e Irlanda) sino también en los Estados Unidos, tiene una elevada superficie específica (200 m<sup>2</sup>/g) y es muy porosa (95 %) (McLelland y Rock, 1988).

## 1. Introducción

En la **Tabla 1.12** se indican las capacidades de sorción de diferentes tipos de turba frente a algunos metales pesados.

Tabla 1.12. Capacidades máximas de sorción para diferentes tipos de turba (mg/g)

Material	Cd(II)	Cr(III)	Cr(VI)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Referencia
Turba eutrófica	20,23				19,56	11,15	Babel y Kurniawan, 2003
Turba oligotrófica	22,48				12,07	11,74	Babel y Kurniawan, 2003
Turba sphagnum			132,00				Babel y Kurniawan, 2003
Turba sphagnum	5,80	29,00	119,00	40,00			Bailey y col., 1999
Turba modificada		76,00		230,00			Bailey y col., 1999
Turba Rastunsuo	5,06	4,63		20,04			Bailey y col., 1999

### 1.4.4.5. Algas

Las algas constituyen una importante fuente de biosorbentes de metales pesados, debido a las propiedades de intercambio iónico asociadas a su contenido en polisacáridos. Los polisacáridos son los constituyentes estructurales de la pared celular de las algas junto con las fibras de celulosa, su función es proporcionar fuerza y flexibilidad a la pared celular.

Estudios recientes (Davis y col., 2003; Kiran y col., 2006) han establecido que existe una relación directa entre la capacidad de sorción del alga y su contenido en polisacáridos. Existen varios tipos de polisacáridos presentes en las algas pero los más comunes son el alginato y el fucoidán (Volesky, 2003a). El alginato es la sal del ácido algínico, contiene iones  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  que pueden ser intercambiados con los iones metálicos y se le considera el principal componente que interviene en la extracción de metales. El fucoidán es un polisacárido que contiene grupos sulfato y juega un papel secundario en la extracción, excepto a pH bajos en los que predominan

## 1. Introducción

---

los mecanismos de complejación e interacción electrostática. Los grupos hidroxilos también están presentes en todos los polisacáridos pero son menos abundantes y su afinidad con los metales también es menor.

Aunque las algas y alginatos han mostrado una gran capacidad de sorción, presentan el problema de su escasa consistencia, lo que limita su uso efectivo en columnas. De cara a mejorar su estabilidad y propiedades mecánicas suele realizarse una reticulación o entrecruzado, pero este tratamiento reduce ligeramente las propiedades sorbentes del alga. También puede realizarse un pretratamiento del alga con objeto de mejorar la afinidad para algún metal pesado específico (Figueira y col., 2000; Luo y col., 2006).

En la **Tabla 1.13** se muestran las capacidades máximas de biosorción obtenidas para algunos metales pesados con diversos tipos de algas.

Tabla 1.13. Capacidades máximas de sorción para diferentes tipos de algas (mmol/g).

Alga	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Referencia
Sargassum natans		1,22		0,41	Holan y Volesky, 1994
	1,17				Holan y col., 1993
Ascophyllum nodosum		1,31		0,69	Holan y Volesky, 1994
	1,91				Holan y col., 1993
Sargassum vulgare		1,10		0,09	Holan y Volesky, 1994
	0,79		0,93		Davis y col., 2000
Fucus vesiculosus		1,11		0,39	Holan y Volesky, 1994
	0,65				Holan y col., 1993
Sargassum filipendula	0,66		0,89		Davis y col., 2000
Chlorella vulgaris	0,77			0,99	Aksu y Donmez, 2006
Sargassum baccularia	0,74				Hashim y Chu, 2004

### 1.4.4.6. Otros sorbentes

Otros materiales han sido estudiados de forma menos intensiva como sorbentes de bajo coste. Entre ellos diversos residuos agrícolas como raíces de plantas de té (Chen y col., 1996), residuos de manzana (Chong y col., 1998), residuos del olivar (Gharaibeh y col., 1998; Vegliò y col., 2003; Blázquez y col., 2005; Calero y col., 2006), cáscaras de arroz (Khalid y col., 1998; Montanher y col., 2005), pulpa de azúcar de remolacha (Reddad y col., 2002), fibra de enebro (Min y col., 2004), residuos de los tallos de las uvas (Villaescusa y col., 2004), además de numerosas especies de bacterias y hongos (Volesky y Holan, 1995; Leusch y col., 1996; Zouboulis y col., 1999; Suh y Kim, 2000). Bailey y col. (1999) presentaron una interesante revisión que recoge una amplia variedad de biosorbentes potenciales de bajo coste y alta disponibilidad.

Los grupos funcionales normalmente asociados a los residuos agrícolas-forestales incluyen alcoholes, aldehidos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos, etc. Estos grupos presentan capacidad para secuestrar/acumular los metales pesados por sustitución de los hidrogeniones por iones metálicos en solución o por donación de un par de electrones de manera que forman complejos metálicos (Ofomaja y Ho, 2006).

En la **Tabla 1.14** figuran las capacidades de biosorción de algunos de estos biosorbentes.

## 1. Introducción

Tabla 1.14. Capacidades máximas de sorción para diferentes tipos de biosorbentes (mg/g).

Material	Cd(II)	Cr(VI)	Hg(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Referencia
Estiércol	15,73	640,00	560,00	1030,0	20,97		Babel y Kurniawan, 2003
Bagazo de cenizas volantes	6,20					6,50	Srivastava y col., 2006
Serrín		2,29			13,80		Babel y Kurniawan, 2003
Vaina del arroz		45,60					Babel y Kurniawan, 2003
Residuos de la piel de naranja (Citrus reticulata)						54,35	Babel y Kurniawan, 2003
Residuos de la piel de naranja modificados				51,80			Xuan y col., 2006
Residuo de la extracción de agar de algas Gelidium				44,00			Vilar y col., 2005
Residuo agrícola (Cicer arietinum, cáscara de grano negro)	39,99			49,97	25,73	19,56	Saeed y col., 2005
Corcho					14,00	10,00	Chubar y col., 2004
Lodos activos de aguas residuales			460,00	95,30			Babel y Kurniawan, 2003
Lodos de aguas residuales de una fábrica de pinturas					116,00		Pamukoglu y Kargi, 2006
Residuos de tallos de uvas	9,18						Villaescusa y col., 2004

### 1.4.5. Efecto de las principales variables en el proceso de biosorción

La eliminación de metales pesados mediante biosorción sobre sólidos sorbentes, requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en que se produce este fenómeno. En todos los casos, los procesos de sorción dependen de la naturaleza de la sustancia a eliminar (adsorbato/sorbato), de la estructura y características del sólido sorbente y de las condiciones experimentales como el pH, la concentración de metal, la competencia con otros iones y del tamaño de partícula.

A continuación se analiza el efecto de las variables que, generalmente, son consideradas como las más importantes en la eliminación de metales pesados.

### 1.4.5.1. Tiempo de equilibrio

El tiempo de equilibrio es el instante a partir del cual se satura el biosorbente, por lo que no aumenta la cantidad de metal eliminado. La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción de metales pesados, es fundamental ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso. (Lee y col. 2004; Blázquez y col., 2005).

Horsfall y Abia (2003) han observado que el mecanismo de eliminación del metal es un proceso que se desarrolla en cuatro pasos:

- Migración de los iones de metal desde la solución a la superficie del sorbente;
- Difusión a través la capa superficial de la biomasa;
- Fijación en el grupo activo,
- Difusión intra-particular hacia el interior de la biomasa.

Por tanto, para cada sistema metal-sorbente se establecen unos equilibrios específicos y el tiempo de biosorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de esta relación. Para altas concentraciones de metal la difusión intra-particular es el mecanismo predominante, en cambio para bajas concentraciones el mecanismo principal es la fijación superficial.

En general, la mayoría de los investigadores indican que el proceso de biosorción es un proceso rápido, ya que entre los 15 y 30 minutos de operación ya se ha retirado un porcentaje considerable del metal presente en la disolución. En este sentido, Gong y col. (2005) indican que la máxima retención de plomo con *Spirulina maxima* se produce a los 60 minutos de tiempo de contacto; Gode y Pehlivan (2005), en la biosorción de cromo con carbón, establecen el equilibrio a los 15 minutos de tiempo de contacto. Para la biosorción de cadmio con hueso de aceituna se observa como el proceso también es rápido, ya que a los 20 minutos se ha retirado el 80 % del cadmio en disolución aproximadamente y el equilibrio se alcanza antes de los 120 minutos del inicio de la operación (Blázquez y col., 2005). Este hecho parece sugerir que probablemente la unión de los iones metálicos con los sitios activos del biosorbente tiene lugar

preferentemente en la superficie del sólido, sin que predomine la difusión hacia el interior de la partícula (Mashitah y col., 1999).

### **1.4.5.2. Influencia de la temperatura**

Es bien conocido que la temperatura es uno de los factores que más influyen en los procesos de sorción (Kuyucak y Volesky, 1989a). El efecto de la temperatura presenta diferentes comportamientos dependiendo del biosorbente y el metal estudiados; así, Martins y col. (2004), Aksu y Kutsal (1991), Ajmal y col. (2003) y Kobya (2004) encuentran que, en la biosorción de cadmio mediante diferentes microorganismos, al aumentar la temperatura se alcanzan mayores capacidades de biosorción. Este efecto también se manifiesta en la biosorción de plomo usando orujo como sólido sorbente (Doyurum y Çelik, 2006). Por otro lado, Ahuja y col. (1999), De Rome y Gadd (1987), Ho y col. (2004) y Dal Bosco y col. (2005) determinan que no existe relación entre la capacidad de biosorción de cadmio y la temperatura. Este mismo resultado se ha obtenido para la biosorción de Cu (II), Zn (II) y Ni (II) mediante corcho (Chubar y col., 2004). Por el contrario, Cruz y col. (2004) y Aksu (2001) obtuvieron que la capacidad de biosorción de cadmio disminuye con la temperatura. Khormaei y col. (2007) hallan resultados similares para el caso de la biosorción de cobre con residuo de naranja. En otros casos se obtiene combinación de ambos efectos; así, en la unión del cobalto con el alga marrón *Ascophyllum nodosum* el porcentaje de retención aumenta de 50 % a 70 % cuando la temperatura se eleva de 4 a 23 °C; un aumento hasta 40 °C provoca sólo una pequeña mejora en la retención, mientras que a una temperatura de 60 °C o superior se produce un cambio en la textura del sorbente y una pérdida en la capacidad de sorción debido al deterioro del material (Özer y Özer, 2003). Esta disminución de la capacidad de biosorción a partir de determinado valor de la temperatura ha sido observada también por otros autores, así, Lyubchik y col. (2004) la hallan en la eliminación de Cr (III) con carbon comercial a temperaturas superiores a 40 °C, y Benguella y Benaissa (2002) en la biosorción de cadmio mediante quitina.

En general, el efecto de la temperatura sobre la biosorción depende de la termodinámica del proceso (del calor de adsorción o cambio de entalpía). Generalmente, cuando el calor de adsorción es negativo, la reacción es exotérmica y se favorece a bajas

temperaturas. Por el contrario, cuando el calor de adsorción es positivo, el proceso es endotérmico y se ve favorecido por altas temperaturas (Glasstone y col., 1941).

En la aplicación práctica del proceso de biosorción es frecuente el uso de un rango razonablemente estrecho de temperatura, en el que la influencia de la misma es pequeña comparada con la de otros factores que intervienen en el proceso (Tsezos y Deutschmann, 1990; Schiewer, 1996).

### **1.4.5.3. Influencia del pH**

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la biosorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos (Lodeiro y col., 2006). Así, mientras que la biosorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5 (Schiewer y Volesky, 1995; Kratochvil, 1997), la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4 (Giles y Hassan, 1958; Giles y col., 1958; Kuyucak y Volesky, 1989a; Roberts, 1992). Por ejemplo, Krishnan y Anirudhan (2003), encuentran capacidades de biosorción bajas para el cadmio usando como biosorbente carbón obtenido de la caña de azúcar cuando se trabaja a valores de pH inferiores a 5. En cambio, los estudios de biosorción de cromo hexavalente utilizando musgo de turba (Sharma y Forster, 1993) y mazorcas de maíz (Bosinco y col., 1996) revelaron que, mientras parte del Cr (VI) era retenido por la biomasa, otra parte del Cr (VI) inicial se reducía a Cr (III), hasta alcanzar el equilibrio; además, se observó que el valor óptimo de pH en el que la retirada de cromo total (Cr (III) + Cr (VI)) es máxima, está comprendido entre 1,5 y 2,5.

Se considera que existen tres vías de influencia del pH en la biosorción del metal (Schiewer, 1996):

1. El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor del pH.

Esta faceta es muy importante tenerla en cuenta, ya que el pH influye de manera directa en la química superficial de un biosorbente. Cuando los grupos de unión del metal son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad de los sitios libres depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente.

## 1. Introducción

---

En general, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del biosorbente ( $pH_{PZC}$ ), que es el pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero, se tendrá un predominio de las cargas positivas en la superficie del biosorbente; por el contrario, si  $pH < pH_{PZC}$  se obtendrá una superficie cargada negativamente. Así pues las condiciones en las que un biosorbente tenga una carga neta negativa serán preferibles para absorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones.

2. Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración (desorción) del sorbente, podría dañar la estructura del material.

En este sentido, la distorsión de las células, la pérdida significativa de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores (Aldor y col., 1995; Kuyucak y Volesky, 1989b).

3. La especiación del metal en solución depende del pH.

Los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a valores de pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño (Baes y Mesmer, 1976; Morel, 1983; Morrison y Boyd, 1987).

También hay que considerar que para valores bajos de pH la concentración de protones es elevada y éstos pueden competir con los iones de metal por unirse al material (Villaescusa y col., 2004).

### **1.4.5.4. Influencia de la fuerza iónica**

El medio en que se encuentra la disolución metálica es un factor importante a considerar porque la presencia de otras especies orgánicas e inorgánicas en la disolución puede interferir en la separación del metal.

La influencia de la fuerza iónica sobre la biosorción no fue establecida hasta que Schiewer y Volesky (1997a, 1997b) estudiaron sistemáticamente dicho efecto sobre la biosorción de cationes tales como Zn, Cd, Cu y Na. El incremento en la fuerza iónica hace descender la biosorción debido al incremento de la carga electrostática. Niu y Volesky (2003a) estudian la retirada de complejos aniónicos metálicos ( $Au(CN)_2^-$ ),

## 1. Introducción

---

$\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  y  $\text{VO}_4^{3-}$ ) y llegan a la conclusión de que un aumento en la fuerza iónica hace disminuir dicha eliminación.

Según estos autores, un cambio en la fuerza iónica (es decir, de la concentración del electrolito de la disolución) tiene influencia sobre la adsorción al menos de dos formas:

- a) Afectando la actividad de los iones del electrolito.
- b) Afectando la competencia de los iones del electrolito y de los aniones adsorbentes por los sitios disponibles para la adsorción.

También se ha estudiado la influencia de la fuerza iónica en la biosorción de cationes metálicos, observándose que la presencia de  $\text{Na}^+$  en las disoluciones de cationes metálicos provoca una disminución de la extracción a causa de la competencia del sodio y del metal por interactuar con los huecos activos del material sorbente (Schiewer y Wong, 2000; Villaescusa y col., 2004).

### **1.4.5.5. Influencia de la presencia de otros iones de metales pesados**

Actualmente no se sabe con certeza por qué unos metales pesados tienen mayor afinidad por el material biosorbente que otros. Algunas propiedades químicas de los iones, como el radio iónico, la carga eléctrica y potencial iónico, han sido señaladas como factores que influyen en la selectividad del material por unos o otros iones metálicos (Low y col., 2000; Palma y col., 2003). No obstante la superficie irregular y heterogénea de la mayoría de biosorbentes dificulta la comprensión y modelización de los mecanismos.

Generalmente, en la biosorción de cationes, los iones de los metales pesados más ligeros se unen menos fuertemente que los iones de los metales más pesados (Schiewer, 1996). Sin embargo, el estudio del intercambio de aniones establece que la selectividad del sólido podría aumentar por la concurrencia de mayores valencias, con el menor volumen equivalente y mayor polarización, e interactuando más fuertemente con los grupos iónicos en la matriz y participando menos en la formación de complejos con el co-ión (Helfferich, 1995).

### 1.4.5.6. Influencia del pretratamiento del biosorbente

En muchas ocasiones son necesarios ciertos tratamientos previos del biosorbente como la molienda y el tamizado para obtener un tamaño adecuado del mismo. En otras ocasiones, una etapa de carbonización o de oxidación puede proporcionar biosorbentes con mayor capacidad de biosorción.

En general, se distinguen dos tipos de pretratamientos: los físicos (molienda, tamizado, lavado) y los químicos, en los que el biosorbente se hace reaccionar con un agente químico. En el pretratamiento químico, es necesaria una etapa posterior de lavado del biosorbente para eliminar los restos del reactivo químico empleado.

La presencia o ausencia de determinados grupos superficiales afecta a las interacciones del biosorbente con los metales pesados o con otros compuestos. Así, se puede aumentar el carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares. Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. De esta forma se aumenta el carácter hidrófilo y la “mojabilidad” de los biosorbentes y en el caso de la biosorción de metales pesados en fase acuosa esto podría resultar beneficioso.

Algunos investigadores han tratado químicamente los biosorbentes con objeto de mejorar las capacidades de biosorción. Por ejemplo, Klimmek y col. (2001) encuentran que las capacidades máximas de biosorción del alga *Lyngbya taylorii* pueden incrementarse después de un proceso de fosforilación de la biomasa. Bai y Abraham (2002) demostraron que una introducción de grupos carboxílicos y aminos en el hongo *Rhizopus nigricans* mejora notablemente la biosorción de Cr (VI). Así mismo, se ha demostrado que el tratamiento de residuos agrícolas con determinados ácidos (cítrico, fosfórico, tartárico, etc.) a temperaturas no demasiado elevadas, consigue un aumento considerable de la capacidad de biosorción ya que dicho tratamiento introduce grupos ácidos extras por formación de grupos éster en el biosorbente (Lehrfeld, 1997; Marshall y col., 1999; Wafwoyo y col., 1999; Marshall y col., 2000; Vaughan y col., 2001; Marshall y col., 2001; Wong y col., 2003). En cambio, Marshall y Johns (1996) muestran que el tratamiento ácido en productos agrícolas como semillas de algodón o

granos de soja producía una notable disminución de la capacidad de biosorción de Zn (II).

Otra modificación química muy común es el tratamiento alcalino. Así, Rios y col. (1999) trataron residuos lignocelulósicos con NaOH observando como dicho tratamiento afecta positivamente a la capacidad de biosorción de Pb (II) y Cu (II). Estos autores justifican el aumento en la capacidad de biosorción con la extracción por parte del hidróxido sódico de las hemicelulosas, de modo que se consigue residuos con una mayor proporción de lignina, que parece ser un mejor biosorbente de metales pesados.

En otras ocasiones, el tratamiento químico se enfoca en otro sentido, por ejemplo, para solucionar los problemas debidos a disolución de componentes orgánicos solubles presentes en los residuos (Nakajima y Sakaguchi, 1990; Gaballah y col., 1997).

### **1.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOSORBENTES**

En el estudio de las características de los diferentes sólidos biosorbentes se han podido identificar numerosos grupos químicos que podrían contribuir al proceso de retención de metales. Entre estos grupos se pueden citar los siguientes: hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, fosfodiéster (Crist y col., 1981; Hunt, 1986; Greene y col., 1987; Guibaud y col., 2003; Pagnanelli y col., 2003; Elizalde-González y col., 2007). Para que un determinado grupo tenga importancia en la biosorción de cierto metal por una determinada biomasa, deben tenerse en cuenta los siguientes factores:

- Cantidad de sitios en el material biosorbente.
- Accesibilidad del sitio.
- Estado químico del sitio, es decir, disponibilidad.
- Afinidad entre el sitio y el metal, es decir, fuerza de unión.

Para la unión covalente de un metal en un sitio, incluso si éste ya está ocupado, hay que tener en cuenta su fuerza de enlace y su concentración, comparada con la del metal que ya ocupa el sitio de unión. Para uniones de metal de tipo electrostático, un sitio sólo está disponible si es ionizado.

## 1. Introducción

---

La mayoría de los grupos activos de enlace implicados en la biosorción son ácidos, esto es, son neutros cuando se protonan y se cargan negativamente cuando se desprotonan. Por tanto, cuando el pH de la solución sobrepasa su  $pK_a$  los grupos se hacen mucho más disponibles para la atracción del catión. Por el contrario, los grupos básicos como los grupos amina, imina e imidazol, son neutros cuando se desprotonan y se cargan positivamente cuando se protonan. Por lo tanto, atraerán aniones si el pH del medio desciende hasta valores que hagan que los grupos se protonen.

La **Tabla 1.15** muestra la fórmula y los valores de  $pK_a$  de la mayoría de los grupos presentes en los biosorbentes hasta ahora estudiados e involucrados en los procesos de biosorción (Volesky, 2003a; Volesky, 2007).

La caracterización del biosorbente es un paso fundamental para el desarrollo de modelos que sirvan como herramientas de comprensión de los mecanismos físico-químicos involucrados en el proceso de biosorción. En particular se han estudiado especialmente las propiedades ácido-base del biosorbente ya que las propiedades ácido-base de los grupos activos presentes en el biosorbente pueden predecir la capacidad de eliminación de los metales pesados a diferentes valores de pH y también pueden usarse para investigar las interacciones iónicas que se producen durante el proceso (Pagnanelli y col., 2004).

La caracterización de un biosorbente se lleva a cabo, generalmente, mediante titulaciones potenciométricas y análisis infrarrojo y elemental.

## 1. Introducción

Tabla 1.15. Grupos “de enlace” para la biosorción

Grupo	Fórmula	pK <sub>a</sub>	Clasificación	Átomo ligando
Hidroxilo	-OH	9,5-13	Fuerte	O
Carbonilo	>C=O	--	Fuerte	O
Carboxilo	$\begin{array}{c} \text{-C=O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1,7-4,7	Fuerte	O
Sulfhidrilo	-SH	8,3-10,8	Débil	S
Sulfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{-S=O} \\    \\ \text{O} \end{array}$	1,3	Fuerte	O
Amina	-NH <sub>2</sub>	8-11	Intermedio	N
Amina secundaria	>NH	13	Intermedio	N
Amida	$\begin{array}{c} \text{-C=O} \\   \\ \text{-NH}_2 \end{array}$	--	Intermedio	N
Imina	=NH	11,6-12,6	Intermedio	N
Fosfonato	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{-P=O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	0,9-2,1 6,1-6,8	Fuerte	O
Fosfodiester	$\begin{array}{c} >\text{P=O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1,5	Fuerte	O

### 1.5.1. Titulaciones potenciométricas

Las propiedades ácido-base de los puntos activos de un biosorbente se estudian, entre otros métodos, con titulaciones potenciométricas. El objetivo es obtener las constantes de acidez y la concentración de los distintos grupos funcionales ácidos-básicos superficiales, responsables de la capacidad de adsorción de estos residuos (Gibert y col., 2005). Para ello se aplican modelos mecanicísticos que han sido desarrollados

## 1. Introducción

---

combinando los balances de materia a los grupos activos supuestos con las constantes de equilibrio para sus correspondientes reacciones de protonización (Yang y Volesky, 1999; Pagnanelli y col., 2000). Las constantes de equilibrio de las reacciones de protonización y las cantidades de grupos activos son los parámetros ajustables del modelo mecanicístico.

La titulación potenciométrica puede ser continua o discontinua. La titulación continua consiste en añadir pequeñas cantidades de titulante sucesivamente a una disolución de la muestra bajo estudio. Este método origina curvas de titulación con numerosos puntos. Su mayor inconveniente es asegurar el alcance del equilibrio antes de añadir el siguiente volumen de titulante; pequeños intervalos de tiempo entre una adición de titulante y la siguiente pueden originar que no se alcance el equilibrio, mientras que grandes intervalos de tiempo favorecerán la disolución del sólido e incrementan el error experimental. Su ventaja principal, además de obtener gran cantidad de datos experimentales, es la posibilidad de registrar curvas a diferentes fuerzas iónicas adicionando una cantidad adecuada de electrolito (Duc y col., 2005a).

Por el contrario, la titulación en discontinuo consiste en preparar diferentes disoluciones a varios valores de pH iniciales y medir el pH en el equilibrio (normalmente pasadas 24 horas). La titulación en discontinuo garantiza el alcance del equilibrio pero requiere de un tiempo de experimentación mucho mayor y favorece la disolución de la muestra sólida a estudiar. Pueden usarse diferentes métodos analíticos para cuantificar los posibles efectos colaterales involucrados en el consumo de  $H^+/OH^-$  (como la citada disolución), por ejemplo pueden estimarse a partir de la especiación de los elementos resultantes en la disolución o bien titulando los sobrenadantes en equilibrio hasta alcanzar el pH inicial (titulación inversa), cuantificando el consumo de titulante por reacciones colaterales como la diferencia entre la cantidad inicial de titulante añadido y la cantidad necesaria en la titulación inversa.

Son numerosos los autores que han caracterizado la acidez-basicidad superficial de determinados biosorbentes mediante titulaciones potenciométricas, entre ellos Pagnanelli y col. (2000; 2004), con la bacteria *Arthrobacter sp* y el orujo de aceituna. También Malik y col. (2002), caracterizan mediante titulaciones potenciométricas, biomasa de algas marinas; Chubar y col. (2004) el corcho; El-Sheikh y col. (2004), el

carbón activo preparado a partir de hueso de aceituna; Kurková y col. (2004), el carbón previamente oxidado; Naja y col. (2005), determinados biosorbentes microbianos, Lodeiro y col. (2006), la macroalga marina *Cystoseira baccata*, etc.

### **1.5.2. Análisis infrarrojo y elemental**

Estas técnicas son de gran ayuda para completar la caracterización de los grupos funcionales de los biosorbentes.

#### **1.5.2.1. Espectroscopía de infrarrojos**

La espectroscopía molecular es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), la interacción será de diferente naturaleza. En la técnica de espectroscopía de infrarrojos, la molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que sólo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto (Skoog y West, 1987).

Un modo de confirmar el rol de determinados grupos activos en la biosorción de metales pesados es el análisis del biosorbente mediante espectroscopía molecular antes y después del proceso. Esta fue la estrategia seguida por varios investigadores, como Fourest y Volesky (1996) para investigar el mecanismo de la biosorción de cadmio mediante el alga marrón *Sargassum fluitans*. Estos autores concluyen que los grupos carboxílicos están implicados en el proceso de biosorción al observar diferencias en los espectros antes y después de la biosorción del metal, especialmente a las frecuencias correspondientes a estos grupos.

### **1.5.2.2. Análisis elemental**

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla (Skoog y West, 1987).

## **1.6. LOS RESIDUOS DEL OLIVAR COMO BIOSORBENTES POTENCIALES**

### **1.6.1. Cultivo del olivar e industria de obtención de aceite de oliva**

El cultivo del olivar y la industria de obtención del aceite de oliva tienen una enorme importancia económica y social en los países de la cuenca mediterránea. El área mediterránea proporciona por sí sola el 98 % del total de superficie dedicada al cultivo del olivo y de olivos productivos, y el 97 % de la producción mundial de aceite de oliva. Los mayores productores de aceite de oliva son España, seguida a gran distancia por Italia y Grecia, y en menor medida Turquía, Túnez, Siria, Portugal, Marruecos y Argelia entre otros (Morillo Pérez, 2007).

Esta explotación agrícola ampliamente extendida, genera grandes cantidades de subproductos y/o residuos, cuya eliminación constituye uno de los mayores problemas medioambientales en estas áreas por la posible contaminación del suelo y el agua, pues sólo pequeñas cantidades se usan como fertilizantes naturales, combustibles o aditivos en comida de animales (Valiente y col., 1995; Pagnanelli y col., 2003; Albuquerque y col., 2004). Muchos investigadores y técnicos medioambientales sugieren la incineración de estos residuos para solucionar parte del problema. Un uso alternativo sería como posibles biosorbentes para la eliminación de metales pesados en

## 1. Introducción

---

suspensiones acuosas. Este uso podría ser razonablemente efectivo considerando la composición de estos residuos (Irwin y col., 1984; Platt y Clydesdale, 1987; Gharaibeh y col., 1998; Pagnanelli y col., 2002a). En general, la pared celular de los residuos del olivar es una matriz macromolecular con diferentes tipos de cadenas poliméricas empaquetadas formando una estructura tridimensional. Esta matriz compleja contiene numerosos grupos funcionales polivalentes (como carboxilos, hidroxilos, etc.). Esta composición particular permite enlazar iones metálicos en disolución por los diferentes mecanismos (complejación, adsorción física, etc.) ya mencionados anteriormente.

En los últimos años se han producido cambios importantes en las tecnologías de extracción del aceite de oliva. El proceso tradicional o de “tres fases” que genera aceite, alpechín y orujo semihúmedo, está siendo sustituido de manera acelerada por el de “dos fases”, que representa un ahorro en el consumo de agua y energía y evita la producción de alpechines. El proceso de dos fases, da lugar a aceite y un residuo que incluye el agua de vegetación y restos de pulpa, piel y hueso (orujo húmedo o alpeorujo). Los orujos semihúmedos y húmedos suelen ser desecados y sometidos a una nueva extracción industrial para la obtención de aceite de orujo quedando un nuevo residuo denominado orujo seco u orujillo (Albuquerque y col., 2004). En la **Figura 1.7** se representan los dos sistemas (dos y tres fases) para la obtención de aceite de oliva y en la **Tabla 1.16** se muestra la cantidad generada, en toneladas/año, de los diferentes subproductos procedentes del aprovechamiento del olivar (Martín Lara, 2006).

De la amplia gama de residuos generados por la agroindustria del olivar, en este trabajo se han seleccionado, inicialmente, el hueso de aceituna, el alpeorujo y el ramón procedente de la poda del olivar.

# 1. Introducción

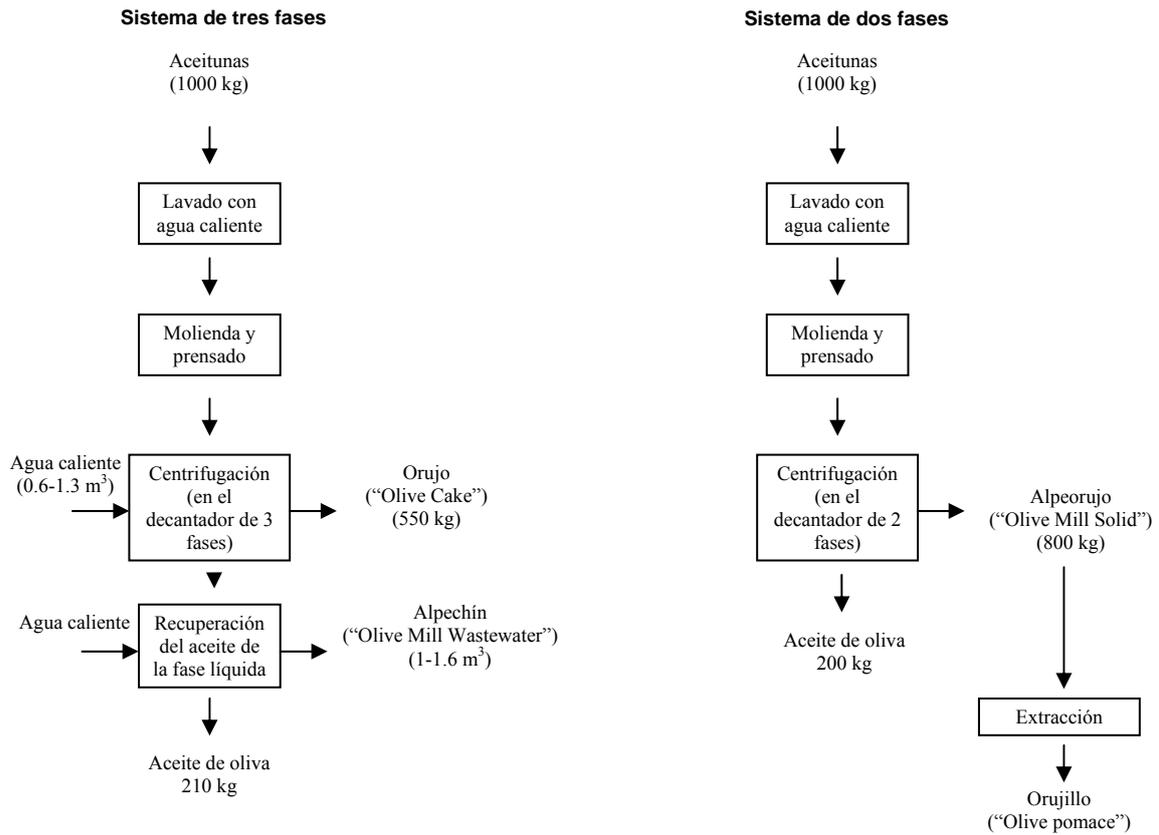


Figura 1.7. Sistemas de extracción de aceite de oliva.

Tabla 1.16. Cantidad generada de los diferentes subproductos del olivar

Tipo de residuo		Cantidad, t/año
<b>Poda olivar</b>	Leña	382.880
	Ramón	905.000
	Hoja	452.485
<b>Hueso de almazara</b>	Hueso	6.800
	Orujillo	925.000
<b>Orujo de aceituna</b>	Orujo desgrasado 40 % humedad	300.000
	Orujo graso húmedo	100.000
	Orujo desgrasado húmedo	290.000
	Hueso	50.000

### 1.6.2. Estructura y composición de los residuos del olivar

De todos los componentes de los residuos agrícolas de carácter lignocelulósico, destacan por su importancia, la celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa es un polímero homogéneo lineal de  $\beta$ -D-glucosa en forma de piranosa unidas por enlaces  $\beta(1-4)$  glucosídicos; la hemicelulosa es un heteropolímero formado por pentosas y hexosas, su papel principal es lograr la unión entre la lignina y la celulosa. La lignina constituye la parte leñosa de las plantas, es un polímero tridimensional amorfo constituido por unidades de fenilpropano oxigenadas ligadas por diferentes tipos de enlaces (Sjostrom, 1993). A continuación se relacionan algunas características de estos tres componentes.

#### 1.6.2.1. Celulosa

La celulosa es el compuesto más abundante de los vegetales, cuya fórmula general empírica es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  en el que  $n$  varía entre 1.000 y 5.000. Está constituida por cadenas lineales de unidades de glucosa unidas mediante enlaces  $\beta(1-4)$  glucosídicos, este tipo de enlace da a la molécula una apariencia de cinta (Vian, 1976; Young, 1986). La **Figura 1.8** muestra la estructura de la celulosa.

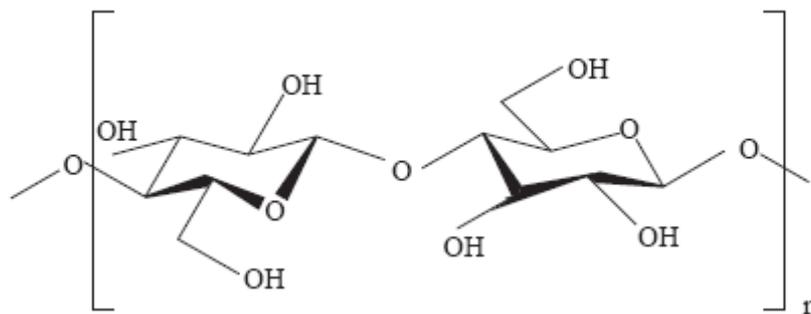


Figura 1.8. Estructura química de la celulosa

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, y originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales.

### 1.6.2.2. Hemicelulosa

Las hemicelulosas son heteropolisacáridos que aparecen en las paredes celulares en forma amorfa o paracristalina. Están formadas por un conjunto heterogéneo de polisacáridos, a su vez formados por un solo tipo de monosacáridos unidos por enlaces  $\beta(1-4)$ , que forman una cadena lineal ramificada. Los polisacáridos más frecuentes son: xilanos, arabinoxilanos, galactomananos, glucuroarabinoxilanos, glucomananos y xiloglucanos. Algunas hemicelulosas contienen adicionalmente ácido urónico. Entre los monosacáridos que constituyen dichos polisacáridos destacan las hexosas: glucosa y galactosa y las pentosas: xilosa, arabinosa y ramnosa (Henderson, 1928; Murneek, 1929).

En la **Figura 1.9**, se muestra la estructura de los xilanos, que están constituidos por cadenas lineales de glucosa, unidas por enlace  $\beta(1-4)$ , a la que se unen restos de xilosa, que a su vez pueden estar unidas a galactosa y a fructosa. Los están altamente concentrados en las semillas.

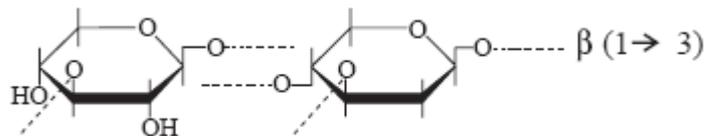


Figura 1.9. Estructura química de los xilanos

Las hemicelulosas aunque, pueden estar constituidas por azúcares distintos, presentan dos características estructurales comunes (O'Dwyer, 1923):

- Poseen una especie de columna vertebral, formada por una cadena plana de azúcares unidos casi siempre por enlaces  $\beta(1-4)$ , de la que pueden salir ramificaciones muy cortas, generalmente de un solo azúcar de longitud.
- Tienen alguna característica estructural que les impiden formar agregados como las de las cadenas de celulosa. Aunque sí pueden cocrystalizar con las cadenas de celulosa formando puentes de hidrógeno entre los grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$  de las cadenas de celulosa y los oxígenos glucosídicos.

### 1.6.2.3. Lignina

La lignina es el componente de naturaleza no carbohidrata más abundante de las paredes celulares. Se forma por deshidrogenación enzimática de los alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico) seguida por una polimerización que, dado que no está controlada enzimáticamente y que los radicales libres pueden reaccionar unos con otros en una gran variedad de formas, hace que la lignina no tenga una estructura única (Turrel y Fisher, 1942; Freudenberg y Nash, 1968; Vian, 1976).

Durante el crecimiento celular, la pared celular queda impregnada de esta sustancia rígida e hidrófoba, quedando unida covalentemente a la matriz de los polisacáridos, dando lugar a una estructura muy fuerte y resistente a la degradación. La constitución química de la lignina responde a la función biológica que desempeña en las plantas: asegurar protección contra la humedad y los agentes atmosféricos y actuar como agente aglomerante de las fibras (Sarkanen y Ludwig, 1971).

### **1.6.3. Antecedentes de la biosorción de metales pesados con residuos del olivar**

Hasta hace poco tiempo, los residuos del olivar no se habían usado como biosorbentes para la eliminación de metales pesados, sin embargo, actualmente se nota un creciente interés en su empleo para este fin. En la **Tabla 1.17** se indican las publicaciones más recientes en este sentido.

Los trabajos de Pagnanelli y col. (2002a, 2003 y 2005) estudian el proceso de biosorción usando el orujo seco como biosorbente tanto en sistemas monocomponentes como en sistemas de mezclas de varios iones metálicos, en los que se presta especial atención a la caracterización del biosorbente, desarrollando modelos mecanicísticos que representan las propiedades ácido-base de este sólido. Vegliò y col. (2003) también utilizan orujo como biosorbente y se centran en el estudio de la biosorción de Cu (II), para ello, realizan una caracterización del orujo mediante un análisis microscópico y titulaciones potenciométricas, la novedad es que realizan, además, una determinación del carbono orgánico total disuelto durante el proceso de biosorción concretando la

## 1. Introducción

---

necesidad de tratamientos previos de lavado del biosorbente o bien de procesos de depuración del agua residual restante (una vez biosorbidos los metales pesados).

Respecto al hueso de aceituna, tanto Blázquez y col. (2005), Calero y col. (2006) y Fiol y col. (2006) han estudiado su capacidad de biosorción con diferentes metales pesados en un sistema discontinuo.

Por su parte, Doyurum y Çelik, (2006) estudian, en un sistema discontinuo, el efecto del tiempo de contacto, el pH, la temperatura y la concentración de metal en disolución en la biosorción de Pb (II) y Cd (II) utilizando como biosorbente el residuo sólido del sistema de 2 fases (alpeorujo). También analizan el proceso de desorción alcanzando un 96 % de recuperación para los iones de plomo y un 54 % para los de cadmio cuando el biosorbente se trata con HNO<sub>3</sub> 0,5 M y HCl 0,2 M, respectivamente.

Tabla 1.17. Revisión bibliográfica de las publicaciones de biosorción con residuos del olivar como biosorbentes

Sólido	Metales	Referencia
Orujo pretratado	Pb (II) y Zn (II)	Gharaibeh y col., 1998
Orujo	Cd (II), Cu (II) y Pb (II)	Pagnanelli y col., 2002a Pagnanelli y col., 2003 Pagnanelli y col., 2005
Orujo	Cu (II)	Vegliò y col., 2003
Hueso de aceituna	Cd (II)	Blázquez y col., 2005 Calero y col., 2006
Hueso de aceituna	Cd (II), Cu (II), Ni (II) y Pb (II)	Fiol y col., 2006
Alpeorujo	Cd (II) y Pb (II)	Doyurum y Çelik, 2006
Orujo	Cr (VI)	Malkoc y col., 2006



## 2. OBJETIVOS DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

---

Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados



## 2. Objetivos de la presente investigación

---

Los objetivos de la presente Tesis Doctoral se enmarcan dentro de los proyectos de investigación “Desarrollo de un procedimiento para la depuración de efluentes industriales que contengan metales pesados” (Plan Propio de la Universidad de Granada) y “Aplicación de la biosorción mediante residuos agrícolas para la depuración de efluentes industriales que contengan metales pesados” (Ministerio de Educación y Ciencia, CTM2005-03957/TECNO).

Estos proyectos están dirigidos a establecer un procedimiento para la depuración de efluentes industriales con metales pesados, mediante técnicas de biosorción. En este sentido, la investigación va dirigida tanto a los aspectos básicos como aplicados, relacionados principalmente con el estudio de los mecanismos de biosorción, con la caracterización y formulación de nuevos materiales biosorbentes, así como, con el desarrollo de metodologías que permitan la predicción, descripción cuantitativa y optimización del proceso.

El objetivo global de esta tesis es estudiar la capacidad de diferentes residuos de la industria de la producción de aceite de oliva para su utilización como materiales adsorbentes de metales pesados de disoluciones acuosas. Además, los biosorbentes seleccionados (hueso de aceituna, alpeorujo, ramón) al ser residuos producidos en la obtención de aceite de oliva resultan de especial interés tanto desde el punto de vista económico como medioambiental, puesto que se generan cada año en Andalucía en gran cantidad, y que, actualmente, son residuos de escaso o nulo valor económico.

En este sentido, los objetivos marcados han sido los siguientes:

1. Caracterizar los tres biosorbentes seleccionados para su aplicación como biosorbentes de metales pesados, utilizando diversas técnicas como el análisis elemental, análisis de IR y titulaciones potenciométricas que permitan identificar y, en algunos casos, cuantificar los grupos activos presentes en el sólido que podrían ser los responsables de la interacción con los metales pesados en disolución y cuyos resultados pueden servir de guía para la elección y optimización de las condiciones de operación.
2. Estudiar la biosorción de plomo en su estado de oxidación más estable ( $Pb^{2+}$ ) mediante un sistema discontinuo para cada uno de los tres biosorbentes, con

## 2. Objetivos de la presente investigación

---

objeto de analizar la influencia sobre el proceso de biosorción de las variables más importantes, así como estudiar el equilibrio y la cinética del proceso, lo que permitirá elegir las condiciones óptimas de operación.

3. Estudiar la biosorción de mezclas Pb (II) y Cr (III) para establecer la influencia de la presencia de otros metales en el proceso.
4. Desarrollar modelos matemáticos que permitan, no sólo analizar e interpretar los resultados experimentales, sino también ayudar a predecir la respuesta del sistema ante diferentes condiciones de operación.
5. Finalmente, los resultados obtenidos en esta investigación deben servir de base para el desarrollo de un sistema que permita su aplicación a la eliminación de plomo presente en efluentes industriales, así como su extrapolación al estudio de la biosorción de otros metales pesados.

# 3. TÉCNICA EXPERIMENTAL

Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados



#### 3.1. MATERIALES BIOSORBENTES

En todos los experimentos se han utilizado hueso de aceituna y alpeorujos procedentes de la Cooperativa Nuestra Señora del Castillo, situada en Vilches, provincia de Jaén, y ramón obtenido del proceso de poda en dicha zona.

El proceso productivo utilizado en esta almazara para separar el aceite de oliva del resto de componentes de la aceituna tras la molienda es el denominado sistema continuo de dos fases, del que se obtiene una fase oleosa (aceite con restos de agua y partículas sólidas finas) y una fase sólida con bastante humedad (alpeorujos).

El hueso se obtiene del proceso de separación de esta masa de alpeorujos mediante deshuesadora industrial equipada con criba-separadora de 4 mm de diámetro de orificio.



Figura 3.1. Hueso tal y como sale de la deshuesadora



Figura 3.2. Alpeorujos (izquierda) y ramón (derecha) tal como se suministran al laboratorio.

## 3.2. REACTIVOS

### 3.2.1. Preparación de las disoluciones de metal

- Nitrato de plomo  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  PA-ACS de Panreac Química, S.A.
- Nitrato de cromo 9-hidrato  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  PA de Panreac Química, S.A.

### 3.2.2. Ajuste del pH

- Hidróxido sódico  $[\text{NaOH}]$  PA-ACS-ISO de Panreac Química, S.A.
- Ácido clorhídrico  $[\text{HCl}]$  37 % PRS de Panreac Química, S.A.

### 3.2.3. Preparación de las disoluciones patrón para el espectrofotómetro de absorción atómica

- Solución estándar de plomo de 1000 mg/L AA de Panreac Química, S.A.
- Solución estándar de cromo de 1000 mg/L AA de Panreac Química, S.A.

### 3.2.4. Determinación del contenido en aceite y grasas

- n-hexano  $[\text{C}_6\text{H}_{14}]$  95 % PA-ACS de Panreac Química, S.A.

### 3.2.5. Determinación de la lignina, celulosa y hemicelulosa

- Etanol absoluto  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$  PA de Panreac Química, S.A.
- Benceno  $[\text{C}_6\text{H}_6]$  PRS de Panreac Química, S.A.
- Ácido sulfúrico  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  96 % PA de Panreac Química, S.A.
- Hidróxido sódico  $[\text{NaOH}]$  PA de Panreac Química, S.A.
- Dicromato potásico  $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$  PA-ACS-ISO de Panreac Química, S.A.
- Sulfato de amonio ferroso hexahidratado  $[\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  de Prolabo.
- Indicador ferroína de Prolabo.
- Clorito sódico  $[\text{NaClO}_2]$  PA de Prolabo.
- Ácido acético  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]$  100 % PA de Prolabo.

#### **3.2.6. Determinación del carbono orgánico total disuelto**

- Reactivo de acidificación A de Dr. LANGE.
- Reactivo de disgregación B de Dr. LANGE.
- Ftalato ácido de potasio [ $C_6H_4COOHCOOK$ ] PA-ISO de Panreac Química, S.A.

#### **3.2.7. Determinación del contenido fenólico disuelto**

- Reactivo de Folin-Ciocalteu DC de Panreac Química, S.A.
- Carbonato sódico anhidro [ $Na_2CO_3$ ] PA de Panreac Química, S.A.
- Fenol [ $C_6H_6O$ ] PA de Panreac Química, S.A.

#### **3.2.8. Determinación del punto de carga cero y del punto isoeléctrico**

- Solución estándar de NaOH 0,1 N de Prolabo.
- Solución estándar de HCl 0,1 N de Prolabo.

#### **3.2.9. Titulaciones potenciométricas**

- Solución estándar de NaOH 0,1 N de Prolabo.
- Solución estándar de HCl 0,1 N de Prolabo.

#### **3.2.10. Espectrofotometría infrarroja**

- Bromuro potásico [KBr] PA de Panreac Química, S.A.

### **3.3. INSTRUMENTACIÓN**

- Balanza de precisión, marca Mettler, modelo AJ-150.
- Molino de martillos, marca IKA, modelo MF-10.
- Tamizadora y juego de tamices A.S.T.M., marca C.I.S.A., modelo RP-15.
- Estufa para secado y esterilización de 40 °C hasta 250 °C, marca Raypa, modelo DOD-50.
- Analizador elemental, marca Fison's Instruments, modelo EA 1108 CHNS.
- Bomba de vacío de 3 m<sup>3</sup>/h de caudal, marca Telstar, modelo P-3.
- Agitador magnético, marca Selecta, modelo MC8.

### 3. Técnica experimental

---

- Placas porosas de porosidad fina y media (números 3 y 4).
- Termostato digestor, marca Merck, modelo Spectroquant TR 320.
- Espectrofotómetro ultravioleta de barrido con pantalla LCD y portaceldas automático, marca Termo, modelo Genesys 6.
- Valorador automático, marca Metrohm, modelo Titrino Basic 794.
- Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, marca Nicolet, modelo 20SBX.
- Espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin–Elmer, modelo 3100.
- Lámpara de cátodo hueco (monocátodo) para determinación de plomo, marca Cathodeon.
- Lámpara de cátodo hueco (monocátodo) para determinación de cromo, marca Cathodeon.
- Baño termostatzado, marca Selecta, modelo Ultraterm.
- pH-metro, marca Crison, modelo GLP 22, con electrodo de pH modelo 52.01.
- Micropipeta automática, marca Nichiryo, modelo 5000, de 20 a 200  $\mu\text{L}$ .
- Micropipetas automáticas, marca Boeco de 100 a 1000  $\mu\text{L}$  y de 1 a 5 mL.
- Reactores encamisados de vidrio de 150 mL y 500 mL de volumen.
- Centrífuga digital, marca Orto-Alresa, modelo UNICEN 20.

#### 3.4. METODOLOGÍA

Los experimentos realizados en el presente trabajo se pueden encuadrar en dos grupos:

- Experimentos de caracterización de los tres biosorbentes (análisis granulométrico, determinación de la humedad, análisis elemental, determinación del contenido en aceites y grasas, determinación del contenido en lignina, celulosa y hemicelulosa, determinación del carbono orgánico total disuelto, determinación del contenido fenólico disuelto, determinación del punto de carga cero y del punto isoelectrico, titulaciones potenciométricas y análisis infrarrojo).
- Experimentos de biosorción en discontinuo (tanque agitado), de Pb (II) y de mezclas de Pb (II) y Cr (III).

### 3. Técnica experimental

---

A continuación se describe la metodología seguida, la instalación experimental utilizada, así como las condiciones de operación empleadas en cada serie de experimentos.

#### **3.4.1. Caracterización de los biosorbentes**

##### **3.4.1.1. Análisis granulométrico**

Para realizar el estudio granulométrico de los tres residuos, se toman 100 g de muestra que previamente ha sido secada y triturada en un molino de cuchillas que dispone, en su parte inferior, de un tamiz mediante el cual se puede ajustar el límite de trituración. A continuación la muestra se tamiza para su separación por tamaños, utilizando una tamizadora de alta vibración dotada de un juego de tamices A.S.T.M. de la marca CISA. Los tamices empleados en este trabajo se muestran en la **Tabla 3.1**. A partir del peso de muestra retenida en cada tamiz, se determina el porcentaje que representa cada fracción de tamaños con respecto al total de muestra inicial tamizada.

Tabla 3.1. Tamices normalizados por la A.S.T.M.

<b>Nº malla (ASTM E11)</b>	<b>Tamaño, mm</b>
60	0,250
45	0,355
35	0,500
25	0,710
18	1,000

##### **3.4.1.2. Determinación de la humedad**

La humedad se determina después de secar la muestra en una estufa a 60 °C siguiendo la metodología descrita por Pepper y col., 1952.

###### *❖ Fundamento del método*

La humedad de los sólidos se calcula por la diferencia de peso entre una misma muestra húmeda y después de haberse secado en la estufa hasta obtener un peso constante.

### 3. Técnica experimental

---

#### ❖ *Procedimiento*

- 1) Se pesa 1 g de muestra sobre un papel o un crisol de porcelana.
- 2) Se introduce la muestra dentro de la estufa a 60 °C durante 48 horas.
- 3) Se saca la muestra de la estufa y se sitúa dentro de un desecador para que se enfríe.
- 4) Se pesa la muestra.
- 5) Se calcula el porcentaje de humedad en el sólido por la diferencia de pesos.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(\text{Peso inicial} - \text{Peso final})}{\text{Peso inicial}} \times 100 \quad (3.1)$$

#### **3.4.1.3. Análisis elemental**

Este análisis se realiza utilizando un analizador elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS, que permite realizar la determinación simultánea del porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en 15 minutos.

#### ❖ *Fundamento del método*

Mediante el uso de catalizadores es posible quemar, en una combustión rápida (o flash), las muestras orgánicas, transformando todo el hidrógeno en H<sub>2</sub>O, el nitrógeno en N<sub>2</sub>, el carbono en CO<sub>2</sub> y el azufre en SO<sub>2</sub>. Los gases resultantes se pasan por una columna cromatográfica para separarlos y cuantificarlos.

#### ❖ *Procedimiento*

- 1) Se pesan 2 mg de muestra y se envuelven en una lámina de estaño.
- 2) Se quema la muestra en la lámina de estaño a 1000 °C (el estaño al oxidarse hace subir la temperatura a 1800 °C)
- 3) Los productos de esta reacción se pasan a través de óxido de wolframio para oxidar el 100 % de la muestra.
- 4) Se hacen circular los gases a través de finos alambres de cobre para obtener N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>.

### 3. Técnica experimental

---

- 5) Los gases resultantes se introducen en una columna cromatográfica para separarlos generando una señal en un detector de conductividad térmica (TCD) que luego se procesa en un computador personal (PC).

#### 3.4.1.4. Determinación del contenido en aceite y grasas

Para la determinación del contenido en aceites y grasas, una cantidad homogénea y seca previamente pesada del residuo se somete a una extracción con n-hexano siguiendo el método de extracción de Soxhlet de acuerdo al Reglamento (CEE) n° 2568/91.

##### ❖ *Fundamento*

El fundamento de este método se basa en la extracción de grasas y aceites empleando un disolvente adecuado como es el hexano. Una vez terminada la extracción en un aparato Soxhlet, se evapora el hexano y se pesa el residuo que haya quedado.

##### ❖ *Procedimiento*

- 1) Se pesa un cartucho desecado ( $P_1$ , mg).
- 2) Se coloca el cartucho desecado con la cantidad adecuada ( $m$ , g) de muestra seca en el cuerpo de extracción de Soxhlet.
- 3) Se monta el dispositivo para la extracción, añadiendo la cantidad de hexano suficiente (unos 250 mL).
- 4) La extracción debe hacerse con una frecuencia de 20 ciclos/h durante 4 horas que se miden desde el primer ciclo. La temperatura debe mantenerse a unos 70 °C.
- 5) Concluida la extracción se dejar desecar el cartucho y se pesa ( $P_2$ , mg).
- 6) Se calcula el contenido en aceite y grasas por la diferencia de pesos.

$$\text{Grasa total, en mg/g} = \frac{[m \times 1000 - (P_2 - P_1)]}{m} \quad (3.2)$$

#### 3.4.1.5. Determinación del contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa

La preparación de las muestras y la determinación de la lignina y la  $\alpha$ -celulosa se llevó a cabo siguiendo las normas TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper

---

### 3. Técnica experimental

Industry, 1978). En concreto, se aplicaron las normas TAPPI T 204 cm-97 y TAPPI T 207 om-93 para la preparación de las muestras sólidas y las normas TAPPI T 222 om-83 y TAPPI T 203 os-74, para la determinación de la lignina y  $\alpha$ -celulosa, respectivamente. Por otro lado, la concentración de hemicelulosa se calcula como la diferencia entre la holocelulosa y la  $\alpha$ -celulosa. Para ello, la cantidad de holocelulosa presente en la muestra original se determinó a través de un proceso de deslignificación con clorito sódico (Browning, 1967).

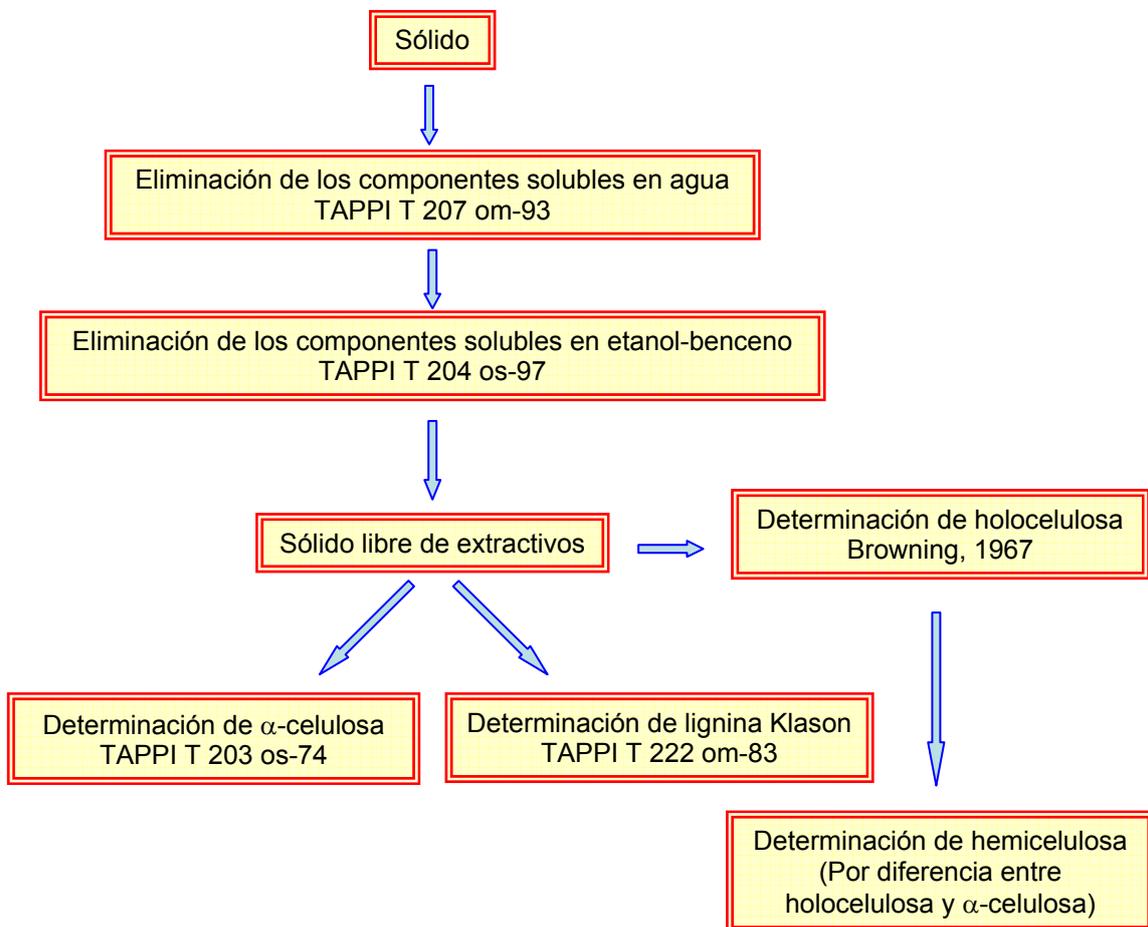


Figura 3.3. Secuencia analítica para la determinación del contenido de lignina,  $\alpha$ -celulosa y hemicelulosa

### 3. Técnica experimental

---

#### ❖ *Procedimiento*

- 1) Preparación de las muestras (La determinación del contenido de lignina,  $\alpha$ -celulosa y hemicelulosa se realiza en muestras libres de extraíbles. Para ello se preparan los residuos según las Normas TAPPI T 207 om-81 y TAPPI T 264 cm-97).
  - a) Las muestras molidas se someten, en primer lugar, a un proceso de extracción de componentes solubles en agua a 95 °C mezclando la muestra con 100 mL de agua destilada y dejando a reflujo durante 3 horas.
  - b) Se filtra el residuo y se seca en estufa a 105 °C.
  - c) Las muestras se someten a un proceso de extracción durante 4 horas con una mezcla recién preparada de etanol-benceno (1:2 v/v).
  - d) Se lava con etanol aplicando vacío.
  - e) Se realiza otra extracción con etanol al 95 % durante 4 horas o hasta que la solución resulte incolora.
  - f) Se lava 5 veces con agua destilada por periodos de 1 hora y se deja secar al aire libre.
- 2) Determinación del contenido de lignina (norma TAPPI T 222 om-83)
  - a) A una muestra de 1 g del material anhidro libre de extractos se le agregan 15 mL de ácido sulfúrico al 72 %, manteniéndose en agitación en baño maría a 20 °C durante 2 h.
  - b) Se transfiere a un matraz con agua destilada (500-400 mL) y se diluye con agua hasta alcanzar una concentración de ácido del 3 % y un volumen de 575 mL.
  - c) Posteriormente se hierve a reflujo durante 4 horas para asegurar un volumen constante de agua.
  - d) La solución se decanta manteniendo el matraz en una posición inclinada.
  - e) Se filtra a través de una placa porosa de porosidad fina, se lava con agua caliente y se seca a 105 °C hasta alcanzar un peso constante.

El porcentaje de lignina se calcula como:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{\text{Peso final}}{\text{Peso anhidro de la muestra}} \times 100 \quad (3.3)$$

### 3. Técnica experimental

---

#### 3) Determinación del contenido de $\alpha$ -celulosa (norma TAPPI T 203 os-74)

- a) 5 g de muestra anhidra libre de extractos se transfieren a un matraz, agregando NaOH al 17,5 % a 25 °C.
- b) Pasados 30 minutos se añaden 100 mL de agua destilada a 25 °C, agitándose con una varilla de vidrio y dejándose en baño maría a 25 °C durante otros 30 minutos para que el tiempo total de contacto con el NaOH sea de 60 minutos.
- c) Posteriormente se filtra a través de una placa porosa de porosidad media, desechando los primeros 10-20 mL.
- d) Se toman 25 mL de la solución y 10 mL de dicromato de potasio 0,5 N y se transfieren a un matraz de 250 mL.
- e) Se agregan 50 mL de ácido sulfúrico concentrado y se deja calentar durante 15 minutos. A continuación se agregan 50 mL de agua y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- f) Se agregan de 3 a 4 gotas de indicador ferroína y se titula con una solución de sulfato de amonio ferroso 0,1 N hasta que adquiriera un color púrpura. Se lleva a cabo una titulación en blanco con 12,5 mL de NaOH 17,5 % y 12,5 mL de agua.

El porcentaje de  $\alpha$ -celulosa se calcula como:

$$\% \alpha - \text{celulosa} = 100 - \frac{6,85 \times (V_2 - V_1) \times N \times 20}{V_3 \times m} \quad (3.4)$$

donde:

$V_1$  = volumen de la titulación de la muestra, mL.

$V_2$  = volumen de la titulación en blanco, mL.

$V_3$  = volumen de la solución, mL.

$m$  = peso anhidro de la muestra, g.

$N$  = normalidad exacta del sulfato de amonio ferroso.

### 3. Técnica experimental

---

#### 4) Determinación del contenido de holocelulosa (Browning, 1967)

- a) 5 g de muestra se mezclan con 300 mL de agua destilada durante 4 horas.
- b) A continuación, se añaden 10 gramos de NaClO<sub>2</sub> y 3 mL de HAc glacial y la mezcla se coloca en un baño de agua a 70 °C y a reflujo durante 30 minutos.
- c) Posteriormente, se filtra a través de una placa porosa de porosidad media, y se lava la muestra con agua fría.
- d) El residuo sólido se trata con 400 mL de NaOH al 1 % durante 35 minutos y manteniendo la disolución con agitación.
- e) Se filtra y se lava hasta que el pH del agua de lavado sea igual a su pH inicial.

El porcentaje de holocelulosa se calcula como:

$$\% \text{ Holocelulosa} = \frac{\text{Peso final}}{\text{Peso anhidro de la muestra}} \times 100 \quad (3.5)$$

#### **3.4.1.6. Determinación del carbono orgánico total disuelto**

Para la cuantificación de carbono orgánico total se utiliza el test de ensayo de TOC, método de Purgado LCK 383, de Dr. LANGE. El rango de medición del método es de 5-50 mg/L TOC.

##### ❖ *Fundamento del método*

El carbono orgánico total (TOC) se transforma en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) mediante oxidación. El CO<sub>2</sub> se detecta cuantitativamente en una determinación espectrofotométrica.

El carbono inorgánico total (TIC) se elimina previamente sometiendo la muestra a acidificación y agitación durante la fase de preparación. En la cubeta de ensayo, se lleva a cabo una oxidación química en medio húmedo. El CO<sub>2</sub> de la cubeta de digestión pasa a través de una membrana gas-permeable a la cubeta indicadora. El cambio de color resultante del indicador se evalúa espectrofotométricamente.

### 3. Técnica experimental

---

#### ❖ *Procedimiento*

##### 1) Preparación de las muestras

- a) Se pesan 2 g de biosorbente dentro de una cápsula de porcelana.
- b) Se disuelven en 200 mL de agua desionizada (Milli-Q) libre de carbono ([biosorbente]=10 g/L).
- c) Se agita la suspensión en un agitador magnético.
- d) Se van tomando muestras del líquido a diferentes tiempos y posteriormente se filtran.

##### 2) Acidificación

- a) Se pipetea 5 mL de muestra filtrada y 0,2 mL de reactivo de acidificación en un matraz Erlenmeyer de 50 mL.
- b) Se deja bajo agitación durante 5 minutos.

##### 3) Disgregación

- a) Mediante un dosificador de polvo se agrega una dosis de reactivo de disgregación B en la cubeta de disgregación.
- b) Se pipetea 2 mL de la muestra acidificada en la cubeta de disgregación y se agita suficientemente.

##### 4) Digestión y medición

- a) Se calienta la combinación de cubetas en el termostato precalentado a 100 °C. Se dejan transcurrir 2 horas de tiempo de reacción y se enfrían la combinación de cubetas a temperatura ambiente.
- b) Se introducen las cubetas en el espectrofotómetro y se mide la absorbancia frente al aire a una longitud de onda de 435 nm.

#### ❖ *Curva patrón*

Se realiza con ftalato ácido de potasio ( $C_6H_4COOHCOOK$ ) en un rango de concentraciones de 0 a 50 mg de carbono contenido en este compuesto. El reactivo debe secarse en la estufa durante 12 horas a 60 °C antes de ser analizado. A continuación, se pesa la cantidad necesaria del reactivo para obtener la concentración deseada (de 0 a 50 mg de carbono en la muestra), como se indica en la **Tabla 3.2**, y se hace la medición del carbono orgánico total en el espectrofotómetro. La **Figura 3.4** muestra los resultados de calibración del método.

### 3. Técnica experimental

Tabla 3.2. Absorbancia y concentración de biftalato y carbono para la curva patrón de carbono orgánico

Biftalato de potasio (mg/L)	Carbono (mg/L)	Absorbancia
0,00	0	0,000
12,15	5	0,108
24,31	10	0,307
36,46	15	0,434
48,62	20	0,575
60,77	25	0,669

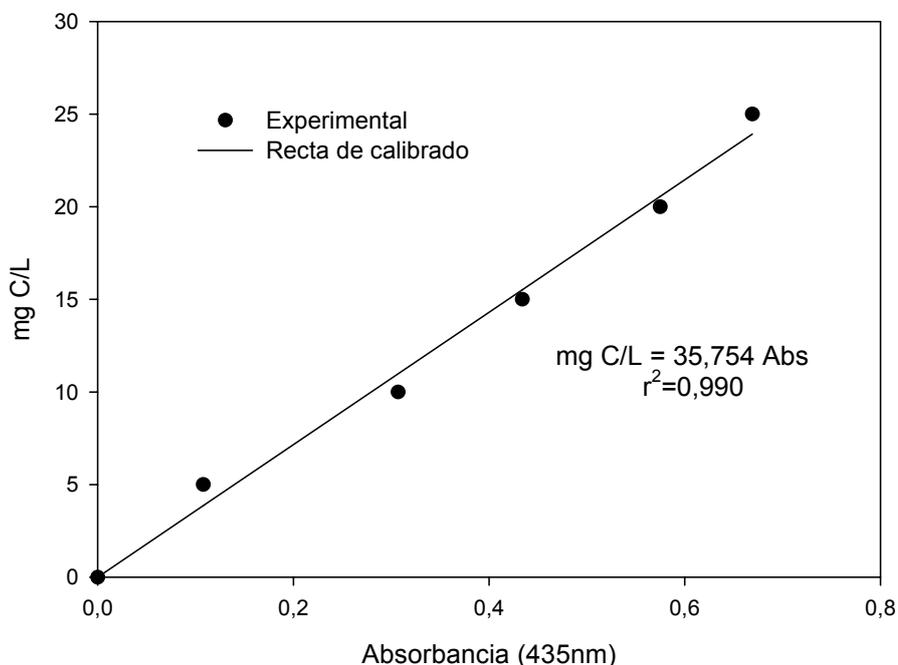


Figura 3.4. Recta de calibrado para la determinación del carbono orgánico total

#### 3.4.1.7. Determinación del contenido fenólico disuelto

La concentración de polifenoles totales, ha sido determinada por el método colorimétrico de Folin-Cicalteau (Singleton y Rossi, 1965).

##### ❖ *Fundamento*

Este método está basado en la reducción de los ácidos fosfomolibdico y fosfowolfrámico (reactivo de Folin-Ciocalteu), provocada por los fenoles, a un óxido de

### 3. Técnica experimental

---

Mo y W de color azul, susceptible de medida fotométrica a una longitud de onda de 670 nm que es la longitud de onda a la que la coloración producida posee una absorción máxima.

#### ❖ Procedimiento

- 1) Se lleva 1 mL de la disolución objeto de estudio a un matraz aforado de 25 mL.
- 2) Se agregan 0,5 mL de reactivo de Folín-Ciocalteau y 10 mL de disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 7,5 % y se enrasa con agua destilada.
- 3) Se deja reposar durante una hora.
- 4) Una vez transcurrido este tiempo, se mide la absorbancia en un espectrofotómetro a 670 nm frente a un blanco de agua destilada a la que se hace el mismo tratamiento.

#### ❖ Curva patrón

Para la cuantificación se realizó un curva de calibración de fenol en las siguientes concentraciones: 25, 50, 100, 150, 250 mg de fenol/L. El contenido fenólico disuelto se expresa en mg de fenol por g de biosorbente. La **Figura 3.5** muestra los resultados de la calibración del método.

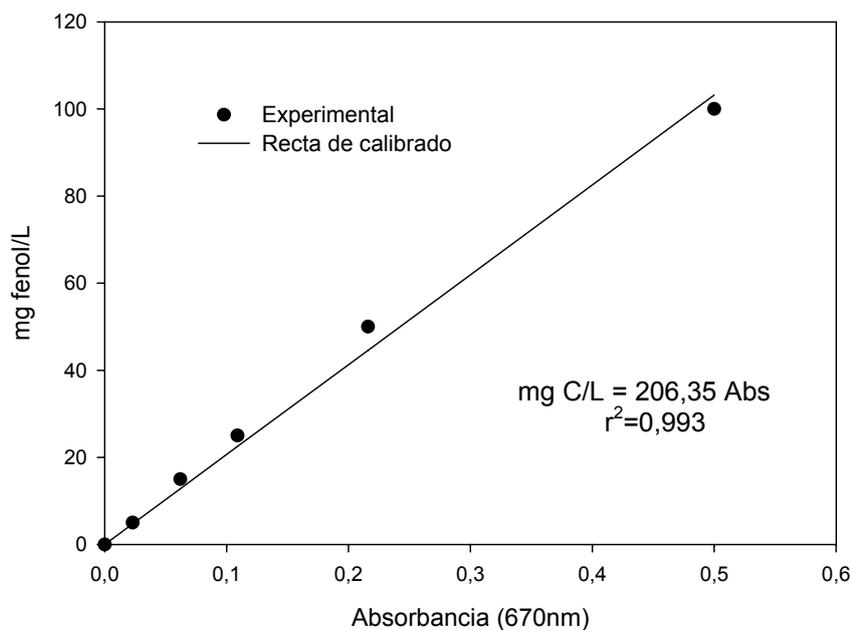


Figura 3.5. Recta de calibrado para la determinación de los polifenoles disueltos

---

#### 3.4.1.8. Determinación del punto de carga cero y del punto isoeléctrico

El punto de carga cero de los tres residuos se determinó por el procedimiento conocido como método de deriva de pH y el punto isoeléctrico mediante medidas de potencial zeta.

##### Método de deriva de pH

###### ❖ Procedimiento

- 1) Se introducen 50 mL de agua destilada en vasos de precipitados de 100 mL.
- 2) Se ajusta el pH de cada solución a 3, 4, 5 y 6 añadiendo las cantidades adecuadas de HCl 0,1 M o NaOH 0,1 M.
- 3) A continuación se añaden 0,5 g de muestra y se mide el pH final pasadas 48 h bajo agitación y a temperatura ambiente.

El punto de carga cero es el punto donde la curva  $pH_{final}$  en función del  $pH_{inicial}$  corta a la diagonal.

##### Medidas de potencial zeta

###### ❖ Procedimiento

- 1) 0,5 g de sólido biosorbente se añaden a 50 mL de agua destilada y se introducen en un vaso de precipitado de 100 mL.
- 2) Se ajusta el pH de cada solución (3-11) añadiendo las cantidades adecuadas de HCl 0,1 M o NaOH 0,1 M y se deja en agitación durante 2 horas.
- 3) Transcurrido este tiempo, se mide el potencial zeta usando el pH-metro GLP 22 con el electrodo de potencial y también se mide el pH final.

El pH al cual el potencial zeta es cero, es el punto isoeléctrico.

#### 3.4.1.9. Titulación potenciométrica

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

### 3. Técnica experimental

---

#### ❖ *Fundamento*

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

En este trabajo se ha utilizado la técnica de titulación continua que consiste en añadir sucesivamente pequeñas cantidades de titulante a una disolución de la muestra en estudio, registrándose los valores de pH en función del volumen de titulante añadido. Este método origina curvas de titulación con numerosos puntos.

#### ❖ *Procedimiento*

- 1) 2 g de residuo seco se introducen en el reactor (150 mL) con 50 mL de agua desionizada y libre de CO<sub>2</sub> (mediante burbujeo con nitrógeno durante media hora antes de empezar el experimento y utilizando el agua previamente hervida).
- 2) Se titula la suspensión con una disolución de NaOH 0,1 M a una temperatura constante de 25 °C, mediante el uso de un reactor encamisado, y a una velocidad de agitación de 300 r.p.m. El tiempo de espera entre cada adición de titulante es de 2 minutos y el volumen de titulante añadido es de 75 µL.
- 3) La mezcla se mantiene bajo una corriente de nitrógeno para evitar la disolución del dióxido de carbono en la solución y se va registrando el pH usando un electrodo de cristal (Martín-Lara, 2006).
- 4) Se repite el proceso para la titulación ácida con HCl 0,1 M.

Los ensayos se han realizado por duplicado, considerándose los valores medios en los cálculos posteriores.

#### 3.4.1.10. Análisis infrarrojo

Se lleva a cabo un análisis infrarrojo con un espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier (FTIR), marca Nicolet, modelo 20SXB.

##### ❖ *Fundamento*

Un espectro infrarrojo (IR) muestra bandas a diferentes números de onda para diferentes tipos de enlace en un compuesto químico. Este número de onda es directamente proporcional a la energía de la radiación en el rango del infrarrojo coincidente con las energías de vibración del enlace. Un enlace puede tener varios modos vibracionales, dependiendo del tipo de movimiento de los átomos al vibrar, haciendo que las bandas de absorción en el espectro infrarrojo para un enlace sean únicas en cuanto a su longitud de onda y a su forma.

Un espectro de IR es como una “huella dactilar” de la molécula y esto implica que es una técnica idónea para identificar compuestos orgánicos o inorgánicos puros, aunque no es tan adecuada para cuantificar.

##### ❖ *Procedimiento*

- 1) 2 mg de residuo seco se muelen con aproximadamente 100 mg de KBr.
- 2) Se presiona la mezcla sólida en un molde de presión a vacío (bajo estas condiciones, el KBr muestra las propiedades de un “fluido congelado”, es decir envuelve y dispersa perfectamente las partículas de muestra y se produce finalmente una pastilla muy transparente).
- 3) La pastilla que se obtiene se analiza con el espectrofotómetro en el rango de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.4.2. Biosorción

Para la ejecución de los experimentos en discontinuo con un único metal, Pb (II), o mezclas binarias de metales, Pb (II) + Cr (III), se ha contado con una instalación consistente en un baño termostatzado, un agitador magnético, un reactor encamisado de

### 3. Técnica experimental

---

150 mL de capacidad y un pH-metro, conectados tal y como se muestra en la **Figura 3.6**.

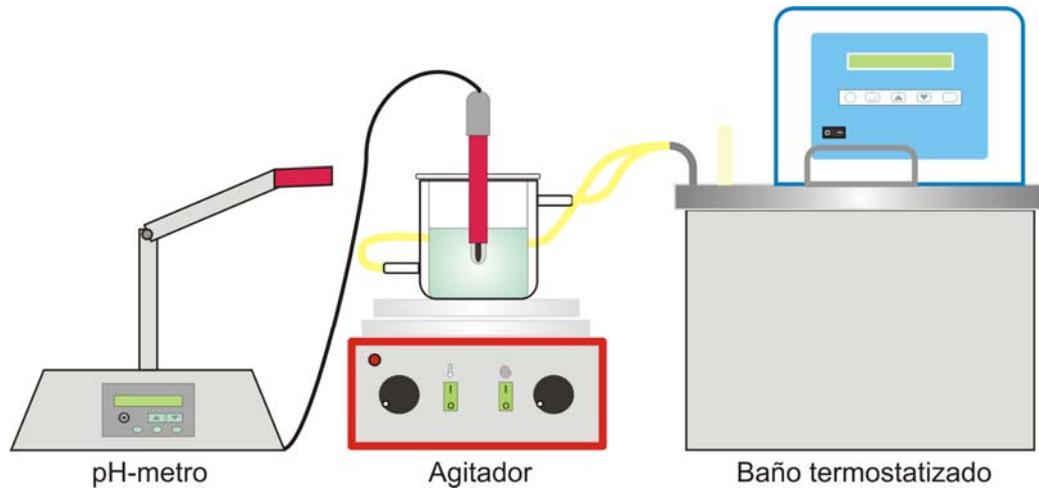


Figura 3.6. Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en discontinuo

Para la realización de los experimentos, se introduce la disolución de metal en el reactor, se conecta la agitación y se deja que alcance la temperatura de trabajo fijada. A continuación, se ajusta el pH al valor deseado y se añade el biosorbente al reactor. En los casos en que la temperatura de trabajo ha sido elevada, el reactor ha sido tapado para evitar pérdidas de volumen por evaporación que pudieran influir en los resultados del experimento.

Una vez transcurrido el tiempo de operación, se extrae del reactor la fase líquida, se centrifuga durante 10 minutos y se filtra la disolución sobrenadante, desechándose el biosorbente. Finalmente se analiza la fase líquida, siempre junto con una muestra de la disolución de metal original, para determinar la concentración de metal inicial y final, y por tanto, obtener el porcentaje del mismo que ha sido retirado por el biosorbente estudiado.

La determinación del contenido en plomo y cromo total de las muestras se ha realizado mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro modelo 3100 de Perkin-Elmer, dotado de una lámpara de cátodo hueco monocátodo con una llama aire-acetileno, que es la recomendada para ambos cationes.



Figura 3.7. Espectrofotómetro modelo 3100 de Perkin-Elmer

A partir de las muestras obtenidas en cada experimento, se han preparado las disoluciones adecuadas para que la concentración quede dentro del rango lineal del espectrofotómetro (plomo: 1-20 mg/L; cromo: 1 a 5 mg/L). El equipo posee un ordenador integrado que determina la concentración de la muestra analizada, previa introducción de los patrones correspondientes para la obtención de la recta de calibrado.

Todas las mediciones se han hecho por triplicado obteniéndose un valor medio.

#### **3.4.2.1. Biosorción de Pb (II)**

Para la realización de los experimentos de biosorción de Pb (II) se han utilizado disoluciones de nitrato de plomo en agua desionizada, con la concentración de Pb (II) deseada. La metodología seguida y la instalación utilizada se han descrito anteriormente (Figura 3.6.).

A continuación, se describe el esquema de trabajo seguido, indicando las condiciones de operación adoptadas en cada caso.

##### *❖ Influencia de las variables operacionales*

Con objeto de cuantificar las variables que más influyen en el proceso de biosorción, en cada una de las series de experimentos realizadas se han variado uno o más de los siguientes parámetros: pH, tamaño de partícula, concentración de biosorbente y tiempo

### 3. Técnica experimental

de contacto. En la **Tabla 3.3** se resumen las series de experimentos realizadas junto con los valores utilizados para cada una de las variables de operación.

Tabla 3.3. Serie de experimentos para el estudio de la influencia de las variables operacionales

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Pb (II)] mg/L	[Biosorbente] g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	3 a 11	<1	10	0	120	25
2	1 a 6	<1	10	10	120	25
3	4 a 6	<1	10	2 a 22	120	25
4	5	>1; 1/0,710; 0,710/0,500; 0,500/0,355; 0,355/0,250; <0,250	10	10	120	25
5	5	<1	10	10	1 a 600	25

#### ❖ *Estudio cinético*

El estudio de la cinética del proceso de biosorción se ha realizado atendiendo a la influencia de tres variables de operación: pH, concentración de Pb (II) y temperatura. Para ello, se ha diseñado una serie de experimentos que combinan los principales parámetros de referencia, con objeto de obtener la información deseada. En la **Tabla 3.4** se resumen las condiciones de trabajo seleccionadas para este estudio cinético.

Tabla 3.4. Serie de experimentos para el estudio cinético

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Pb (II)] mg/L	[Biosorbente] g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	5	<1	10 a 220	10	0 a 120	25
2	5	<1	10	10	0 a 120	25, 40 y 60

Como se indica en la tabla, los experimentos han tenido una duración total de 120 min. Durante ese tiempo, se han tomado muestras en los tiempos de referencia establecidos, prestando especial atención a los primeros minutos del ensayo, con objeto de disponer

### 3. Técnica experimental

de puntos experimentales suficientes que permitan la interpretación y aplicación de los modelos que definan la cinética del proceso.

#### ❖ *Estudio de equilibrio*

El estudio del equilibrio del proceso de biosorción de Pb (II) se ha realizado a tres temperaturas y manteniendo constantes el resto de parámetros operacionales, de acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos anteriores. Estos resultados permiten obtener las isothermas del proceso, así como el cálculo de los parámetros termodinámicos fundamentales. En la **Tabla 3.5** se resumen las condiciones de operación seleccionadas en cada serie de experimentos.

Tabla 3.5. Serie de experimentos para el estudio del equilibrio

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Pb (II)] mg/L	[Biosorbente] g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	5	<1	10 a 1000	10	120	25, 40 y 60

#### 3.4.2.2. Biosorción en sistemas binarios Pb (II)/Cr (III)

Una vez realizados los experimentos de biosorción en discontinuo de Pb (II), se procedió a realizar un estudio sobre el efecto de la presencia de otro metal en el medio líquido y determinar las condiciones óptimas para su retención. Para ello, se han preparado disoluciones con concentraciones conocidas de Pb (II) y Cr (III), y se ha analizado el efecto del pH y de la proporción de la mezcla Pb (II)/Cr (III).

La metodología y la instalación experimental utilizada ha sido la descrita anteriormente (Figura 3.6). En la **Tabla 3.6** se resume la serie de experimentos y las condiciones de operación seleccionadas.

### 3. Técnica experimental

Tabla 3.6. Resumen de la serie de experimentos y las condiciones de operación seleccionadas para el estudio de la biosorción de mezclas binarias Pb-Cr (\*)

Serie	pH	[Pb (II)]/[Cr (III)], mg/L	[Biosorbente], g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	4 a 6	5/15; 10/10; 15/5	10	120	25
2	5	5/5; 10/10; 20/20; 30/30; 40/40; 50/50; 70/70; 90/90; 110/110	10	120	25
		<b>[Pb (II)], mg/L</b>	<b>[Cr (III)], mg/L</b>		
3			10		
4			80		
5	5	10 a 1000	10	120	25
6			220		
			500		

(\*) Tamaño de partícula <1mm

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

---

Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados



## 4. Resultados experimentales

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOSORBENTES

#### 4.1.1. Hueso de aceituna

**Tabla 4.1. Titulación potenciométrica del hueso de aceituna (1 min)**

Condiciones experimentales:

[Hueso]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 1 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	4,99	0,0609	2,84
0,0380	4,49	0,0647	2,80
0,0760	4,20	0,0685	2,77
0,0114	3,98	0,0723	2,74
0,0152	3,79	0,0761	2,71
0,0190	3,64	0,0799	2,68
0,0228	3,50	0,0837	2,65
0,0266	3,39	0,0875	2,63
0,0305	3,30	0,0914	2,60
0,0343	3,21	0,0952	2,58
0,0381	3,14	0,0990	2,56
0,0419	3,08	0,1028	2,54
0,0457	3,02	0,1066	2,52
0,0495	2,97	0,1104	2,50
0,0533	2,92	0,1142	2,48
0,0571	2,88	0,1180	2,46

Rama básica

Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,01	0,0266	9,96
0,0380	5,89	0,0305	10,13
0,0760	7,01	0,0343	10,27
0,0114	8,16	0,0381	10,37
0,0152	8,95	0,0419	10,48
0,0190	9,44	0,0457	10,56
0,0228	9,73		

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.2. Titulación potenciométrica del hueso de aceituna (2 min)**

Condiciones experimentales:

[Hueso]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 2 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,13	0,0609	2,89
0,0380	4,64	0,0647	2,85
0,0760	4,37	0,0685	2,82
0,0114	4,16	0,0723	2,78
0,0152	3,98	0,0761	2,75
0,0190	3,82	0,0799	2,72
0,0228	3,68	0,0837	2,70
0,0266	3,55	0,0875	2,67
0,0305	3,45	0,0914	2,64
0,0343	3,35	0,0952	2,62
0,0381	3,26	0,0990	2,60
0,0419	3,18	0,1028	2,57
0,0457	3,11	0,1066	2,56
0,0495	3,05	0,1104	2,54
0,0533	2,99	0,1142	2,52
0,0571	2,94	0,1180	2,50

Rama básica

Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,28	0,0266	9,90
0,0380	6,77	0,0305	10,07
0,0760	7,58	0,0343	10,20
0,0114	8,57	0,0381	10,31
0,0152	9,17	0,0419	10,42
0,0190	9,56	0,0457	10,54
0,0228	9,69		

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.3. Titulación potenciométrica del hueso de aceituna (5 min)**

Condiciones experimentales:

[Hueso]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 5 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,01	0,0609	2,98
0,0380	4,59	0,0647	2,94
0,0760	4,35	0,0685	2,89
0,0114	4,17	0,0723	2,85
0,0152	4,02	0,0761	2,81
0,0190	3,88	0,0799	2,78
0,0228	3,77	0,0837	2,74
0,0266	3,67	0,0875	2,71
0,0305	3,54	0,0914	2,68
0,0343	3,45	0,0952	2,65
0,0381	3,37	0,0990	2,63
0,0419	3,28	0,1028	2,60
0,0457	3,21	0,1066	2,57
0,0495	3,15	0,1104	2,56
0,0533	3,09	0,1142	2,53
0,0571	3,03	0,1180	2,51

Rama básica

Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,0000	4,90	0,0343	9,39
0,0380	5,28	0,0381	9,62
0,0760	5,81	0,0419	9,80
0,0114	6,44	0,0457	9,96
0,0152	7,13	0,0493	10,09
0,0190	7,86	0,0531	10,20
0,0228	8,45	0,0569	10,29
0,0266	8,84	0,0607	10,37
0,0305	9,14	0,0645	10,50

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.4. Titulación potenciométrica del hueso de aceituna lavado (2 min)**

Condiciones experimentales:

[Hueso]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 2 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,35	0,0190	2,76
0,0380	4,15	0,0228	2,68
0,0760	3,52	0,0266	2,53
0,0114	3,17	0,0305	2,47
0,0152	2,94		

Rama básica

Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,40	0,0305	9,84
0,0760	7,70	0,0381	10,02
0,0152	8,92	0,0457	10,23
0,0228	9,45		

**Tabla 4.5. Distribución por fracciones de tamaño del hueso de aceituna**

Condiciones experimentales:

Masa de hueso triturada: 100 g

Fracción de tamaño mm	Masa de hueso g
X > 1,00	17,3190
0,710 < X ≤ 1,00	42,1280
0,500 < X ≤ 0,710	18,0430
0,355 < X ≤ 0,500	5,0920
0,250 < X ≤ 0,355	5,4040
X < 0,250	12,0140

#### 4. Resultados experimentales

---

**Tabla 4.6. Carbono orgánico total disuelto en función del tiempo para el hueso de aceituna**

Condiciones experimentales:

[Hueso]: 10 g/L

Temperatura: 25 °C

Tiempo, min	Carbono orgánico disuelto, mg/L
5	8,85
15	10,55
30	16,54
70	28,96
120	42,82
300	46,84
600	48,24

**Tabla 4.7. Obtención del punto de carga cero por el método de deriva de pH para el hueso de aceituna**

Condiciones experimentales:

[Hueso]: 10 g/L

Temperatura: 25 °C

pH inicial	pH final
2,95	3,99
4,01	4,38
4,88	4,37
6,03	4,61

**Tabla 4.8. Obtención del punto isoelectrico por el método de medida del potencial zeta para el hueso de aceituna**

Condiciones experimentales:

[Hueso]: 10 g/L

Temperatura: 25 °C

pH inicial	Potencial zeta, mV
3,00	70,00
4,01	31,00
5,08	0,00
6,00	-27,00
7,06	-56,00
7,99	-77,00
9,00	-106,00
10,07	-178,00
11,01	-209,00

## 4. Resultados experimentales

### 4.1.2. Alpeorujó

**Tabla 4.9. Titulación potenciométrica del alpeorujó (1 min)**

Condiciones experimentales:

[Alpeorujó]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 1 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	4,88	0,1097	4,25
0,0038	4,86	0,1135	4,23
0,0076	4,83	0,1173	4,21
0,0114	4,80	0,1211	4,19
0,0151	4,77	0,1249	4,17
0,0189	4,75	0,1287	4,15
0,0227	4,72	0,1324	4,14
0,0265	4,70	0,1362	4,12
0,0303	4,68	0,1400	4,10
0,0341	4,65	0,1438	4,08
0,0378	4,63	0,1476	4,06
0,0416	4,61	0,1514	4,04
0,0454	4,60	0,1551	4,02
0,0492	4,57	0,1589	4,01
0,0530	4,55	0,1627	3,99
0,0568	4,52	0,1665	3,97
0,0605	4,51	0,1703	3,95
0,0643	4,48	0,1741	3,94
0,0681	4,47	0,1779	3,92
0,0719	4,44	0,1816	3,90
0,0757	4,42	0,1854	3,88
0,0795	4,40	0,1892	3,86
0,0833	4,38	0,1930	3,85
0,0870	4,36	0,1968	3,83
0,0908	4,34	0,2006	3,81
0,0946	4,32	0,2043	3,79
0,0984	4,30	0,2081	3,78
0,1022	4,29	0,2119	3,76
0,1060	4,27	0,2157	3,74

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.9. (Continuación)**

Rama ácida (continuación)			
Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,2195	4,88	0,3557	3,15
0,2233	4,86	0,3595	3,13
0,2270	4,83	0,3633	3,12
0,2308	4,80	0,3671	3,10
0,2346	4,77	0,3708	3,09
0,2384	4,75	0,3746	3,07
0,2422	4,72	0,3784	3,06
0,2460	4,70	0,3822	3,04
0,2498	4,68	0,3860	3,02
0,2535	4,65	0,3898	3,01
0,2573	4,63	0,3935	2,99
0,2611	4,61	0,3973	2,98
0,2649	4,59	0,4011	2,96
0,2687	4,57	0,4049	2,95
0,2725	4,55	0,4087	2,93
0,2762	4,52	0,4125	2,92
0,2800	4,51	0,4163	2,90
0,2838	4,48	0,4200	2,89
0,2876	4,47	0,4238	2,87
0,2914	4,44	0,4276	2,86
0,2952	4,42	0,4314	2,84
0,2989	4,40	0,4352	2,82
0,3027	4,38	0,4390	2,81
0,3065	4,36	0,4427	2,79
0,3103	4,34	0,4465	2,78
0,3141	4,32	0,4503	2,76
0,3179	4,30	0,4541	2,75
0,3216	4,29	0,4579	2,73
0,3254	4,27	0,4617	2,72
0,3292	4,25	0,4654	2,70
0,3330	4,23	0,4692	2,69
0,3368	4,21	0,4730	2,67
0,3406	4,19	0,4768	2,66
0,3444	4,17	0,4806	2,65
0,3481	4,15	0,4844	2,63
0,3519	4,14	0,4881	2,62

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.9. (Continuación)**

Rama ácida (continuación)			
Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,4919	2,60	0,5109	2,53
0,4957	2,59	0,5146	2,52
0,4995	2,57	0,5184	2,51
0,5033	2,56	0,5222	2,50
0,5071	2,55	0,5260	2,48

Rama básica			
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,0000	4,89	0,1026	5,66
0,0038	4,91	0,1064	5,70
0,0076	4,93	0,1102	5,74
0,0114	4,95	0,1140	5,78
0,0152	4,97	0,1178	5,82
0,0190	4,99	0,1216	5,86
0,0228	5,02	0,1253	5,90
0,0266	5,04	0,1291	5,94
0,0304	5,07	0,1329	5,99
0,0342	5,10	0,1367	6,03
0,0380	5,12	0,1405	6,08
0,0418	5,15	0,1443	6,12
0,0456	5,18	0,1481	6,17
0,0494	5,21	0,1519	6,22
0,0532	5,23	0,1557	6,27
0,0570	5,26	0,1595	6,32
0,0608	5,29	0,1633	6,37
0,0646	5,32	0,1671	6,43
0,0684	5,35	0,1709	6,48
0,0722	5,38	0,1747	6,53
0,0760	5,42	0,1785	6,59
0,0798	5,45	0,1823	6,64
0,0836	5,48	0,1861	6,69
0,0874	5,51	0,1899	6,75
0,0912	5,55	0,1937	6,81
0,0950	5,59	0,1975	6,86
0,0988	5,62	0,2013	6,92

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.9. (Continuación)**

Rama básica (continuación)			
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,2051	6,98	0,3343	9,02
0,2089	7,03	0,3381	9,06
0,2127	7,09	0,3419	9,10
0,2165	7,15	0,3457	9,14
0,2203	7,21	0,3495	9,18
0,2241	7,28	0,3533	9,22
0,2279	7,34	0,3571	9,25
0,2317	7,40	0,3609	9,29
0,2355	7,47	0,3647	9,33
0,2393	7,53	0,3685	9,36
0,2431	7,60	0,3723	9,40
0,2469	7,66	0,3760	9,43
0,2507	7,73	0,3798	9,47
0,2545	7,80	0,3836	9,50
0,2583	7,87	0,3874	9,53
0,2621	7,93	0,3912	9,56
0,2659	8,00	0,3950	9,60
0,2697	8,06	0,3988	9,63
0,2735	8,13	0,4026	9,66
0,2773	8,19	0,4064	9,69
0,2849	8,32	0,4102	9,72
0,2887	8,38	0,4140	9,75
0,2925	8,44	0,4178	9,78
0,2963	8,50	0,4216	9,80
0,3001	8,56	0,4254	9,83
0,3039	8,62	0,4292	9,86
0,3077	8,67	0,4330	9,88
0,3115	8,73	0,4368	9,91
0,3153	8,76	0,4406	9,94
0,3191	8,83	0,4444	9,97
0,3229	8,88	0,4482	9,99
0,3267	8,93	0,4520	10,02
0,3305	8,97	0,4558	10,05

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.10. Titulación potenciométrica del alpeorujó (2 min)**

Condiciones experimentales:

[Alpeorujó]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 2 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	4,92	0,1217	4,19
0,0038	4,87	0,1255	4,17
0,0076	4,83	0,1293	4,15
0,0114	4,80	0,1331	4,14
0,0152	4,77	0,1369	4,12
0,0190	4,75	0,1407	4,10
0,0228	4,72	0,1445	4,08
0,0266	4,69	0,1483	4,06
0,0304	4,67	0,1521	4,05
0,0342	4,65	0,1559	4,03
0,0380	4,62	0,1597	4,01
0,0418	4,60	0,1635	3,99
0,0456	4,58	0,1673	3,98
0,0494	4,56	0,1711	3,96
0,0532	4,54	0,1749	3,94
0,0570	4,52	0,1787	3,92
0,0608	4,50	0,1825	3,91
0,0646	4,48	0,1863	3,89
0,0684	4,46	0,1901	3,87
0,0722	4,44	0,1939	3,86
0,0760	4,42	0,1977	3,84
0,0798	4,40	0,2015	3,82
0,0836	4,38	0,2053	3,81
0,0874	4,36	0,2091	3,79
0,0912	4,34	0,2129	3,77
0,0950	4,32	0,2167	3,76
0,0988	4,30	0,2205	3,74
0,1027	4,28	0,2243	3,72
0,1065	4,26	0,2281	3,71
0,1103	4,25	0,2319	3,69
0,1141	4,23	0,2357	3,68
0,1179	4,21	0,2395	3,66

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.10. (Continuación)**

Rama ácida (continuación)			
Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,2433	3,64	0,3802	3,10
0,2471	3,63	0,3840	3,08
0,2509	3,61	0,3878	3,06
0,2547	3,60	0,3916	3,05
0,2585	3,58	0,3954	3,03
0,2623	3,57	0,3992	3,02
0,2661	3,55	0,4030	3,00
0,2699	3,53	0,4068	2,99
0,2737	3,52	0,4106	2,97
0,2775	3,50	0,4144	2,96
0,2813	3,49	0,4182	2,94
0,2851	3,47	0,4220	2,93
0,2889	3,46	0,4258	2,91
0,2927	3,44	0,4296	2,90
0,2965	3,43	0,4334	2,88
0,3004	3,41	0,4372	2,87
0,3042	3,40	0,4410	2,85
0,3080	3,38	0,4448	2,84
0,3118	3,37	0,4486	2,82
0,3156	3,35	0,4524	2,81
0,3194	3,34	0,4562	2,79
0,3232	3,32	0,4600	2,78
0,3270	3,31	0,4638	2,76
0,3308	3,29	0,4676	2,75
0,3346	3,28	0,4714	2,73
0,3384	3,26	0,4752	2,72
0,3422	3,25	0,4790	2,70
0,3460	3,23	0,4828	2,69
0,3498	3,22	0,4866	2,68
0,3536	3,20	0,4904	2,66
0,3574	3,19	0,4942	2,65
0,3612	3,17	0,4980	2,63
0,3650	3,16	0,5019	2,62
0,3688	3,14	0,5057	2,61
0,3726	3,13	0,5095	2,59
0,3764	3,11	0,5133	2,58

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.10. (Continuación)**

Rama ácida (continuación)			
Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,5171	2,57	0,5285	2,53
0,5209	2,55	0,5323	2,51
0,5247	2,54	0,5361	2,50
Rama básica			
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,0000	4,92	0,1087	5,69
0,0037	4,93	0,1125	5,73
0,0075	4,95	0,1162	5,77
0,0112	4,97	0,1200	5,80
0,0150	4,99	0,1237	5,84
0,0187	5,02	0,1275	5,88
0,0225	5,04	0,1312	5,92
0,0262	5,06	0,1350	5,96
0,0300	5,09	0,1387	6,00
0,0337	5,11	0,1425	6,05
0,0375	5,13	0,1462	6,09
0,0412	5,16	0,1500	6,14
0,0450	5,18	0,1537	6,18
0,0487	5,21	0,1575	6,23
0,0525	5,24	0,1612	6,27
0,0562	5,26	0,1650	6,32
0,0600	5,29	0,1687	6,37
0,0637	5,32	0,1725	6,42
0,0675	5,34	0,1762	6,47
0,0712	5,37	0,1800	6,52
0,0750	5,40	0,1837	6,57
0,0787	5,43	0,1875	6,62
0,0825	5,46	0,1912	6,67
0,0862	5,49	0,1950	6,72
0,0900	5,52	0,1987	6,78
0,0937	5,55	0,2025	6,83
0,0975	5,59	0,2062	6,88
0,1012	5,62	0,2100	6,94
0,1050	5,66	0,2137	6,99

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.10. (Continuación)**

Rama básica (continuación)			
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,2175	7,04	0,3525	8,99
0,2212	7,10	0,3562	9,02
0,2250	7,16	0,3600	9,06
0,2287	7,21	0,3637	9,09
0,2325	7,27	0,3675	9,13
0,2362	7,32	0,3712	9,17
0,2400	7,38	0,3750	9,20
0,2437	7,44	0,3787	9,24
0,2475	7,51	0,3825	9,27
0,2512	7,57	0,3862	9,30
0,2550	7,64	0,3900	9,34
0,2587	7,71	0,3937	9,37
0,2625	7,78	0,3975	9,40
0,2662	7,84	0,4012	9,43
0,2700	7,90	0,4050	9,46
0,2737	7,97	0,4087	9,50
0,2775	8,03	0,4125	9,52
0,2812	8,08	0,4162	9,55
0,2850	8,14	0,4200	9,58
0,2887	8,20	0,4237	9,60
0,2925	8,26	0,4275	9,63
0,2962	8,31	0,4312	9,66
0,3000	8,37	0,4350	9,69
0,3037	8,42	0,4387	9,71
0,3075	8,46	0,4425	9,74
0,3112	8,52	0,4462	9,77
0,3150	8,57	0,4500	9,79
0,3187	8,62	0,4537	9,82
0,3225	8,67	0,4575	9,84
0,3262	8,71	0,4612	9,86
0,3300	8,75	0,4650	9,89
0,3337	8,80	0,4687	9,91
0,3375	8,84	0,4725	9,93
0,3412	8,87	0,4762	9,95
0,3450	8,91	0,4800	9,98
0,3487	8,95	0,4837	10,00

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.11. Titulación potenciométrica del alpeorujó (5 min)**

Condiciones experimentales:

[Alpeorujó]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 5 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	4,88	0,1215	4,24
0,0038	4,83	0,1253	4,22
0,0076	4,79	0,1291	4,20
0,0114	4,76	0,1329	4,19
0,0152	4,74	0,1367	4,17
0,0190	4,71	0,1405	4,16
0,0228	4,69	0,1443	4,14
0,0266	4,67	0,1481	4,12
0,0304	4,64	0,1519	4,10
0,0342	4,62	0,1557	4,08
0,0380	4,61	0,1595	4,06
0,0418	4,59	0,1633	4,04
0,0456	4,58	0,1671	4,02
0,0494	4,56	0,1709	4,00
0,0532	4,54	0,1747	3,98
0,0570	4,53	0,1785	3,96
0,0608	4,51	0,1823	3,95
0,0646	4,49	0,1861	3,93
0,0684	4,47	0,1899	3,91
0,0722	4,46	0,1937	3,89
0,0760	4,44	0,1975	3,87
0,0798	4,42	0,2013	3,85
0,0836	4,40	0,2051	3,83
0,0874	4,38	0,2089	3,81
0,0912	4,37	0,2127	3,79
0,0950	4,35	0,2165	3,77
0,0988	4,33	0,2203	3,76
0,1025	4,31	0,2241	3,74
0,1063	4,30	0,2279	3,72
0,1101	4,29	0,2317	3,70
0,1139	4,27	0,2355	3,69
0,1177	4,25	0,2393	3,67

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.11. (Continuación)**

Rama ácida (continuación)			
Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,2431	3,65	0,3798	3,17
0,2469	3,63	0,3836	3,15
0,2507	3,61	0,3874	3,14
0,2545	3,60	0,3912	3,13
0,2583	3,58	0,3950	3,11
0,2621	3,56	0,3988	3,10
0,2659	3,54	0,4026	3,08
0,2697	3,53	0,4064	3,07
0,2735	3,51	0,4102	3,06
0,2773	3,49	0,4140	3,04
0,2811	3,47	0,4178	3,03
0,2849	3,46	0,4216	3,01
0,2887	3,46	0,4254	3,00
0,2925	3,45	0,4292	2,98
0,2963	3,44	0,4330	2,97
0,3000	3,43	0,4368	2,96
0,3038	3,42	0,4406	2,94
0,3076	3,40	0,4444	2,93
0,3114	3,39	0,4482	2,91
0,3152	3,38	0,4520	2,90
0,3190	3,37	0,4558	2,88
0,3228	3,36	0,4596	2,87
0,3266	3,35	0,4634	2,85
0,3304	3,34	0,4672	2,84
0,3342	3,32	0,4710	2,82
0,3380	3,31	0,4748	2,81
0,3418	3,30	0,4786	2,79
0,3456	3,29	0,4824	2,78
0,3494	3,27	0,4862	2,76
0,3532	3,26	0,4900	2,75
0,3570	3,25	0,4938	2,73
0,3608	3,23	0,4976	2,72
0,3646	3,22	0,5013	2,70
0,3684	3,21	0,5051	2,69
0,3722	3,19	0,5089	2,67
0,3760	3,18	0,5127	2,66

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.11. (Continuación)**

Rama ácida (continuación)			
Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,5165	2,64	0,5431	2,56
0,5203	2,63	0,5469	2,55
0,5241	2,62	0,5507	2,54
0,5279	2,61	0,5545	2,52
0,5317	2,60	0,5583	2,51
0,5355	2,58	0,5621	2,50
0,5393	2,57	0,5659	2,49

Rama básica			
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,0000	4,84	0,0950	5,48
0,0038	4,87	0,0988	5,52
0,0076	4,89	0,1026	5,55
0,0114	4,91	0,1064	5,59
0,0152	4,93	0,1102	5,63
0,0190	4,95	0,1139	5,67
0,0228	4,97	0,1177	5,70
0,0266	5,00	0,1215	5,74
0,0304	5,02	0,1253	5,78
0,0342	5,05	0,1291	5,82
0,0380	5,07	0,1329	5,86
0,0418	5,10	0,1367	5,90
0,0456	5,12	0,1405	5,94
0,0494	5,15	0,1443	5,98
0,0532	5,17	0,1481	6,02
0,0570	5,20	0,1519	6,07
0,0608	5,23	0,1557	6,11
0,0646	5,25	0,1595	6,16
0,0684	5,28	0,1633	6,20
0,0722	5,31	0,1671	6,25
0,0760	5,34	0,1709	6,29
0,0798	5,37	0,1747	6,34
0,0836	5,40	0,1785	6,39
0,0874	5,43	0,1823	6,43
0,0912	5,46	0,1861	6,48

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.11. (Continuación)**

Rama básica (continuación)			
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,1899	6,53	0,3267	8,48
0,1937	6,58	0,3305	8,53
0,1975	6,63	0,3342	8,58
0,2013	6,67	0,3380	8,63
0,2051	6,72	0,3418	8,67
0,2089	6,77	0,3456	8,72
0,2127	6,83	0,3494	8,77
0,2165	6,87	0,3532	8,81
0,2203	6,92	0,3570	8,86
0,2241	6,98	0,3608	8,90
0,2279	7,03	0,3646	8,95
0,2317	7,09	0,3684	8,99
0,2355	7,14	0,3722	9,03
0,2393	7,20	0,3760	9,07
0,2431	7,26	0,3798	9,11
0,2469	7,33	0,3836	9,15
0,2507	7,38	0,3874	9,19
0,2545	7,44	0,3912	9,23
0,2583	7,50	0,3950	9,27
0,2621	7,56	0,3988	9,30
0,2659	7,62	0,4026	9,34
0,2697	7,68	0,4064	9,37
0,2735	7,74	0,4102	9,41
0,2773	7,75	0,4140	9,44
0,2811	7,80	0,4178	9,47
0,2849	7,86	0,4216	9,51
0,2887	7,93	0,4254	9,54
0,2925	7,99	0,4292	9,57
0,2963	8,04	0,4330	9,60
0,3001	8,10	0,4368	9,63
0,3039	8,16	0,4406	9,65
0,3077	8,21	0,4444	9,68
0,3115	8,27	0,4482	9,71
0,3153	8,33	0,4520	9,74
0,3191	8,38	0,4558	9,76
0,3229	8,43	0,4596	9,79

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.11. (Continuación)**

Rama básica (continuación)			
Vol. NaOH, mL	Vol. NaOH, mL	Vol. NaOH, mL	Vol. NaOH, mL
0,4634	9,83	0,4824	9,92
0,4672	9,85	0,4862	9,94
0,4710	9,87	0,4900	9,96
0,4748	9,89	0,4938	9,98
0,4786	9,90	0,4976	10,00

**Tabla 4.12. Titulación potenciométrica del alpeorujó lavado (2 min)**

Condiciones experimentales:

[Alpeorujó]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 2 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,31	0,0988	2,79
0,0760	4,50	0,1064	2,75
0,0152	4,04	0,1140	2,71
0,0228	3,73	0,1216	2,68
0,0304	3,55	0,1292	2,65
0,0380	3,37	0,1368	2,62
0,0456	3,26	0,1444	2,59
0,0532	3,16	0,1520	2,56
0,0608	3,07	0,1596	2,54
0,0684	3,00	0,1672	2,52
0,0760	2,94	0,1748	2,50
0,0836	2,88	0,1824	2,48
0,0912	2,83	0,1900	2,46

Rama básica

Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0.000	5,35	0,304	7,45
0.076	6,52	0,380	7,60
0.152	7,01	0,456	7,73
0.228	7,26	0,532	7,85

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.12. (Continuación)**

Rama básica (continuación)			
Vol. NaOH, mL	Vol. NaOH, mL	Vol. NaOH, mL	Vol. NaOH, mL
0.608	7,94	2,204	9,11
0.684	8,05	2,280	9,16
0.760	8,13	2,356	9,20
0.836	8,21	2432	9,25
0.912	8,29	2.508	9,31
0.988	8,36	2,584	9,35
1.064	8,43	2,660	9,41
1.140	8,48	2,736	9,47
1.216	8,54	2,812	9,53
1.292	8,60	2,888	9,61
1.368	8,65	2,964	9,68
1.444	8,70	3,040	9,76
1.520	8,77	3,116	9,84
1.596	8,80	3,192	9,92
1.672	8,85	3,268	10,00
1.748	8,90	3,344	10,08
1.824	8,94	3,420	10,16
1.900	8,97	3,496	10,24
1.976	9,01	3,572	10,32
2.052	9,05	3,648	10,41
2.128	9,08	3,724	10,44

**Tabla 4.13. Distribución por fracciones de tamaño del alpeorajo**

Condiciones experimentales:  
Masa de alpeorajo triturada: 100 g

Fracción de tamaño mm	Masa de alpeorajo g
X > 1,00	9,4650
0,710 < X ≤ 1,00	27,6070
0,500 < X ≤ 0,710	23,0040
0,355 < X ≤ 0,500	15,4650
0,250 < X ≤ 0,355	15,9540
X < 0,250	8,5050

#### 4. Resultados experimentales

---

**Tabla 4.14. Carbono orgánico total disuelto en función del tiempo para el alpeorujo**

Condiciones experimentales:

[Alpeorujo]: 10 g/L

Temperatura: 25 °C

Tiempo, min	Carbono orgánico disuelto, mg/L
5	535,00
15	571,35
30	591,37
70	614,98
120	629,27
300	702,92
600	739,04

**Tabla 4.15. Obtención del punto de carga cero por el método de deriva de pH para el alpeorujo**

Condiciones experimentales:

[Alpeorujo]: 10 g/L

Temperatura: 25 °C

pH inicial	pH final
3,02	4,24
3,94	4,38
4,97	4,34
6,00	4,37

**Tabla 4.16. Obtención del punto isoelectrico por el método de medida del potencial zeta para el alpeorujo**

Condiciones experimentales:

[Alpeorujo]: 10 g/L

Temperatura: 25 °C

pH inicial	Potencial zeta, mV
3,10	45,00
4,10	18,00
4,91	4,00
5,96	-18,00
7,09	-69,00
8,04	-111,00
8,92	-158,00
9,98	-229,00
11,05	-289,00

## 4. Resultados experimentales

### 4.1.3. Ramón

**Tabla 4.17. Titulación potenciométrica del ramón (1 min)**

Condiciones experimentales:

[Ramón]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 1 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,13	0,1101	3,67
0,0038	4,98	0,1139	3,64
0,0076	4,88	0,1177	3,61
0,0114	4,79	0,1214	3,58
0,0152	4,72	0,1252	3,56
0,0190	4,65	0,1290	3,53
0,0228	4,59	0,1328	3,50
0,0266	4,53	0,1366	3,48
0,0304	4,47	0,1404	3,45
0,0342	4,42	0,1442	3,43
0,0380	4,37	0,1480	3,41
0,0417	4,32	0,1518	3,38
0,0455	4,27	0,1556	3,36
0,0493	4,23	0,1594	3,33
0,0531	4,19	0,1632	3,31
0,0569	4,14	0,1670	3,29
0,0607	4,10	0,1708	3,27
0,0645	4,06	0,1746	3,24
0,0683	4,02	0,1784	3,22
0,0721	3,99	0,1822	3,20
0,0759	3,95	0,1860	3,18
0,0797	3,91	0,1898	3,16
0,0835	3,88	0,1936	3,14
0,0873	3,85	0,1974	3,12
0,0911	3,81	0,2011	3,10
0,0949	3,78	0,2049	3,08
0,0987	3,75	0,2087	3,06
0,1025	3,72	0,2125	3,04
0,1063	3,69	0,2163	3,02

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.17. (Continuación)**

Rama ácida (continuación)			
Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,2201	3,00	0,2808	2,72
0,2239	2,98	0,2846	2,70
0,2277	2,96	0,2884	2,69
0,2315	2,94	0,2922	2,67
0,2353	2,92	0,2960	2,66
0,2391	2,91	0,2998	2,64
0,2429	2,89	0,3036	2,63
0,2467	2,87	0,3074	2,61
0,2505	2,85	0,3112	2,60
0,2543	2,84	0,3150	2,58
0,2581	2,82	0,3188	2,57
0,2619	2,80	0,3226	2,55
0,2657	2,78	0,3264	2,54
0,2695	2,77	0,3302	2,52
0,2733	2,75	0,3340	2,51
0,2771	2,73	0,3378	2,50

Rama básica

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,12	0,0608	8,45
0,0038	5,26	0,0646	8,55
0,0076	5,39	0,0684	8,65
0,0114	5,54	0,0722	8,73
0,0152	5,73	0,0760	8,81
0,0190	5,94	0,0798	8,88
0,0228	6,19	0,0836	8,95
0,0266	6,46	0,0874	9,01
0,0304	6,74	0,0912	9,07
0,0342	7,02	0,0950	9,12
0,0380	7,31	0,0988	9,17
0,0418	7,58	0,1026	9,22
0,0456	7,81	0,1064	9,27
0,0494	8,01	0,1102	9,32
0,0532	8,18	0,1140	9,37
0,0570	8,32	0,1178	9,41

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.17. (Continuación)**

Rama básica (continuación)			
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,1216	9,45	0,1557	9,80
0,1253	9,49	0,1595	9,83
0,1291	9,53	0,1633	9,87
0,1329	9,57	0,1671	9,91
0,1367	9,61	0,1709	9,94
0,1405	9,65	0,1747	9,98
0,1443	9,69	0,1785	10,01
0,1481	9,72	0,1823	10,05
0,1519	9,76	0,1861	10,09

**Tabla 4.18. Titulación potenciométrica del ramón (2 min)**

Condiciones experimentales:

[Ramón]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 2 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,15	0,0645	4,15
0,0038	5,02	0,0683	4,11
0,0076	4,92	0,0721	4,07
0,0114	4,84	0,0759	4,03
0,0152	4,77	0,0797	4,00
0,0190	4,70	0,0835	3,96
0,0228	4,64	0,0873	3,93
0,0266	4,58	0,0910	3,90
0,0303	4,53	0,0948	3,86
0,0341	4,48	0,0986	3,83
0,0379	4,44	0,1024	3,80
0,0417	4,39	0,1062	3,77
0,0455	4,35	0,1100	3,74
0,0493	4,31	0,1138	3,71
0,0531	4,26	0,1176	3,69
0,0569	4,22	0,1214	3,66
0,0607	4,18	0,1252	3,63

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.18. (Continuación)**

Rama ácida (continuación)			
Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,1290	3,61	0,2466	2,95
0,1328	3,58	0,2504	2,93
0,1366	3,55	0,2542	2,91
0,1404	3,53	0,2580	2,90
0,1442	3,50	0,2618	2,88
0,1479	3,48	0,2655	2,86
0,1517	3,46	0,2693	2,85
0,1555	3,43	0,2731	2,83
0,1593	3,41	0,2769	2,82
0,1631	3,39	0,2807	2,80
0,1669	3,36	0,2845	2,78
0,1707	3,34	0,2883	2,77
0,1745	3,32	0,2921	2,75
0,1783	3,29	0,2959	2,74
0,1821	3,27	0,2997	2,72
0,1859	3,25	0,3035	2,71
0,1897	3,23	0,3073	2,70
0,1935	3,21	0,3111	2,68
0,1973	3,19	0,3149	2,67
0,2011	3,17	0,3187	2,65
0,2049	3,15	0,3225	2,64
0,2086	3,13	0,3262	2,63
0,2124	3,11	0,3300	2,62
0,2162	3,09	0,3338	2,60
0,2200	3,07	0,3376	2,59
0,2238	3,05	0,3414	2,57
0,2276	3,04	0,3452	2,55
0,2314	3,02	0,3490	2,54
0,2352	3,00	0,3528	2,53
0,2390	2,98	0,3566	2,52
0,2428	2,97	0,3604	2,50

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.18. (Continuación)**

Rama básica			
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,23	0,0946	8,69
0,0038	5,33	0,0984	8,75
0,0076	5,44	0,1021	8,82
0,0113	5,59	0,1059	8,88
0,0151	5,73	0,1097	8,94
0,0189	5,88	0,1135	8,99
0,0227	6,04	0,1173	9,04
0,0265	6,22	0,1210	9,09
0,0303	6,41	0,1248	9,13
0,0340	6,60	0,1286	9,17
0,0378	6,79	0,1324	9,21
0,0416	6,97	0,1362	9,25
0,0454	7,15	0,1400	9,28
0,0492	7,33	0,1437	9,32
0,0530	7,49	0,1475	9,36
0,0567	7,66	0,1513	9,39
0,0605	7,80	0,1551	9,43
0,0643	7,94	0,1589	9,46
0,0681	8,06	0,1627	9,50
0,0719	8,17	0,1664	9,53
0,0757	8,27	0,1702	9,56
0,0794	8,35	0,1740	9,60
0,0832	8,44	0,1778	9,63
0,0870	8,53	0,1816	9,66
0,0908	8,61	0,1854	9,69

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.19. Titulación potenciométrica del ramón (5 min)**

Condiciones experimentales:

[Ramón]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 5 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,07	0,1179	3,74
0,0038	4,99	0,1218	3,71
0,0076	4,92	0,1256	3,68
0,0114	4,86	0,1294	3,65
0,0152	4,81	0,1332	3,63
0,0190	4,74	0,1370	3,61
0,0228	4,69	0,1408	3,58
0,0266	4,63	0,1446	3,56
0,0304	4,58	0,1484	3,53
0,0342	4,53	0,1522	3,51
0,0380	4,48	0,1560	3,48
0,0419	4,44	0,1598	3,46
0,0457	4,39	0,1636	3,43
0,0495	4,35	0,1674	3,40
0,0533	4,31	0,1712	3,38
0,0571	4,26	0,1750	3,35
0,0609	4,23	0,1788	3,33
0,0647	4,19	0,1826	3,30
0,0685	4,15	0,1864	3,28
0,0723	4,12	0,1902	3,26
0,0761	4,09	0,1940	3,23
0,0799	4,05	0,1978	3,21
0,0837	4,02	0,2017	3,19
0,0875	3,99	0,2055	3,17
0,0913	3,96	0,2093	3,14
0,0951	3,93	0,2131	3,12
0,0989	3,90	0,2169	3,10
0,1027	3,86	0,2207	3,08
0,1065	3,84	0,2245	3,06
0,1103	3,80	0,2283	3,04
0,1141	3,77	0,2321	3,02

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.19. (Continuación)**

Rama ácida (continuación)			
Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,2359	3,00	0,3158	2,72
0,2397	2,98	0,3196	2,71
0,2435	2,96	0,3234	2,70
0,2473	2,94	0,3272	2,68
0,2511	2,92	0,3310	2,67
0,2549	2,90	0,3348	2,66
0,2587	2,88	0,3386	2,65
0,2625	2,86	0,3424	2,63
0,2663	2,85	0,3462	2,62
0,2701	2,85	0,3500	2,61
0,2739	2,84	0,3538	2,60
0,2777	2,83	0,3576	2,58
0,2816	2,82	0,3615	2,57
0,2854	2,81	0,3653	2,56
0,2892	2,80	0,3691	2,55
0,2930	2,79	0,3729	2,54
0,2968	2,78	0,3767	2,52
0,3006	2,77	0,3805	2,51
0,3044	2,76	0,3843	2,50
0,3082	2,74	0,3881	2,49
0,3120	2,73	0,3919	2,48

Rama básica			
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,17	0,0416	6,80
0,0038	5,26	0,0454	7,00
0,0076	5,35	0,0492	7,19
0,0113	5,44	0,0529	7,38
0,0151	5,56	0,0567	7,57
0,0189	5,70	0,0605	7,74
0,0227	5,86	0,0643	7,89
0,0265	6,03	0,0681	8,03
0,0302	6,21	0,0718	8,15
0,0340	6,40	0,0756	8,26
0,0378	6,60	0,0794	8,36

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.19. (Continuación)**

---

Rama básica (continuación)

<b>Vol. NaOH, mL</b>	<b>pH tras cada adición</b>	<b>Vol. NaOH, mL</b>	<b>pH tras cada adición</b>
0,0832	8,44	0,1512	9,36
0,0870	8,52	0,1550	9,40
0,0907	8,60	0,1588	9,43
0,0945	8,67	0,1626	9,46
0,0983	8,74	0,1664	9,51
0,1021	8,79	0,1701	9,56
0,1059	8,85	0,1739	9,59
0,1096	8,90	0,1777	9,62
0,1134	8,95	0,1815	9,65
0,1172	9,00	0,1853	9,68
0,1210	9,05	0,1890	9,71
0,1248	9,09	0,1928	9,73
0,1286	9,13	0,1966	9,75
0,1323	9,17	0,2004	9,77
0,1361	9,22	0,2042	9,78
0,1399	9,25	0,2079	9,80
0,1437	9,29	0,2117	9,83
0,1475	9,32	0,2155	9,86

---

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.20. Titulación potenciométrica del ramón lavado (2 min)**

Condiciones experimentales:

[Ramón]: 40 g/L

Temp. de trabajo: 25 °C

Burbujeo de nitrógeno

[NaOH] inicial: 0,1 N

[HCl] inicial: 0,1 N

Tiempo entre adiciones de titulante: 2 min

Rama ácida

Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,56	0,2432	3,38
0,0760	5,25	0,2508	3,35
0,0152	5,05	0,2584	3,33
0,0228	4,89	0,2660	3,30
0,0304	4,76	0,2736	3,28
0,0380	4,64	0,2812	3,25
0,0456	4,55	0,2888	3,23
0,0532	4,46	0,2964	3,21
0,0608	4,38	0,3040	3,19
0,0684	4,31	0,3116	3,17
0,0760	4,23	0,3192	3,14
0,0836	4,17	0,3268	3,12
0,0912	4,12	0,3344	3,10
0,0988	4,06	0,3420	3,08
0,1064	4,01	0,3496	3,06
0,1140	3,96	0,3572	3,04
0,1216	3,91	0,3648	3,02
0,1292	3,87	0,3724	3,01
0,1368	3,83	0,3800	2,99
0,1444	3,78	0,3876	2,97
0,1520	3,75	0,3952	2,95
0,1596	3,71	0,4028	2,93
0,1672	3,68	0,4104	2,92
0,1748	3,64	0,4180	2,90
0,1824	3,61	0,4256	2,88
0,1900	3,58	0,4332	2,87
0,1976	3,55	0,4408	2,85
0,2052	3,52	0,4484	2,83
0,2128	3,49	0,4560	2,82
0,2204	3,46	0,4636	2,80
0,2280	3,43	0,4712	2,79
0,2356	3,40	0,4788	2,77

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.20. (Continuación)**

Rama ácida (continuación)			
Vol. HCl, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,4864	2,76	0,5700	2,60
0,4940	2,74	0,5776	2,58
0,5016	2,73	0,5852	2,57
0,5092	2,71	0,5928	2,56
0,5168	2,70	0,6004	2,54
0,5244	2,68	0,6080	2,53
0,5320	2,67	0,6156	2,52
0,5396	2,65	0,6232	2,51
0,5472	2,64	0,6308	2,49
0,5548	2,63	0,6384	2,48
0,5624	2,61	0,6460	2,47
Rama básica			
Vol. NaOH, mL	Vol. NaOH, mL	Vol. NaOH, mL	Vol. NaOH, mL
0,0000	5,58	0,0760	9,77
0,0076	6,38	0,0836	9,87
0,0152	7,66	0,0912	9,95
0,0228	8,32	0,0988	10,02
0,0304	8,69	0,1064	10,10
0,0380	8,97	0,1140	10,16
0,0456	9,21	0,1216	10,23
0,0532	9,40	0,1292	10,29
0,0608	9,54	0,1368	10,34
0,0684	9,66	0,1444	10,42

#### 4. Resultados experimentales

---

**Tabla 4.21. Distribución por fracciones de tamaño del ramón**

Condiciones experimentales:  
Masa de ramón triturada: 100 g

Fracción de tamaño mm	Masa de ramón g
X > 1,00	3,1490
0,710 < X ≤ 1,00	22,2310
0,500 < X ≤ 0,710	34,0070
0,355 < X ≤ 0,500	14,3690
0,250 < X ≤ 0,355	10,1990
X < 0,250	16,2660

**Tabla 4.22. Carbono orgánico total disuelto en función del tiempo para el ramón**

Condiciones experimentales:  
[Ramón]: 10 g/L  
Temperatura: 25 °C

Tiempo, min	Carbono orgánico disuelto, mg/L
5	279,60
15	361,12
30	389,14
70	390,43
120	403,16
300	443,46
600	487,23

**Tabla 4.23. Obtención del punto de carga cero por el método de deriva de pH para el ramón**

Condiciones experimentales:  
[Ramón]: 10 g/L  
Temperatura: 25 °C

pH inicial	pH final
3,01	4,38
3,96	4,51
5,10	4,53
6,05	4,58

#### 4. Resultados experimentales

---

**Tabla 4.24. Obtención del punto isoeléctrico por el método de medida del potencial zeta para el ramón**

Condiciones experimentales:

[Ramón]: 10 g/L

Temperatura: 25 °C

<b>pH inicial</b>	<b>Potencial zeta, mV</b>
3,09	53,00
4,08	33,00
5,01	2,00
6,02	-38,00
7,03	-98,00
7,96	-159,00
8,82	-229,00
9,80	-290,00
10,81	-370,00

## 4. Resultados experimentales

### 4.2. BIOSORCIÓN

#### 4.2.1. Biosorción de Pb (II)

**Tabla 4.25. Influencia del pH en una disolución de Pb (II)**

Condiciones experimentales:

[Pb(II)] inicial: 10 mg/L

Vol. disolución utilizado: 100 mL

Temp. de trabajo: 25 °C

Velocidad de agitación: 300 r.p.m.

Duración del experimento: 120 min.

[biosorbente]: 0 mg/L (en blanco)

pH de trabajo	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L
3	10,27
4	10,36
5	10,01
6	9,45
7	1,42
8	1,25
9	1,50
10	0,80
11	1,34

**Tabla 4.26. Influencia del pH en la biosorción de Pb (II)**

Condiciones experimentales:

[Pb (II)] inicial: 10 mg/L

Vol. disolución utilizado: 100 mL

Temp. de trabajo: 25 °C

Velocidad de agitación: 300 r.p.m.

Duración del experimento: 120 min.

Tamaño de biosorbente < 1mm

[biosorbente]: 10 g/L

pH	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L		
	Hueso	Alpeorujo	Ramón
1	10,00	10,00	10,00
2	6,59	3,43	3,13
3	3,72	2,12	0,91
4	2,44	1,65	0,27
5	2,26	1,71	0,20
6	2,22	1,44	0,25

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.27. Evolución del pH de una disolución de Pb (II) con presencia de biosorbente**

Condiciones experimentales:

[Pb (II)] inicial: 10 mg/L

Vol. disolución utilizado: 100 mL

Temp. de trabajo: 25 °C

Velocidad de agitación: 300 r.p.m.

Duración del experimento: 120 min.

Tamaño de biosorbente < 1mm

[biosorbente]: 10 g/L

pH	pH final		
	Hueso	Alpeorajo	Ramón
1	1,10	1,09	0,88
2	1,86	2,30	2,10
3	3,33	4,05	3,87
4	4,13	4,54	4,66
5	5,01	4,63	4,87
6	5,69	4,66	4,91

**Tabla 4.28. Influencia de la concentración del biosorbente en la biosorción de Pb (II)**

Condiciones experimentales:

[Pb (II)] inicial: 10 mg/L

Vol. disolución utilizado: 100 mL

Temp. de trabajo: 25 °C

Velocidad de agitación: 300 r.p.m.

Duración del experimento: 120 min.

Tamaño del biosorbente < 1mm

[Hueso], g/L	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L		
	pH 4	pH 5	pH 6
2	7,15	5,07	3,05
6	4,91	3,08	2,73
10	3,14	2,28	2,04
14	2,68	2,19	1,71
18	2,49	2,18	2,22
22	2,69	2,45	2,09

[Alpeorajo], g/L	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L		
	pH 4	pH 5	pH 6
2	4,30	4,80	3,80
6	2,20	2,21	2,10
10	1,15	1,70	1,24
14	1,39	1,50	1,50
18	1,41	1,41	1,62
22	1,32	1,18	1,50

[Ramón], g/L	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L		
	pH 4	pH 5	pH 6
2	1,02	0,83	1,04
6	0,72	0,63	0,68
10	0,33	0,21	0,35
14	0,70	0,48	0,60
18	0,64	0,49	0,74
22	0,72	0,57	0,52

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.29. Influencia del tamaño de partícula en la biosorción de Pb (II)**

Condiciones experimentales:  
 [Pb(II)] inicial: 10 mg/L  
 Vol. disolución utilizado: 100 mL  
 Temp. de trabajo: 25 °C

Velocidad de agitación: 300 r.p.m.  
 Duración del experimento: 120 min.  
 [biosorbente]: 10 g/L

Tamaño, mm	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L		
	Hueso	Alpeorujó	Ramón
X < 0,250	1,81	1,98	1,17
0,250 < X ≤ 0,355	2,15	1,84	1,12
0,355 < X ≤ 0,500	2,91	2,00	1,01
0,500 < X ≤ 0,710	2,90	1,94	1,23
0,710 < X ≤ 1,00	3,02	2,21	1,37
X > 1,00	3,20	2,40	2,11

**Tabla 4.30. Influencia del tiempo de contacto en la biosorción de Pb (II)**

Condiciones experimentales:  
 [Pb (II)] inicial: 10 mg/L  
 Vol. disolución utilizado: 100 mL  
 Temp. de trabajo: 25 °C  
 Velocidad de agitación: 300 r.p.m.

Duración del experimento: 120 min.  
 Tamaño de biosorbente < 1mm  
 [biosorbente]: 10 g/L

Tiempo, min	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L		
	Hueso	Alpeorujó	Ramón
1	4,97	5,83	1,95
5	3,45	4,31	1,34
15	2,47	3,06	1,10
30	2,34	2,36	0,98
60	2,05	1,94	0,97
90	1,89	1,53	0,61
120	2,00	1,67	0,60
150	1,75	1,67	0,61
180	1,59	1,66	0,62
240	1,45	1,39	0,49
300	1,45	1,53	0,60
360	1,50	1,67	0,73
420	1,53	1,53	0,61
480	1,64	1,52	0,49
540	1,71	1,66	0,61
600	1,59	1,67	0,49

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.31. Cinética de biosorción de Pb (II): Influencia de la concentración del metal**

Condiciones experimentales: Duración del experimento: 120 min.  
 Vol. disolución utilizado: 100 mL pH inicial: 5  
 Temp. de trabajo: 25 °C Tamaño de biosorbente < 1mm  
 Velocidad de agitación: 300 r.p.m. [biosorbente]: 10 g/L

HUESO									
Tiempo, min	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L								
	10 <sup>(*)</sup>	20 <sup>(*)</sup>	40 <sup>(*)</sup>	60 <sup>(*)</sup>	80 <sup>(*)</sup>	100 <sup>(*)</sup>	140 <sup>(*)</sup>	180 <sup>(*)</sup>	220 <sup>(*)</sup>
Blanco	7,42	15,82	36,03	57,04	72,79	90,04	126,24	171,14	215,62
0,5	4,13	10,61	28,01	43,23	55,20	70,12	103,61	145,81	182,61
1	3,94	9,03	25,62	37,79	53,59	67,32	98,00	144,01	175,85
2	3,42	7,21	23,65	36,58	52,81	64,25	93,82	142,23	173,44
4	2,53	6,23	19,27	32,42	50,42	60,09	93,83	140,40	167,27
8	2,16	5,84	17,26	28,83	45,58	59,24	92,42	132,62	163,43
15	1,94	5,62	15,24	27,00	44,00	57,04	89,61	129,84	159,82
30	2,05	4,85	14,42	28,80	41,62	55,08	86,01	126,26	159,05
45	1,86	4,44	12,43	27,62	40,81	54,11	84,29	124,80	158,78
60	1,74	3,81	11,19	28,78	36,03	53,34	79,02	123,23	156,57
90	1,63	3,69	11,22	27,60	36,05	52,25	77,05	119,58	157,79
120	1,46	4,00	10,28	28,21	35,97	51,27	77,20	123,19	157,02
ALPEORUJO									
Tiempo, min	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L								
	10 <sup>(*)</sup>	20 <sup>(*)</sup>	40 <sup>(*)</sup>	60 <sup>(*)</sup>	80 <sup>(*)</sup>	100 <sup>(*)</sup>	140 <sup>(*)</sup>	180 <sup>(*)</sup>	220 <sup>(*)</sup>
Blanco	8,32	18,00	37,60	59,99	70,02	80,03	126,08	162,01	219,04
0,5	6,09	13,93	32,00	54,02	63,24	75,98	103,66	135,06	198,02
1	5,42	13,81	29,63	53,42	56,81	72,00	102,18	122,41	189,26
2	4,38	13,64	29,21	51,63	53,60	67,94	99,40	117,00	184,83
4	3,89	12,40	26,83	48,02	50,45	63,00	95,25	107,96	173,84
8	3,24	10,80	24,41	44,95	49,63	60,00	89,62	102,62	171,62
15	2,62	9,00	21,62	41,89	47,23	54,05	81,24	100,81	162,81
30	2,19	7,02	19,24	37,22	43,22	49,88	79,83	102,60	154,01
45	1,77	5,94	17,23	36,00	42,46	47,98	78,46	99,00	151,81
60	1,74	5,23	17,65	35,89	41,66	48,05	75,62	97,20	154,01
90	1,42	4,82	16,03	35,42	39,23	47,09	72,80	100,83	158,44
120	1,50	5,01	16,44	33,63	39,24	49,02	71,43	99,03	156,20
RAMÓN									
Tiempo, min	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L								
	10 <sup>(*)</sup>	20 <sup>(*)</sup>	40 <sup>(*)</sup>	60 <sup>(*)</sup>	80 <sup>(*)</sup>	100 <sup>(*)</sup>	140 <sup>(*)</sup>	180 <sup>(*)</sup>	220 <sup>(*)</sup>
Blanco	8,90	18,05	37,64	57,04	70,01	82,02	126,00	171,01	213,40
0,5	3,31	9,04	14,86	28,23	40,00	66,00	92,41	118,85	165,00
1	2,12	6,62	13,61	21,62	30,40	57,00	91,04	117,06	156,21
2	1,83	5,03	12,06	17,37	22,41	53,05	75,57	108,00	143,03
4	1,61	3,65	9,24	15,64	21,63	50,06	63,00	90,00	114,50
8	1,33	2,86	6,85	10,77	16,00	40,00	54,64	80,98	94,61
15	0,94	2,42	6,11	10,19	15,23	32,98	46,21	59,39	83,60
30	0,70	1,96	4,77	8,42	13,58	25,04	36,43	52,19	77,01
45	0,75	2,03	4,02	7,20	10,44	21,00	30,80	46,83	66,00
60	0,74	2,02	4,00	6,58	9,66	18,03	29,15	41,40	61,61
90	0,60	1,81	3,63	6,65	8,79	15,02	23,80	41,42	57,20
120	0,55	1,85	3,64	5,40	9,64	15,99	23,80	41,40	59,44

(\*) Concentración inicial de Pb(II), mg/L

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.32. Cinética de biosorción de Pb (II): Influencia de la temperatura**

Condiciones experimentales:  
 [Pb (II)] inicial: 10 mg/L  
 Vol. disolución utilizado: 100 mL  
 Velocidad de agitación: 300 r.p.m.

pH inicial: 5  
 Duración del experimento: 120 min.  
 Tamaño de biosorbente < 1mm  
 [biosorbente]: 10 g/L

HUESO			
Tiempo, min	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L		
	25 °C	40 °C	60 °C
0,5	6,71	6,12	5,57
1	6,52	5,30	4,87
2	6,03	4,74	4,29
4	5,15	4,10	3,94
8	4,68	3,61	3,81
15	4,50	3,20	3,51
30	4,59	3,01	3,23
45	4,45	2,93	3,21
60	4,31	3,02	3,19
90	4,24	2,75	3,07
120	4,02	2,74	3,09

ALPEORUJO			
Tiempo, min	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L		
	25 °C	40 °C	60 °C
0,5	7,80	9,12	9,70
1	7,10	8,49	8,95
2	6,14	7,92	8,67
4	5,65	7,21	7,70
8	4,87	6,45	6,86
15	4,32	5,70	6,43
30	3,88	5,02	6,18
45	3,54	4,34	5,99
60	3,43	4,23	5,71
90	3,10	4,29	5,29
120	3,19	4,07	4,94

RAMÓN			
Tiempo, min	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L		
	25 °C	40 °C	60 °C
0,5	4,40	7,88	8,40
1	3,22	7,23	7,77
2	2,90	6,41	7,52
4	2,73	5,00	5,86
8	2,40	4,45	5,03
15	2,04	3,75	4,44
30	1,80	3,40	3,78
45	1,78	3,31	3,03
60	1,85	2,99	2,63
90	1,71	2,72	2,37
120	1,63	2,74	2,37

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.33. Equilibrio de biosorción de Pb (II)**

Condiciones experimentales:

Vol. disolución utilizado: 100 mL      pH inicial: 5  
 Velocidad de agitación: 300 r.p.m.      Tamaño de biosorbente < 1mm  
 Duración del experimento: 120 min.      [biosorbente]: 10 g/L

HUESO					
25 °C		40 °C		60 °C	
[Pb] <sub>inicial</sub> mg/L	[Pb] <sub>final</sub> mg/L	[Pb] <sub>inicial</sub> mg/L	[Pb] <sub>final</sub> mg/L	[Pb] <sub>inicial</sub> mg/L	[Pb] <sub>final</sub> mg/L
7,42	1,46	10,00	2,74	9,30	2,37
15,82	4,00	16,88	5,04	18,14	5,48
36,03	10,28	37,60	11,84	34,56	14,76
57,04	28,21	60,00	25,08	55,50	20,64
72,79	35,97	78,64	45,44	74,36	38,96
90,04	51,27	97,70	58,00	93,60	56,90
126,24	77,20	126,00	77,70	127,78	88,88
171,14	123,19	162,90	119,70	172,26	127,08
215,62	157,02	213,84	157,64	210,98	161,66
348,60	285,40	346,70	289,30	338,70	290,70
455,70	395,60	468,20	409,40	466,31	412,32
738,70	677,30	735,30	681,20	741,22	691,52
989,70	929,10	992,40	933,30	990,70	937,61

ALPEORUJO					
25 °C		40 °C		60 °C	
[Pb] <sub>inicial</sub> mg/L	[Pb] <sub>final</sub> mg/L	[Pb] <sub>inicial</sub> mg/L	[Pb] <sub>inicial</sub> mg/L	[Pb] <sub>final</sub> mg/L	[Pb] <sub>inicial</sub> mg/L
8,32	1,50	10,00	4,07	9,88	4,82
18,00	5,01	17,40	4,80	17,46	6,44
37,60	16,44	35,88	17,96	36,28	20,28
59,99	33,63	54,00	28,50	53,82	30,72
70,02	39,24	79,98	43,44	72,96	44,08
80,03	49,02	97,70	57,80	92,70	55,70
126,08	71,43	126,81	80,22	126,00	81,62
162,01	99,03	162,00	102,60	166,32	109,44
219,04	156,20	197,02	128,82	194,04	121,76
341,80	214,80	354,21	236,40	353,60	225,73
455,48	273,51	486,50	282,33	455,75	270,17
697,49	478,88	734,58	487,08	716,25	499,44
960,50	726,33	1003,5	764,33	986,50	755,30

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.33. (Continuación)**

RAMÓN					
25 °C		40 °C		60 °C	
[Pb] <sub>inicial</sub> mg/L	[Pb] <sub>final</sub> mg/L	[Pb] <sub>inicial</sub> mg/L	[Pb] <sub>inicial</sub> mg/L	[Pb] <sub>final</sub> mg/L	[Pb] <sub>inicial</sub> mg/L
8,90	0,55	9,20	1,94	10,01	2,37
18,05	1,85	16,60	1,64	17,88	3,12
37,64	3,64	35,68	4,68	39,79	5,32
57,04	5,40	52,52	11,76	56,80	9,48
70,01	9,64	72,00	16,96	71,82	15,04
82,02	15,99	95,70	19,50	93,71	20,60
126,00	23,80	126,06	27,30	133,84	33,46
171,01	41,40	163,98	46,98	162,00	49,06
213,40	59,44	199,11	59,62	199,12	75,66
350,00	186,41	352,00	172,00	322,20	141,87
469,75	271,33	504,01	307,50	495,00	281,33
720,42	497,22	759,17	501,67	734,98	498,75
979,50	734,33	1073,5	797,67	934,99	666,03

## 4. Resultados experimentales

### 4.2.2. Biosorción en sistemas binarios Pb (II)/Cr (III)

**Tabla 4.34. Mezclas para la biosorción de Pb (II)-Cr (III)**

Condiciones experimentales: Temperatura: 25 °C  
 Vol. disolución utilizado: 100 mL pH inicial: 4, 5, 6  
 Velocidad de agitación: 300 r.p.m. Tamaño de biosorbente < 1mm  
 Duración del experimento: 120 min. [biosorbente]: 10 g/L

HUESO			
		[Pb(II)] <sub>final</sub> , mg/L	[Cr(III)] <sub>final</sub> , mg/L
MO (5/15)	pH 4	2,74	12,52
	pH 5	2,37	9,68
	pH 6	2,62	7,40
M1 (10/10)	pH 4	4,78	7,41
	pH 5	3,90	4,65
	pH 6	4,41	4,28
M2 (15/5)	pH 4	6,50	3,18
	pH 5	6,32	3,26
	pH 6	4,82	3,09
ALPEORUJO			
		[Pb(II)] <sub>final</sub> , mg/L	[Cr(III)] <sub>final</sub> , mg/L
MO (5/15)	pH 4	1,22	8,96
	pH 5	1,21	8,88
	pH 6	1,61	10,32
M1 (10/10)	pH 4	3,52	5,19
	pH 5	2,29	5,16
	pH 6	3,73	6,30
M2 (15/5)	pH 4	4,62	2,40
	pH 5	3,84	2,66
	pH 6	3,94	3,60
RAMÓN			
		[Pb(II)] <sub>final</sub> , mg/L	[Cr(III)] <sub>final</sub> , mg/L
MO (5/15)	pH 4	0,35	5,32
	pH 5	0,59	5,80
	pH 6	1,22	6,12
M1 (10/10)	pH 4	0,69	2,88
	pH 5	1,11	4,02
	pH 6	2,94	3,82
M2 (15/5)	pH 4	1,22	1,64
	pH 5	1,16	1,56
	pH 6	2,28	2,12

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.35. Mezclas para la biosorción de Pb (II)-Cr (III)**

Condiciones experimentales: Temperatura: 25 °C  
 Vol. disolución utilizado: 100 mL pH inicial: 5  
 Velocidad de agitación: 300 r.p.m. Tamaño de biosorbente < 1mm  
 Duración del experimento: 120 min. [biosorbente]: 10 g/L

HUESO									
	[metal], mg/L								
	10 (*)	20 (*)	40 (*)	60 (*)	80 (*)	100 (*)	140 (*)	180 (*)	220 (*)
[Pb] <sub>inicial</sub>	5,00	7,36	22,3	30,99	35,72	42,90	69,79	94,77	112,31
[Pb] <sub>final</sub>	0,00	2,03	8,65	15,82	19,68	26,44	64,05	83,25	102,85
[Cr] <sub>inicial</sub>	5,00	8,98	19,55	24,64	35,70	45,08	72,20	89,04	111,60
[Cr] <sub>final</sub>	2,71	5,62	13,29	21,6	29,44	39,50	63,40	80,64	99,60

ALPEORUJO									
	[metal], mg/L								
	10 (*)	20 (*)	40 (*)	60 (*)	80 (*)	100 (*)	140 (*)	180 (*)	220 (*)
[Pb] <sub>inicial</sub>	4,78	8,68	19,15	31,56	44,16	52,45	71,20	84,80	96,70
[Pb] <sub>final</sub>	2,05	3,87	5,81	11,14	20,02	28,75	35,78	49,92	59,10
[Cr] <sub>inicial</sub>	4,86	8,30	18,85	28,10	37,70	47,40	69,40	86,00	107,40
[Cr] <sub>final</sub>	2,13	4,70	10,46	17,80	28,10	35,25	48,20	56,16	72,54

RAMÓN									
	[metal], mg/L								
	10 (*)	20 (*)	40 (*)	60 (*)	80 (*)	100 (*)	140 (*)	180 (*)	220 (*)
[Pb] <sub>inicial</sub>	5,79	10,81	17,04	27,20	41,56	50,75	63,10	80,00	88,30
[Pb] <sub>final</sub>	0,69	1,15	3,08	4,85	11,44	16,90	21,18	36,00	56,20
[Cr] <sub>inicial</sub>	5,40	8,76	17,10	25,20	32,90	49,30	65,20	77,25	96,60
[Cr] <sub>final</sub>	1,24	2,65	7,02	10,96	17,90	34,92	42,24	55,08	63,80

(\*) Concentración inicial de Pb(II)/Cr(III), mg/L

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.36. Isothermas de biosorción de Pb (II) con la presencia de Cr (III): Influencia de la concentración de Cr (III)**

Condiciones experimentales:

Vol. disolución utilizado: 100 mL

pH inicial: 5

Temp. de trabajo: 25 °C

Tamaño de biosorbente < 1mm

Velocidad de agitación: 300 r.p.m.

[biosorbente]: 10 g/L

Duración del experimento: 120 min.

HUESO			
[Cr(III)] <sub>inicial</sub> , mg/L	[Pb (II)] <sub>inicial</sub> , mg/L	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L	
10	10 <sup>(*)</sup>	10,60	5,65
	40 <sup>(*)</sup>	39,80	27,60
	80 <sup>(*)</sup>	82,56	65,56
	160 <sup>(*)</sup>	165,35	140,51
	220 <sup>(*)</sup>	221,97	191,78
	500 <sup>(*)</sup>	486,05	445,00
	1000 <sup>(*)</sup>	976,30	934,00
80	10 <sup>(*)</sup>	10,79	7,37
	40 <sup>(*)</sup>	42,76	32,02
	80 <sup>(*)</sup>	78,56	64,74
	160 <sup>(*)</sup>	141,45	123,40
	220 <sup>(*)</sup>	195,72	172,48
	500 <sup>(*)</sup>	450,70	420,00
	1000 <sup>(*)</sup>	881,50	847,00
220	10 <sup>(*)</sup>	10,58	8,03
	40 <sup>(*)</sup>	39,70	33,90
	80 <sup>(*)</sup>	76,92	68,14
	160 <sup>(*)</sup>	134,95	121,82
	220 <sup>(*)</sup>	188,79	172,37
	500 <sup>(*)</sup>	439,30	419,50
	1000 <sup>(*)</sup>	874,50	854,90
500	10 <sup>(*)</sup>	10,62	9,07
	40 <sup>(*)</sup>	39,68	36,08
	80 <sup>(*)</sup>	75,60	68,00
	160 <sup>(*)</sup>	132,00	121,17
	220 <sup>(*)</sup>	189,75	178,00
	500 <sup>(*)</sup>	434,00	421,50
	1000 <sup>(*)</sup>	865,00	853,00

(\*) Concentración teórica inicial de Pb(II), mg/L

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.36. (Continuación)**

ALPEORUJO			
<b>[Cr(III)]<sub>inicial</sub>, mg/L</b>		<b>[Pb (II)]<sub>inicial</sub>, mg/L</b>	<b>[Pb (II)]<sub>final</sub>, mg/L</b>
10	10 <sup>(*)</sup>	11,56	2,05
	40 <sup>(*)</sup>	40,88	13,88
	80 <sup>(*)</sup>	83,52	35,48
	160 <sup>(*)</sup>	160,16	79,10
	220 <sup>(*)</sup>	219,34	118,35
	500 <sup>(*)</sup>	474,50	267,25
	1000 <sup>(*)</sup>	892,00	635,50
80	10 <sup>(*)</sup>	9,74	2,35
	40 <sup>(*)</sup>	39,64	16,36
	80 <sup>(*)</sup>	79,28	36,76
	160 <sup>(*)</sup>	143,64	72,24
	220 <sup>(*)</sup>	195,58	104,06
	500 <sup>(*)</sup>	459,50	280,75
	1000 <sup>(*)</sup>	863,00	642,50
220	10 <sup>(*)</sup>	9,00	3,28
	40 <sup>(*)</sup>	42,32	20,06
	80 <sup>(*)</sup>	86,20	41,68
	160 <sup>(*)</sup>	161,00	84,98
	220 <sup>(*)</sup>	217,36	131,33
	500 <sup>(*)</sup>	486,00	329,50
	1000 <sup>(*)</sup>	912,50	739,00
500	10 <sup>(*)</sup>	10,68	6,59
	40 <sup>(*)</sup>	44,68	21,92
	80 <sup>(*)</sup>	92,20	52,08
	160 <sup>(*)</sup>	139,58	87,29
	220 <sup>(*)</sup>	206,69	145,86
	500 <sup>(*)</sup>	437,00	297,25
	1000 <sup>(*)</sup>	892,50	734,00

(\*) Concentración teórica inicial de Pb(II), mg/L

#### 4. Resultados experimentales

**Tabla 4.36. (Continuación)**

RAMÓN			
[Cr(III)] <sub>inicial</sub> , mg/L		[Pb (II)] <sub>inicial</sub> , mg/L	[Pb (II)] <sub>final</sub> , mg/L
10	10 <sup>(*)</sup>	11,04	2,43
	40 <sup>(*)</sup>	40,54	13,84
	80 <sup>(*)</sup>	80,64	31,48
	160 <sup>(*)</sup>	138,53	60,69
	220 <sup>(*)</sup>	199,54	90,42
	500 <sup>(*)</sup>	477,75	328,75
	1000 <sup>(*)</sup>	932,00	777,50
80	10 <sup>(*)</sup>	12,20	3,94
	40 <sup>(*)</sup>	47,32	21,76
	80 <sup>(*)</sup>	91,92	47,44
	160 <sup>(*)</sup>	149,96	78,36
	220 <sup>(*)</sup>	223,30	118,16
	500 <sup>(*)</sup>	502,00	358,75
	1000 <sup>(*)</sup>	930,50	784,00
220	10 <sup>(*)</sup>	13,20	5,78
	40 <sup>(*)</sup>	50,40	29,02
	80 <sup>(*)</sup>	81,84	47,20
	160 <sup>(*)</sup>	139,34	85,77
	220 <sup>(*)</sup>	215,32	143,64
	500 <sup>(*)</sup>	484,00	376,00
	1000 <sup>(*)</sup>	939,00	804,50
500	10 <sup>(*)</sup>	12,90	7,41
	40 <sup>(*)</sup>	41,96	24,82
	80 <sup>(*)</sup>	92,80	60,64
	160 <sup>(*)</sup>	150,08	99,40
	220 <sup>(*)</sup>	228,25	166,32
	500 <sup>(*)</sup>	555,50	463,00
	1000 <sup>(*)</sup>	937,00	822,00

<sup>(\*)</sup> Concentración teórica inicial de Pb(II), mg/L

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

---

Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados



## 5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOSORBENTES

### 5.1.1. Análisis granulométrico

Se ha realizado un estudio granulométrico de los biosorbentes con objeto de determinar la distribución de tamaños de los mismos después de su trituración. Para ello, se ha procedido a la trituración del sólido y su posterior separación por tamaños, utilizando tamices normalizados de la serie ASTM (American Society for Testing Materials) con los tamaños de malla que se recogen en la **Tabla 5.1**. Así mismo, en la **Figura 5.1** se muestra el porcentaje que representa cada fracción de tamaños con respecto a la masa total, para los tres sólidos analizados.

Tabla 5.1. Tamices normalizados por la A.S.T.M. utilizados en el estudio granulométrico de los biosorbentes

Nº malla (ASTM E11)	Tamaño, mm
60	0,250
45	0,355
35	0,500
25	0,710
18	1,000

Puede observarse que la distribución de tamaños para los tres biosorbentes es desigual, especialmente para el hueso de aceituna cuyo contenido en partículas de tamaño superior a 1,000 mm es sensiblemente superior a la de los otros dos biosorbentes. No obstante, las fracciones 0,500-0,710 mm y 0,710-1,000 mm representan conjuntamente algo más del 50 % del total en los tres sólidos. El resto de fracciones se encuentran por debajo del 15 % y en algunos casos no alcanzan el 5 %. Esto indica que el tamaño de partícula para los tres sólidos analizados se encuentra comprendido mayoritariamente entre 0,500 y 1,000 mm.

## 5. Discusión de resultados

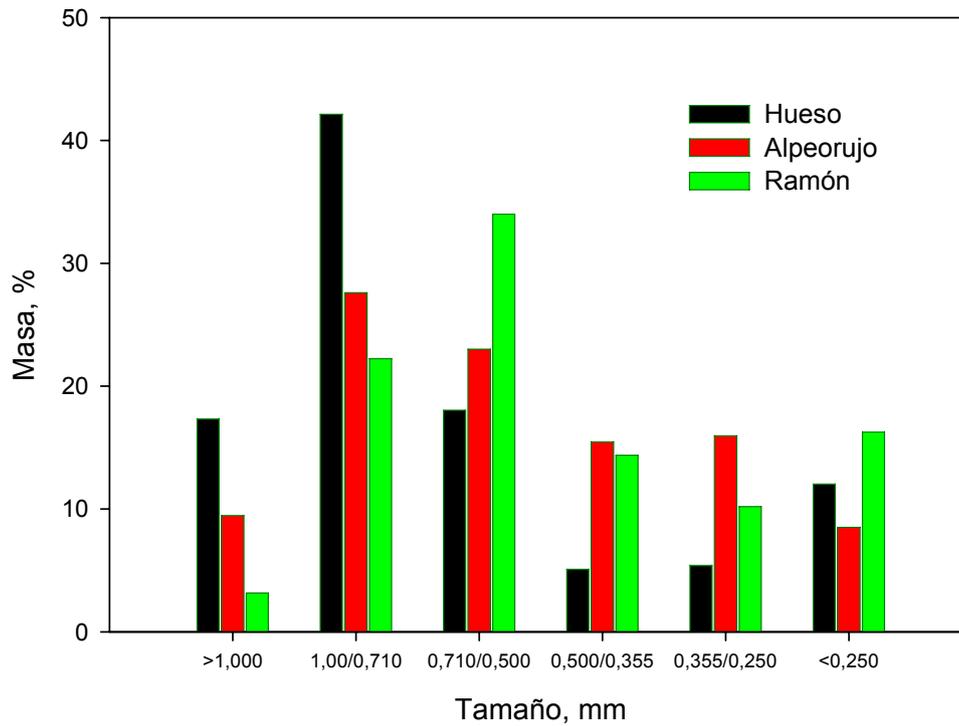


Figura 5.1. Representación del porcentaje que representa cada fracción de tamaños con respecto a la masa total para los tres residuos analizados.

### **5.1.2. Análisis elemental, determinación de la humedad y del contenido en aceite y grasas**

En la **Tabla 5.2** se muestran los resultados del análisis elemental y la determinación de la humedad y el contenido en aceite y grasas de los tres biosorbentes utilizados.

Tabla 5.2. Análisis elemental, humedad y contenido en aceites y grasas para los tres residuos estudiados

Material	% Humedad	% Aceite y grasas (Base seca)	Análisis elemental				
			% C	% H	% N	% S	% O
<b>Hueso</b>	5,43	Despreciable	52,34	7,11	0,03	< 0,1	40,47
<b>Alpeorujo</b>	54,18	4,30	57,82	7,05	0,65	< 0,1	34,43
<b>Ramón</b>	5,36	---	51,27	6,75	0,70	< 0,1	41,23

## 5. Discusión de resultados

---

Se observa que los tres sólidos tienen una composición elemental similar, estando constituidos principalmente de carbono y oxígeno y en menor proporción hidrógeno y nitrógeno. Además, destaca la ausencia prácticamente de azufre en todos ellos y un contenido muy bajo de nitrógeno en el hueso. Así mismo, se ha determinado la humedad y el contenido en aceite y grasas de los tres sólidos encontrándose un alto grado de humedad en el alpeorajo y un porcentaje despreciable de aceite en el hueso, lo que por otra parte era de esperar si se tiene en cuenta el proceso de obtención de ambos sólidos.

### **5.1.3. Determinación del contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa**

Los residuos agrícolas de carácter lignocelulósico están formados, en su mayor parte, por tres componentes básicos: hemicelulosa, lignina y celulosa. En la **Tabla 5.3** se muestran los resultados del análisis de dichos constituyentes para los tres residuos del olivar considerados en este trabajo. La preparación de las muestras y la determinación de la lignina y la  $\alpha$ -celulosa se llevó a cabo siguiendo las normas TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1978). La concentración de hemicelulosa se ha calculado como diferencia entre la holocelulosa y la  $\alpha$ -celulosa. Para ello, la cantidad de holocelulosa presente en la muestra original se determinó a través de un proceso de deslignificación con clorito sódico según se especifica en Browning (1967).

Tabla 5.3. Contenidos de lignina, celulosa y hemicelulosa en los tres biosorbentes (g/kg libre de extraíbles)

<b>Material</b>	<b>Lignina</b>	<b><math>\alpha</math>-Celulosa</b>	<b>Hemicelulosa</b>
<b>Hueso</b>	403,8 $\pm$ 13,5	271,4 $\pm$ 37,6	321,8 $\pm$ 40,5
<b>Alpeorajo</b>	432,0 $\pm$ 23,3	165,6 $\pm$ 17,8	365,8 $\pm$ 53,6
<b>Ramón</b>	197,6 $\pm$ 39,7	271,9 $\pm$ 11,2	210,4 $\pm$ 25,9

La determinación de lignina, celulosa y hemicelulosa en los tres biosorbentes muestra que, tanto el hueso como el alpeorajo poseen un alto contenido en lignina, siendo sensiblemente superior al contenido en celulosa y hemicelulosa. Sin embargo, en el ramón el componente mayoritario es la celulosa, aunque con un valor muy similar al de

hemicelulosa y lignina, además, en este caso, la suma de los tres componentes estudiados no llega al 70 % del material libre de extractos lo que sugiere la presencia de al menos un 30 % de otros constituyentes no extraíbles. Sin embargo, para el hueso y el alpeorujó los tres componentes analizados son prácticamente el 100 % del material libre de extractos.

Por otro lado los valores obtenidos se encuentran en el rango de los indicados por otros investigadores. Albuquerque y col. (2004) caracterizaron once muestras diferentes de alpeorujó procedente de diversas provincias de España (Albacete, Córdoba, Cuenca, Granada, Jaén, Málaga, Murcia y Tarragona) durante tres campañas sucesivas en el período 1997–2000 y obtuvieron valores medios de 426,3, 193,6 y 350,8 g/kg para el contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa, respectivamente.

### **5.1.4. Determinación del carbono orgánico total disuelto**

Experimentos de biosorción previos originaron un ligero color amarillento-marrón en la disolución especialmente cuando se utilizaban como biosorbentes el ramón y el alpeorujó. Esta coloración puede asociarse a un incremento del carbono orgánico total en la disolución, probablemente debido a determinados componentes orgánicos solubles presentes en estos residuos. Por ello, se procedió a determinar cuantitativamente el carbono orgánico total presente en la disolución utilizando el test de ensayo de TOC, Método de Purgado LCK 383, de Dr. LANGE. En la **Figura 5.2** se ha representado el valor del carbono orgánico total, TOC, (mg/L) en función del tiempo (minutos) para los tres biosorbentes estudiados y para una concentración de biosorbente de 10 g/L.

Los resultados muestran que el ramón y el alpeorujó poseen componentes orgánicos que se disuelven en agua, tendiendo a estabilizarse el valor de TOC a partir de los 600 minutos. La cantidad de carbono orgánico disuelto aumenta para el ramón desde 280 mg/L en el primer minuto a 453 mg/L pasados 600 minutos y de 535 a 703 mg/L para el alpeorujó en el mismo incremento de tiempo. El valor de TOC para el hueso es prácticamente despreciable.

## 5. Discusión de resultados

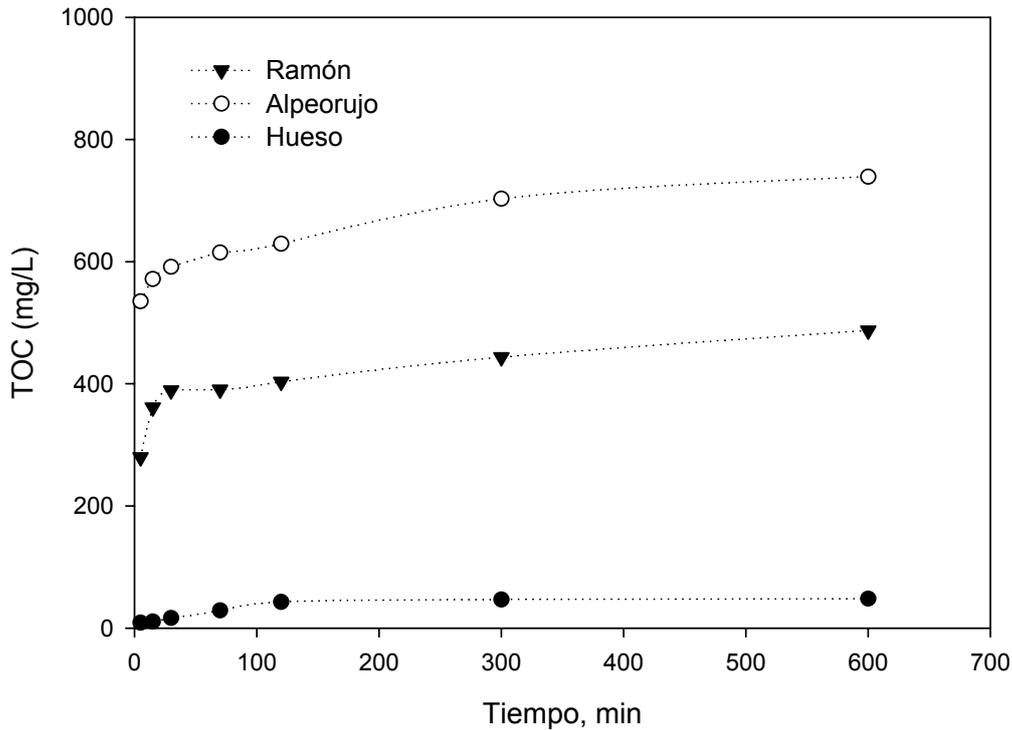


Figura 5.2. Carbono orgánico total presente en la disolución en función del tiempo ([biosorbente] = 10 g/L).

Estos resultados ponen de manifiesto la necesidad de considerar la contaminación orgánica que produciría este tipo de residuos en su uso como biosorbentes de metales pesados, ya que en el caso del ramón y el alpeorujo se superarían los niveles permitidos de carbono orgánico disuelto en la Comunidad Autónoma de Andalucía (Decreto 14/1996) que son los siguientes: Media mensual: 150 mg/L; Media diaria: 200 mg/L; Valor puntual: 250 mg/L. Por ello, la disolución resultante del proceso de biosorción debería someterse a un nuevo proceso de purificación para disminuir la carga orgánica total.

La disolución de materia orgánica cuando se usan determinados residuos del olivar para la eliminación de metales pesados de disoluciones acuosas también ha sido investigada por Vegliò y col. (2003), encontrando resultados similares a los de esta investigación.

### 5.1.5. Determinación del contenido fenólico disuelto

Los polifenoles son un grupo de compuestos presentes en la naturaleza que poseen anillos aromáticos con sustituyentes hidroxilos. Estos compuestos son en su mayoría potentes antioxidantes por su estructura química (donador de H<sup>+</sup> o electrones).

En este trabajo se han cuantificado los polifenoles totales presentes en disoluciones de los tres sólidos, utilizando el método colorimétrico de Folin-Ciocalteau. La **Tabla 5.4** recoge los resultados obtenidos para cada sólido.

Tabla 5.4. Polifenoles presentes en la disolución

Material	Polifenoles, mg/g
Hueso	< 0,5
Alpeorujo	11,74 ± 0,46
Ramón	9,85 ± 0,38

Se observa un valor parecido para el alpeorujo y el ramón, siendo ligeramente superior el del alpeorujo, y una presencia inapreciable de polifenoles disueltos para el hueso.

También se vuelve a confirmar la necesidad de un proceso de depuración posterior al proceso de biosorción cuando se utiliza ramón y alpeorujo como biosorbentes, pues se superan los niveles de fenoles en efluentes líquidos permitidos en la Comunidad Autónoma de Andalucía que según el RD 14/1996 son los siguientes: Media mensual: 3 mg/L; Media diaria: 15 mg/L; Valor puntual: 15 mg/L.

### 5.1.6. Determinación del punto de carga cero y del punto isoeléctrico

En la superficie del biosorbente pueden aparecer cargas positivas o negativas en función del pH del medio. De forma genérica: si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del sólido, pH<sub>pzc</sub> (pH en el cual el número de cargas negativas es igual al de cargas positivas de forma tal que la carga neta del sólido es cero), se tiene un

## 5. Discusión de resultados

---

predominio de las cargas negativas en el biosorbente; por el contrario, si  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  se obtendrán partículas de sólido cargadas positivamente (Menéndez y col., 1995; Babic y col., 1999). Así pues las condiciones en las que un biosorbente tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones. Interesa, por tanto, estudiar el punto de carga cero con objeto de determinar el carácter ácido o básico del biosorbente y aproximar un rango de pH óptimo para la biosorción de los cationes metálicos (Rivera-Utrilla y col., 2003).

En este trabajo, el punto de carga cero de los tres residuos se ha determinado por dos métodos,

- a) Procedimiento de deriva de pH (Newcombe y col., 1993; Rivera-Utrilla y col., 2001).
- b) Titulaciones potenciométricas.

Los resultados del estudio del punto de carga cero según el método de deriva de pH se muestran en las **Figuras 5.3, 5.4 y 5.5**. En las figuras se señala el punto de carga cero como el punto en el que coinciden el pH inicial y final de la suspensión biosorbente-agua. Las concentraciones de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  adsorbidos sobre la superficie son iguales en el punto de carga cero y, por lo tanto, la carga de la superficie es neutra en ese punto. Los valores del punto de carga cero obtenidos para los tres residuos son muy similares y revelan que los tres sólidos son de carácter ácido, esto es, la concentración de sitios ácidos es mayor que la de los sitios básicos.

## 5. Discusión de resultados

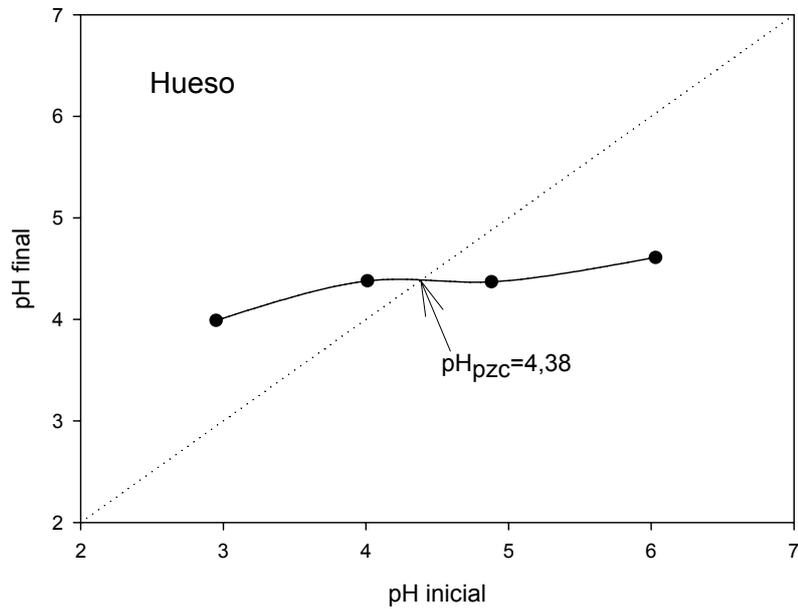


Figura 5.3. Determinación del  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para el hueso usando el método de deriva de pH

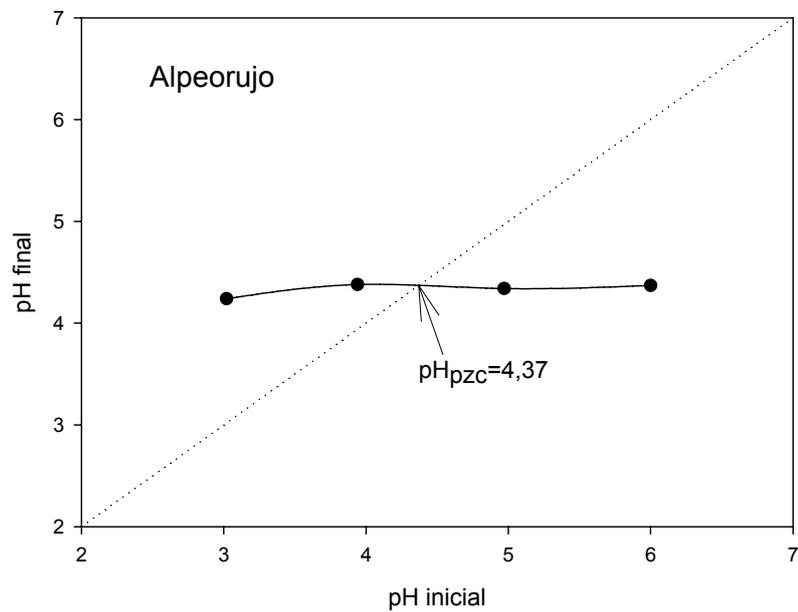


Figura 5.4. Determinación del  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para el alpeorujó usando el método de deriva de pH

## 5. Discusión de resultados

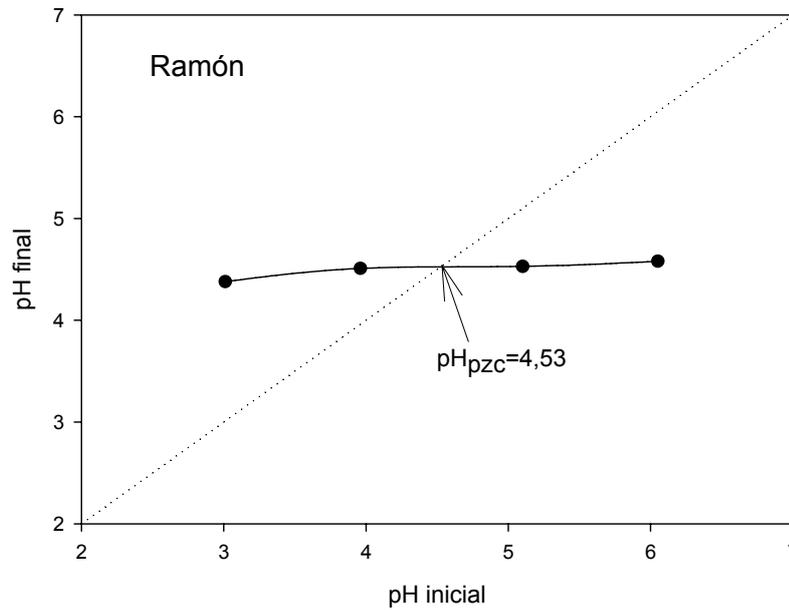


Figura 5.5. Determinación del  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para el ramón usando el método de deriva de pH

En este trabajo también se ha determinado el punto isoelectrico (iep) de los biosorbentes que es representativo de las cargas superficiales externas de las partículas del biosorbente en disolución mediante el método de medida del potencial zeta. Hay que matizar que, sin embargo, el punto de carga cero varía en respuesta de la carga total (externa e interna) de las partículas. Así la diferencia entre el punto de carga cero y el punto isoelectrico puede interpretarse como una medida de la distribución de carga superficial en los poros del biosorbente (Menéndez y col., 1995).

La **Figura 5.6** refleja los resultados obtenidos mediante el estudio de la influencia del pH en los valores del potencial zeta de diversas suspensiones. Se observa que el potencial zeta de los sólidos es positivo para valores de pH menores al punto isoelectrico y negativo para valores de pH mayores a este punto. Así mismo, se muestra la gran influencia que tiene el pH en el valor del potencial zeta, de modo que al incrementar el valor del pH el potencial llega a ser más negativo, indicando que la carga en la superficie de los sólidos es más favorable para retener cationes ya que una superficie cargada negativamente favorecería el enlace de los cationes metálicos. Por tanto, sería conveniente trabajar a valores de pH superiores a 5 en la biosorción con hueso, alpeorujó y ramón, aunque habría que considerar también que la especiación del

## 5. Discusión de resultados

metal en solución depende del pH y a determinados valores puede ocurrir la combinación de los procesos precipitación y biosorción.

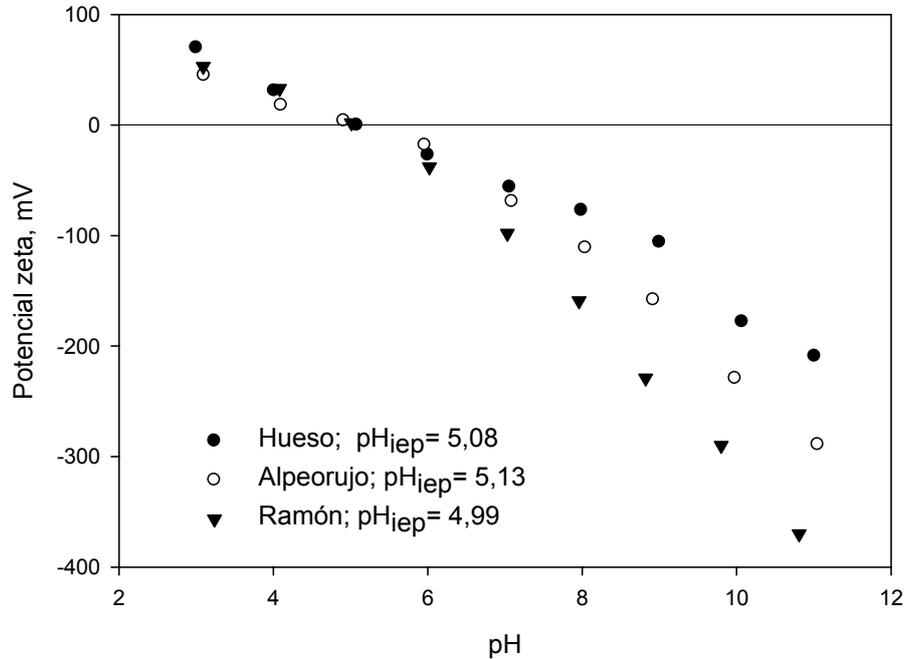


Figura 5.6. Estudio de la influencia del pH en los valores del potencial zeta. Determinación del punto isoeléctrico de los tres sólidos estudiados

Por otro lado, si se comparan los valores de pH para el punto de carga cero obtenidos mediante el método de deriva de pH y para el punto isoeléctrico determinado por el método de medidas de potencial zeta, se observan valores del punto isoeléctrico sólo ligeramente superiores a los valores del punto de carga cero obtenidos para cada biosorbente lo que sugiere una distribución homogénea de la carga superficial tanto en la superficie de las partículas de biosorbente como en los poros de las mismas. No obstante, puede corroborarse la bondad del método de deriva de pH mediante el análisis de los datos de las titulaciones potenciométricas que también permitirán la obtención del punto de carga cero y que se analizarán en el Apartado 5.1.7.

### **5.1.7. Titulaciones potenciométricas**

La aplicación de técnicas de titulación potenciométrica es una importante herramienta para la caracterización de materiales heterogéneos involucrados en procesos de biosorción (Naja y col., 2005). La titulación potenciométrica se ha usado como método físico-químico para estudiar las propiedades ácido-base de los sólidos con objeto de cuantificar los grupos funcionales presentes e involucrados en la biosorción, determinando el valor del pK y la concentración de cada grupo activo considerando sus reacciones de equilibrio ácido-base (Pagnanelli y col., 2000; Davis y col., 2003; Pagnanelli y col., 2004).

Uno de los parámetros más importantes a considerar en las titulaciones potenciométricas es el tiempo entre las adiciones de titulante, es decir, el tiempo esperado para alcanzar el equilibrio, el cual puede variar desde tiempos inferiores a 1 minuto (Santos y col., 1999), a las titulaciones donde el intervalo medio de tiempo entre adiciones de titulante es de 10 minutos (Tipping y col., 1988), o titulaciones discontinuas donde los tiempos son de varias horas o días (Tipping y col., 1988; Marshall y col., 1995; Yun y col., 2001).

Numerosos investigadores indican que la utilización de esta diversidad de tiempos ocasiona la aparición de fenómenos de deriva o histéresis en los valores del pH (Paxéus y Wedborg, 1985; Gregor y Powell, 1987; Marshall y col., 1995). La aparición de estos fenómenos tiene importantes consecuencias ya que podrían observarse diferentes valores de pH en función del intervalo de tiempo esperado entre adiciones sucesivas de titulante. Algunos autores consideran la deriva una consecuencia de reacciones secundarias, como la hidrólisis de los grupos éster (Gregor y Powell, 1987), mientras que otros la consideran como resultado del desequilibrio de las reacciones ácido-base (Marshall y col., 1995). En el primer caso se recomiendan titulaciones rápidas para prevenir la aparición de las reacciones secundarias, mientras que en el segundo se aconsejan tiempos más largos para alcanzar el equilibrio de las reacciones ácido-base. En muchas ocasiones se proponen tiempos en los que se alcance una solución de compromiso entre ambos efectos.

## 5. Discusión de resultados

En las **Figuras 5.7, 5.8 y 5.9** se representa el pH en función de los milimoles de titulante añadido por gramo de biosorbente (mmol/g) para cada uno de los biosorbentes estudiados (hueso de aceituna, alpeorujó y ramón) con tiempos de espera de 1, 2 y 5 minutos. Se observa con claridad el efecto de deriva a partir de pH 3, valor al que empiezan a neutralizarse los grupos activos. Al aumentar el tiempo entre adiciones sucesivas aumenta dicho efecto, esto se debe a que ocurren simultáneamente dos procesos importantes durante la titulación: disociación-complejación del punto superficial y disolución. Un tiempo elevado favorece la disolución y por tanto la deriva y un tiempo bajo puede originar situaciones de no-equilibrio, por lo que se considerará como óptimo un tiempo entre adiciones sucesivas de titulante de 2 minutos.

Por otro lado, las curvas de titulación ponen en evidencia la elevada heterogeneidad de los biosorbentes y la dificultad de distinguir puntos de inflexión bien definidos. La complejidad de los materiales considerados requiere la utilización de modelos basados en supuestas reacciones ácido-base y en funciones de distribución para obtener información acerca de la naturaleza y la concentración de los grupos activos.

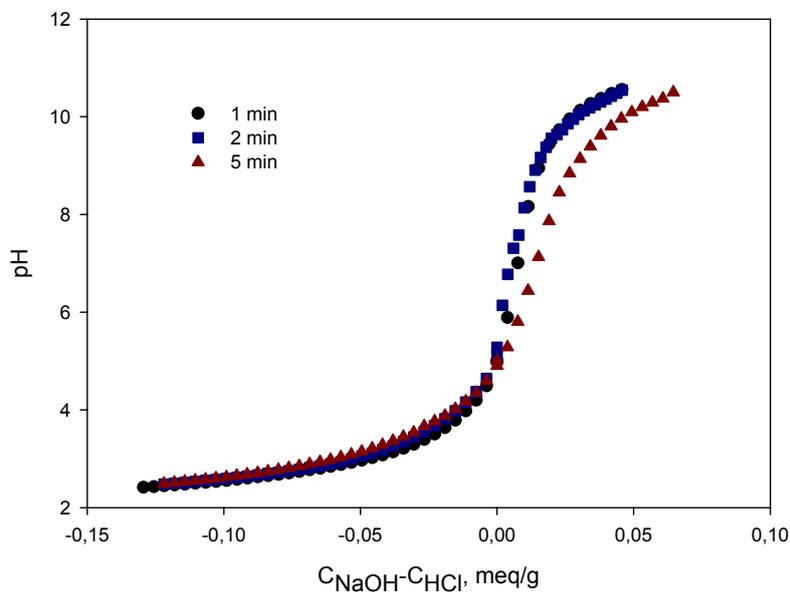


Figura 5.7. Titulación potenciométrica para el hueso de aceituna. Efecto del tiempo esperado entre adiciones sucesivas de titulante

## 5. Discusión de resultados

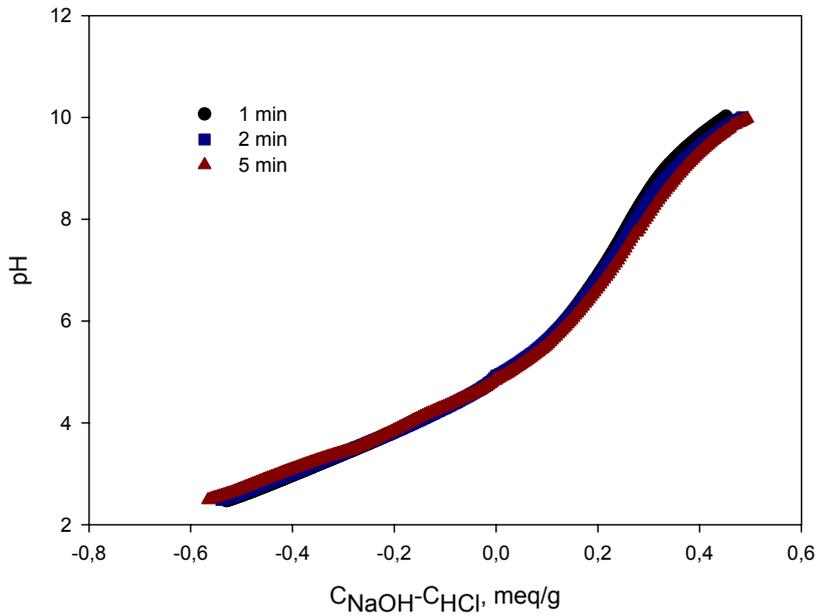


Figura 5.8. Titulación potenciométrica para el alpeorujó. Efecto del tiempo esperado entre adiciones sucesivas de titulante

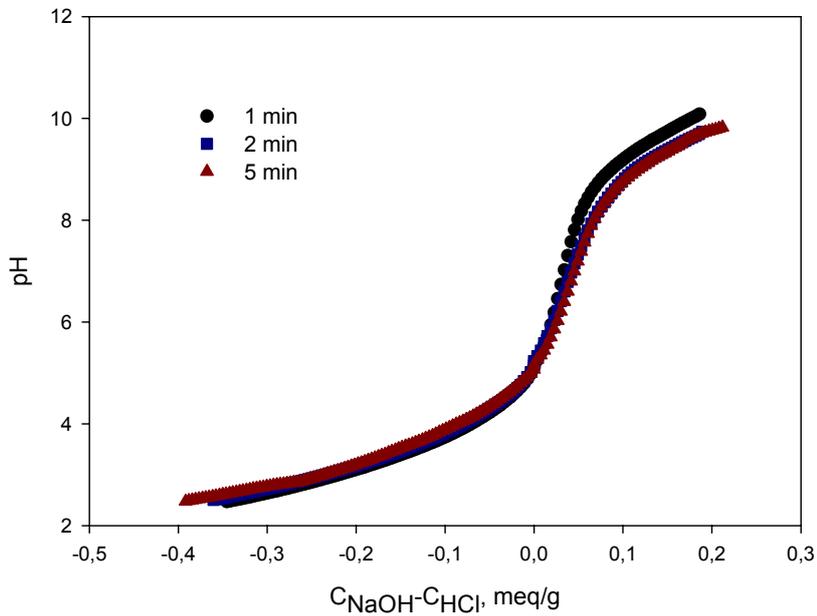


Figura 5.9. Titulación potenciométrica para el ramón. Efecto del tiempo esperado entre adiciones sucesivas de titulante

### 5.1.7.1. Método de Gran. Estimación de la concentración total de grupos

El gráfico de Gran es muy útil para las titulaciones ácido-base, es una forma de representar los datos de una titulación de un modo que permite obtener información de la concentración de la carga total (Gran, 1950).

Este método permite evaluar el punto de equivalencia de una curva de titulación utilizando las siguientes relaciones:

$$X = \frac{(V_t \cdot C_t)}{m} \cdot 10^3 \quad (5.1)$$

$$Y = \frac{V_T \cdot 10^{-pOH}}{m} \cdot 10^3 \quad (5.2)$$

donde  $V_T$  es el volumen total de la disolución (L),  $V_t$  es el volumen de titulante añadido (L),  $C_t$  es la concentración del titulante (M) y  $m$  es la cantidad de biosorbente (en base seca) valorado (g). De modo que  $X$  representa los milimoles de titulante añadido por gramo de biosorbente e  $Y$  los milimoles de  $\text{OH}^-$  presentes en la disolución por gramo de biosorbente.

A partir del punto de equivalencia, la cantidad de oxhidrilos presentes en la solución por masa de biosorbente ( $Y$ , mmol/g) muestra una tendencia lineal respecto a la cantidad de titulante añadido ( $X$ , mmol/g), de modo que representando  $Y = f(X)$  se puede distinguir una zona lineal de los puntos experimentales, cuya intersección con el eje de abscisas determina la cantidad de carga total presente en el biosorbente,  $Q_{\max}$  expresada en mmol/g.

Las **Figuras 5.10, 5.11 y 5.12** representan el gráfico de Gran para el hueso, alpeorujó y ramón, respectivamente.

Se observa una mayor concentración de grupos con propiedades ácido-base en el alpeorujó (0,883 mmol/g), seguido del ramón (0,457 mmol/g) y siendo el hueso de aceituna el biosorbente con menor concentración de grupos (0,110 mmol/g).

## 5. Discusión de resultados

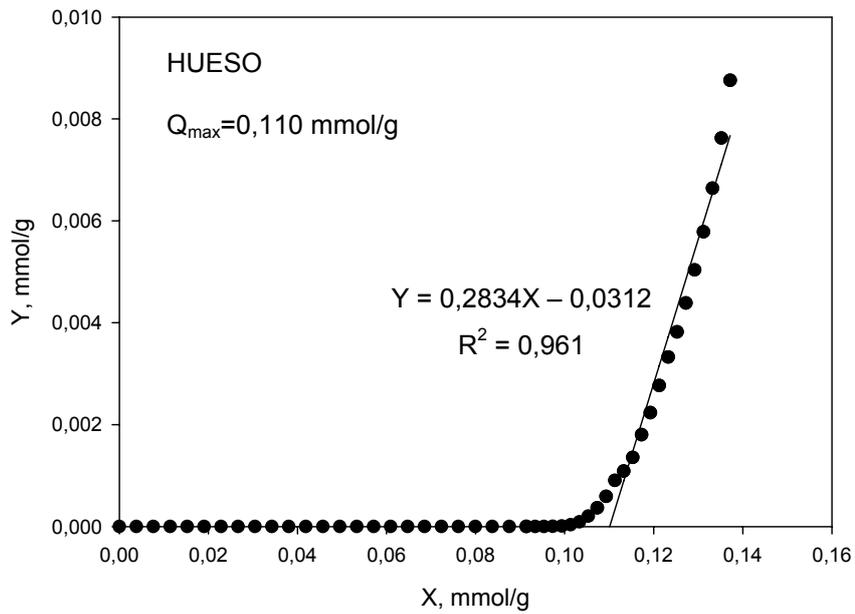


Figura 5.10. Aplicación del método de Gran a los datos de la titulación para la estimación de la concentración total de grupos con propiedades ácido-base en el hueso de aceituna

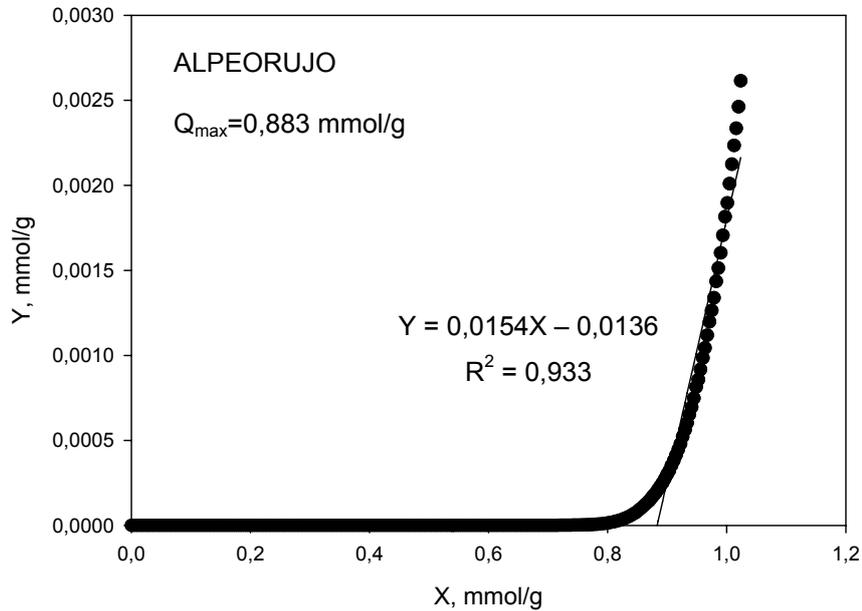


Figura 5.11. Aplicación del método de Gran a los datos de la titulación para la estimación de la concentración total de grupos con propiedades ácido-base en el alpeorujó

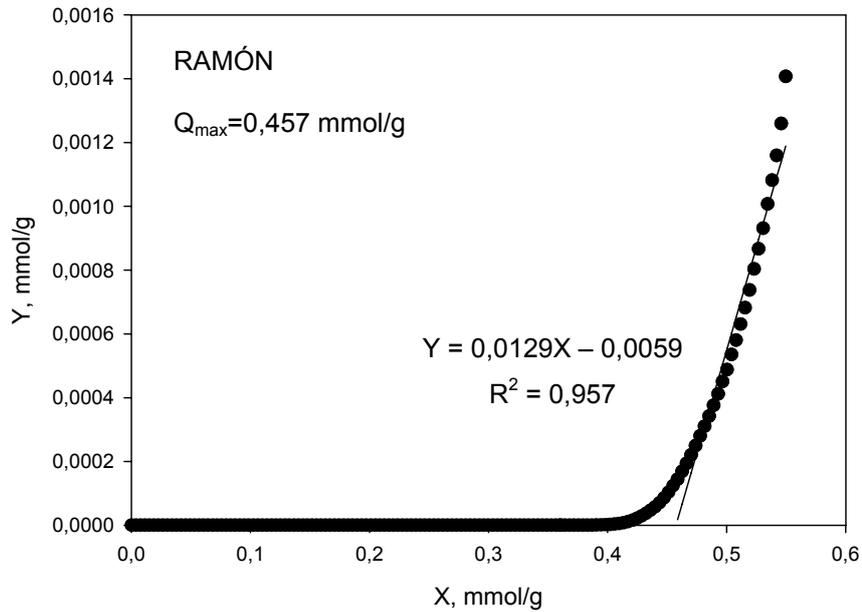


Figura 5.12. Aplicación del método de Gran a los datos de la titulación para la estimación de la concentración total de grupos con propiedades ácido-base en el ramón

### 5.1.7.2. Método de la primera derivada. Estimación del número y tipo de grupos

Una estimación del número de grupos activos presentes en el biosorbente investigado se puede obtener de los picos de la primera derivada de la curva de titulación, que corresponde a los puntos de máxima capacidad tamponante. Para ello, los datos experimentales (pH en función del volumen de titulante añadido) deben expresarse como concentración neta de carga ( $Q$ , mol/g, carga negativa menos carga positiva) en función del pH. La cantidad carga neta puede calcularse mediante la siguiente ecuación que se obtiene del balance de carga al sistema (condición de electroneutralidad),

$$Q = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([H^+] - [OH^-]) \cdot V_T}{m} \quad (5.3)$$

donde  $V_T$  es el volumen total de la disolución en cada instante (L),  $V_a$  y  $V_b$  el volumen de ácido y base añadidos (L), respectivamente,  $C_a$  y  $C_b$  las concentraciones de ácido y base (M), respectivamente y  $m$  la masa de biosorbente (g). La concentración de

## 5. Discusión de resultados

protones se calcula de la medida de pH y la concentración de oxhidrilos a partir de la de protones usando la constante de disociación del agua.

En la **Figura 5.13** se representa Q frente al pH para los tres residuos del olivar estudiados.

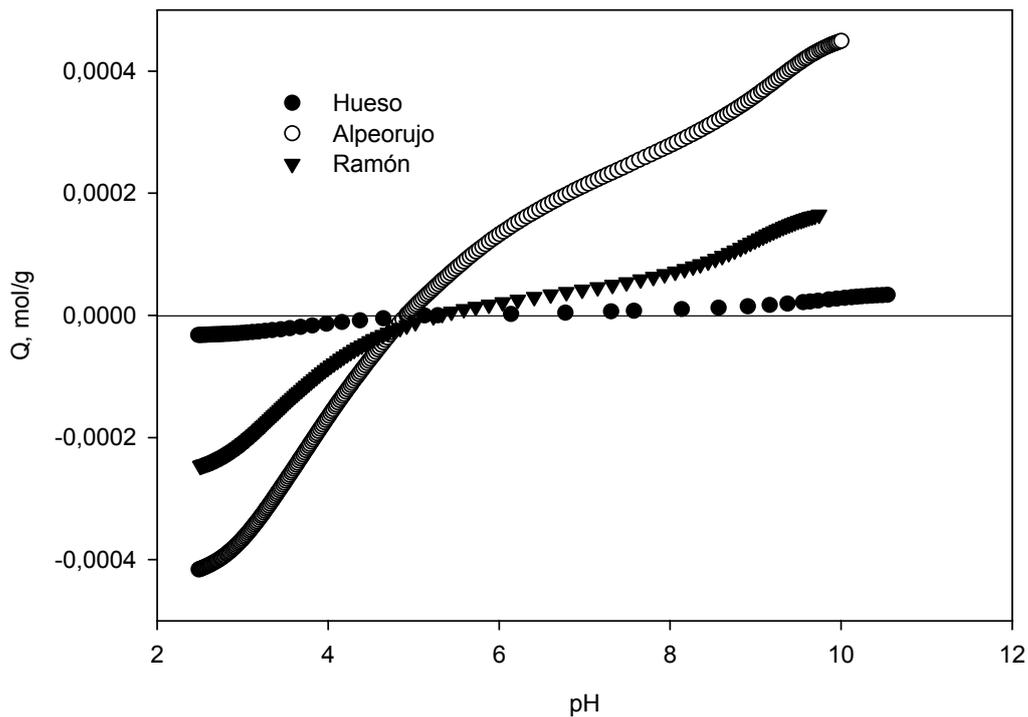


Figura 5.13. Representación de la concentración de carga neta, Q, frente al pH para los tres residuos analizados

Se observa una concentración de carga superior en el alpeorujó seguido del ramón y siendo esta carga notablemente inferior en el hueso de aceituna. De acuerdo con estos resultados, la cantidad de metal retenido por estos sólidos en su uso como biosorbentes debe disminuir en el mismo orden en que disminuye la cantidad de carga neta y, por tanto, la concentración de grupos activos ácidos, esto es, alpeorujó>ramón>hueso.

De la figura 5.13 se puede obtener también el punto de carga cero ( $Q=0$ ). Los valores del  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para los tres biosorbentes se encuentran en la **Tabla 5.5** junto con los valores obtenidos con el método de la deriva de pH y con el estudio de la variación del potencial zeta.

## 5. Discusión de resultados

Tabla 5.5. Comparación de los valores de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  obtenidos mediante titulación potenciométrica y el método de deriva de pH y los valores de  $\text{pH}_{\text{iep}}$  obtenidos mediante medidas de potencial zeta

Material	$\text{pH}_{\text{pzc}}$ deriva de pH	$\text{pH}_{\text{pzc}}$ Q vs pH	$\text{pH}_{\text{iep}}$ Potencial zeta
Hueso	4,38	5,17	5,08
Alpeorujo	4,37	4,88	5,13
Ramón	4,53	5,24	4,99

Los valores del punto de carga cero (pzc) son del mismo orden de magnitud en los dos métodos utilizados para su determinación, por lo que puede considerarse un valor medio. Así mismo, se corrobora que la distribución de carga superficial en los poros de los tres biosorbentes (expresada por la diferencia entre el punto de carga zero y el punto isoeléctrico) es semejante a la distribución de carga en la superficie externa de las partículas ya que no existen diferencias notables entre el punto de carga cero y el punto isoeléctrico.

En la **Figura 5.14** se representa  $dQ/dpH$  frente al pH con objeto de comparar el número y tipo de los posibles grupos activos presentes en los biosorbentes. Las zonas de mayor capacidad tamponante (máximos en el gráfico) permiten estimar el número de tipos diferentes de grupos activos presentes en el material sorbente y el valor aproximado del pK de los dichos grupos.

Todos los biosorbentes se caracterizan por dos regiones principales de capacidad tamponante en las zonas de pH comprendidas entre 3-5 y entre 8-10. De acuerdo con bibliografía, la primera zona podría corresponder a grupos carboxílicos y la segunda podría corresponder a grupos hidroxílicos (Pagnanelli y col., 2003).

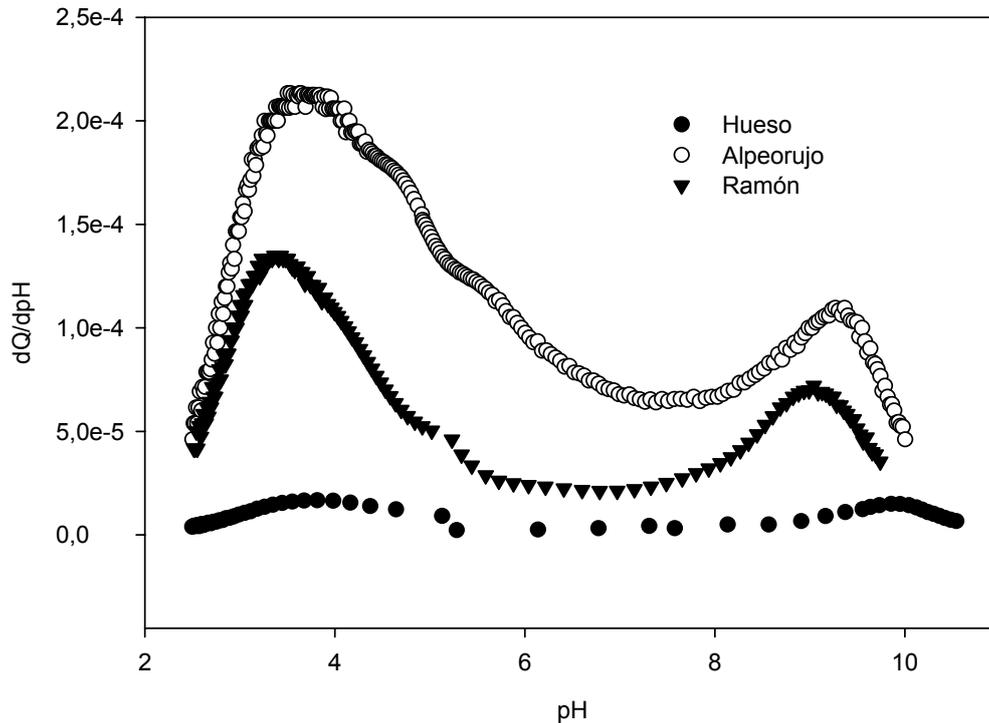


Figura 5.14. Representación de la primera derivada de Q frente al pH. Determinación de las zonas de mayor capacidad tamponante.

### 5.1.7.3. Modelización de los datos experimentales. Análisis de los grupos activos con propiedades ácido-base.

Los modelos químicos propuestos en este trabajo representan la titulación a través de la descripción de posibles reacciones (ácido-base) entre los iones en disolución y la superficie sólida.

En este trabajo se van a distinguir dos tipos de modelos químicos para la caracterización de los materiales.

1. Un modelo discreto obtenido de la combinación de los balances de materia de los puntos activos y las constantes de equilibrio de las reacciones ácido-base hipotetizadas para dichos grupos activos.
2. Un modelo continuo similar al discreto con la diferencia de que se introducen funciones de distribución para las constantes de equilibrio de las reacciones supuestas.

## 5. Discusión de resultados

---

### 1. Modelo discreto

La modelización discreta considera la matriz biosorbente constituida por un conjunto de grupos activos monopróticos, cuyo número puede gradualmente aumentarse para obtener una buena representación de los datos experimentales.

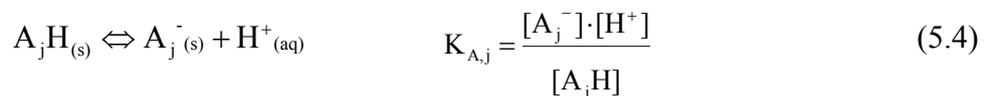
Puesto que se desea conocer las concentraciones de los grupos activos presentes en el biosorbente y sus correspondientes constantes de equilibrio, habrá que plantear un sistema de ecuaciones con tantas ecuaciones como especies existan en el equilibrio para cada punto de la titulación.

Las ecuaciones del sistema proceden de:

- a) Las constantes de equilibrio.
- b) Los balances de masas.
- c) El balance de cargas.

Se considerarán dos tipos de grupos, grupos ácidos monopróticos ( $A_jH$ ) que en su reacción de disociación formarían especies cargadas negativamente ( $A_j^-$ ) y grupos básicos ( $B_j$ ) que en su reacción con un protón formarían especies cargadas positivamente ( $B_jH^+$ ), a fin de justificar los valores de concentración de carga ( $Q$ , mol/g) obtenidos (negativos y positivos).

Para los grupos ácidos se puede expresar la reacción de disociación y su constante de acidez relacionada ( $K_{A_j}$ ) como sigue (Deng y Ting, 2005a; Pagnanelli y col., 2000; Yun y col., 2001),



donde  $A_j$  representa un grupo superficial ácido genérico.

A continuación se plantea el balance de masa. La concentración total del grupo funcional ácido,  $[A_j]_T$ , es igual a la suma de las configuraciones ionizada y protonada,

## 5. Discusión de resultados

---

$$[A_j]_T = [A_jH] + [A_j^-] \quad (5.5)$$

Por otra parte, el grupo protonado se puede expresar mediante la **ecuación 5.4** como

$$[A_jH] = \frac{[A_j^-] \cdot [H^+]}{K_{A,j}} \quad (5.6)$$

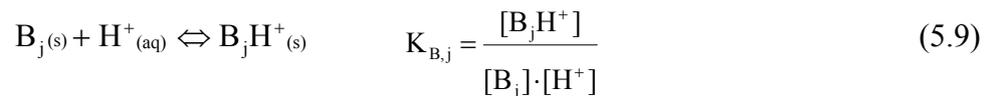
por lo que, combinando estas ecuaciones (5.5 y 5.6), se obtendría la siguiente expresión para la determinación de la concentración total de grupo funcional ácido,

$$[A_j]_T = [A_j^-] \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{A,j}} \right) \quad (5.7)$$

A partir de esta ecuación, la concentración de grupo ionizado se puede expresar como una función de la concentración total del sitio funcional y de la concentración de protones

$$[A_j^-] = \frac{[A_j]_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_{A,j}}} \quad (5.8)$$

Si ahora se supone la reacción del grupo básico,



donde  $B_j$  representa el grupo superficial básico genérico.

Siguiendo el mismo procedimiento se obtendría,

$$[B_jH^+] = \frac{[B_j]_T}{1 + \frac{1}{K_{B,j} \cdot [H^+]}} \quad (5.10)$$

Por otro lado en los experimentos de titulación se debe satisfacer la condición de electronegatividad, es decir

---

## 5. Discusión de resultados

---

$$\sum_{j=1}^m [B_j H^+] + [Na^+]_{añadida} + [H^+] = \sum_{j=1}^n [A_j^-] + [Cl^-] + [OH^-] \quad (5.11)$$

donde los términos sumatorios representan la suma de las concentraciones de todos los tipos de grupos básicos en su forma ionizada (m posibles) y la suma de las concentraciones de todos los tipos (n posibles) de grupos ionizados ácidos.

Combinado las **ecuaciones 5.8, 5.10 y 5.11** y teniendo en cuenta que la concentración de  $Na^+$  añadida y de  $Cl^-$  añadido es igual a  $V_b \cdot C_b / V_T$  y  $V_a \cdot C_a / V_T$ , respectivamente, se obtendrá finalmente

$$Q \text{ (mol/g)} = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([H^+] - [OH^-]) \cdot V_T}{m} = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_{A,j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + \frac{1}{K_{B,j} \cdot [H^+]}} \quad (5.12)$$

donde  $V_a$ ,  $V_b$  y  $V_T$  son los volúmenes de base y ácido añadidos y el volumen de disolución total, respectivamente (L),  $C_b$  y  $C_a$  son las concentraciones de base y ácido añadidos (M) y  $m$  la cantidad de biosorbente utilizado en la titulación (g).

En esencia, este modelo discreto considera al biosorbente como una mezcla de grupos activos ácidos (del tipo ácido débil) y de grupos activos básicos (del tipo base débil) y como se observa en la ecuación anterior, cada grupo funcional está caracterizado por dos parámetros ajustables siendo los modelos de dos o tres tipos de grupos funcionales los más extendidos (Schiewer y Volesky, 1995; Fein y col., 1997; Daughney y col., 1998; Pagnanelli y col. 2000; Yun y col., 2001; Reddad y col., 2002; Yee y col., 2004). Para encontrar los valores de dichos parámetros, los datos experimentales obtenidos a partir de la titulación potenciométrica se han ajustado mediante regresión no lineal, basada en el algoritmo de Marquardt (Marquardt, 1963), usando el programa Scientist.

### 2. Modelo continuo

Las matrices heterogéneas normalmente poseen una cantidad muy elevada de grupos. La distribución discreta de grupos activos del modelo discreto puede sustituirse por una distribución continua de grupos. Este modelo ha sido especialmente desarrollado para la

## 5. Discusión de resultados

---

caracterización de biomateriales como ácidos húmicos por Benedetti y col., 1995. Se asume que la fracción total de la especie protonada de un grupo concreto “j” (ya sea ácido o básico),  $\theta_{i,j}$ , puede ser evaluada por la siguiente integral,

$$\theta_{i,j} = \int_{\Delta \log K_{i,j}} \varphi_{i,j} f(\log K_{i,j}) d \log K_{i,j} \quad (5.13)$$

donde el subíndice “i” hace referencia al tipo de grupo activo, esto es, si es ácido o básico, y el subíndice “j” al grupo activo en concreto, siendo  $\varphi_{i,j}$  la isoterma local para la biosorción del protón en el grupo activo genérico “j” con una constante de afinidad igual a  $K_{i,j}$  cuyo logaritmo se distribuye según una cierta función de distribución  $f(\log K_{i,j})$  en un rango específico  $\Delta \log K_{i,j}$ .

Así, la relación entre la fracción de sitios protonados ( $\theta_{i,j}$ ) y la carga neta en el biosorbente, Q, para el caso genérico de la existencia de n grupos activos ácidos y m grupos básicos, se expresa de la siguiente manera,

$$Q = \sum_{j=1}^n [A_j]_T \cdot (1 - \theta_{A,j}) - \sum_{j=1}^m [B_j]_T \cdot \theta_{B,j} \quad (5.14)$$

Bajo suposiciones específicas sobre la isoterma local  $\theta_{i,j}$  y la función de distribución del  $\log K_{i,j}$ , la integral de la ecuación 5.13 puede resolverse analíticamente obteniendo diferentes modelos continuos con parámetros específicamente relacionados con la heterogeneidad de la matriz (De Wit y col., 1993). En este trabajo se va asumir una isoterma local de tipo Langmuir (**ecuación 5.15**) (Langmuir, 1918) y una distribución quasi-Gaussiana de Sips para  $\log K_{i,j}$  (**ecuación 5.16**) (Sips, 1948),

$$\varphi_{i,j} = \frac{K_{i,j} \cdot [H^+]}{1 + K_{i,j} \cdot [H^+]} \quad (5.15)$$

$$f(\log K_{i,j}) = \frac{\ln(10) \cdot \sin(m\pi)}{\pi \cdot \left[ \left( \frac{K_{i,j}}{\bar{K}_{i,j}} \right)^{-m_{i,j}} + 2 \cdot \cos(m\pi) + \left( \frac{K_{i,j}}{\bar{K}_{i,j}} \right)^{m_{i,j}} \right]} \quad (5.16)$$

## 5. Discusión de resultados

---

En este caso, la solución a la integral es,

$$\theta_{i,j} = \frac{(K_{i,j} \cdot [H^+])^{m_{i,j}}}{1 + (K_{i,j} \cdot [H^+])^{m_{i,j}}} \quad (5.17)$$

y Q se puede expresar mediante la siguiente expresión,

$$Q = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + \left( \frac{[H^+]}{\tilde{K}_{A,j}} \right)^{m_{A,j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + \left( \frac{1}{\tilde{K}_{B,j} \cdot [H^+]} \right)^{m_{B,j}}} \quad (5.18)$$

donde Q (mol/g) es la concentración de carga superficial en el biosorbente,  $\tilde{K}_{A,j}$  y  $\tilde{K}_{B,j}$  son los valores medios de las constantes de equilibrio para el grupo activo ácido y básico tal como se han definido en las ecuaciones 5.4 y 5.9, respectivamente, y  $m_{A,j}$  y  $m_{B,j}$  son parámetros relativos a la forma de la función de distribución que define la mayor o menor homogeneidad del grupo activo ácido ( $A_j$ ) y básico ( $B_j$ ), respectivamente. Si  $m=1$  el modelo queda reducido al modelo discreto con un número finito de grupos en el biosorbente. A partir de los valores de la constante de afinidad es posible confirmar la naturaleza de los grupos activos y del valor de  $[A_j]_T$  y  $[B_j]_T$  la cantidad de grupo activo presente (mol/g).

En las **Figuras 5.15, 5.16 y 5.17** se representan los datos experimentales (Q frente a pH) y las predicciones de los dos modelos (discreto y continuo) asumiendo que en los tres biosorbentes hay presentes dos grupos monopróticos, uno ácido y otro básico. Los parámetros ajustables de los modelos, obtenidos por regresión no lineal, se recogen en la **Tabla 5.6**.

La concentración total de grupos activos estimada por el método de Gran es coherente con los resultados de dichos modelos. También se observan similitudes al comparar los valores obtenidos de  $pK_A$  y de  $pK_B$  para los tres biosorbentes. La buena simulación de los datos experimentales con los modelos propuestos se corrobora con los altos coeficientes de regresión obtenidos. Si se comparan los dos modelos propuestos (discreto y continuo) se observa una considerable mejora en el ajuste al considerar la

---

## 5. Discusión de resultados

---

función de distribución de Sips (modelo continuo) para el logaritmo de la constante de equilibrio de los grupos activos considerados. La **Figura 5.18** representa la función de distribución de Sips conjuntamente con los valores de la derivada  $dQ/dpH$  frente al pH para los tres sólidos, observándose cómo la función de distribución sigue la misma tendencia que los datos experimentales y por tanto, esta suposición en el modelo continuo es aceptable.

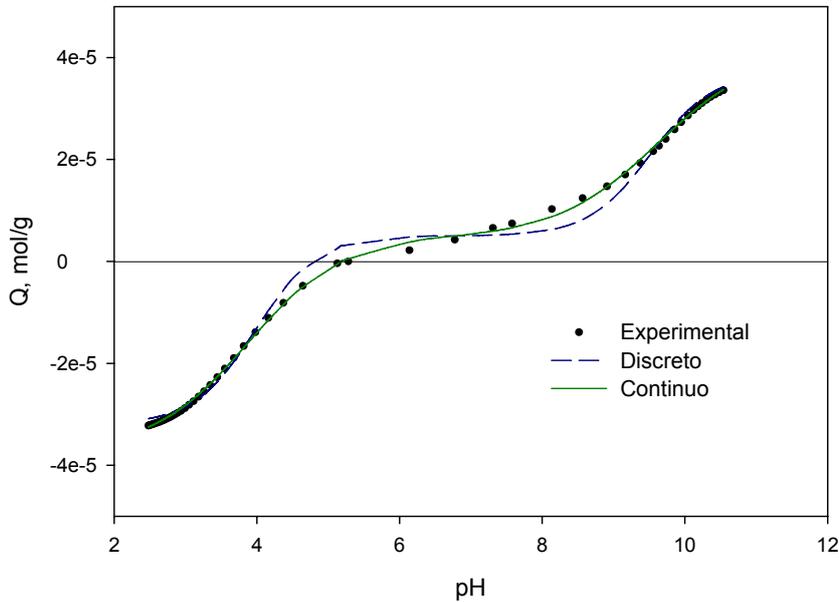


Figura 5.15. Datos experimentales ( $Q$  frente a pH) y las predicciones de los dos modelos químicos de ajuste para el hueso de aceituna.

## 5. Discusión de resultados

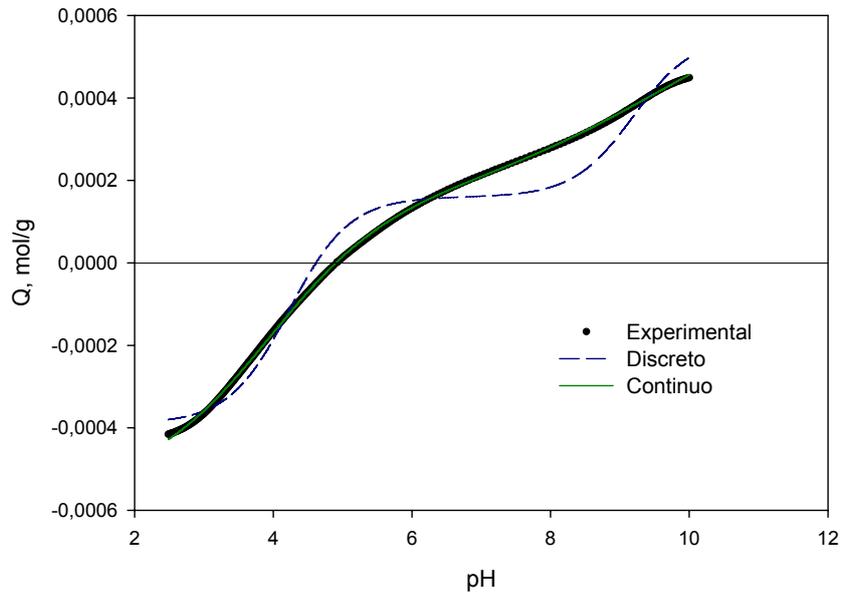


Figura 5.16. Datos experimentales ( $Q$  frente a  $\text{pH}$ ) y las predicciones de los dos modelos químicos de ajuste para el alpeorujó.

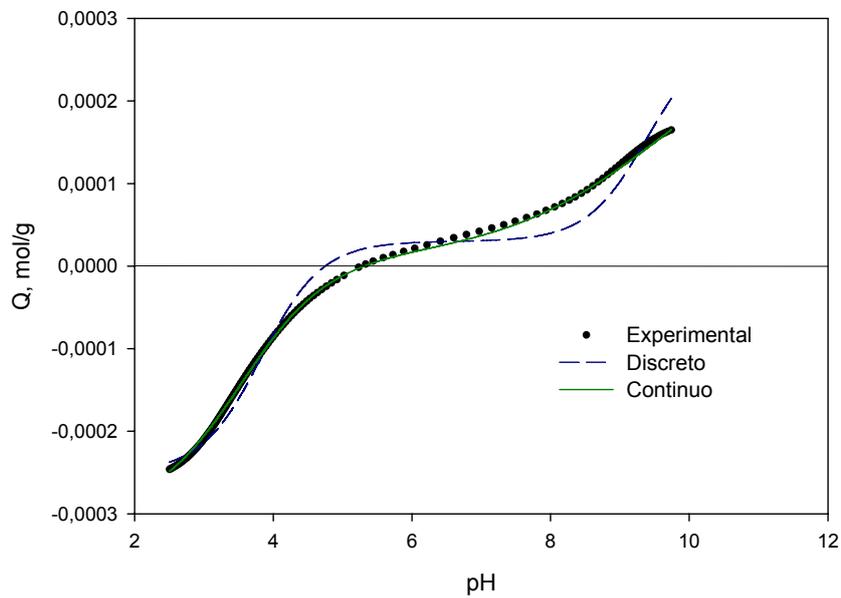


Figura 5.17. Datos experimentales ( $Q$  frente a  $\text{pH}$ ) y las predicciones de los dos modelos químicos de ajuste para el ramón.

## 5. Discusión de resultados

---

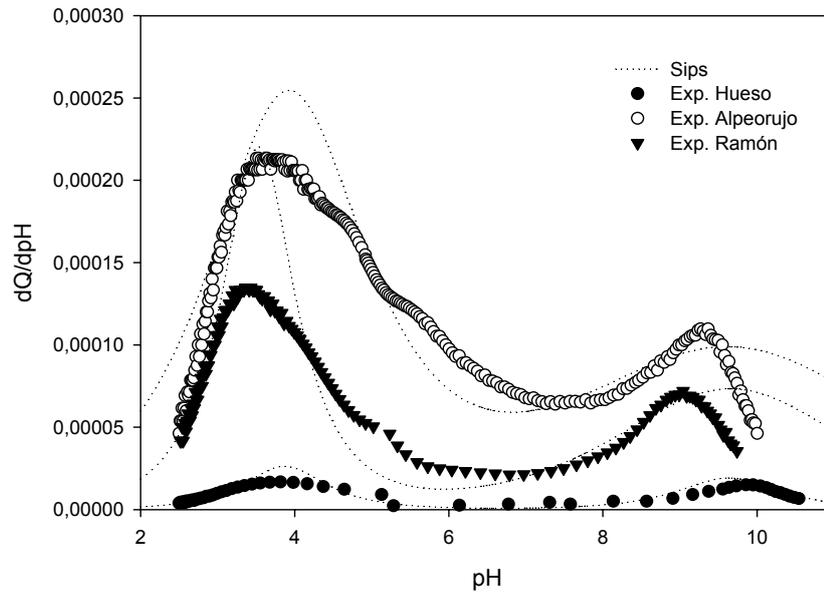


Figura 5.18. Comparativa de los valores experimentales de  $dQ/dpH$  frente al pH y la función de distribución de Sips supuesta para el ajuste del modelo continuo

Tabla 5.6. Parámetros ajustables de los dos modelos propuestos obtenidos por regresión no lineal para los tres biosorbentes estudiados

Método de Gran													
Sólido	$Q_{\max}$	$\Delta Q_{\max}$	$Q_{\max}$ discreto	$Q_{\max}$ continuo									
Hueso	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$7,88 \cdot 10^{-5}$									
Alpeo.	$8,83 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$9,45 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$									
Ramón	$4,57 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$6,18 \cdot 10^{-4}$									

Modelo discreto										
Sólido	$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	$pK_A$	$\Delta pK_A$	$pK_B$	$\Delta pK_B$	SSR, $\text{mol}^2/\text{g}^2$	$R^2$
Hueso	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$5,91 \cdot 10^{-7}$	$3,24 \cdot 10^{-5}$	$4,07 \cdot 10^{-7}$	3,98	0,04	-9,51	0,05	$1,25 \cdot 10^{-10}$	0,997
Alpeo.	$5,54 \cdot 10^{-4}$	$7,71 \cdot 10^{-6}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$	$6,30 \cdot 10^{-6}$	4,23	0,03	-9,19	0,05	$5,28 \cdot 10^{-7}$	0,975
Ramón	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$4,27 \cdot 10^{-6}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-6}$	3,83	0,03	-9,39	0,04	$3,63 \cdot 10^{-8}$	0,990

Modelo continuo														
Sólido	$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	$pK_A$	$\Delta pK_A$	$pK_B$	$\Delta pK_B$	$m_A$	$\Delta m_A$	$m_B$	$\Delta m_B$	SSR, $\text{mol}^2/\text{g}^2$	$R^2$
Hueso	$4,18 \cdot 10^{-5}$	$6,17 \cdot 10^{-7}$	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$5,03 \cdot 10^{-7}$	3,87	0,02	-9,64	0,04	0,66	0,02	0,61	0,02	$1,22 \cdot 10^{-11}$	0,999
Alpeo.	$6,98 \cdot 10^{-4}$	$8,07 \cdot 10^{-6}$	$5,49 \cdot 10^{-4}$	$4,28 \cdot 10^{-6}$	3,91	0,01	-9,65	0,07	0,49	0,01	0,29	0,01	$3,86 \cdot 10^{-9}$	0,999
Ramón	$3,15 \cdot 10^{-4}$	$3,44 \cdot 10^{-6}$	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-6}$	3,53	0,01	-9,66	0,03	0,69	0,01	0,37	0,01	$5,93 \cdot 10^{-10}$	0,999

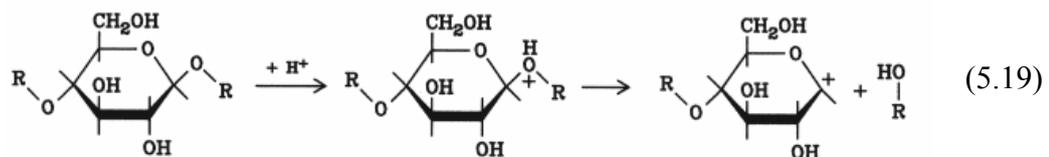
## 5. Discusión de resultados

---

Sin embargo, la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales no es criterio suficiente para considerar aceptable dicho modelo, es necesario también que exista una coherencia con la constitución química de los residuos analizados.

En general un valor de  $pK_A$  entre 3-5 puede corresponder al grupo carboxílico. Valores próximos al límite inferior corresponden al grupo carboxílico unido a un grupo aromático y valores próximos al límite superior al grupo carboxílico unido a una cadena alifática. La proximidad de otro grupo carboxílico podría ser responsable de una elevada ionización y por tanto de valores bajos del  $pK_A$ . Algunos autores indican que el grupo carboxílico es el grupo funcional más abundante en determinados biosorbentes, incluso relacionan directamente la capacidad de biosorción con la presencia de dicho grupo en la superficie del biosorbente ya que atribuyen parte de la retirada del metal a las reacciones químicas entre el ión metálico y el grupo carboxílico (Seki y Suzuki, 1998; Figueira y col., 1999; Pagnanelli y col., 2003; Naja y col., 2005; Chen y col., 2007).

Respecto al grupo básico, su constante de equilibrio relacionada tiene un valor comprendido entre  $10^9$  y  $10^{10}$  (o lo que es lo mismo  $pK_B$  entre -9 y -10) y es el responsable de la carga neta superficial positiva presente en el biosorbente a determinados valores de pH. Esta información puede atribuirse a infinidad de reacciones, entre ellas, y considerando la composición de los residuos objeto de estudio, a la hidrólisis ácida de la celulosa y hemicelulosa, basada en la hidrólisis de los enlaces  $\beta$ -glucosídicos entre las unidades de glucosa. Esta reacción es fuertemente dependiente del pH y tiene lugar a baja velocidad y temperaturas por debajo de los 100 °C (incluso a temperatura ambiente). La **Ecuación 5.19** ilustra el esquema de reacción, primero se protoniza el oxígeno acetal de la glucosa en polímeros de celulosa y hemicelulosa y posteriormente se libera agua para formar un carbocatión



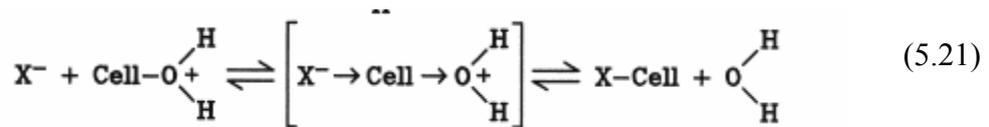
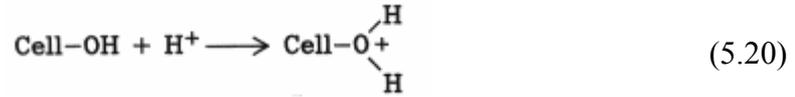
Así mismo, se puede correlacionar este segundo grupo activo con el siguiente esquema de reacción (**Ecuaciones 5.20 y 5.21**) donde los grupos hidroxílicos de la celulosa (que

---

## 5. Discusión de resultados

---

son polares) se sustituyen por grupos nucleófilos. El mecanismo asume la formación de un ión oxonio, y a continuación la reacción con un reactante esterificador (como puede ser un halógeno) puede permitir la formación del éster correspondiente,



Por tanto la reacción que proporciona carga positiva en la superficie del biosorbente no puede indicarse con certeza. Se considera que los grupos básicos son del tipo bases de Lewis.

Por otro lado, es importante indicar que la superposición de los valores de pK no permite distinguir otros grupos funcionales con propiedades ácido-base presentes en estos residuos, como es el caso del grupo hidroxílico, el segundo grupo funcional ácido más abundante en los materiales lignocelulósicos y presente en los principales componentes de los residuos del olivar (celulosa, hemicelulosa), que queda omitido.

Respecto a los valores de la cantidad de grupos activos obtenidos para los tres biosorbentes (0,079; 1,250 y 0,618 mmol/g para hueso, alpeorajo y ramón, respectivamente) son similares a los encontrados por otros autores, así, Pagnanelli y col. (2003) determinaron una cantidad total de grupos activos de 0,74 mmol/g en el estudio de las propiedades ácido-base del orujo de aceituna.

Para completar este estudio y teniendo en cuenta que en el Apartado 5.1.4 se puso de manifiesto que durante el proceso de biosorción tiene lugar la disolución de determinados compuestos orgánicos presentes en el sólido sorbente, se ha considerado de interés determinar el efecto del lavado previo con agua de las muestras sólidas con objeto de evaluar si este pretratamiento modifica los resultados de las titulaciones potenciométricas y consecuentemente la concentración de los grupos activos con propiedades ácido-base.

## 5. Discusión de resultados

---

En la **Tabla 5.7** se muestran los parámetros ajustables del modelo continuo para los tres sólidos después de haber sido lavados (hasta que no se observe color en el agua de lavado). El análisis revela que la capacidad tampón de las muestras está concentrada en los mismos rangos de pH que las muestras que no habían sido lavadas previamente, aunque la concentración total de los grupos activos es menor en los sólidos lavados. Este efecto se ilustra en la **Figura 5.19** donde se observa que la concentración real de grupos activos disponibles para la biosorción es menor que la determinada sin considerar el efecto de la disolución de materia orgánica, siendo más significativa esta disminución en el alpeorajo y el ramón. Sin embargo, para el hueso no se observa variación en la concentración de grupos activos, aunque hay que tener en cuenta que éste sólido no presentaba compuestos orgánicos solubles.

Por último, con objeto de confirmar y completar el estudio de la identificación de los grupos funcionales en los sólidos estudiados, se ha realizado un análisis por espectroscopía de infrarrojos que se comenta en el Apartado 5.1.8.1.

Tabla 5.7. Parámetros ajustables de los dos modelos propuestos obtenidos por regresión no lineal para los tres biosorbentes estudiados después de ser lavados

Modelo continuo														
Sólido	$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	$pK_A$	$\Delta pK_A$	$pK_B$	$\Delta pK_B$	$m_A$	$\Delta m_A$	$m_B$	$\Delta m_B$	SSR, $\text{mol}^2/\text{g}^2$	$R^2$
Hueso	$4,07 \cdot 10^{-5}$	$5,19 \cdot 10^{-7}$	$3,42 \cdot 10^{-5}$	$4,73 \cdot 10^{-7}$	3,85	0,02	-9,52	0,03	0,68	0,01	0,63	0,02	$1,10 \cdot 10^{-11}$	0,999
Alpeo.	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-5}$	3,87	0,03	-9,05	0,05	0,06	0,01	0,58	0,06	$4,34 \cdot 10^{-10}$	0,999
Ramón	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$2,62 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	3,37	0,04	-9,89	0,03	0,71	0,05	0,25	0,05	$1,57 \cdot 10^{-9}$	0,999

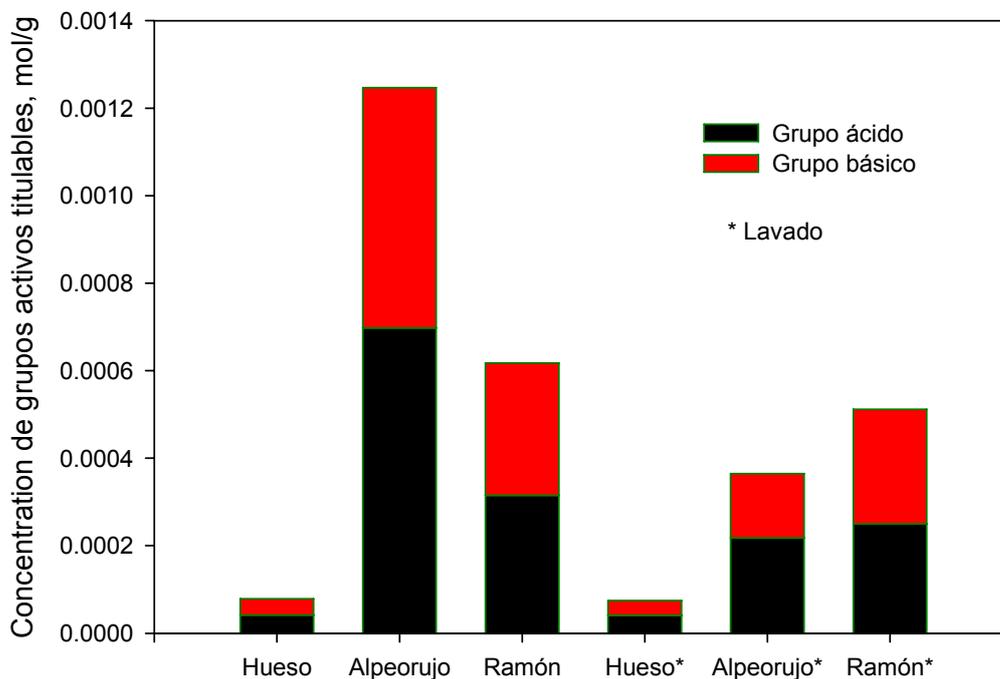


Figura 5.19. Ilustración gráfica de las concentraciones de los grupos activos en los residuos del olivar antes y después de ser lavados.

### 5.1.8. Análisis Infrarrojo

La técnica de espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) es una herramienta útil que puede ser aplicada para determinar la identidad y estados de protonación de grupos funcionales superficiales orgánicos presentes en un sólido, lo que permite conocer la estructura química del adsorbente y que resulta de especial importancia para comprender el proceso de adsorción de los iones metálicos (Yee y col., 2004; Zhou y col., 2005; Srivastava y col., 2006b).

En este trabajo se ha realizado el estudio de los espectros de infrarrojos de los tres sólidos (hueso de aceituna, alpeorujó y ramón) antes y después de ser utilizados como biosorbentes de plomo. A continuación se detallan los resultados obtenidos en cada caso.

### 5.1.8.1. Estudio IR de los biosorbentes naturales

En las **Figuras 5.20** y **5.21** se muestra el espectro de IR de los tres biosorbentes y una zona ampliada del mismo para longitudes de onda comprendidas entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En las **Tablas 5.8** a **5.10** se recogen los picos encontrados, junto con su posición,  $\nu$ , en  $\text{cm}^{-1}$ , e intensidad de vibración (absorbancia),  $A$ , en %.

Puede deducirse que estos sólidos presentan una naturaleza altamente compleja debido a la cantidad de grupos funcionales superficiales presentes, aunque al mismo tiempo, muy similar entre ellos. Sin embargo, puesto que cada enlace químico normalmente tiene una única banda de absorción de energía es posible identificar la composición y estructura de grupos funcionales analizando la posición, el ancho y la intensidad de absorción de algunos picos característicos, examinando ciertas regiones del espectro de forma sistemática con la ayuda de las gráficas de correlación (información empírica, acumulada a través de los años, relativa a la gama de frecuencias con que puede esperarse que varios grupos funcionales absorban) (Skoog y West, 1987).

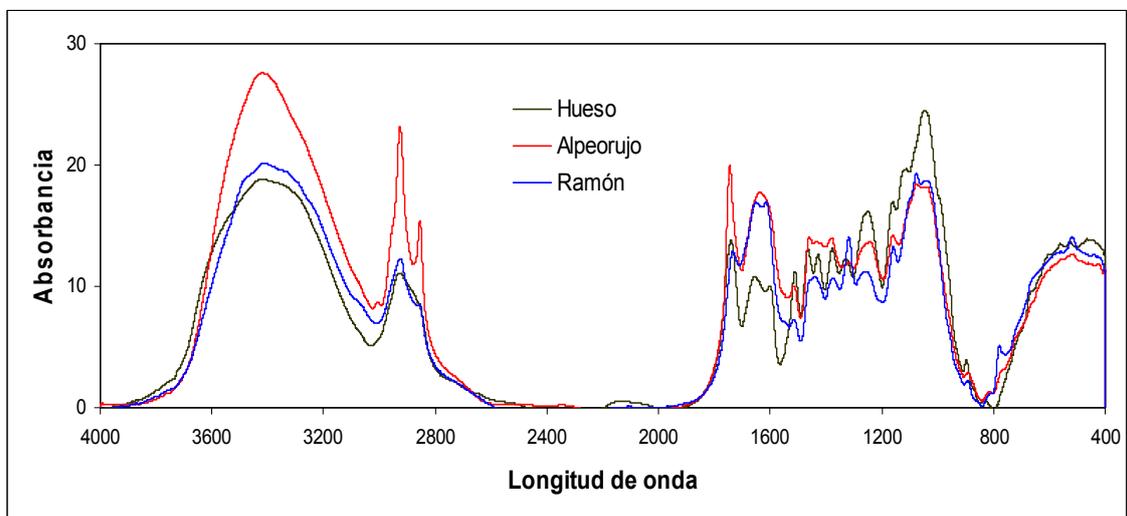


Figura 5.20. Espectro infrarrojo para los tres sólidos biosorbentes antes de ser usados como biosorbentes de plomo (rango  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ )

## 5. Discusión de resultados

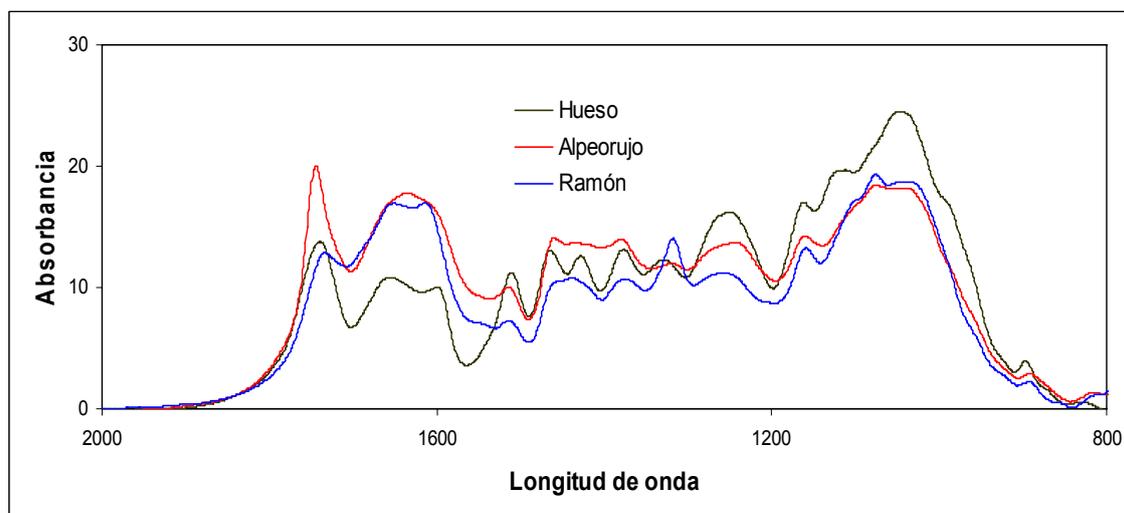


Figura 5.21. Espectro infrarrojo para los tres sólidos biosorbentes naturales (rango 2000-800  $\text{cm}^{-1}$ )

Tabla 5.8. Posición e intensidad de vibración de los picos más representativos encontrados en el análisis infrarrojo del hueso de aceituna

Pico	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	A, %	Pico	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	A, %
1	527,4	13,6	10	1428,2	12,6
2	559,5	13,5	11	1464,7	13,1
3	896,5	3,9	12	1510,8	11,2
4	1048,2	24,5	13	1599,9	10,0
5	1112,4	19,7	14	1656,1	10,8
6	1161,6	17,0	15	1740,0	13,8
7	1249,9	16,2	16	2926,8	11,0
8	1329,3	12,3	17	3411,4	18,9
9	1376,9	13,1			

## 5. Discusión de resultados

Tabla 5.9. Posición e intensidad de vibración de los picos más representativos encontrados en el análisis infrarrojo del alpeorajo

Pico	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	A, %	Pico	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	A, %
1	516,9	12,6	9	1460,2	14,1
2	555,9	12,3	10	1514,8	10,0
3	1056,8	18,2	11	1636,0	17,8
4	1075,4	18,4	12	1744,6	19,9
5	1160,5	14,2	13	2854,5	15,4
6	1243,1	13,7	14	2925,3	23,2
7	1319,4	12,0	15	3005,5	8,7
8	1380,3	14,0	16	3421,6	27,6

Tabla 5.10. Posición e intensidad de vibración de los picos más representativos encontrados en el análisis infrarrojo del ramón

Pico	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	A, %	Pico	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	A, %
1	519,1	14,1	10	1438,2	10,8
2	571,2	12,7	11	1514,0	7,3
3	778,1	5,2	12	1614,6	17,0
4	1036,8	18,7	13	1650,8	16,9
5	1076,0	19,3	14	1734,0	12,9
6	1158,9	13,3	15	2855,3	8,5
7	1259,2	11,2	16	2924,4	12,3
8	1318,0	14,0	17	3412,9	20,2
9	1373,7	10,7			

A continuación se consideran brevemente algunas de las regiones más importantes (Skoog y West, 1987):

- **Región de vibración por extensión del hidrógeno (3700 a 2700  $\text{cm}^{-1}$ )**

La aparición de fuertes picos de absorción en esta región generalmente es resultado de una vibración por extensión entre un átomo de hidrógeno y algún otro átomo como N, O

ó C. Los picos de absorción en la región de 3700 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  se deben normalmente a varias vibraciones por extensión de grupos O-H y N-H. La primera tiende a aparecer en números de ondas más altos, siendo a menudo más anchas que las bandas del N-H. El enlace de hidrógeno tiende a ampliar los picos y desplazarlos hacia números de onda más bajos (Pagnanelli y col., 2000; Bai y Abraham, 2002; Selatnia y col., 2004; Gibert y col., 2005; Naja y col., 2005; Zhou y col., 2005; Lodeiro y col., 2006).

Por tanto, la forma ancha y de gran intensidad del pico sobre 3425-3410 es típica, y corresponde al enlace O-H, con posible traslapo del grupo N-H, hecho que puede confirmarse con la aparición de picos sobre 1160 y 1115 y que se asignarían a la vibración de enlaces C-N y C-O alcohólico, respectivamente (Shriner y col., 1997; Deng y Ting, 2005a y 2005b). En el alpeorujó, aparece además un pico a 3005,5  $\text{cm}^{-1}$  atribuible también a un grupo O-H, pues ya se ha comentado anteriormente la existencia de polifenoles en este biosorbente.

La vibración de enlaces C-H alifáticos se encuentran en la región 2950-2800  $\text{cm}^{-1}$  (Bai y Abraham, 2002; Krishnan y Anirudhan, 2003; Kurková y col., 2004; Selatnia y col., 2004; Naja y col., 2005; Bilba y col., 2007). Por tanto, el pico que aparece en los tres biosorbentes sobre 2925  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a vibraciones de los enlaces C-H alifáticos; así mismo, el pico que aparece sobre 2855  $\text{cm}^{-1}$  para alpeorujó y ramón también correspondería a un enlace C-H alifático de diferente conformación.

- **Región de triple enlace (2700 a 1850  $\text{cm}^{-1}$ )**

En esta zona se encontrarán enlaces  $\text{C}\equiv\text{N}$  y  $\text{C}\equiv\text{C}$ , junto con picos para S-H, P-H y Si-H.

No aparece ningún pico en esta zona para los tres sólidos analizados.

- **Región de doble enlace (1950 a 1550  $\text{cm}^{-1}$ )**

La vibración por extensión del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), se caracteriza por absorción en toda esta región formando parte de los diversos compuestos químicos. También se sitúan en esta zona las uniones  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}=\text{N}$ .

## 5. Discusión de resultados

---

El pico sobre  $1740\text{ cm}^{-1}$  que aparece en los tres sólidos, se asigna a un grupo carbonilo de éster o de carboxilo ya que aparece un fuerte pico sobre  $1250\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración por extensión C-O-R de dichos compuestos (Skoog y West, 1987; Chen y col., 2002b; Volesky, 2003a; Min y col., 2004; Deng y Ting, 2005b; Naja y col., 2005). No podría corresponder a un aldehído, pues no aparece el pico correspondiente a valores entre  $2745$  y  $2710\text{ cm}^{-1}$  (Skoog y West, 1987).

Los picos sobre  $1650$ - $1635\text{ cm}^{-1}$  (fuerte y asimétrico) y  $1460$ - $1438\text{ cm}^{-1}$  (más débil y simétrico) también se asignan a grupos carbonilo en distintas conformaciones tales como  $-\text{COO}^-$  y  $\text{C}=\text{O}$  de diferentes compuestos orgánicos (Selatnia y col., 2004; Sheng y col., 2004; Akar y col., 2005; Fine y col., 2005; Naja y col., 2005; Akar y col., 2006; Lodeiro y col., 2006). La anchura de la banda también puede estar influenciada por la presencia de uniones  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}=\text{N}$  situados en la gama de  $1690$  a  $1600$  (Skoog y West, 1987).

- **Región de “huella digital” ( $1500$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ )**

En esta región del espectro, pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de una molécula dan como resultado cambios importantes en la distribución de los picos de absorción. Por ello, en esta zona es difícil asignar con claridad cualquier vibración particular y raramente es posible la interpretación exacta de los espectros en esta región. Por otra parte, esta complejidad es la que conduce a la singularidad y a la consiguiente utilidad de la región para fines de identificación, siempre teniendo en cuenta la existencia de sistemas complejos de interacción vibracional. (Min y col., 2004; Andrade y col., 2005).

En esta región se encuentran algunas importantes frecuencias de grupo, entre ellas figura la vibración por extensión C-O-C de los éteres y ésteres y la vibración por extensión C-Cl y la de algunos grupos inorgánicos como sulfato, fosfato, nitrato y carbonato (Skoog y West, 1987; Pagnanelli y col., 2000; Yun y col., 2001; Krishnan y Anirudhan, 2003; Montanher y col., 2005; Naja y col., 2005; Lodeiro y col., 2006).

## 5. Discusión de resultados

---

El pico sobre  $1510\text{ cm}^{-1}$  puede ser debido a la presencia de anillos aromáticos o anillos con enlaces C=C (Texeira Tarley y Zezzi Arruda, 2004; Swiatkowski y col., 2004; Gibert y col., 2005; Martínez y col., 2006; Say y col., 2006).

Los picos hacia  $1375$  y  $1320\text{ cm}^{-1}$  son difíciles de asignar y podrían corresponder a grupos  $\text{COO}^-$ , C-H<sub>3</sub> o O-H, también a C-N de amidas II o incluso a la deformación de enlaces C-H (Deng y col., 2003; Krishnan y Anirudhan, 2003; Swiatkowski y col., 2004; Gibert y col., 2005; Naja y col., 2005; Li y Bai, 2006; Tunali y col., 2006a).

Las frecuencias de  $1076$  a  $1036\text{ cm}^{-1}$  pueden tener su origen en enlaces C-O alcohólico y uniones C-N (Pagnanelli y col., 2000; Bai y Abraham, 2002; Chen y col., 2002b; Sheng y col., 2004; Deng y Ting, 2005a; Noeline y col., 2005; Akar y col., 2006; Kiani y Arsalani, 2006; Lodeiro y col., 2006; Martínez y col., 2006; Sun y col., 2006; Bilba y col., 2007; Çabuk y col., 2007).

El pico a  $896,0\text{ cm}^{-1}$  que solo aparece en el hueso, puede asignarse a enlaces C-H<sub>n</sub> alifáticos o aromáticos (Tunali y col., 2006a; Bilba y col., 2007), mientras que el pico a  $778,1\text{ cm}^{-1}$  que sólo aparece en el ramón, podría asignarse a vibración del enlace O-H (Krishnan y Anirudhan, 2003), a vibraciones de enlaces C-C (Ahluwalia y Goyal, 2005), o a vibraciones de enlaces aromáticos encontrándose o no formando anillos (Kurková y col., 2004; Akar y col., 2005; Bilba y col., 2007).

Los picos a  $571$ - $517\text{ cm}^{-1}$  se pueden asignar a frecuencias de rotación de los enlaces C=O (Deng y col., 2003; Tokcaer y Yetis, 2006), aunque otros autores indican que pueden ser frecuencias de enlaces que contengan nitrógeno (Akar y col., 2005; Tunali y col., 2006a).

Se observa como se reconocen en los espectros los grupos que se han mencionado en la titulación potenciométrica, pudiéndose relacionar la intensidad de vibración con la cantidad de grupos presentes. También es preciso señalar que no se hace mucho hincapié en los enlaces de nitrógeno, debido a que los materiales utilizados presentan una baja cantidad de este elemento.

Hay que resaltar que las gráficas de correlación sólo sirven como guía para un estudio más detenido basado en propiedades físicas de la muestra, lo que permitirá en la mayoría de los casos la identificación positiva de grupos funcionales. La espectroscopía infrarroja, cuando se usa con otros métodos, como la espectroscopia de masas, la resonancia magnética nuclear y el análisis elemental, generalmente hace posible la identificación positiva de una especie.

### **5.1.8.2. Estudio IR de los sólidos después de la biosorción de plomo**

Para poder evaluar el efecto de de la retención del catión sobre la posición e intensidad de vibración, se han determinado los correspondientes espectros de IR para los tres materiales tras el proceso de biosorción de plomo. Para ello se han elegido las siguientes condiciones de operación: concentración inicial de Pb (II), 10 mg/L; concentración de biosorbente, 10 g/L; tiempo de contacto, 120 min; temperatura, 25 °C; pH, 5 y velocidad de agitación, 700 r.p.m. Una vez finalizada la operación se separa el sólido del líquido por centrifugación, posteriormente se lava con agua desionizada y se seca en estufa de calefacción a 40 °C durante 48 horas.

En las **Figuras 5.22 a 5.24** se muestran los espectros de IR obtenidos para cada uno de los sólidos después del proceso de biosorción de plomo. Así mismo, con objeto de poder comparar se han incluido los espectros de los sólidos antes de su uso como biosorbentes. En las **Tablas 5.11 a 5.13** se recogen los picos más significativos para los tres sólidos junto con la posición e intensidad de vibración. Finalmente, en la **Tabla 5.14** se muestran las principales diferencias encontradas en las bandas de vibración antes y después del proceso de biosorción (indicando la diferencia en la posición de los picos) y el porcentaje de variación de absorbancia para los tres sólidos analizados.

## 5. Discusión de resultados

---

Tabla 5.11. Posición e intensidad de vibración de los picos más representativos encontrados en el análisis infrarrojo del hueso después de la biosorción de plomo

<b>Pico</b>	<b><math>\nu</math>, <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>A, %</b>	<b>Pico</b>	<b><math>\nu</math>, <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>A, %</b>
1	526,0	8,5	10	1426,8	10,1
2	556,4	8,3	11	1465,2	10,2
3	896,0	4,3	12	1509,8	9,5
4	1045,8	13,9	13	1597,8	8,1
5	1122,9	12,0	14	1653,5	8,0
6	1161,4	10,7	15	1742,3	10,5
7	1251,0	11,1	16	2926,0	8,1
8	1332,0	9,1	17	3421,9	14,5
9	1379,3	10,2			

Tabla 5.12. Posición e intensidad de vibración de los picos más representativos encontrados en el análisis infrarrojo del alpeorujó después de la biosorción de plomo

<b>Pico</b>	<b><math>\nu</math>, <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>A, %</b>	<b>Pico</b>	<b><math>\nu</math>, <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>A, %</b>
1	515,9	6,5	9	1546,9	7,3
2	551,1	6,6	10	1641,5	10,0
3	1055,5	9,4	11	1744,9	9,7
4	1161,4	7,5	12	2854,2	8,2
5	1259,5	7,7	13	2924,9	12,6
6	1383,4	12,9	14	3005,8	4,5
7	1460,0	7,8	15	3414,6	13,5
8	1519,1	7,1			

## 5. Discusión de resultados

Tabla 5.13. Posición e intensidad de vibración de los picos más representativos encontrados en el análisis infrarrojo del ramón después de la biosorción de plomo

Pico	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	A, %	Pico	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	A, %
1	522,2	6,4	9	1459,9	8,5
2	577,0	6,3	10	1507,5	6,0
3	1044,3	12,4	11	1624,4	10,9
4	1158,9	9,0	12	1736,4	7,8
5	1252,5	8,0	13	2855,6	5,7
6	1319,7	8,5	14	2923,2	8,0
7	1382,9	10,5	15	3423,6	17,7
8	1425,7	9,2			

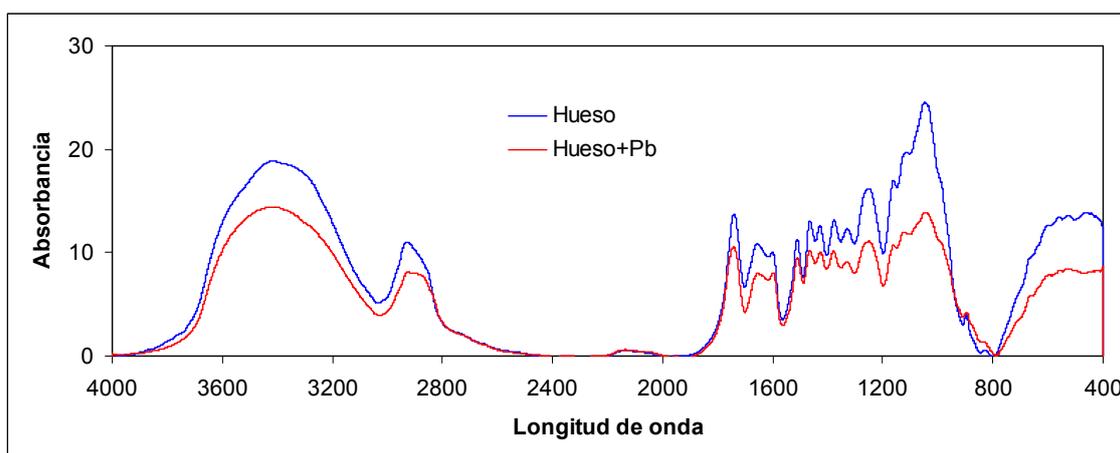


Figura 5.22. Espectro infrarrojo para el hueso antes y después de ser usado como biosorbente de plomo (rango 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ )

## 5. Discusión de resultados

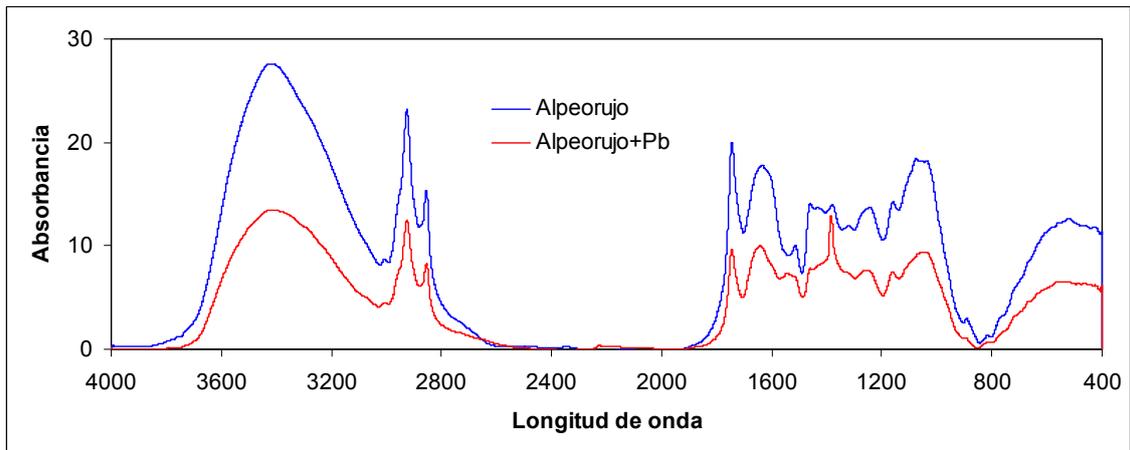


Figura 5.23. Espectro infrarrojo para el alpeorujó antes y después de ser usado como biosorbente de plomo (rango 4000-400 cm<sup>-1</sup>)

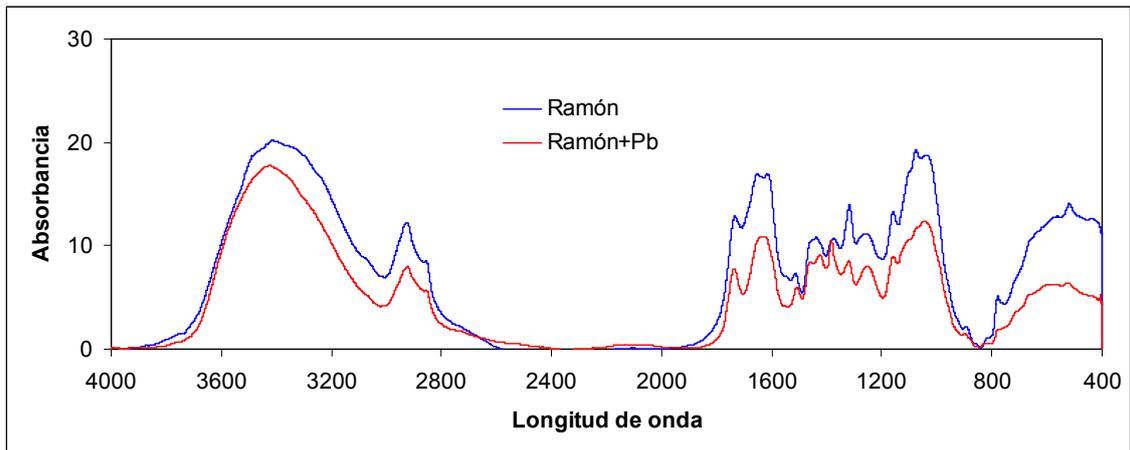


Figura 5.24. Espectro infrarrojo para el ramón antes y después de ser usado como biosorbente de plomo (rango 4000-400 cm<sup>-1</sup>)

Puede observarse la forma similar de los espectros de IR antes y después de la biosorción de plomo, para los tres sólidos, aunque con disminución de la absorbancia, lo que puede ser debido a la unión del catión con los distintos grupos impidiendo la vibración de los mismos.

## 5. Discusión de resultados

Tabla 5.14. Cuadro resumen con las principales diferencias en las bandas de vibración (v: posición; A: absorbancia)

Hueso			Alpeorujó			Ramón		
v, cm <sup>-1</sup>	Δv, cm <sup>-1</sup>	ΔA, %	v, cm <sup>-1</sup>	Δv, cm <sup>-1</sup>	ΔA, %	v, cm <sup>-1</sup>	Δv, cm <sup>-1</sup>	ΔA, %
559,5	-3,1	-5,2	555,9	-4,8	-5,7	519,1	3,1	-7,7
1112,4	10,5	-7,7	1075,4	Desaparece	Desaparece	571,2	5,8	-6,4
3411,4	10,5	-4,4	1243,1	16,4	-6,0	1036,8	7,5	-6,3
			1319,4	Desaparece	Desaparece	1076,0	Desaparece	Desaparece
			1380,3	3,0	-1,1	1259,2	-6,7	-3,2
			1514,8	4,3	-2,9	1373,7	9,2	-0,2
			1636,0	5,5	-7,8	1438,2	-12,4	-1,6
			3421,6	-7,0	-14,1	1514,0	-6,6	-1,3
						1614,6	9,9	-6,1
						1650,8	Desaparece	Desaparece
						3412,9	10,7	-2,5

Un estudio más detallado permite obtener las siguientes consideraciones:

1. Se observa que, en los tres sólidos sorbentes, la variación en las bandas de vibración son bajas (inferior a 17 cm<sup>-1</sup> y en la mayoría de los casos inferior a 10 cm<sup>-1</sup>), lo que parece indicar que la biosorción de Pb (II) podría llevarse a cabo a través de un proceso de intercambio iónico en lugar de por complejación (Gong y col., 2005; Kiran y col., 2005; Çabuk y col., 2007). También se observa que en el caso del hueso la variación es inferior que para ramón y alpeorujó, lo que parece indicar una menor retención por parte de aquel.
2. Picos con variación en los tres biosorbentes: la amplia banda de vibración alrededor de 3420 cm<sup>-1</sup> (asignada a la vibración de los enlaces N-H y O-H), presenta cambios relevantes para los tres sólidos sorbentes (10,5 cm<sup>-1</sup> en el hueso, 7,0 cm<sup>-1</sup> en el alpeorujó y 10,7 cm<sup>-1</sup> en el ramón), aunque es difícil asegurar las causas de esta modificación. Numerosos investigadores involucran a estos grupos en la retención de Pb (II), aunque sin especificar, en la mayoría de los casos, cual de ellos es el verdaderamente responsable (Sheng y col., 2004; Ahluwalia y Goyal, 2005; Akar y col., 2005; Deng y Ting, 2005a; Gong y col.,

2005; Kiran y col., 2005; Zhou y col., 2005; Akar y col., 2006; Sun y col., 2006; Tunali y col., 2006b). En este sentido existe controversia entre investigadores, así, Deng y Ting (2005a), indican que los grupos hidroxilo de la superficie de la biomasa pueden no estar involucrados en la sorción metálica porque su disociación tiene lugar a valores de pH en torno a 10; en cambio, Khan y Wahab (2007) indican que los grupos con carga negativa sobre la superficie adsorbente son responsables de las atracciones electrostáticas entre los cationes y dichos grupos, por lo que los grupos OH participan también en el proceso de intercambio iónico, aunque esto debe conducir a una disminución significativa en el pH de la solución.

En los picos con valores inferiores a  $600\text{ cm}^{-1}$  se observa la misma influencia en los tres biosorbentes, presentando una importante bajada en la intensidad de vibración (superior en todos los casos al 5 %). Estos cambios se deben principalmente a la deformación de los enlaces carbonilo de los grupos funcionales carboxilo y a la formación de bandas C-O (Tokcaer y Yetis, 2006), aunque también podría atribuirse a una interacción entre el ión metálico y los ligandos que contienen N (Akar y col., 2005; Tunali y col., 2006a).

3. Picos con variación en alpeorujó y ramón: En bibliografía se encuentran numerosas referencias que indican la importante participación del pico hacia  $1650\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  ( $5,5\text{ cm}^{-1}$  de variación para alpeorujó y desaparece en el ramón) en la retirada de plomo, y es atribuido a grupos carboxilo ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COO}^-$ ) (Ahluwalia y Goyal, 2005; Akar y col., 2005; Lodeiro y col., 2006) o a grupos  $\text{C}=\text{O}$  conjugados con N-H en compuestos del tipo amida I (Qi y Xu, 2004; Gong y col., 2005; Kiran y col., 2005; Zhou y col., 2005; Çabuk y col., 2007).

La influencia del pico hacia  $1514\text{ cm}^{-1}$  ( $4,3\text{ cm}^{-1}$  y  $6,6\text{ cm}^{-1}$  de variación para alpeorujó y ramón, respectivamente) ha sido señalada por diversos autores (Qi y Xu, 2004; Sheng y col., 2004; Deng y Ting, 2005a; Zhou y col 2005; Sun y col., 2006; Tunali y col., 2006a y 2006b), y todos ellos lo atribuyen a un grupo amino.

## 5. Discusión de resultados

---

La variación en el pico a  $1380\text{ cm}^{-1}$  oscila desde  $3,0\text{ cm}^{-1}$  en alpeorujó hasta  $9,2\text{ cm}^{-1}$  en ramón, y se ha asignado en bibliografía a grupos carboxilato (aniones  $\text{COO}^-$ ) (Akar y col., 2005; Tunali y col., 2006a) o grupos amida (Kiran y col., 2005).

El pico a  $1250\text{ cm}^{-1}$  (variación de  $16,4\text{ cm}^{-1}$  y de  $6,7\text{ cm}^{-1}$  en alpeorujó y ramón, respectivamente) y asignado a la vibración por extensión C-O-R de los grupos carbonilo de éster o carboxilo, parece tener gran influencia en la eliminación de Pb (II). Sin embargo, varios autores indican que un pico situado entre  $1250\text{-}1234\text{ cm}^{-1}$  no afecta a dicha eliminación (Sheng y col., 2004; Lodeiro y col., 2006; Tunali y col., 2006a y 2006b) ya que estos autores atribuyen la identidad de este pico a grupos  $\text{SO}_3$ , que no pueden estar presentes en los sólidos analizados (dada la ausencia de S detectada en el análisis elemental) y que podrían enmascarar la presencia del grupo carbonilo.

En ramón y alpeorujó desaparece el pico a  $1075\text{ cm}^{-1}$ . La participación de este pico se encuentra referenciada en bibliografía, asignándolo a enlaces C-O alcohólico (Sheng y col., 2004; Sun y col., 2006) o a enlaces C-N (Deng y Ting, 2005a).

4. Variaciones específicas para cada biosorbente: en el caso particular del ramón, también experimentan cambios apreciables los picos a  $1614,6\text{ cm}^{-1}$  ( $9,9\text{ cm}^{-1}$  de variación),  $1438,2\text{ cm}^{-1}$  ( $12,4\text{ cm}^{-1}$  de variación) y  $1036,8\text{ cm}^{-1}$  ( $7,5\text{ cm}^{-1}$  de variación). Martínez y col. (2006), utilizando residuos del tallo de la uva como sólido sorbente, indican que un pico que variaba de  $1610$  a  $1601\text{ cm}^{-1}$  antes y después del proceso de biosorción con Pb (II), podría ser atribuido a la vibración de un enlace C=C de anillo aromático. La variación encontrada en el pico a  $1438\text{ cm}^{-1}$  es atribuida por la mayor parte de los investigadores a la presencia de grupos carboxilo (Akar y col., 2005; Akar y col., 2006, Lodeiro y col., 2006; Sun y col., 2006; Tunali y col., 2006a). Akar y col. (2005), utilizan el hongo *Botrytis cinerea* en la eliminación de Pb (II) de disoluciones acuosas y encuentran que uno de los picos varía de  $1029,52$  a  $1000,71\text{ cm}^{-1}$  aunque no

## 5. Discusión de resultados

---

asignan dicho pico a ningún grupo específico; en cambio, Martínez y col., 2006 asignan la variación de un pico a  $1028\text{ cm}^{-1}$  a un enlace C-O.

El pico a  $1319,4\text{ cm}^{-1}$  desaparece para el alpeorujó después de la biosorción. Zhou y col. (2005) utilizando granos de celulosa/quitina y Sun y col. (2006) utilizando una resina de carboximetil-quitosán encuentran variaciones en el rango  $1328\text{-}1317\text{ cm}^{-1}$ , aunque no asignan dicha variación a ningún grupo.

Por último, en el hueso se observa una gran variación en el pico correspondiente a  $1112,4\text{ cm}^{-1}$  ( $10,5\text{ cm}^{-1}$  de variación). Este pico que sólo se aprecia en el hueso, podría ser asignado a un grupo C-O alcohólico.

### 5.2. BIOSORCIÓN

#### 5.2.1. Biosorción de Pb (II)

##### 5.2.1.1. Influencia del pH

El pH de la solución acuosa es una de las variables más importantes en el control del proceso de biosorción de metales pesados. Según numerosos autores, el pH puede influir tanto en las formas iónicas del metal que se encuentran en disolución como en el estado de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del sólido. A bajos valores de pH, los iones  $H^+$  se unen a los grupos funcionales que quedan cargados positivamente e impiden, por tanto, la unión de los cationes metálicos; a medida que se eleva el pH de la disolución, los grupos funcionales quedan cargados negativamente pudiendo producirse la biosorción de los iones metálicos (Yetis y col., 2000; Nasruddin, 2002; Saeed y col., 2005; Gong y col., 2005; Tenorio, 2006).

Para analizar la influencia del pH en la biosorción de Pb (II), en primer lugar se realizaron una serie de experimentos en ausencia de biosorbente. Para ello y de acuerdo con estudios previos (Martín-Lara, 2006; Tenorio, 2006), se seleccionó una concentración inicial de plomo de 10 mg/L, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura de 25 °C. En la **Figura 5.25** se muestran las concentraciones finales de Pb (II) obtenidas para un rango de pH de 3 a 11.

Se observa una importante influencia del pH ya que en el intervalo de 3 a 6 la concentración final de plomo en la disolución coincide con la inicial (10 mg/L), mientras que a partir de pH 7 la concentración de Pb que permanece en disolución es prácticamente despreciable. Esto indica que el plomo precipita en forma de  $Pb(OH)_2$  en medios básicos o próximos a la neutralidad, por lo que, desde el punto de vista del estudio del proceso de biosorción, habría que trabajar con valores de pH inferiores a 6 ya que para valores de pH superiores habría un efecto combinado entre la retirada del plomo por el biosorbente y la precipitación del mismo.

## 5. Discusión de resultados

---

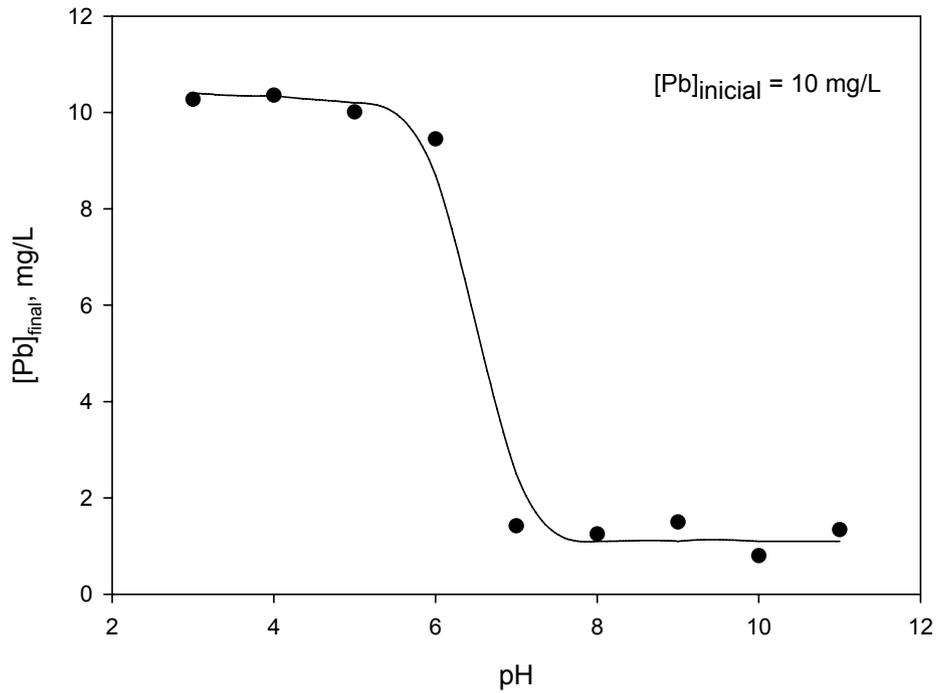


Figura 5.25. Influencia del pH en la biosorción de Pb (II). Experimentos en ausencia de biosorbente

Para comprobar con mayor exactitud este efecto del pH en las especies de plomo que permanecen en disolución, se ha obtenido el diagrama de equilibrio termodinámico del plomo utilizando el programa Medusa, para una concentración total de Pb (II) de 10 mg/L (la misma que la empleada en los ensayos en blanco). Los resultados se muestran en la **Figura 5.26**.

## 5. Discusión de resultados

---

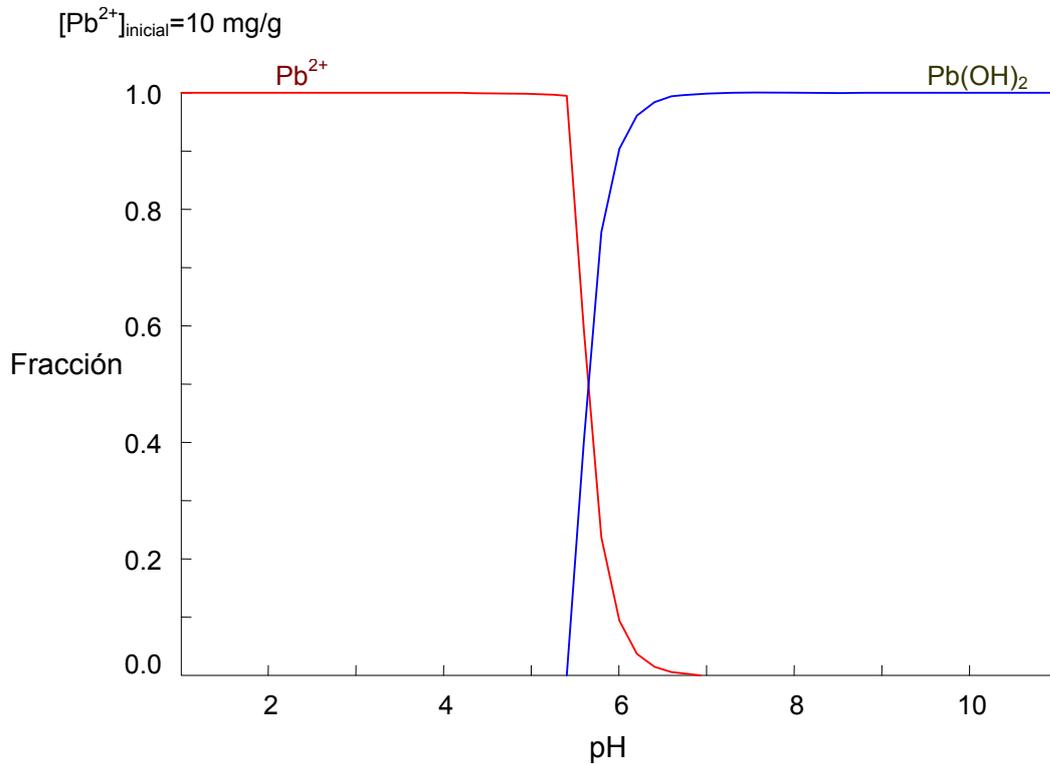


Figura 5.26. Diagrama de equilibrio termodinámico del plomo utilizando el programa Medusa

Se observa que el plomo permanece soluble hasta un valor de pH próximo a 5, a partir del cual precipita en forma de hidróxido ( $\text{Pb(OH)}_2$ ). A pH 5,8 aproximadamente la mitad del plomo se encuentra en disolución y la otra mitad ya ha precipitado.

Una vez conocido el comportamiento del plomo en disolución, se realizaron experimentos para comprobar el efecto del pH en la biosorción de Pb (II) con hueso de aceituna, alperorujó y ramón. Para ello, se seleccionó una concentración inicial de Pb (II) de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/L con un tamaño de partícula < 1 mm, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura constante de 25 °C. En la **Figura 5.27** se ha representado el porcentaje de plomo retirado para un rango de pH de 1 a 6.

## 5. Discusión de resultados

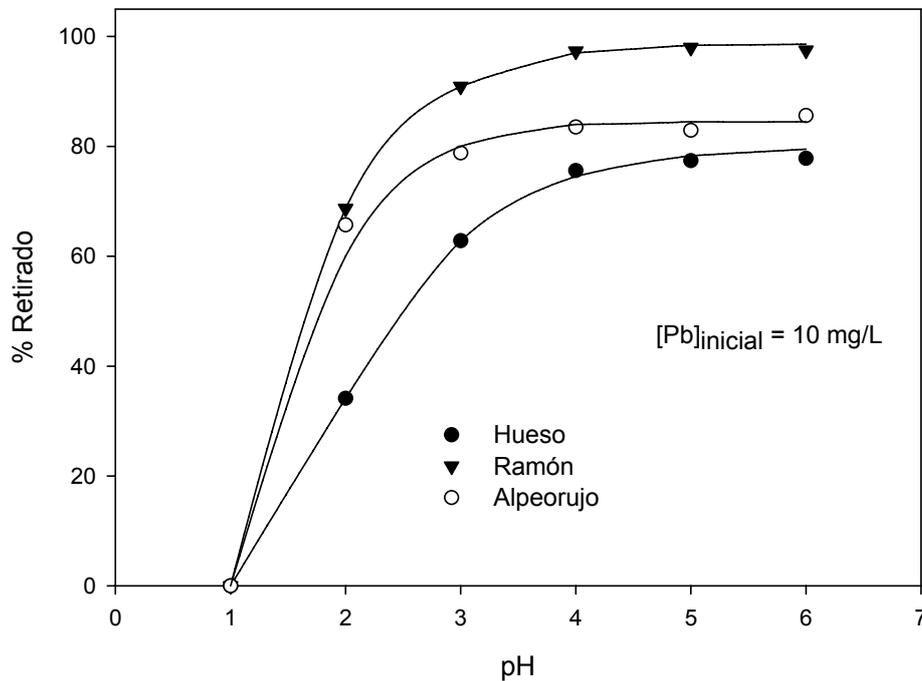


Figura 5.27. Influencia del pH en la biosorción de Pb (II). Experimentos con presencia de biosorbente.

Se observa que, a pH 1, no se produce retirada de plomo con ninguno de los tres biosorbentes utilizados, aumentando el porcentaje de plomo retirado a medida que se eleva el pH del medio, hasta alcanzar un valor máximo a pH 4 que se mantiene prácticamente constante para el resto de valores de pH ensayados. Estos resultados son similares a los encontrados por otros investigadores para la biosorción de plomo utilizando diferentes materiales como biosorbentes. En este sentido, Saeed y col. (2005) indican que, a pH 2, la biosorción de plomo por residuos de *Cicer arietinum* (garbanzo negro) es prácticamente despreciable, obteniéndose un valor óptimo en el rango de pH de 5 a 6; Naseem y Tahir (2001) indican que el porcentaje de plomo retirado, usando bentonita como sólido sorbente, aumenta de 30 a 94,5 % cuando el pH se eleva de 1,4 a 3,4; Han y col. (2006a) encuentran que, en la biosorción de plomo con residuos de levadura de cerveza, el porcentaje retirado es mínimo a  $\text{pH} < 2$ , aumentado de forma importante a medida que se eleva el pH del medio hasta alcanzar un valor máximo a pH 6.

## 5. Discusión de resultados

---

El hecho de que en medios muy ácidos ( $\text{pH} < 3$ ) disminuya de forma importante el porcentaje de plomo retirado, podría ser el resultado de la competencia entre los protones y los iones de plomo por los lugares de sorción, con una aparente preponderancia de los  $\text{H}^+$ , lo que limita la aproximación de los cationes del metal como consecuencia de las fuerzas de repulsión. A medida que se eleva el pH del medio, por una parte este efecto de competencia se minimiza y, por otra parte, la solubilidad del Pb (II) disminuye favoreciendo la formación de especies hidrolizadas con un mayor tamaño iónico que facilita el contacto entre los grupos funcionales y el metal (Guibal y col., 1992; Volesky y Holan, 1995; Yetis y col., 2000; King y col., 2007).

Por otra parte, si se comparan los tres biosorbentes se observa que el porcentaje de plomo retirado es mayor cuando se utiliza ramón, obteniéndose un valor máximo próximo al 98 %; los resultados obtenidos con alperorujó (85 %) y con hueso (80 %) son similares, aunque ligeramente más bajos para el hueso, especialmente a valores de pH inferiores a 4, lo que parece indicar que el pH afecta de forma más acusada al hueso lo que puede estar relacionado con la diferente composición química de los tres materiales utilizados. Así mismo, en estas condiciones experimentales, el hueso presenta una capacidad de biosorción menor a la de los otros dos biosorbentes utilizados.

Finalmente, se realizó un seguimiento del pH durante los 120 minutos de duración del experimento para los tres biosorbentes analizados. Los resultados se muestran en la **Figura 5.28**.

Puede observarse que, cuando el biosorbente es hueso de aceituna el pH permanece prácticamente constante en todos los experimentos realizados, con una ligera disminución cuando el pH inicial es igual a 6. Sin embargo, para los otros dos biosorbentes (alperorujó y ramón) cuando el pH inicial es superior a 3, el pH final tiende a un valor próximo a 4,7, lo que parece indicar que estos biosorbentes producen un efecto tampón en el medio (Svecova y col., 2006). También hay que tener en cuenta que, a medida que aumenta el pH, la formación de especies hidratadas y la retención de las mismas por el hueso con la consiguiente liberación de iones  $\text{H}^+$ , produciría una

## 5. Discusión de resultados

---

disminución en el pH del medio, tanto más acusada cuanto mayor sea la retención de plomo por el biosorbente.

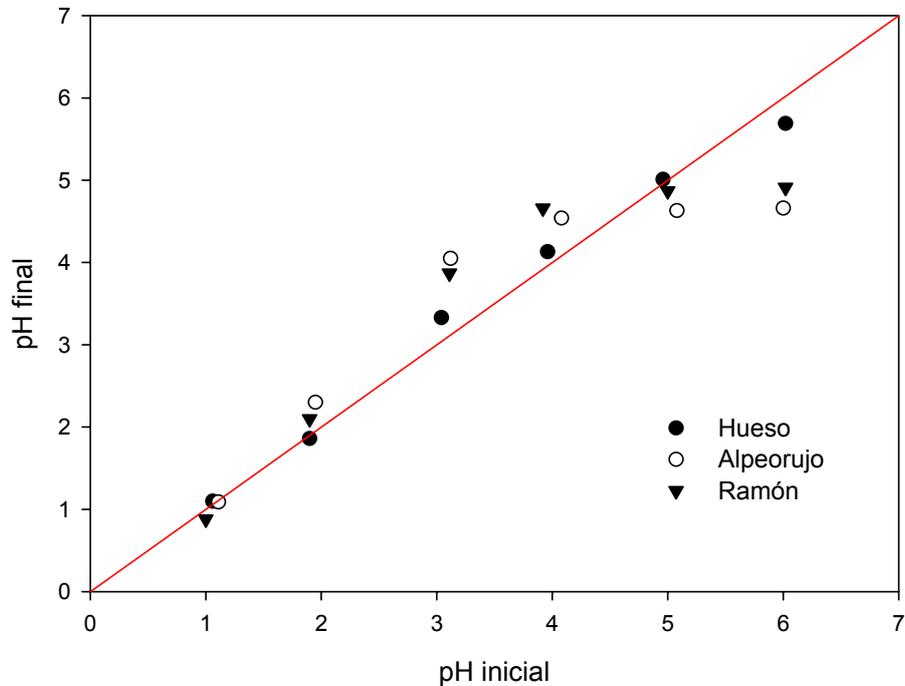


Figura 5.28. Seguimiento del pH durante los experimentos de biosorción de plomo

### 5.2.1.2. Influencia de la concentración de biosorbente

Con objeto de determinar la mínima cantidad de biosorbente necesaria para alcanzar la máxima eliminación de plomo, se han realizado experimentos con una concentración inicial de Pb (II) de 10 mg/L, 120 min de tiempo de contacto y variando la concentración de biosorbente de 2 a 22 g/L; así mismo, de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio del pH, se han realizado los experimentos a pHs 4, 5 y 6. Los resultados se muestran en las **Figuras 5.29, 5.30 y 5.31**.

## 5. Discusión de resultados

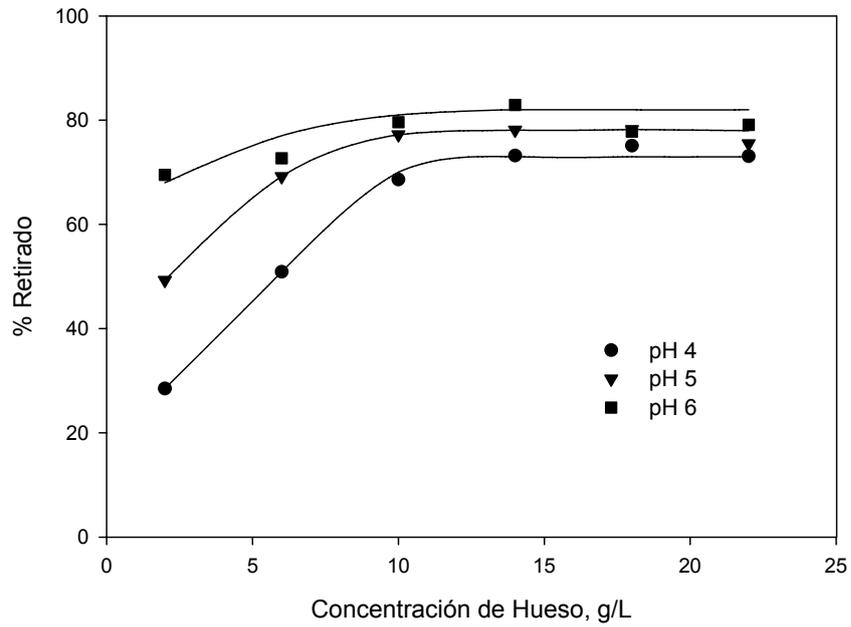


Figura 5.29. Influencia de la concentración de hueso en el proceso de biosorción de plomo

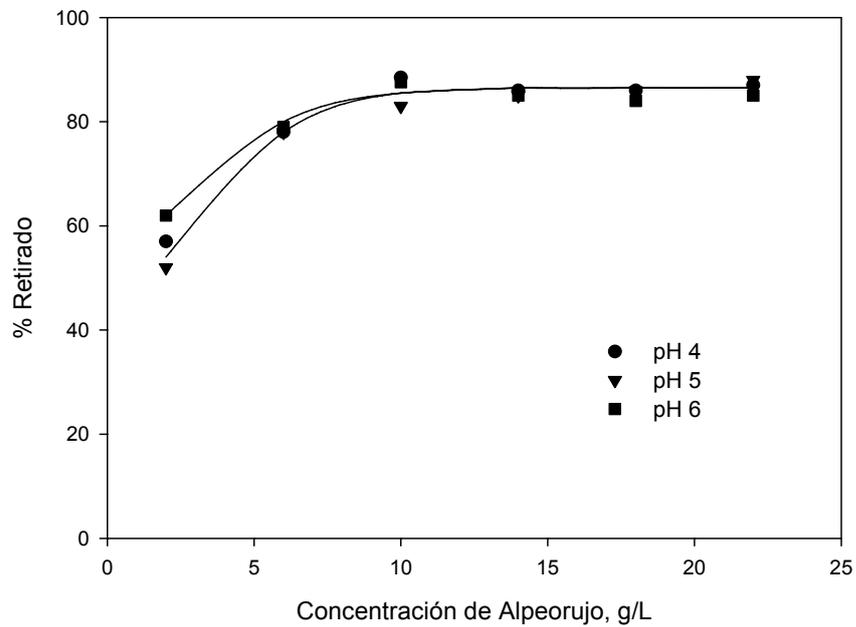


Figura 5.30. Influencia de la concentración de alpeorujó en el proceso de biosorción de plomo

## 5. Discusión de resultados

---

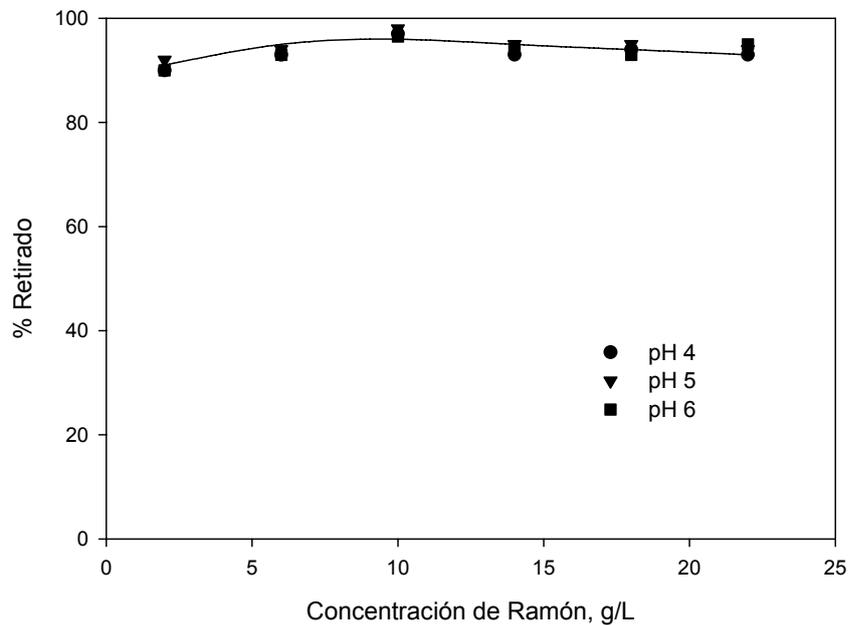


Figura 5.31. Influencia de la concentración de ramón en el proceso de biosorción de plomo

Se observa que, a medida que aumenta la concentración de biosorbente, se eleva el porcentaje de Pb (II) retirado hasta alcanzar un valor prácticamente constante, siendo especialmente significativo este aumento para el hueso y el alpeorujó. En este sentido, a pH 4 y para el hueso (Figura 5.29), el porcentaje de plomo retirado pasa de un 28 % a un 70 % cuando la concentración de hueso se eleva de 2 a 10 g/L, manteniéndose prácticamente constante a partir de este valor; sin embargo, en los experimentos realizados a pH 6, la modificación en el porcentaje de plomo retirado es menos significativa, aunque hay que tener en cuenta que a este valor de pH es posible que parte del plomo se encuentre precipitado en forma de hidróxido.

De manera similar, para el alpeorujó (Figura 5.30), el porcentaje de plomo retirado varía de un 57 % a un 88 % cuando la concentración de alpeorujó aumenta de 2 a 10 mg/L. Sin embargo, para el ramón (Figura 5.31) el porcentaje de plomo retirado se mantiene prácticamente constante en un valor próximo al 95 % en todo el margen de concentraciones ensayado. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores que estudiaron la biosorción de plomo mediante diferentes materiales

sorbentes (Naseem y Tahir, 2001; Gong y col., 2005; Han y col., 2006a; Ho y Ofomaja, 2006; King y col., 2007).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó una concentración de biosorbente de 10 g/L que es suficiente para alcanzar el máximo porcentaje de plomo retirado con los tres sólidos utilizados.

### **5.2.1.3. Influencia del tamaño de partícula**

La capacidad del sólido para la retención de metales y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio suelen estar relacionados con el tamaño de partícula del biosorbente que se emplee. Diversos investigadores han mostrado que la mayor parte de los metales son retenidos de forma más efectiva cuando disminuye el tamaño de partícula del sólido sorbente, principalmente si el proceso está controlado por la adsorción superficial del biosorbente (Singh y Tiwari, 1997; Benguella y Benaissa, 2002; Texeira Tarley y Zezzi Arruda, 2004).

Para analizar la influencia del tamaño de partícula en la biosorción de plomo con hueso, alpeorajo y ramón, se han efectuado experimentos con una concentración inicial de plomo de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/L, 120 min de tiempo de contacto y un pH=5 para evitar la precipitación de plomo. En la **Figura 5.32** se ha representado el porcentaje de plomo retirado para cada una de las fracciones obtenidas en el análisis granulométrico.

Se observa que a medida que aumenta el tamaño de partícula disminuye el porcentaje de plomo retirado, aunque esta disminución es poco importante especialmente para el alpeorajo y el ramón. Para el hueso de aceituna, el porcentaje de plomo retirado varía de un 82 % para tamaños de partícula <0,250 mm a un 67 % para tamaños >1,000 mm, lo que indica que en este biosorbente la adsorción superficial es importante ya que un aumento en la superficie específica favorece el proceso. Estos resultados están de acuerdo con lo indicado por otros investigadores. En este sentido, Ho y McKay (1999) encuentran un ligero incremento en la biosorción de plomo con turba cuando el tamaño de partícula disminuye de 0,710 a 0,150 mm; Vilar y col. (2005) indican que la biosorción de plomo con residuos procedentes de la extracción de agar granulado es

## 5. Discusión de resultados

independiente del tamaño de partícula en el rango 0,5-1,4 mm; Sheng y col. (2004) indican que la disminución del tamaño de partícula en el rango 1,180-0,200 mm no afecta al proceso de biosorción de plomo con *Sargassum sp.*

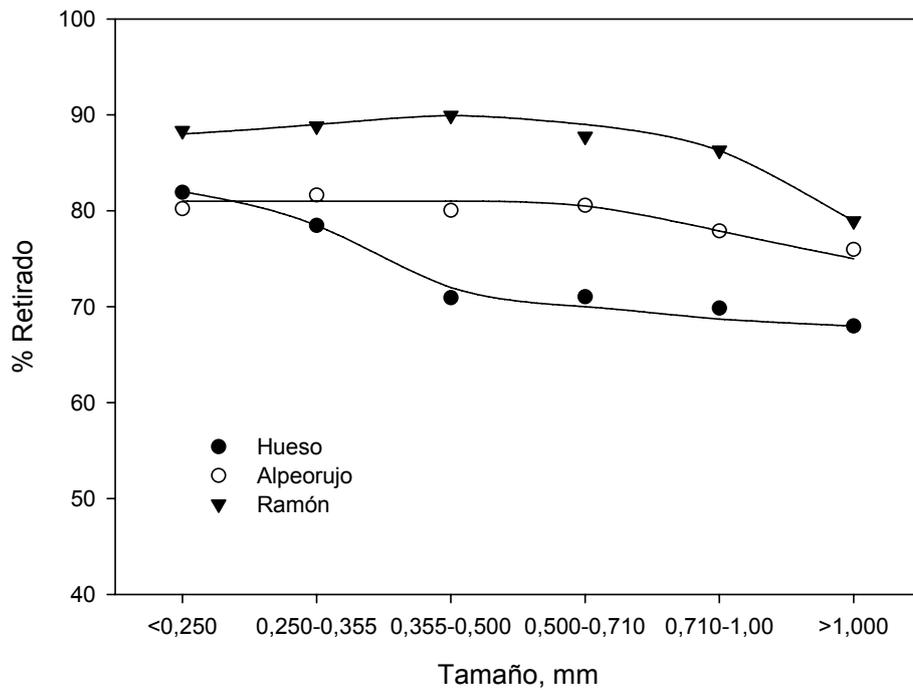


Figura 5.32. Influencia del tamaño de partícula en el proceso de biosorción de plomo

De acuerdo con los resultados obtenidos, la separación por tamaños no parece, salvo en casos concretos, representar un beneficio importante para el proceso de biosorción y si un coste adicional, sobre todo desde el punto de vista de su aplicación industrial. Por tanto, si se tienen en cuenta además los resultados del estudio granulométrico realizado (Apartado 5.1.1.), se ha seleccionado un tamaño de biosorbente <1,000 mm, sin efectuar su posterior separación en fracciones.

### 5.2.1.4. Influencia del tiempo de contacto

La velocidad de retención del metal y el comportamiento dinámico del sistema metal-biosorbente es de especial importancia en el diseño y operación de los procesos de biosorción. Como paso previo al estudio cinético, se ha procedido a evaluar el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio. Para ello, se han realizado experimentos

## 5. Discusión de resultados

variando el tiempo de contacto desde 1 a 600 minutos, se ha seleccionado un pH=5 para evitar la precipitación de plomo y se han mantenido el resto de los parámetros en los valores indicados anteriormente. Los resultados se muestran en la **Figura 5.33**.

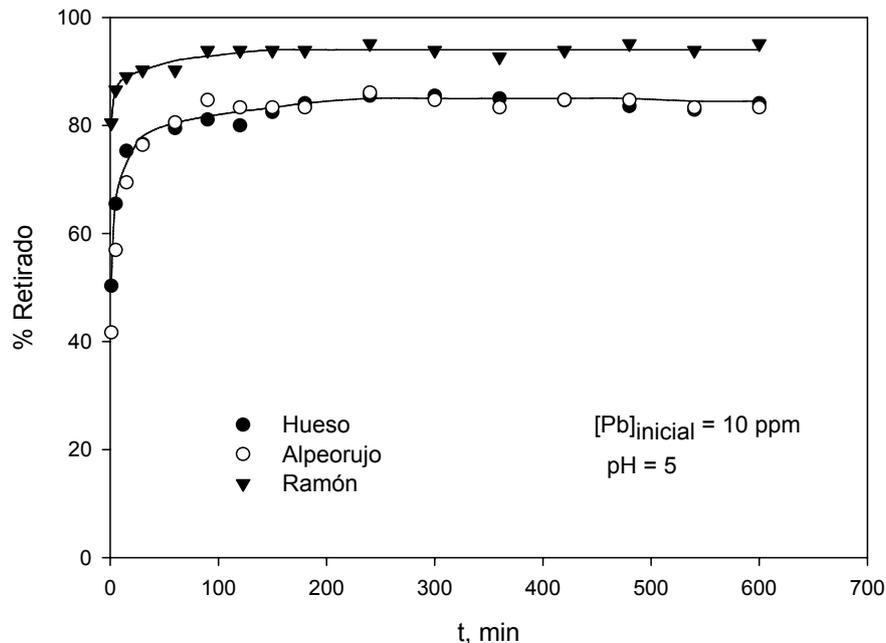


Figura 5.33. Evaluación del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio en el proceso de biosorción de plomo

Se observa como la retención de plomo se produce de forma muy rápida con los tres biosorbentes utilizados. Así, para hueso y alpeorujó los resultados son muy similares, llegándose a un porcentaje retirado del 75 % antes de los 15 minutos y alcanzándose el equilibrio a los 60 minutos de tiempo de contacto, momento a partir del cual el porcentaje de plomo retirado permanece constante. En los experimentos realizados con ramón, el proceso es aún más rápido ya que el equilibrio se alcanza a los 30 minutos de comenzar la operación.

Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores, los cuales indican que, en la mayoría de los procesos de biosorción, las curvas de velocidad están divididas en dos etapas: una primera etapa rápida que puede tener lugar en los primeros minutos de contacto y una segunda etapa más lenta que en algunos casos puede durar

varias horas hasta alcanzar el equilibrio. En este sentido, Gong y col. (2005) indican que la máxima retención de plomo con *Spirulina maxima* se produce a los 60 minutos de tiempo de contacto; Abdel-Halim y col. (2003), en la biosorción de plomo con polvo de hueso y carbón activo, establecen el equilibrio a los 15 y 30 minutos de tiempo de contacto, respectivamente, y Han y col. (2006a) indican que el proceso de biosorción de plomo con residuos de levadura de cerveza es muy rápido en los primeros 10 minutos, alcanzándose el equilibrio a los 60 minutos de operación.

### 5.2.1.5. Estudio cinético

El estudio de la cinética de biosorción permite determinar la velocidad a la que los metales son retirados del medio acuoso, sirve de base para conocer el mecanismo que controla el proceso y es fundamental para seleccionar las condiciones óptimas de operación en el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes (Ho y col., 2001; King y col., 2007).

Para estudiar la cinética de biosorción de Pb (II) con hueso de aceituna, alpeorajo y ramón como sólidos sorbentes, se han seleccionado tres modelos propuestos en bibliografía para el ajuste de los resultados experimentales obtenidos y la determinación de los parámetros cinéticos. Así mismo, se ha analizado la influencia de la concentración inicial de plomo y de la temperatura en la velocidad del proceso. A continuación se describen los modelos que van a ser usados en este trabajo.

### Ecuación de pseudo-primer orden

El modelo de pseudo-primer orden (Lagergren, 1898) es uno de los más ampliamente utilizados para la sorción de un soluto desde una fase acuosa y puede ser expresado como

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5.22)$$

donde  $q_e$  y  $q_t$  son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo  $t$ , respectivamente, mg/g, y  $k_1$  es la constante de velocidad de pseudo-primer orden,  $\text{min}^{-1}$ .

Integrando esta expresión entre las condiciones límite  $t = 0, q_t = 0$  y  $t = t, q_t = q_t$ , se obtiene

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5.23)$$

Mediante regresión no lineal de esta expresión se pueden obtener los parámetros del modelo,  $q_e$  y  $k_1$ .

### **Ecuación de pseudo-segundo orden**

La cinética de pseudo-segundo orden está basada en la capacidad de biosorción de la fase sólida. Este modelo es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio margen de condiciones de operación. La ecuación de pseudo-segundo orden puede ser expresada como (Ho y Mckay, 2000a)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5.24)$$

donde  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden,  $g/mg \cdot min$

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite  $t = 0, q_t = 0$  y  $t = t, q_t = q_t$ , y reagrupando términos, se obtiene

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (5.25)$$

donde

$k_2 \cdot q_e^2 = h$ , es la velocidad de sorción inicial,  $mg/g \cdot min$

Mediante regresión no lineal de esta expresión se pueden obtener los valores de los parámetros  $q_e$  y  $k_2$ .

### Ecuación de Elovich

La ecuación de Elovich ha sido ampliamente utilizada para describir la cinética de quimisorción de gases en superficies sólidas. Muchos autores han aplicado este modelo para simular la cinética de sorción en fase líquida y puede ser representado mediante la siguiente expresión (Han y col., 2006b; Liu y Ren, 2006; Günay y col., 2007)

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-b q_t) \quad (5.26)$$

donde a y b son los parámetros del modelo. El parámetro “a” representa la velocidad de sorción inicial, mg/g·min, y el parámetro “b” está relacionado con la extensión de la superficie ocupada, g/mg.

Integrando esta expresión entre las condiciones límite  $t = 0, q_t = 0$  y  $t = t, q_t = q_t$ , y reagrupando términos, se obtiene

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a b t) \quad (5.27)$$

Mediante regresión no lineal de esta ecuación se pueden obtener los parámetros del modelo.

Como se ha comentado anteriormente, en primer lugar se ha analizado el efecto de la concentración inicial de plomo en la cinética del proceso. Para ello, se han realizado experimentos variando la concentración de Pb (II) de 10 a 220 mg/L, con un tiempo total de contacto de 120 min, pH=5 y una temperatura de 25 °C. En las **Figuras 5.34 a 5.36** se representan los valores de  $q_t$  (mg retenidos/g de sorbente) en función del tiempo, para hueso, alpeorujó y ramón respectivamente. Estos valores de  $q_t$  se han obtenido mediante el siguiente balance de materia

$$q_t = \frac{(C_i - C_f) V}{m} \quad (5.28)$$

## 5. Discusión de resultados

donde  $C_i$  y  $C_f$  son las concentraciones inicial y final de plomo en disolución, respectivamente, mg/L;  $V$  es el volumen de disolución, L y  $m$  es el peso de biosorbente empleado, g.

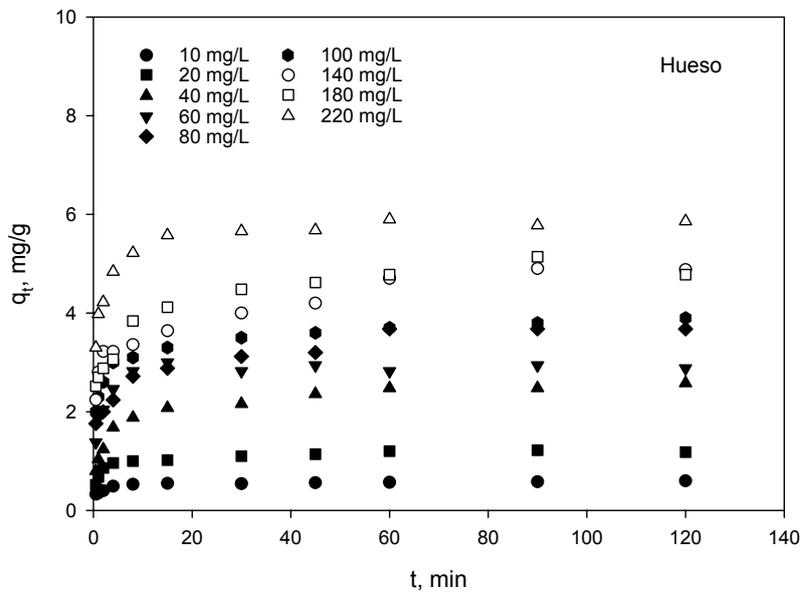


Figura 5.34. Cantidad de plomo retenido (mg/g) en función del tiempo para el hueso de aceituna

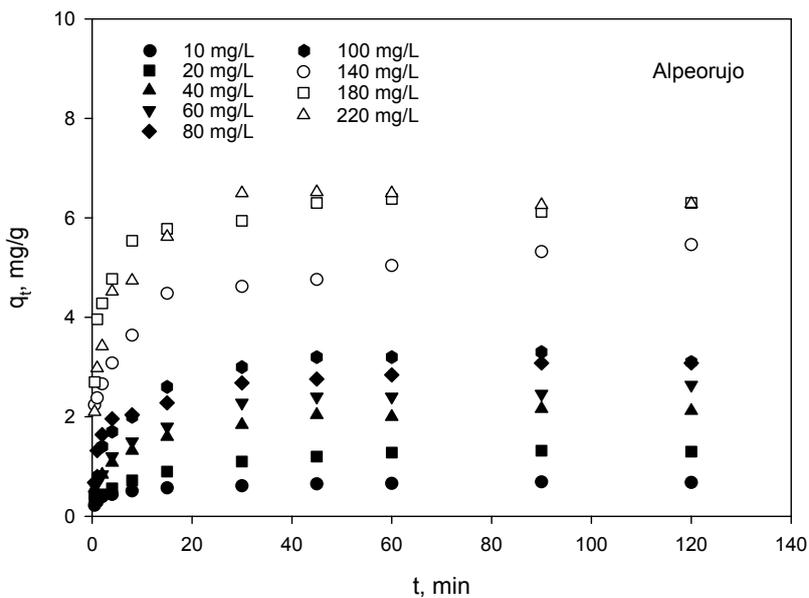


Figura 5.35. Cantidad de plomo retenido (mg/g) en función del tiempo para el alpeorajo

## 5. Discusión de resultados

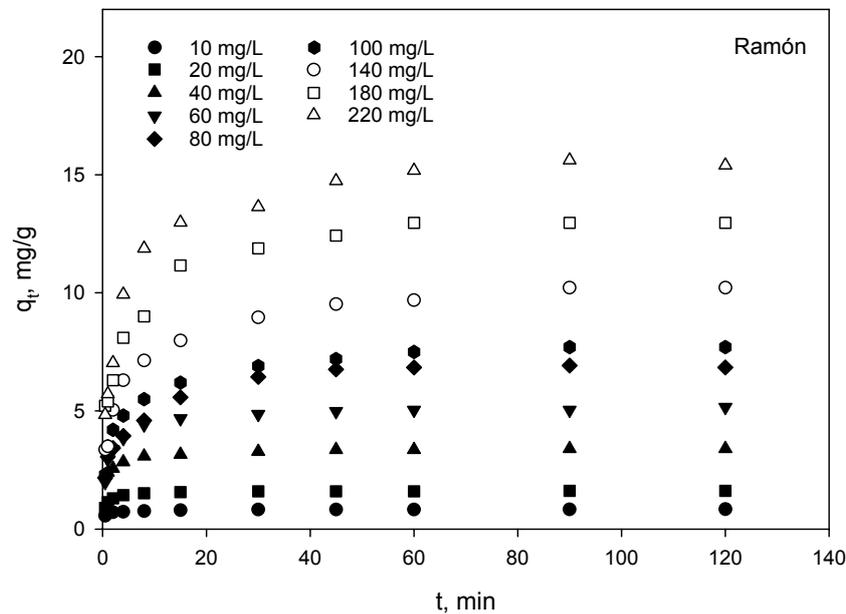


Figura 5.36. Cantidad de plomo retenido (mg/g) en función del tiempo para el ramón

Estos resultados experimentales se han ajustado mediante regresión no lineal a los tres modelos cinéticos considerados: pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich. A modo de ejemplo, en las **Tablas 5.15, 5.16 y 5.17** se recogen los valores de los parámetros de los modelos, a cinco concentraciones iniciales de Pb (II), para cada uno de los biosorbentes utilizados.

Se observa que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce los datos experimentales para los tres biosorbentes aunque, en algunos casos, el modelo de Elovich también ajusta de forma aceptable los resultados. La capacidad máxima de retención de Pb (II) por el hueso (Tabla 5.15),  $q_e$ , aumenta a medida que se eleva la concentración inicial de plomo, pasando de 0,595 a 5,877 mg/g en el rango de concentraciones analizado. De la misma forma, la velocidad de sorción inicial,  $h$ , aumenta de 0,425 hasta 7,450 mg/g·min cuando la concentración inicial de plomo se eleva de 10 a 220 mg/L; sin embargo, la constante cinética del proceso disminuye a medida que se eleva la concentración inicial de plomo, lo que indica que, aunque la biosorción se produce en su fase inicial de forma más rápida al aumentar la

## 5. Discusión de resultados

concentración inicial, posteriormente el proceso transcurre de forma más lenta hasta alcanzar el equilibrio, lo que también se pone de manifiesto en la Figura 5.34.

Tabla 5.15. Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para representar la cinética de biosorción de plomo usando hueso de aceituna como sólido sorbente

		Concentración inicial de Pb (II), mg/L				
		10	20	40	100	220
<b>Pseudo-primer orden</b> $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$k_1$	1,120	0,947	0,4270	0,918	1,346
	$q_e$	0,547	1,103	2,294	3,490	5,493
	$r^2$	0,922	0,944	0,921	0,939	0,933
	$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	0,0249	0,0785	0,565	0,867	2,112
	<hr/>					
<b>Pseudo-segundo orden</b> $q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	$k_2$	1,210	0,600	0,1344	0,1355	0,216
	$q_e$	0,595	1,206	2,593	3,896	5,877
	$h$	0,425	0,897	0,904	2,057	7,450
	$r^2$	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999
	$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	0,00774	0,0236	0,186	0,260	0,498
<hr/>						
<b>Elovich</b> $q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a b t)$	$a$	124,66	55,27	8,781	127,77	2912,2
	$b$	20,56	8,705	3,031	2,648	2,200
	$r^2$	0,976	0,974	0,989	0,976	0,981
	$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	0,00765	0,0359	0,0755	0,343	0,585

Los resultados obtenidos cuando el biosorbente utilizado es alpeorujó (Tabla 5.16) son similares a los del hueso. La capacidad máxima de retención de plomo y la velocidad de sorción inicial varían de 0,694 a 6,405 mg/g y de 0,296 a 5,456 mg/g·min, respectivamente, cuando la concentración inicial de plomo aumenta de 10 a 220 mg/L.

## 5. Discusión de resultados

Tabla 5.16. Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para representar la cinética de biosorción de plomo usando alpeorujó como sólido sorbente

		Concentración inicial de Pb (II), mg/L				
		10	20	40	100	220
<b>Pseudo-primer orden</b> $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$k_1$	0,483	0,144	0,220	0,199	0,464
	$q_e$	0,621	1,218	1,955	3,139	6,058
	$r^2$	0,920	0,879	0,895	0,917	0,920
	$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	0,0414	0,260	0,584	1,210	3,908
<b>Pseudo-segundo orden</b> $q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	$k_2$	0,614	0,253	0,121	0,0841	0,133
	$q_e$	0,694	1,327	2,191	3,442	6,405
	$h$	0,296	0,446	0,581	0,996	5,456
	$r^2$	0,999	0,997	0,998	0,997	0,999
	$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	0,0116	0,148	0,254	0,479	1,298
<b>Elovich</b> $q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a b t)$	$a$	3,050	1,064	2,735	3,639	32,44
	$b$	11,57	4,704	3,102	1,877	1,213
	$r^2$	0,990	0,977	0,990	0,988	0,965
	$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	0,00535	0,0490	0,0532	0,177	1,736

Finalmente, la capacidad máxima de retención de plomo por el ramón (Tabla 5.17) es sensiblemente superior a la obtenida para los otros dos biosorbentes, especialmente cuando la concentración inicial de plomo es elevada. En este sentido, para una concentración de Pb (II) de 220 mg/L, se obtiene un valor de  $q_e = 15,776$  mg/g frente a los valores de 5,877 y 6,405 mg/g obtenidos para el hueso y el alpeorujó, respectivamente. La constante cinética del proceso disminuye pasando de 1,915 a 0,0253 g/mg·min en el rango de concentraciones iniciales empleado.

## 5. Discusión de resultados

Tabla 5.17. Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para representar la cinética de biosorción de plomo usando ramón como sólido sorbente

		Concentración inicial de Pb (II), mg/L				
		10	20	40	100	220
<b>Pseudo-primer orden</b> $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$k_1$	2,221	1,398	1,876	0,467	0,357
	$q_e$	0,793	1,556	3,167	6,932	14,343
	$r^2$	0,971	0,972	0,921	0,910	0,938
	$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	0,0178	0,0682	0,797	6,401	17,694
<b>Pseudo-segundo orden</b> $q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	$k_2$	1,915	1,133	0,377	0,0488	0,0253
	$q_e$	0,839	1,626	3,419	7,841	15,776
	$h$	1,446	2,995	4,407	2,994	6,296
	$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	0,00468	0,0272	0,259	2,070	5,529
<b>Elovich</b> $q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a b t)$	$a$	183507	2668,8	16957,9	29,69	41,27
	$b$	23,26	8,632	4,545	1,013	0,469
	$r^2$	0,987	0,964	0,993	0,993	0,982
	$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	0,00804	0,0880	0,0717	0,471	5,093

En las **Figuras 5.37, 5.38 y 5.39** se han representado los datos experimentales y las curvas correspondientes a cada modelo, comprobándose que, en todos los casos, la cinética de pseudo-segundo orden es la que mejor reproduce los valores experimentales obtenidos.

Así mismo, para analizar la variación de la capacidad máxima de sorción con la concentración inicial de plomo, en la **Figura 5.40** se han representado los valores de  $q_e$  obtenidos a partir del modelo de pseudo-segundo orden, para todas las concentraciones iniciales de plomo y con los tres biosorbentes utilizados.

## 5. Discusión de resultados

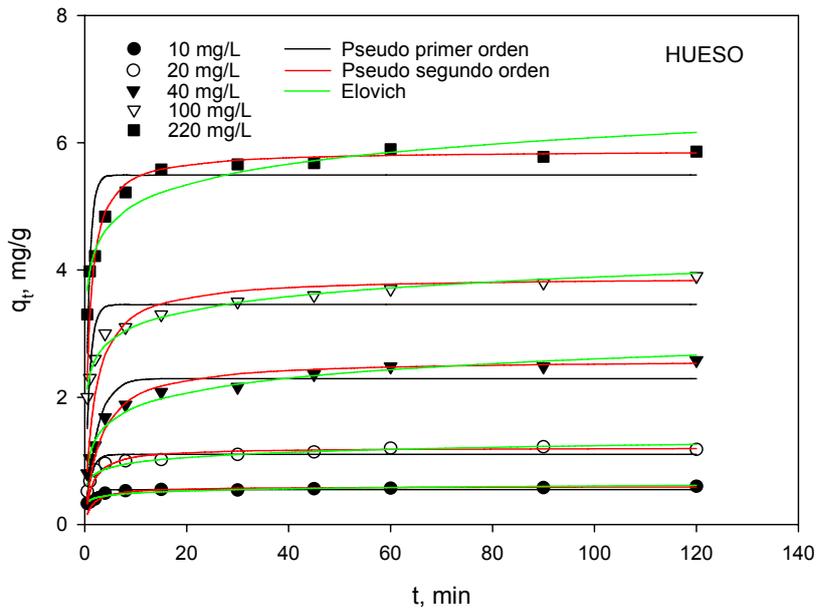


Figura 5.37. Ajuste de los tres modelos cinéticos utilizados para la biosorción de plomo usando como biosorbente el hueso de aceituna

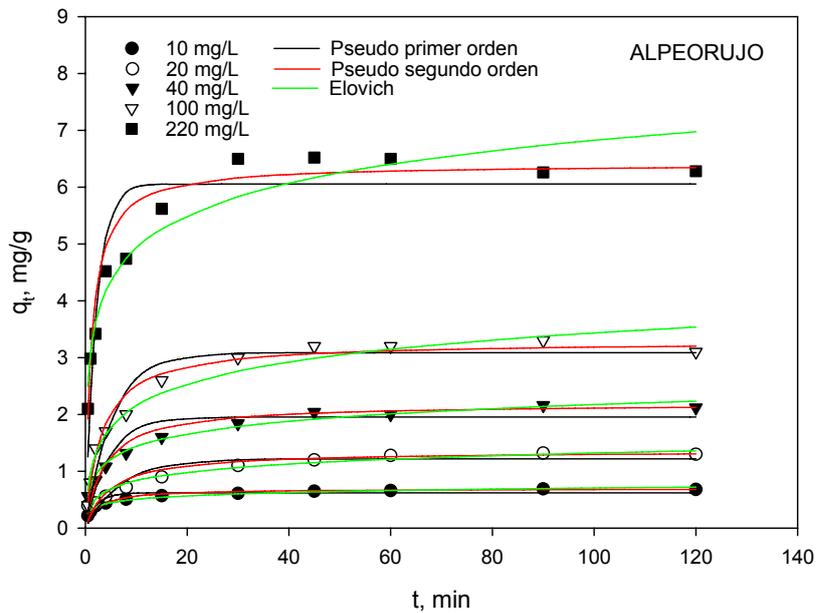


Figura 5.38. Ajuste de los tres modelos cinéticos utilizados para la biosorción de plomo usando como biosorbente el alpeorujó

## 5. Discusión de resultados

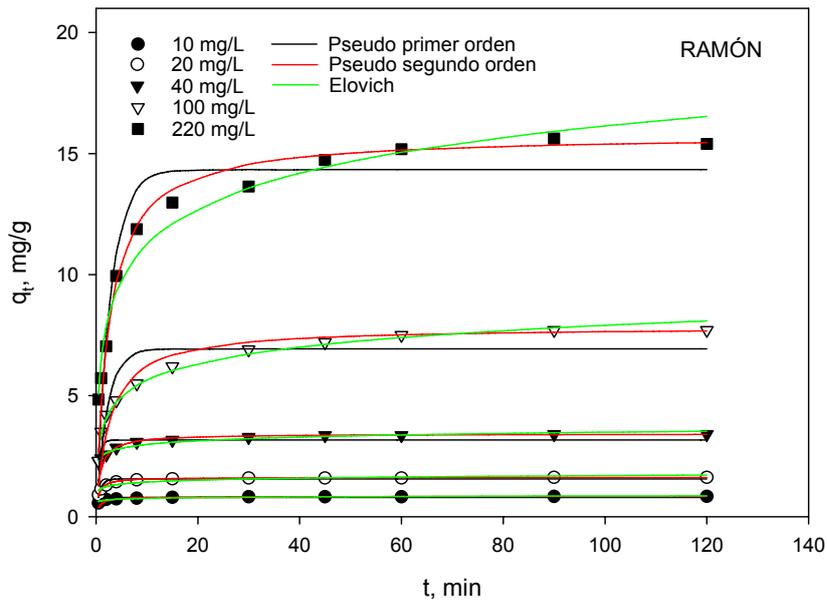


Figura 5.39. Ajuste de los tres modelos cinéticos utilizados para la biosorción de plomo usando como biosorbente el ramón

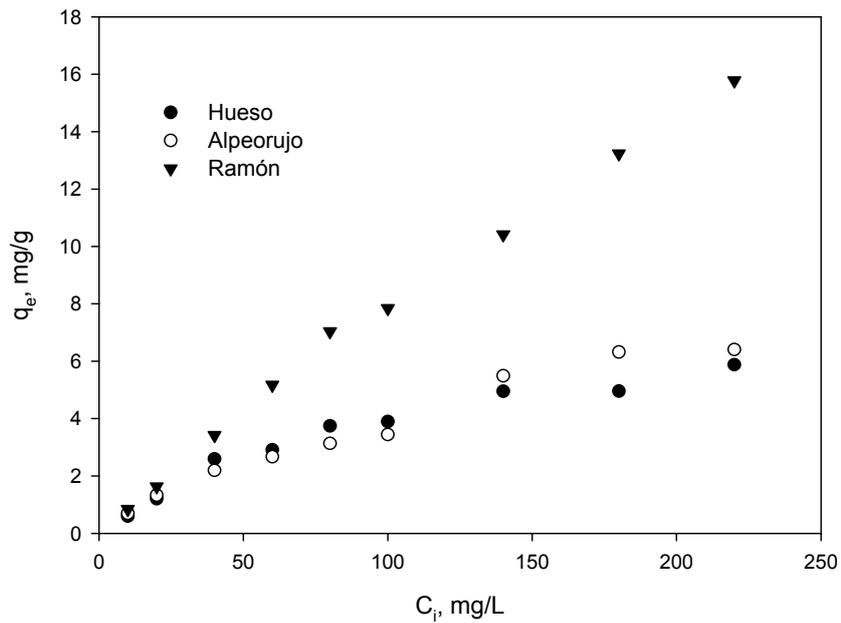


Figura 5.40. Representación de los valores de  $q_e$  obtenidos a partir del modelo de pseudo-segundo orden, para todas las concentraciones iniciales de plomo y con los tres biosorbentes utilizados

Como se ha comentado anteriormente, se observa que la capacidad máxima de sorción aumenta a medida que se eleva la concentración inicial de Pb (II), siendo los valores obtenidos similares para el hueso y el alpeorujo y bastante superiores para el ramón,

## 5. Discusión de resultados

---

especialmente cuando la concentración inicial de plomo es superior a 60 mg/L, lo que indica que, en las condiciones experimentales utilizadas, el ramón presenta una mayor afinidad por el plomo.

Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores; así, Ho y col. (2004) encuentran que, en la biosorción de Pb con residuos de helecho, la capacidad máxima de sorción varía de 18,2 a 41,5 mg/g cuando la concentración inicial aumenta de 74 a 350 mg/L, mientras que la constante de pseudo-segundo orden disminuye de  $5,68 \cdot 10^{-2}$  hasta  $3,90 \cdot 10^{-3}$  g/mg·min para el mismo margen de concentraciones; King y col. (2007) obtienen un valor de capacidad de sorción de 5,324 mg/g y una constante de pseudo-segundo orden de 0,249 g/mg·min, en la biosorción de plomo con *Syzygium cumini*; Günay y col. (2007) obtienen una capacidad de biosorción de Pb con clinoptilotita que varía de 6,76 a 39,56 mg/g cuando la concentración inicial aumenta de 15 a 100 mg/L, mientras que la constante de pseudo-segundo orden disminuye desde  $8,1 \cdot 10^{-2}$  a  $7,0 \cdot 10^{-3}$  g/mg·min para el mismo margen de concentraciones.

A continuación se comprobó el efecto de la temperatura en la cinética del proceso. Para ello, se realizaron experimentos a 25, 40 y 60 °C, manteniendo el resto de parámetros en los mismos valores seleccionados anteriormente. En las **Figuras 5.41, 5.42 y 5.43** se muestran los resultados obtenidos para hueso, alpeorajo y ramón, respectivamente, con una concentración inicial de plomo de 10 mg/L. Así mismo, en la **Tabla 5.18**, se recogen los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales, mediante regresión no lineal, con los tres modelos cinéticos seleccionados.

## 5. Discusión de resultados

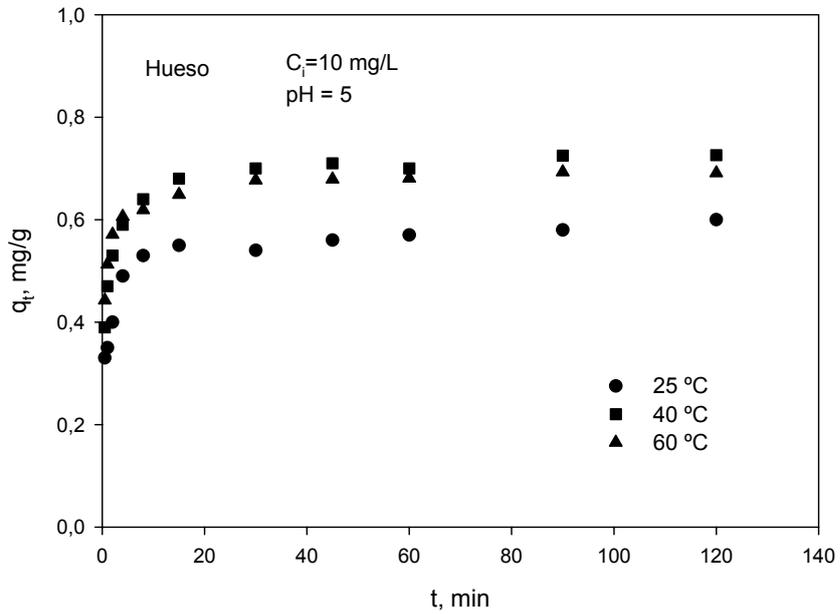


Figura 5.41. Efecto de la temperatura en la cinética del proceso de biosorción de plomo cuando se usa hueso de aceituna como sólido biosorbente

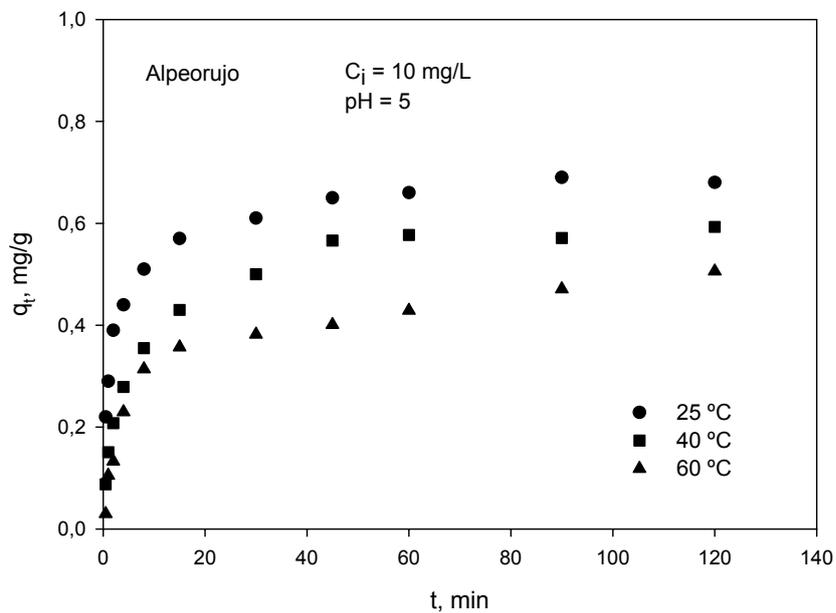


Figura 5.42. Efecto de la temperatura en la cinética del proceso de biosorción de plomo cuando se usa alpeorujos como sólido biosorbente

## 5. Discusión de resultados

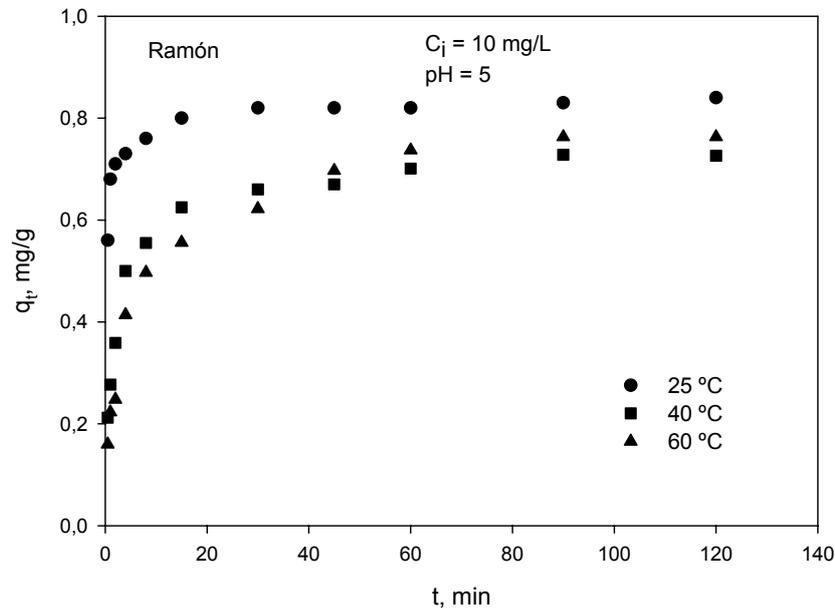


Figura 5.43. Efecto de la temperatura en la cinética del proceso de biosorción de plomo cuando se usa ramón como sólido biosorbente

Tabla 5.18. Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para los tres biosorbentes

		Hueso			Alpeorujó			Ramón		
		25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
<b>Pseudo-primer orden</b> $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$k_1$	1,120	1,237	1,860	0,483	0,160	0,168	2,221	0,407	0,206
	$q_e$	0,547	0,678	0,653	0,621	0,551	0,434	0,793	0,670	0,695
	$r^2$	0,922	0,940	0,961	0,920	0,965	0,961	0,971	0,952	0,934
	$\Sigma(q_t - q_{t\text{cal}})^2$	0,0249	0,0292	0,0165	0,0414	0,0226	0,0133	0,0178	0,0298	0,0498
<b>Pseudo-segundo orden</b> $q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	$k_2$	1,210	1,421	2,141	0,614	0,362	0,276	1,915	0,564	0,289
	$q_e$	0,595	0,729	0,694	0,694	0,610	0,513	0,839	0,737	0,788
	$h$	0,425	0,755	1,031	0,296	0,135	0,0726	1,446	0,306	0,179
	$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,994	0,999	0,999	0,998
	$\Sigma(q_t - q_{t\text{cal}})^2$	0,0077	0,0058	0,0347	0,0116	0,0064	0,0052	0,0047	0,0066	0,0178
<b>Elovich</b> $q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a b t)$	$a$	124,66	209,27	10463	3,050	0,363	0,220	18351	2,338	0,649
	$b$	20,56	17,01	23,97	11,57	9,585	11,23	23,26	10,29	8,025
	$r^2$	0,976	0,982	0,987	0,990	0,990	0,982	0,987	0,977	0,990
	$\Sigma(q_t - q_{t\text{cal}})^2$	0,0077	0,0090	0,0054	0,0054	0,0049	0,0063	0,0080	0,0140	0,0073

## 5. Discusión de resultados

---

Se observa que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce los resultados para los tres biosorbentes utilizados. La capacidad de sorción máxima,  $q_e$ , para el hueso aumenta al elevar la temperatura de 25 a 40 °C, manteniéndose prácticamente constante cuando la temperatura aumenta a 60 °C; sin embargo, para el alpeorujó y el ramón la capacidad de sorción máxima disminuye al aumentar la temperatura, especialmente cuando ésta pasa de 25 a 40 °C. En este sentido, algunos autores indican que cuando aumenta la temperatura las fuerzas de atracción entre la superficie del sólido y los iones metálicos se debilitan y se produce una mayor tendencia del ión a escapar de la superficie sólida hacia la fase líquida, lo que origina una disminución en la retención del metal (Aksu y Kutsal, 1991; Horsfall y Spiff, 2005).

Por otra parte, la velocidad de sorción inicial,  $h$ , aumenta considerablemente con la temperatura cuando el biosorbente utilizado es el hueso de aceituna, pasando de un valor de 0,425 mg/g·min a 25 °C a un valor de 1,031 mg/g·min a 60 °C; sin embargo, para los otros dos biosorbentes se produce un efecto contrario, es decir a medida que aumenta la temperatura disminuye la velocidad sorción inicial. También se observa que existe una diferencia importante en dicha velocidad cuando se comparan los tres biosorbentes. Así, a 25 °C la velocidad inicial,  $h$ , tiene un valor de 0,425, 0,296 y 1,446 g/mg·min para hueso, alpeorujó y ramón, respectivamente, lo que parece indicar que el proceso de biosorción es inicialmente más rápido cuando se utiliza ramón y más lento cuando el biosorbente es alpeorujó. Esta diferencia de comportamiento en cuanto a la influencia de la temperatura en la cinética del proceso para los tres biosorbentes analizados, podría estar relacionada, entre otros factores, con la diferente composición química de los sólidos y por tanto con el mecanismo que predomina en la unión del metal con el sólido sorbente.

Estos resultados son similares a los encontrados por otros investigadores. Así, Han y col. (2006b) estudiando la biosorción de Pb con arena recubierta de óxido de manganeso, indican que la capacidad de sorción aumenta de 1,62 a 1,83 mg/g cuando la temperatura se eleva de 21 a 45 °C, mientras que la velocidad de sorción inicial varía de 0,201 a 0,275 g/mg·min en el mismo rango de temperatura; Ho y col. (2004) obtienen que la capacidad máxima de sorción de Pb con helecho se mantiene prácticamente constante en un valor próximo a 38 mg/g cuando la temperatura aumenta de 15 a 45 °C,

## 5. Discusión de resultados

---

mientras que la velocidad inicial aumenta de forma considerable pasando de 3,4 mg/g·min a 140 mg/g·min en el mismo rango de temperatura; sin embargo, Horsfall y Spiff (2005) estudiando la biosorción de Pb con *Caladium bicolor* encuentran que la capacidad de sorción disminuye de 37,2 mg/g a 5,49 mg/g cuando la temperatura aumenta de 30 a 80 °C.

A partir de las constantes de pseudo-segundo orden se han obtenido las correspondientes energías de activación para cada biosorbente aplicando la ecuación de Arrhenius, cuya forma linealizada se representa mediante la siguiente expresión,

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{R T} \quad (5.29)$$

donde  $A_0$  es la constante de Arrhenius independiente de la temperatura,  $E_a$  es la energía de activación, kJ/mol,  $R$  es la constante universal de los gases,  $8,314 \cdot 10^{-3}$  kJ/mol·K y  $T$  es la temperatura, K. Los valores de la energía de activación obtenidos para hueso, alpeorujó y ramón han sido 13,76, -18,62 y -41,83 kJ/mol, respectivamente, con coeficientes de regresión, en todos los casos, superiores a 0,94. Los valores bajos de energía de activación sugieren que las fuerzas implicadas en la unión del ión con la superficie del sólido son de tipo físico. Así mismo, los valores negativos de la energía de activación encontrados para alperorujó y ramón indican que el proceso de biosorción es de carácter exotérmico para estos dos biosorbentes. Estos resultados son similares a los encontrados por otros autores: Han y col. (2006b) obtienen un valor de  $E_a = 2,10$  kJ/mol para la biosorción de plomo con arena recubierta de óxido de manganeso; Vilar y col. (2005), estudiando la biosorción de Pb (II) con *Gelidium* encuentran un valor de  $E_a = 41,6$  kJ/mol; Horsfall y Spiff (2005) obtienen un valor de energía de activación de -16,14 kJ/mol para la biosorción de Pb (II) con *Caladium bicolor* y Uslu y Tanyol (2006) encuentran un valor de  $E_a = -18,69$  kJ/mol estudiando la biosorción de plomo con *Pseudomonas putida*.

En el análisis anterior sobre la influencia de la temperatura en la cinética del proceso, la concentración inicial de plomo se ha mantenido constante en 10 mg/L. Se ha realizado este mismo estudio aumentando dicha concentración hasta 220 mg/L, encontrándose que a medida que se eleva la concentración el efecto de la temperatura se hace

---

## 5. Discusión de resultados

prácticamente despreciable, por lo que no se han incluido los resultados; a modo de ejemplo, en la **Tabla 5.19** se muestran los datos encontrados en la aplicación del modelo de pseudo-segundo orden para una concentración inicial de Pb (II) de 100 mg/L.

Tabla 5.19. Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden para los tres biosorbentes

	Hueso			Alpeorujo			Ramón		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
$k_2$	0,136	0,178	0,111	0,0841	0,137	0,101	0,0488	0,0420	0,0362
$q_e$	3,896	3,997	3,708	3,441	4,006	3,714	7,841	7,666	7,495
$h$	2,049	2,844	1,526	0,996	2,198	1,393	2,995	2,468	2,033
$r^2$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999
$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	0,260	0,195	0,604	0,479	0,130	0,431	2,070	3,130	1,193

Se observa que tanto la constante de pseudo-segundo orden como la capacidad máxima de sorción se mantienen prácticamente constantes con la variación de temperatura, lo que confirma, como se ha indicado anteriormente, que a medida que aumenta la concentración inicial de plomo el efecto de la temperatura en el rango utilizado es poco significativo. Resultados similares se han obtenido para el resto de concentraciones iniciales ensayadas.

### 5.2.1.6. Estudio del equilibrio

Como ya se ha indicado en la introducción, el proceso de biosorción tiene lugar entre una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente), que generalmente es agua, que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato), en este caso iones metálicos. Si existe una afinidad del sorbente por el sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida. Ese equilibrio es descrito por modelos matemáticos (isotermas de sorción) que relacionan la cantidad retenida de sorbato y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio, a una temperatura constante (Ho y col., 2002). Los parámetros de las ecuaciones y las consideraciones termodinámicas de estos modelos de equilibrio proporcionan, a

menudo, una interpretación sobre el mecanismo de sorción, las características superficiales y la afinidad del sorbente por el sorbato. Resulta de especial interés obtener la isoterma que mejor reproduce los resultados experimentales, ya que se requieren cada vez modelos más exactos y detallados para el diseño de los sistemas de biosorción.

Aunque son numerosos los modelos que aparecen en bibliografía para el estudio del equilibrio en los sistemas de biosorción (Volesky, 2003b), los más utilizados son el de Langmuir y el de Freundlich. Sin embargo, para encontrar el modelo que mejor reproduce los resultados experimentales obtenidos, hay que tener en cuenta la forma que presenta la isoterma del sistema sólido-disolución estudiado.

De acuerdo con la teoría de la adsorción (Brunauer y col., 1940; Giles y col., 1974; Rouquerol y col., 1999) existen básicamente cinco tipos de isotermas, tal y como se muestra en la **Figura 5.44**. La isoterma tipo I es una de las más comunes y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja y se dice que el proceso de adsorción no es favorable. La isoterma tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, presenta un incremento importante de la cantidad adsorbida a concentraciones de equilibrio del sorbato en la disolución intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

## 5. Discusión de resultados

---

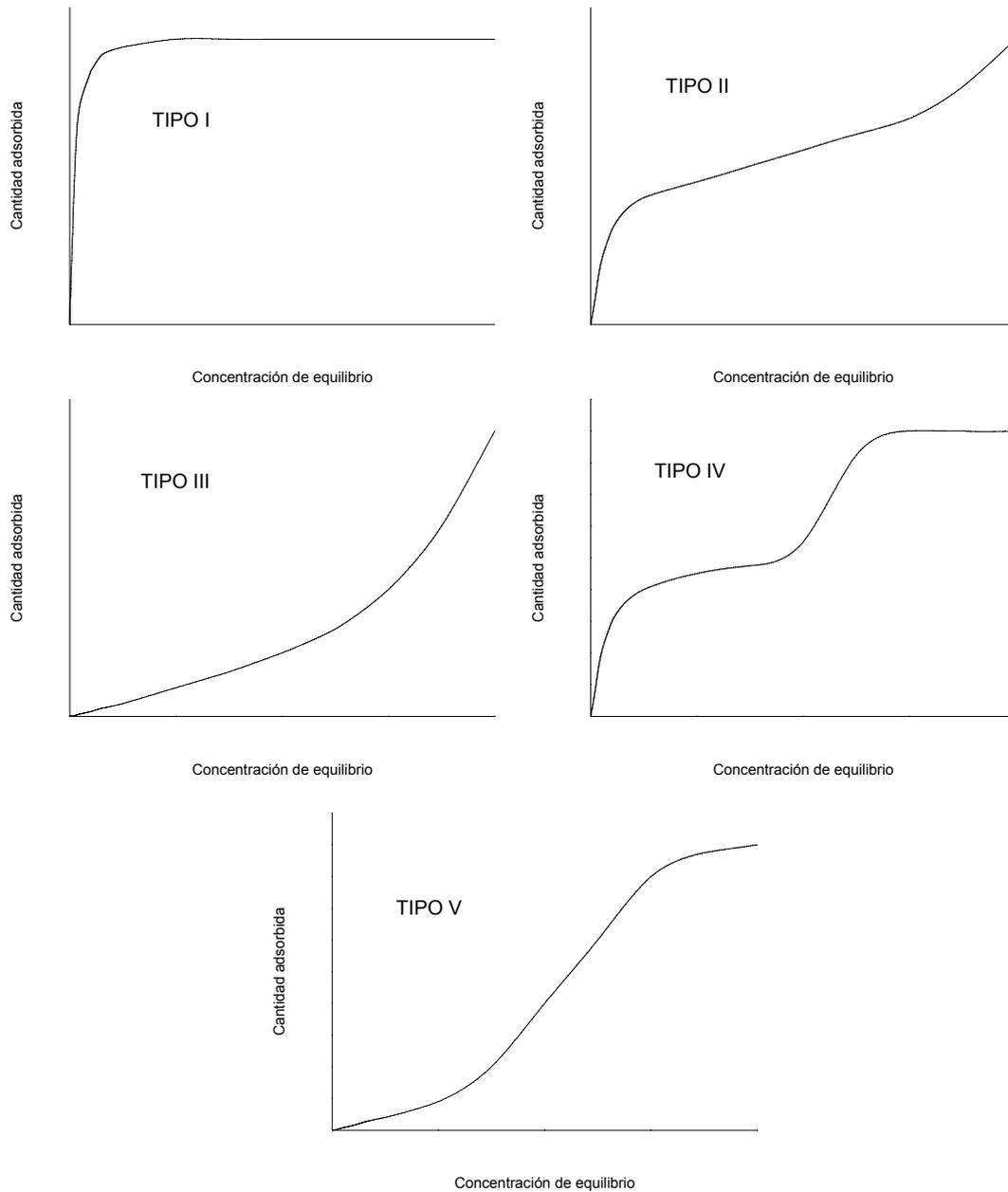


Figura 5.44. Representación de los posibles tipos de isothermas de adsorción

Para estudiar el equilibrio del proceso de biosorción con los tres biosorbentes utilizados en este trabajo, se han realizado experimentos variando la concentración inicial de Pb (II) de 10 a 1000 mg/L y a tres temperaturas: 25, 40 y 60 °C; el tiempo de contacto se ha mantenido en 120 min y el pH en 5. En las **Figuras 5.45, 5.46 y 5.47** se ha representado

## 5. Discusión de resultados

---

la capacidad de retención de plomo,  $q_e$ , frente a la concentración de equilibrio de plomo en la fase líquida,  $C_e$  para hueso de aceituna, alperorrujo y ramón respectivamente.

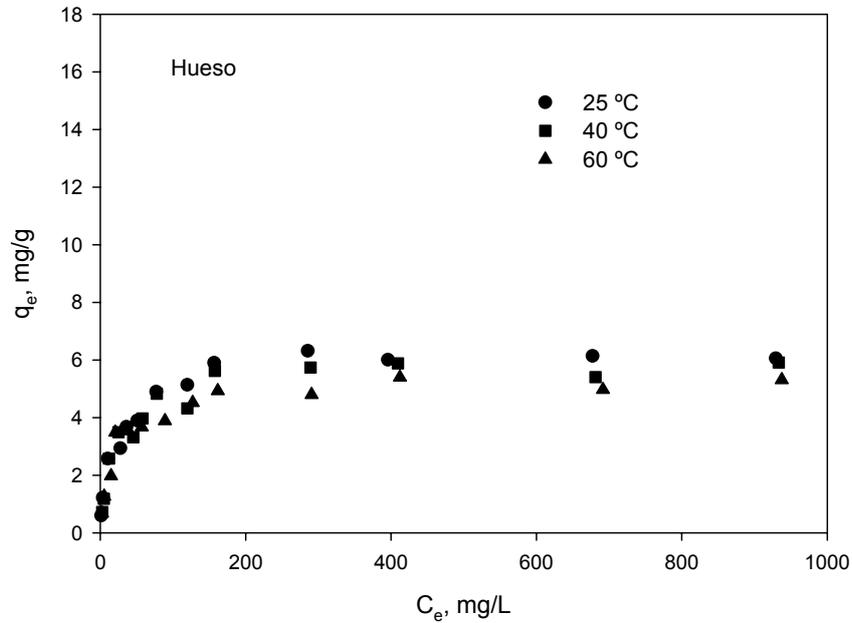


Figura 5.45. Isotermas de biosorción de plomo a diferentes temperaturas usando hueso de aceituna como sólido sorbente

## 5. Discusión de resultados

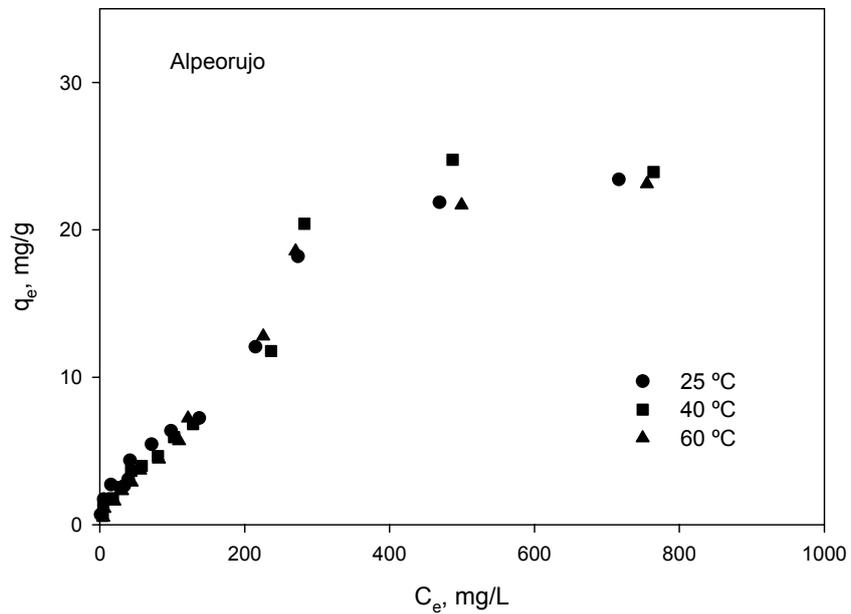


Figura 5.46. Isothermas de biosorción de plomo a diferentes temperaturas usando alpeorajo como sólido sorbente

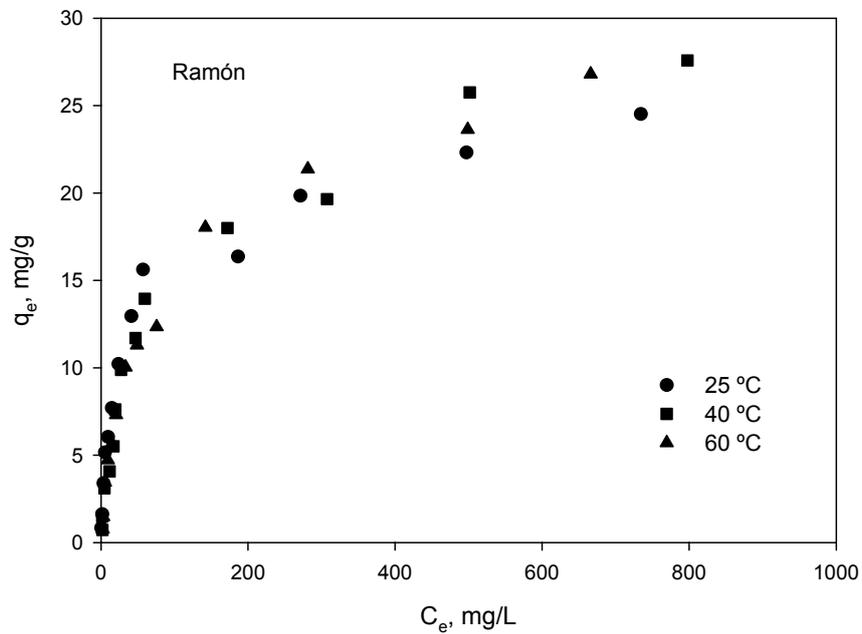


Figura 5.47. Isothermas de biosorción de plomo a diferentes temperaturas usando ramón como sólido sorbente

Se observa que la influencia de la temperatura es prácticamente despreciable para los tres biosorbentes. Así mismo, para hueso y ramón la forma de la isoterma corresponde

## 5. Discusión de resultados

---

al Tipo I (Figura 5.44), aunque la capacidad de sorción obtenida,  $q_e$ , es muy superior con el ramón, alcanzándose valores próximos a 28 mg/g frente a los 6 mg/g obtenidos con el hueso de aceituna. Sin embargo, la isoterma obtenida con el alpeorujó podría considerarse como Tipo IV, produciéndose un punto de inflexión a una concentración de equilibrio de plomo en disolución,  $C_e$ , alrededor de 200 mg/g y obteniéndose una capacidad máxima de sorción próxima a 25 mg/g, similar a la obtenida con el ramón.

El hecho de que el alpeorujó presente una isoterma Tipo IV podría estar relacionado con la existencia de dos zonas de máxima capacidad de retención. Este fenómeno puede ocurrir si, en la superficie del biosorbente, existen grupos activos implicados en la biosorción con diferentes afinidades por los iones metálicos. En este caso, la primera zona correspondería a la saturación de los grupos activos de mayor afinidad por los metales pesados y después de esta etapa, al incrementar la concentración de plomo en la disolución, tiene lugar la saturación de los grupos activos menos afines por el plomo (Chubar y col., 2004). Otros autores, en cambio, asocian la forma anómala de la isoterma a la solubilización parcial de la biomasa, aunque esto está más relacionado con altos valores de pH (Herrero y col., 2006).

De acuerdo con los resultados obtenidos, en este trabajo se han utilizado los modelos de Langmuir, Freundlich, así como el modelo de Sips, que incorpora características de los dos primeros, para describir el equilibrio de biosorción de plomo utilizando hueso de aceituna y ramón como sólidos sorbentes. Para isotermas del Tipo IV, como es el caso del alpeorujó, la mayoría de los autores consideran que esta isoterma podría ser la suma de dos isotermas Tipo I o bien una isoterma Tipo I y una isoterma Tipo V (Stoeckli y col., 1994; Carrasco-Marín y col., 1997). En este trabajo, para estudiar el equilibrio de biosorción de plomo con alpeorujó, se ha elegido un sistema basado en dos isotermas de Langmuir y el modelo de Dubinin-Astakhov, que es uno de los más utilizados en bibliografía para describir isotermas Tipo I y Tipo V (Dubinin y Astakhov, 1971).

A continuación se describen cada uno de los modelos de equilibrio utilizados.

### **Modelo de Langmuir**

El modelo de Langmuir (Langmuir, 1918) fue originariamente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido generalmente utilizado para estudiar la sorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo, la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio (Davis y col., 2003). La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (5.30)$$

donde  $q_e$  es la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente, mg/g;  $C_e$  es la concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida, mg/L;  $q_m$  y  $b$  son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g, y con la afinidad entre el sorbente y el sorbato, L/mg, respectivamente.

Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5.31)$$

por lo que representando  $C_e/q_e$  frente a  $C_e$ , se obtendría una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinarían los valores de los parámetros  $q_m$  y  $b$ .

### **Modelo de Freundlich**

En 1906 Freundlich, estudiando la sorción de un material en carbón de origen animal, encuentra una relación de tipo potencial entre el soluto sorbido y la concentración de

---

## 5. Discusión de resultados

---

equilibrio. El modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto. Así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico. El modelo puede ser expresado mediante la siguiente ecuación

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5.32)$$

donde  $q_e$  y  $C_e$  tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir;  $K_F$  es la constante de equilibrio,  $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$  y “n” es una constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos,

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.33)$$

de forma que representando  $\log q_e$  frente a  $\log C_e$ , de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen se obtendrían los parámetros,  $K_F$  y  $n$ , de la isoterma de Freundlich.

### Modelo de Sips

La isoterma de Sips es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich y es utilizada principalmente para describir superficies heterogéneas. A bajas concentraciones de sorbato se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de sorbato predice una capacidad de biosorción en monocapa característica de la isoterma de Langmuir (Günay y col., 2007). El modelo de Sips puede ser expresado mediante la siguiente ecuación (Sips, 1948)

$$q_e = \frac{q_m b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \quad (5.34)$$

donde todos los parámetros tienen el mismo significado que en las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Como se puede comprobar, esta isoterma es muy flexible ya

---

que para bajos valores de  $C_e$  se reduce a la isoterma de Freundlich, para  $n=1$  se reduce a la isoterma de Langmuir y para bajas concentraciones y  $n=1$  se reduce a la ley de Henry.

A partir de esta expresión y mediante regresión no lineal se pueden obtener los parámetros del modelo,  $q_m$ ,  $b$  y  $n$ .

### **Modelo basado en dos isotermas de Langmuir**

Un modelo propuesto para interpretar determinadas isotermas, como son las del Tipo IV, es considerar que la curva corresponde a la suma de varias isotermas de Langmuir, introduciendo una concentración crítica del sorbato en disolución a partir de la cual comienza cada una de las etapas consideradas (Czinkota y col., 2002; Konda y col., 2002). La ecuación representativa del modelo sería la siguiente

$$q_e = \sum_{j=1}^n \frac{q_{mj} b_j (C_e - C_j)}{1 + b_j C_e} \quad (5.35)$$

donde  $C_j$  es la concentración crítica, mg/L, y el resto de parámetros tiene el mismo significado que en la isoterma de Langmuir, con el subíndice “j” para referirse a la etapa correspondiente. Resulta evidente que en esta ecuación se tiene que cumplir la condición  $C_e > C_j$ . Así mismo, la capacidad máxima de sorción total será la suma de las capacidades máximas de sorción correspondientes a cada una de las etapas,

$$q_m = \sum_{j=1}^n q_{mj} .$$

Así, en el caso de considerar dos etapas, que es lo más habitual, las ecuaciones serían las siguientes

#### Etapa I

$$q_e = \frac{q_{m1} b_1 C_e}{1 + b_1 C_e} \quad (5.36)$$

Etapas II

$$q_e = \frac{q_{m1} b_1 C_e}{1 + b_1 C_e} + \frac{q_{m2} b_2 (C_e - C_2)}{1 + b_2 C_e} \quad (5.37)$$

donde se ha tenido en cuenta que en la primera etapa  $C_1=0$ . Aplicando estas ecuaciones a cada una de las etapas consideradas, mediante regresión no lineal, se pueden obtener los parámetros del modelo.

**Modelo de Dubinin-Astakhov**

En los sistemas de adsorción gas-sólido, las isothermas Tipo IV han sido descritas mediante la teoría de Dubinin, cuya relación fundamental es la ecuación de Dubinin-Astakhov usada para representar isothermas Tipo I y Tipo V (Dubinin y Astakhov, 1971; Carrasco-Marín y col., 1997; Ramirez y col., 2005). Esta ecuación relaciona la capacidad de adsorción,  $q$ , con la capacidad de adsorción máxima,  $q_m$ , el potencial de adsorción de Polanyi,  $A$ , la energía característica del sistema adsorbente-adsorbato,  $E$ , y un parámetro adimensional,  $n$ , de acuerdo con las siguientes expresiones,

$$q = q_m \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (5.38)$$

$$A = R T \ln \frac{P_0}{P} \quad (5.39)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura,  $P_0$  es la presión de vapor de saturación y  $P$  es la presión de vapor de equilibrio con el sólido.

La **ecuación 5.38** se reduce a la de Dubinin-Radushkevich cuando  $n=2$ , la cual ha sido ampliamente utilizada para procesos de adsorción de vapores orgánicos con carbones activos como sólidos adsorbentes y aplicada al estudio del equilibrio en procesos de biosorción (Dubinin y Radushkevich, 1947; Qadeer y Khalid, 2005; Taqvi y col., 2006).

## 5. Discusión de resultados

---

En este trabajo, se ha adaptado el modelo de Dubinin-Astakov para su aplicación al proceso de biosorción de plomo (sistemas sólido-líquido), de acuerdo con la siguiente expresión

$$q_e = q_m \exp \left[ - \left( \frac{R T \ln \left( \frac{1}{C} \right) \right)^n}{E} \right] \quad (5.40)$$

donde  $q_e$  y  $q_m$  son las capacidades de sorción en el equilibrio y máxima respectivamente, mg/g, R es la constante universal de los gases,  $8,314 \cdot 10^{-3}$  kJ/mol·K, T es la temperatura, K, C es una concentración adimensional definida como el cociente entre la concentración de equilibrio de sorbato en la fase líquida,  $C_e$  y la concentración de sorbato cuando se alcanza la saturación,  $C_s$ , mg/L, n es un parámetro adimensional y E la energía de sorción, kJ/mol. Esta energía de sorción representa la energía necesaria para transferir 1 mol de soluto desde el infinito (en la solución) hasta la superficie del sólido, y es usada para estimar el tipo de mecanismo de sorción. En este sentido, si el valor de E está comprendido entre 8 y 16 kJ/mol se considera que el mecanismo predominante es el intercambio iónico, mientras que para valores de E inferiores a 8 kJ/mol, se considera que el proceso de biosorción es de naturaleza física (Onyango y col., 2004; Akar y col., 2006; Günay y col., 2007).

De acuerdo con este modelo, una isoterma Tipo IV puede ser descompuesta mediante la suma de dos contribuciones (Tipo I + Tipo V), pudiéndose representar ambas por la ecuación de Dubinin-Astakhov, cada una con sus parámetros característicos.

### ❖ *Equilibrio de biosorción con hueso de aceituna*

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio del equilibrio de biosorción de plomo con hueso de aceituna (Figura 5.45) se han ajustado, mediante regresión no lineal, a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips. Los parámetros de ajuste para cada uno de las isotermas se muestran en la **Tabla 5.20**.

## 5. Discusión de resultados

Tabla 5.20. Parámetros de los modelos de equilibrio de la biosorción de plomo cuando se usa el hueso de aceituna como sólido sorbente

		Temperatura		
		25 °C	40 °C	60 °C
<b>Langmuir</b> $q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}$	<b>q<sub>m</sub></b>	6,394	5,879	5,248
	<b>b</b>	0,0414	0,0473	0,0545
	<b>r<sup>2</sup></b>	0,999	0,997	0,998
	<b>Σ(q<sub>t</sub> - q<sub>tcal</sub>)<sup>2</sup></b>	1,489	1,862	1,203
<b>Freundlich</b> $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	<b>K<sub>F</sub></b>	1,619	1,564	1,494
	<b>n</b>	4,609	4,730	4,951
	<b>r<sup>2</sup></b>	0,956	0,956	0,968
	<b>Σ(q<sub>t</sub> - q<sub>tcal</sub>)<sup>2</sup></b>	6,392	6,296	4,876
<b>Sips</b> $q_e = \frac{q_m b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}}$	<b>q<sub>m</sub></b>	6,568	6,058	5,401
	<b>b</b>	0,0573	0,0629	0,0721
	<b>n</b>	1,128	1,127	1,130
	<b>r<sup>2</sup></b>	0,999	0,998	0,999
	<b>Σ(q<sub>t</sub> - q<sub>tcal</sub>)<sup>2</sup></b>	1,212	1,678	1,127

Se observa que el modelo de Sips es el que mejor reproduce los resultados experimentales, aunque los valores de los parámetros son muy similares a los obtenidos con el modelo de Langmuir, lo que por otra parte se confirma con los valores del parámetro n de la isoterma de Sips que son muy próximos a la unidad, lo que indica, de acuerdo con lo comentado anteriormente, que éste modelo tiende a la isoterma de Langmuir. Por otra parte, se observa que la capacidad máxima de sorción, q<sub>m</sub>, prácticamente permanece constante con la temperatura, aunque con una ligera tendencia a disminuir a medida que ésta aumenta. Sin embargo, el parámetro b que está relacionado con la afinidad del sorbente por el sorbato aumenta al elevar la temperatura del medio. Esto indica que la temperatura no modifica de manera importante la capacidad de sorción del hueso de aceituna y afecta positivamente a la afinidad de éste por el plomo.

## 5. Discusión de resultados

Con objeto de poner de manifiesto con mayor claridad el ajuste de los datos experimentales a los tres modelos utilizados, en la **Figura 5.48** se muestra, a modo de ejemplo, los datos experimentales y las curvas correspondientes a cada modelo a una temperatura de 25 ° C.

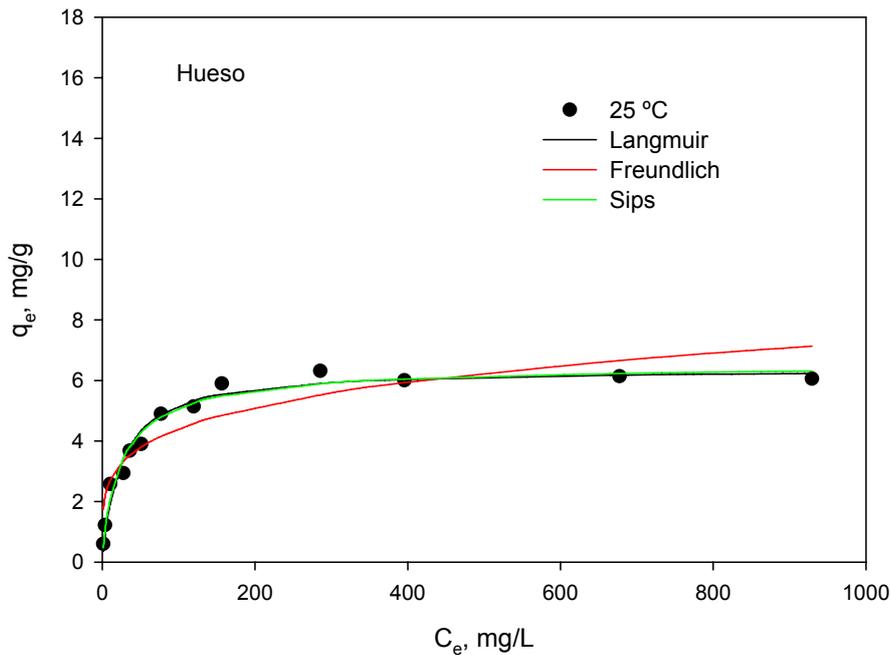


Figura 5.48. Representación conjunta de los datos experimentales y los modelos de equilibrio indicados usando hueso de aceituna como sorbente a 25 °C

Se observa que, tal y como se había indicado anteriormente, los modelos de Langmuir y Sips son prácticamente coincidentes y reproducen los resultados experimentales con mayor exactitud que el modelo de Freundlich.

### • Obtención de los parámetros termodinámicos

Los valores obtenidos para la constante  $b$  del modelo de Sips, pueden ser utilizados para calcular los cambios de entalpía,  $H$ , energía libre,  $G$ , y entropía,  $S$ , de acuerdo con las siguientes expresiones (Eligwe y col., 1999; Banat y Al-Asheh, 2000; Krishnan y Anirudhan, 2003; Tunali y col., 2006b)

$$\Delta G = -R T \ln b \quad (5.41)$$

## 5. Discusión de resultados

---

$$\ln b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5.42)$$

donde R es la constante universal de los gases,  $8,314 \cdot 10^{-3}$  kJ/mol·K y T es la temperatura, K. En la **Tabla 5.21** se muestran los resultados para cada uno de los parámetros termodinámicos.

Tabla 5.21. Parámetros termodinámicos para la biosorción de plomo usando el hueso de aceituna como sólido sorbente

T, °C	$\Delta G$ , kJ/mol	$\Delta H$ , kJ/mol	$\Delta S$ , J/mol K
25	-23,24		
40	-24,65	5,44	96,20
60	-26,61		

El valor positivo de la entalpía refleja la naturaleza endotérmica del proceso de biosorción de Pb (II) con hueso de aceituna; así mismo, los valores negativos de la energía libre indican que este proceso es espontáneo, lo cual también se confirma por el valor positivo obtenido para la entropía. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores para la eliminación de plomo con sólidos sorbentes de distinta naturaleza (Naseem y Tahir, 2001; Uslu y Tanyol, 2006; Günay y col., 2007).

### ❖ *Equilibrio de biosorción con alpeorujó*

Como se ha comentado anteriormente, en el estudio del equilibrio de biosorción de plomo con alpeorujó se han obtenido unos resultados que podrían asemejarse a una isoterma Tipo IV (Figura 5.46). Para la interpretación de los resultados se han usado dos modelos: uno basado en la suma de dos isotermas de Langmuir y, otro, el modelo de Dubinin-Astakhov. En la **Tabla 5.22** se recogen los resultados obtenidos en la aplicación del modelo basado en la suma de dos isotermas de Langmuir.

## 5. Discusión de resultados

Tabla 5.22. Parámetros de equilibrio del modelo basado en dos isotermas de Langmuir para la biosorción de plomo cuando se usa alpeorujo como sólido sorbente

		Temperatura		
		25 °C	40 °C	60 °C
<b>Etapa I</b>  $q_e = \frac{q_{m1} b_1 C_e}{1 + b_1 C_e}$	<b>q<sub>m1</sub></b>	10,982	11,926	12,152
	<b>b<sub>1</sub></b>	0,0136	0,0094	0,0076
	<b>r<sup>2</sup></b>	0,910	0,921	0,884
	<b>Σ(q<sub>t</sub> - q<sub>tcal</sub>)<sup>2</sup></b>	3,236	0,9750	0,4009
	<hr/>			
<b>Etapa II</b>  $q_e = \frac{q_{m1} b_1 C_e}{1 + b_1 C_e} + \frac{q_{m2} b_2 (C_e - C_2)}{1 + b_2 C_e}$	<b>q<sub>m2</sub></b>	14,265	14,574	12,772
	<b>b<sub>2</sub></b>	0,0275	0,0901	0,0660
	<b>C<sub>2</sub></b>	201,1	232,8	217,0
	<b>r<sup>2</sup></b>	0,999	0,999	0,999
	<b>Σ(q<sub>t</sub> - q<sub>tcal</sub>)<sup>2</sup></b>	0,0564	1,699	0,1399

Se observa que el modelo reproduce de forma aceptable los resultados experimentales para ambas etapas, obteniéndose una capacidad máxima total de biosorción ( $q_{m1} + q_{m2}$ ) de 25,247 mg/g a 25 °C, 25,870 mg/g a 40 °C y 24,924 mg/g a 60 °C, lo que pone de manifiesto la escasa influencia de la temperatura en este parámetro. Sin embargo, los parámetros  $b_1$  y  $b_2$  tienden a disminuir cuando se eleva la temperatura del medio, lo que indica una disminución de la afinidad del alpeorujo por el plomo. El valor de la concentración crítica para la segunda etapa,  $C_2$ , se mantiene en un valor constante próximo a 200 mg/L para las tres temperaturas ensayadas.

A modo de ejemplo, en la **Figura 5.49** se han representado los datos experimentales obtenidos a 25 °C y el ajuste correspondiente mediante el modelo basado en la suma de dos isotermas de Langmuir. Como puede observarse, el modelo reproduce aceptablemente los datos experimentales. Resultados similares se han encontrado a otras temperaturas.

## 5. Discusión de resultados

---

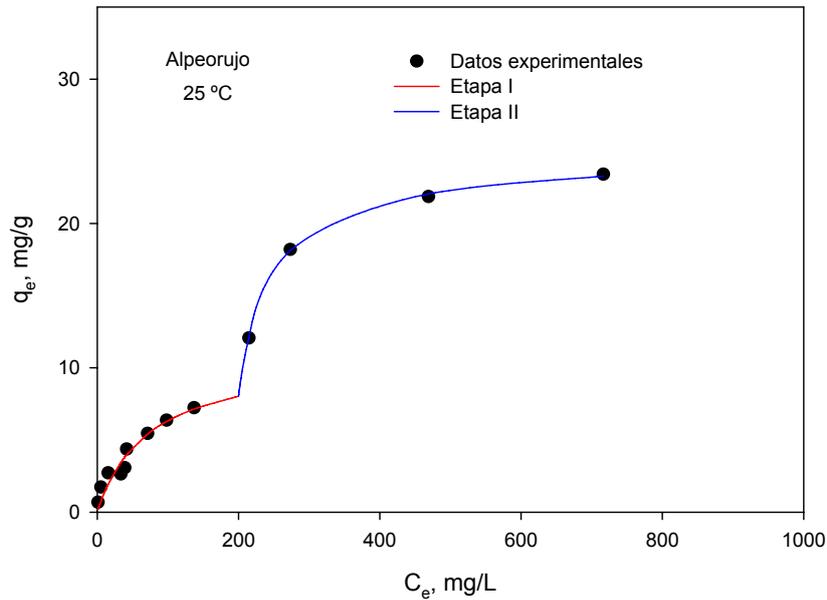


Figura 5.49. Representación conjunta de los datos experimentales y el modelo de equilibrio basado en dos isotermas de Langmuir sucesivas usando alpeorujos como sorbente a 25 °C

El siguiente modelo utilizado para representar el equilibrio de biosorción de plomo con alpeorujos ha sido el de Dubinin-Astakov. De acuerdo con la **ecuación 5.40** y mediante regresión no lineal, se han obtenido los parámetros del modelo para cada una de las dos etapas consideradas (isoterma Tipo I para la primera etapa e isoterma Tipo V para la segunda etapa). Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 5.23** y en la **Figura 5.50** se han representado, a modo de ejemplo, los datos experimentales y el ajuste correspondiente al modelo a la temperatura de 25 °C.

## 5. Discusión de resultados

Tabla 5.23. Parámetros de equilibrio del modelo de Dubinin-Astakov para la biosorción de plomo cuando se usa alpeorujó como sólido sorbente

		Temperatura			
		25 °C	40 °C	60 °C	
<b>Etapa I</b>	$q_e = q_{m1} \exp \left[ - \left( \frac{R T \ln \left( \frac{1}{C} \right)}{E_1} \right)^{n_1} \right]$	$q_{m1}$	10,273	7,454	7,910
		$E_1$	8,121	9,328	8,762
		$n_1$	1,705	2,017	1,847
		$r^2$	0,970	0,980	0,973
		$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	2,598	0,426	0,287
<b>Etapa II</b>	$q_e = q_{m2} \exp \left[ - \left( \frac{R T \ln \left( \frac{1}{C} \right)}{E_2} \right)^{n_2} \right]$	$q_{m2}$	13,418	17,681	15,193
		$E_2$	3,710	3,958	4,664
		$n_2$	3,963	4,300	3,669
		$r^2$	0,993	0,984	0,990
		$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	3,518	11,395	6,047

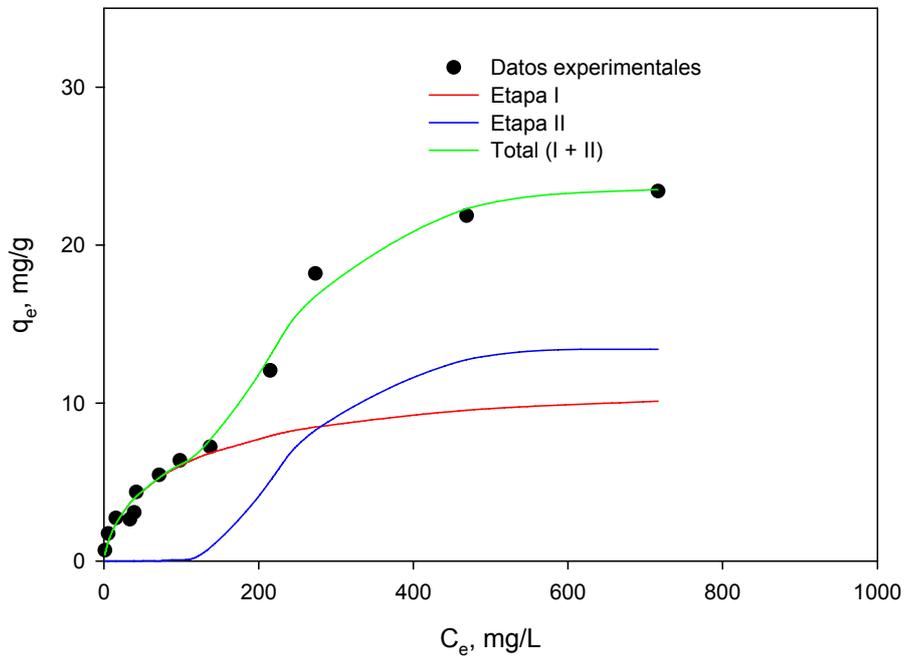


Figura 5.50. Representación conjunta de los datos experimentales y el ajuste correspondiente al modelo de Dubinin-Astakov usando alpeorujó como sorbente a 25 °C

## 5. Discusión de resultados

---

Se observa que el modelo reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, obteniéndose una capacidad máxima de biosorción (suma de las correspondientes a cada etapa) de 23,691 mg/g a 25 °C, 25,226 mg/g a 40 °C y 23,103 mg/g a 60 °C. Estos valores son similares a los encontrados con el modelo anterior e igualmente se manifiesta la escasa influencia de la temperatura en este parámetro. Así mismo, los valores obtenidos para la energía de sorción,  $E$ , resultan prácticamente independientes de la temperatura y en todos los casos son próximos o inferiores a 8 kJ/mol, lo que indica que el proceso de biosorción de plomo con alperorujó es de naturaleza física. Algunos investigadores encuentran resultados similares para la biosorción de plomo con diferentes sólidos sorbentes. Günay y col. (2007) estudiando la biosorción de plomo con clinoptilolita, obtienen un valor de  $E = 9,157$  kJ/mol; Akar y col. (2006) encuentran un valor de  $E = 15,62$  kJ/mol para la biosorción de plomo con el hongo *Ganoderma carnosum*; Khalid y col (1998) obtienen un valor de  $E = 11,26$  kJ/mol estudiando la descontaminación de plomo de medios acuosos con serrín; Taqvi y col (2006) usando arena de playa para la biosorción de plomo, obtienen un valor de  $E = 11,03$  kJ/mol.

Si se comparan los dos modelos aplicados al estudio del equilibrio de biosorción de plomo con alperorujó (modelo basado en dos isotermas de Langmuir y modelo de Dubinin-Astakov), se puede concluir que ambos reproducen los resultados experimentales, aunque en el modelo de Dubinin-Astakov no hay concentración crítica (concentración que separa ambas etapas) sino que la suma de las dos etapas reproduce de forma completa la curva de equilibrio.

### ❖ Equilibrio de biosorción con ramón

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio del equilibrio de biosorción de plomo con ramón (Figura 5.47) se han ajustado, mediante regresión no lineal, a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips. Los parámetros de ajuste para cada uno de las isotermas se muestran en la **Tabla 5.24**.

Se observa que el modelo de Sips es el que mejor reproduce los resultados experimentales en las tres temperaturas ensayadas. El valor de la capacidad máxima de sorción obtenido a 25 °C (26,24 mg/g) es ligeramente inferior a los encontrados a 40 y 60 °C (33,39 y 32,15 mg/g respectivamente), lo que muestra que el efecto de la

## 5. Discusión de resultados

temperatura sobre este parámetro es poco significativo. Sin embargo, el parámetro  $b$  si disminuye al aumentar la temperatura de 25 a 60 °C, lo que parece indicar que se produce una disminución en la afinidad del sorbente por el sorbato. Finalmente, el parámetro  $n$  de la isoterma de Sips se mantiene constante en un valor próximo a 1,3, por lo que ésta isoterma tiende a la de Langmuir como ya se había comentado anteriormente.

Tabla 5.24. Parámetros de los modelos de equilibrio de la biosorción de plomo usando ramón como sólido sorbente

		Temperatura		
		25 °C	40 °C	60 °C
<b>Langmuir</b> $q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}$	<b><math>q_m</math></b>	22,79	27,29	27,41
	<b><math>b</math></b>	0,0347	0,0164	0,0148
	<b><math>r^2</math></b>	0,993	0,988	0,992
	<b><math>\Sigma(q_t - q_{tcal})^2</math></b>	23,35	26,93	15,62
<b>Freundlich</b> $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	<b><math>K_F</math></b>	3,508	2,476	2,303
	<b><math>n</math></b>	3,312	2,705	2,608
	<b><math>r^2</math></b>	0,986	0,979	0,983
	<b><math>\Sigma(q_t - q_{tcal})^2</math></b>	37,55	35,01	26,57
<b>Sips</b> $q_e = \frac{q_m b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}}$	<b><math>q_m</math></b>	26,24	33,39	32,15
	<b><math>b</math></b>	0,0626	0,0308	0,0265
	<b><math>n</math></b>	1,391	1,374	1,295
	<b><math>r^2</math></b>	0,998	0,995	0,998
	<b><math>\Sigma(q_t - q_{tcal})^2</math></b>	14,01	16,76	6,623

Para observar con mayor claridad el ajuste de los datos experimentales con los tres modelos utilizados, en la **Figura 5.51** se muestra, a modo de ejemplo, los datos experimentales y las curvas correspondientes a cada modelo a una temperatura de 25 °C.

Se observa que los modelos de Langmuir y Sips son prácticamente coincidentes y reproducen con mayor exactitud los resultados experimentales. Sin embargo, el modelo

## 5. Discusión de resultados

de Freundlich reproduce adecuadamente los resultados a bajas concentraciones de equilibrio de plomo en disolución, lo que era de esperar ya que, como se ha indicado anteriormente, la isoterma de Sips tiende a la de Freundlich a bajas concentraciones de sorbato en disolución.

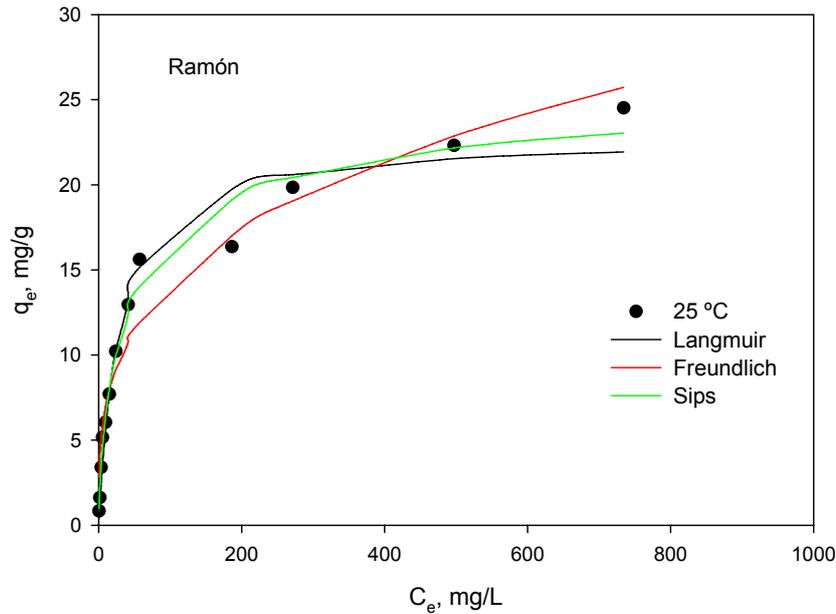


Figura 5.51. Representación conjunta de los datos experimentales y los modelos de equilibrio indicados usando hueso de aceituna como sorbente a 25 °C

### • Obtención de los parámetros termodinámicos

A partir de los valores de la constante  $b$  del modelo de Sips, se han obtenido los parámetros termodinámicos, entalpía,  $H$ , energía libre,  $G$ , y entropía,  $S$  (ecuaciones 5.41 y 5.42). En la **Tabla 5.25** se muestran los resultados para cada uno de estos parámetros.

Tabla 5.25. Parámetros termodinámicos para la biosorción de plomo usando el ramón como sólido sorbente

$T$ , °C	$\Delta G$ , kJ/mol	$\Delta H$ , kJ/mol	$\Delta S$ , J/mol K
25	-23,46		
40	-22,80	-19,80	11,34
60	-23,84		

El valor negativo de la entalpía refleja la naturaleza exotérmica del proceso de biosorción de Pb (II) con ramón, lo que ya se había puesto de manifiesto con el valor encontrado para la energía de activación (Apartado 5.2.1.5); así mismo, los valores negativos de la energía libre indican que este proceso es espontáneo, lo cual también se confirma por el valor positivo obtenido para la entropía. Diversos investigadores encuentran resultados similares: así, Horsfall y Spiff (2005) analizando la biosorción de plomo con *Caladium bicolor* y Uslu y Tanyol (2006) estudiando el equilibrio de biosorción de plomo con *Pseudomonas putida*, obtienen valores negativos de la entalpía.

### **5.2.2. Biosorción en sistemas binarios Pb (II)-Cr (III)**

Una de las principales dificultades en el estudio del proceso de biosorción de metales pesados de efluentes industriales, se debe a que en ellos se encuentran presentes generalmente más de una especie metálica. Cuando en el medio acuoso hay más de un metal, pueden tener lugar fenómenos de interferencia y de competencia, por lo que la evaluación, interpretación y representación de los resultados resulta mucho más compleja.

Los efectos de la mezcla de metales en el sistema de biosorción pueden ser extremadamente complejos y, generalmente, se pueden esperar tres tipos de respuesta (Sag y Kutsal, 1996a, 1996b; Li y col., 2004; Apiratikul y Pavasant, 2006; Srivastava y col., 2006a):

- El efecto de la mezcla es mayor que el efecto individual de cada constituyente de la mezcla (sinergismo)
- El efecto de la mezcla es menor que el efecto individual de cada constituyente de la mezcla (antagonismo)
- El efecto de la mezcla no es ni mayor ni menor que el efecto individual de cada constituyente de la mezcla (sin interacción)

Los modelos de equilibrio para sistemas multicomponente intentan expresar la relación entre la cantidad retenida de uno de los componentes y la concentración de los demás componentes, tanto si permanecen en solución como si han sido retenidos.

## 5. Discusión de resultados

---

La mayor parte de las isothermas propuestas para describir este tipo de sistemas están basadas en tres consideraciones (Aksu y col., 2002; Hammami y col., 2002; Apiratikul y Pavasant, 2006):

1. La sorción es competitiva: los modelos se desarrollan bajo el concepto del modelo original de Langmuir según el cual un sitio de unión solo puede ser ocupado por un sorbato.
2. La sorción es no competitiva: los modelos se desarrollan basándose en la suposición de que los sorbatos pueden ser simultáneamente retenidos en un mismo sitio de unión.
3. La sorción es parcialmente competitiva: los modelos se desarrollan basándose en la suposición de que un sorbato puede unirse a un sitio de unión libre o a uno ocupado por otro sorbato.

Las isothermas basadas en sorción competitiva son las más utilizadas para describir los sistemas en los que participan más de un metal y pueden ser clasificadas en dos grupos de acuerdo con la relación que tienen con las isothermas para un solo metal (Bellot y Condoret, 1993; Sag y col., 1998; Aksu y col., 2002):

- a. Isothermas competitivas relacionadas solo con los parámetros de las isothermas individuales: modelo competitivo de Langmuir, modelo competitivo de Freundlich, etc.
- b. Isothermas competitivas relacionadas con los parámetros de las isothermas individuales y con factores de corrección: modelo competitivo modificado de Langmuir, modelo competitivo modificado de Freundlich, etc.

En la **Tabla 5.26** se han recopilado los principales modelos competitivos, incluyendo algunos aspectos específicos para su aplicación y los parámetros de ajuste del modelo. El resto de parámetros que aparecen en cada ecuación se obtienen de la aplicación de las isothermas individuales que se encuentran descritas en el Apartado 5.2.1.5. Así mismo, el subíndice *i* se refiere a la especie a la que se aplica el modelo y el subíndice *j* se refiere a cada una de las *N* especies presentes en el sistema.

5. Discusión de resultados

Tabla 5.26. Resumen de los principales modelos competitivos que aparecen en bibliografía

Modelo	Parámetros de ajuste	Referencias
<p><b>Langmuir No modificada</b></p> $q_{ei} = \frac{b_i q_{mi} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}}$	Ninguno	<p>Aksu y col. (1997, 2002)                      Al-Asheh y col. (2000)                      Abu Al-Rub y col. (2003)                      Srivastava y col. (2006a)</p>
<p><b>Langmuir Modificada</b></p> $q_{ei} = \frac{b_i q_{mi} (C_{ei}/\eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j (C_{ej}/\eta_j)}$	$\eta$	<p>Bellot y Condoret (1993)                      Aksu y col. (1997, 2002)                      Pagnanelli y col. (2002b)                      Srivastava y col. (2006a)</p>
<p><b>Langmuir Extendida</b></p> $q_{ei} = \frac{b_i q_{m\acute{a}x} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}}$	$q_{m\acute{a}x}, b$	<p>Ruthven (1984)                      Chong y Volesky (1996)                      Srivastava y col. (2006a)                      Fagundes-Klen y col. (2007)</p>
<p><b>Freundlich Extendida</b></p> $q_{ei} = \frac{K_{Fi} C_{ei}^{\frac{1}{n_i} + x_i}}{C_{ei}^{x_i} + \sum_{j=1}^N y_j C_{ej}^{z_j}}$	$x, y, z$	<p>Fritz y Schluender (1974)                      McKay y Al Duri (1989)                      Alimohamadi y col. (2005)                      Srivastava y col. (2006a)</p>
<p><b>Sips Extendida</b></p> $q_{ei} = \frac{q_{mi} b_i C_{ei}^{\frac{1}{n_i}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{\frac{1}{n_j}}}$	$q_m, b, n$	<p>Alimohamadi y col. (2005)                      Fagundes-Klen y col. (2007)</p>

## 5. Discusión de resultados

Modelo	Parámetros de ajuste	Referencias
<p><b>Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch</b></p> $q_{ei} = K_{Fi} C_{ei} \left( C_{ei} + \sum_{j \neq i}^N a_{ij} C_{ej} \right)^{n_i - 1}$	<p style="text-align: center;">a (<math>K_F</math> y n parámetros de la isoterma de Freundlich)</p>	<p>Sheindorf y col. (1982) Wu y col. (2002) Srivastava y col. (2006a)</p>
<p><b>Redlich-Peterson No modificada</b></p> $q_{ei} = \frac{q_{mi} b_i C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{n_j}}$	<p style="text-align: center;">Ninguno</p>	<p>Aksu y Akpınar (2001) Abu Al-Rub y col. (2003) Choy y col. (2004)</p>

A continuación se describen los tres modelos que se han aplicado en este trabajo. Estos modelos se han seleccionado por ser los que más se utilizan para describir sistemas en los que se encuentran presentes varios metales y por ser los que mejor han representado los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.

### Isoterma de Langmuir Extendida

Asumiendo que la superficie del sólido es uniforme y que todos los iones sorbato presentes en la solución compiten por los mismos lugares superficiales, la isoterma de Langmuir extendida puede ser representada por la siguiente ecuación (Srivastava y col., 2006a)

$$q_{ei} = \frac{b_i q_{\max} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}} \quad (5.43)$$

donde los valores de  $q_{\max}$  y  $b_i$  se obtienen a partir del ajuste de esta ecuación con los datos experimentales para un sistema multicomponente. Para un sistema binario la ecuación anterior se descompondría en las dos siguientes

## 5. Discusión de resultados

---

$$q_{e1} = \frac{b_1 q_{\max} C_{e1}}{1 + b_1 C_{e1} + b_2 C_{e2}} \quad (5.44)$$

$$q_{e2} = \frac{b_2 q_{\max} C_{e2}}{1 + b_1 C_{e1} + b_2 C_{e2}} \quad (5.45)$$

que se resolverían conjuntamente para obtener los parámetros del modelo. En este modelo el valor de  $q_{\max}$  es único para todos los metales y obedece a las hipótesis anteriormente comentadas de uniformidad superficial y de que todos los solutos compiten por los mismos lugares de unión. Cuando las capacidades máximas cambian para diferentes sistemas multi-metal, una posible explicación es que los lugares activos no son homogéneos, si no que algunos lugares son específicos para ciertos metales pesados. Sin embargo, este hecho no es consistente con las consideraciones del modelo de Langmuir (Pagnanelli y col., 2002b).

### Isoterma de Freundlich Extendida

El equilibrio de biosorción de mezclas multicomponentes también puede ser representado por la isoterma de Freundlich extendida, de acuerdo con la siguiente expresión (Fritz y Schluender, 1974; Srivastava y col., 2006a),

$$q_{ei} = \frac{K_{Fi} C_{ei}^{\frac{1}{n_i} + x_i}}{C_{ei}^{x_i} + \sum_{j \neq i}^N y_j C_{ej}^{z_j}} \quad (5.46)$$

que para un sistema binario puede descomponerse en las dos ecuaciones siguientes

$$q_{e1} = \frac{K_{F1} C_{e1}^{\frac{1}{n_1} + x_1}}{C_{e1}^{x_1} + y_1 C_{e2}^{z_1}} \quad (5.47)$$

$$q_{e2} = \frac{K_{F2} C_{e2}^{\frac{1}{n_2} + x_2}}{C_{e2}^{x_2} + y_2 C_{e1}^{z_2}} \quad (5.48)$$

donde  $K_{F1}$ ,  $K_{F2}$ ,  $n_1$  y  $n_2$  pueden ser estimadas de la correspondiente isoterma individual de Freundlich (con un solo metal) y los otros seis parámetros ( $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$ ,  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $z_2$ ) son las constantes de sorción de Freundlich para el primer y segundo componente.

### Isoterma de Sips Extendida

Uno de los modelos más usados para estudiar el equilibrio de sistemas multicomponente es la combinación de los de Langmuir y Freundlich desarrollado por Sips (1948). El modelo muestra una mejor reproducción de los datos experimentales mediante el uso adicional de parámetros. La ecuación puede ser escrita como (Alimohamadi y col., 2005)

$$q_{ei} = \frac{q_{mi} b_i C_{ei}^{\frac{1}{n_i}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{\frac{1}{n_j}}} \quad (5.49)$$

que para un sistema binario puede descomponerse en las dos expresiones siguientes

$$q_{e1} = \frac{q_{m1} b_1 C_{e1}^{\frac{1}{n_1}}}{1 + b_1 C_{e1}^{\frac{1}{n_1}} + b_2 C_{e2}^{\frac{1}{n_2}}} \quad (5.50)$$

$$q_{e2} = \frac{q_{m2} b_2 C_{e2}^{\frac{1}{n_2}}}{1 + b_1 C_{e1}^{\frac{1}{n_1}} + b_2 C_{e2}^{\frac{1}{n_2}}} \quad (5.51)$$

donde  $q_{m1}$ ,  $b_1$ ,  $n_1$  y  $q_{m2}$ ,  $b_2$  y  $n_2$ , son las constantes del modelo para el primer y el segundo componente, respectivamente.

Los tres modelos se han ajustado usando el programa Excel para Windows por minimización del porcentaje de desviación estándar de Marquardt (MPSD) que responde a la siguiente expresión (Marquardt, 1963)

## 5. Discusión de resultados

---

$$\text{MPSD} = 100 \sqrt{\frac{1}{d-p} \sum_{j=1}^N \left( \sum_{i=1}^d \left( \frac{q_{e,ji,\text{exp}} - q_{e,ji,\text{cal}}}{q_{e,ji,\text{exp}}} \right)^2 \right)} \quad (5.52)$$

donde  $d$  es el número de datos experimentales y  $p$  es el número de parámetros en la ecuación de la isoterma.

Además de este parámetro, también se ha estimado la sumatoria de los valores residuales al cuadrado (SSR), representada por la siguiente expresión

$$\text{SSR} = \sum_{j=1}^N \left( \sum_{i=1}^d (q_{e,ji,\text{exp}} - q_{e,ji,\text{cal}})^2 \right) \quad (5.53)$$

En este trabajo se ha analizado el efecto de la presencia de cromo trivalente en la biosorción plomo con hueso de aceituna, alpeorujó y ramón. De acuerdo con los resultados obtenidos en un trabajo anterior sobre biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna (Tenorio, 2006), se realizaron experimentos con mezclas Pb (II)/Cr (III) (5/15, 10/10 y 15/5 mg/L de Pb/mg/L Cr), modificando el pH del medio de 4 a 6. Los valores de pH se han seleccionado teniendo en cuenta que tanto el plomo como el cromo precipitan en forma de hidróxidos a valores de pH superiores a 6 y que en este rango de pH se han obtenido los mejores resultados en la biosorción de ambas especies por separado. Todos los ensayos se han realizado con una concentración de biosorbente de 10 g/L, un tiempo de contacto de 120 minutos y una temperatura constante de 25 °C.

En las **Figuras 5.52, 5.53 y 5.54** se ha representado la concentración de plomo y de cromo que permanecen en disolución para cada una de las mezclas y a cada uno de los pHs utilizados para hueso, alpeorujó y ramón, respectivamente. Para pH=6 se han incluido los valores de las muestras iniciales ya que, en algunos casos, se produce precipitación por lo que la concentración inicial de metal se modifica ligeramente. Así mismo, en la **Tabla 5.27** se muestran los porcentajes retirados de cada metal y el total para cada uno de los biosorbentes utilizados.

## 5. Discusión de resultados

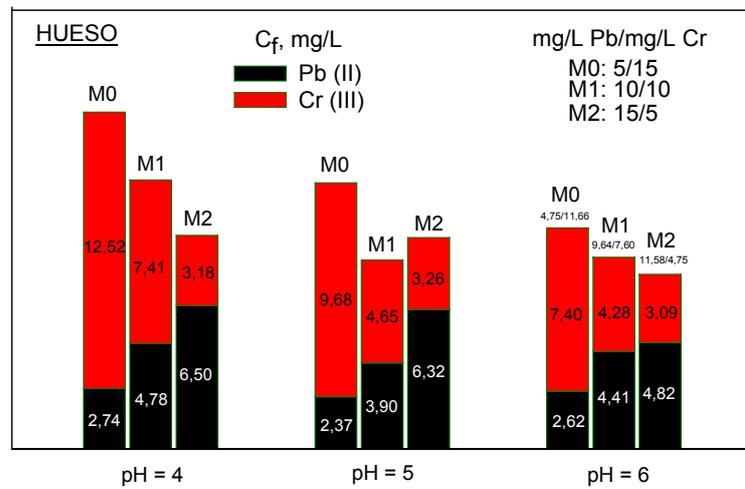


Figura 5.52. Concentración de plomo y de cromo que permanecen en disolución para cada una de las mezclas y a valores de pH igual a 4, 5 y 6 para el hueso

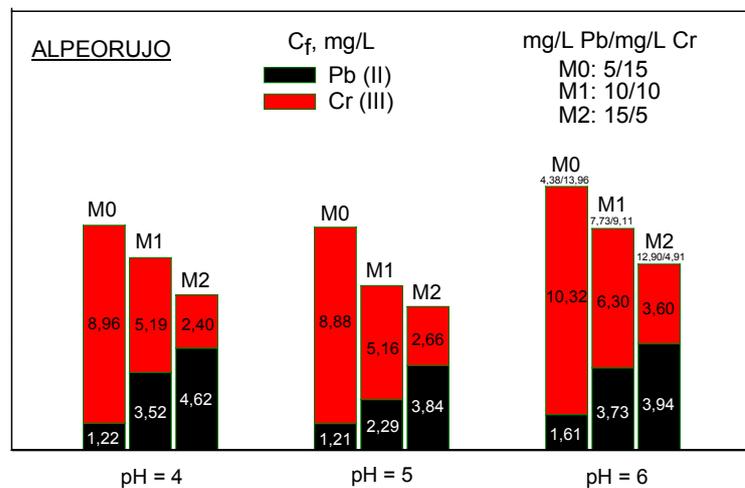


Figura 5.53. Concentración de plomo y de cromo que permanecen en disolución para cada una de las mezclas y a valores de pH igual a 4, 5 y 6 para el alpeorajo

## 5. Discusión de resultados

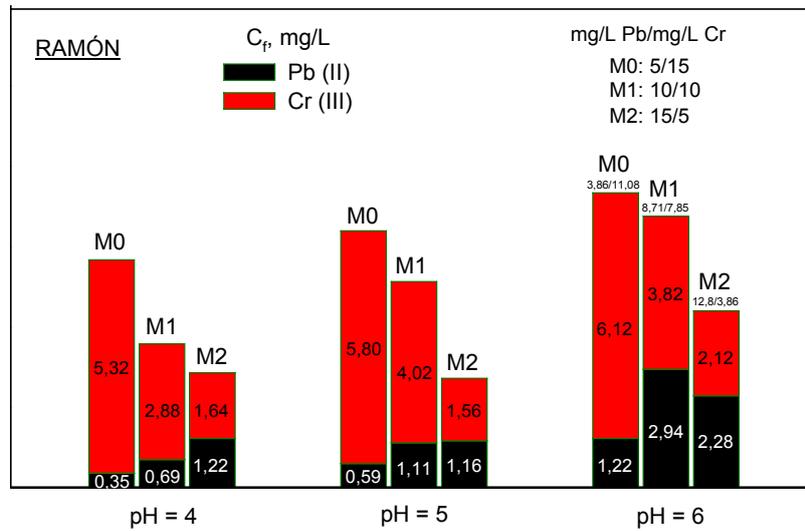


Figura 5.54. Concentración de plomo y de cromo que permanecen en disolución para cada una de las mezclas y a valores de pH igual a 4, 5 y 6 para el ramón

Los resultados muestran que los tres biosorbentes tienen mayor afinidad por el plomo que por el cromo ya que el porcentaje de plomo retenido es mayor en las tres mezclas ensayadas y, a su vez, el porcentaje total retirado es mayor para la mezcla M2 que es la que contiene la concentración más elevada de este metal. Por otra parte, si se comparan los tres biosorbentes se deduce que la capacidad de de plomo aumenta en el sentido hueso<alpeorujo<ramón, lo que ya se había indicado en el estudio de equilibrio (Apartado 4.2.5) aunque con unos porcentajes de plomo retirado inferiores en este caso. Así mismo, si se comparan los resultados obtenidos para cada uno de los pHs ensayados se observa que, en la mayor parte de los casos, los mejores resultados se alcanzan a pH=5 tanto en los porcentajes retenidos de cada metal como en el total, lo que coincide con lo obtenido en el estudio de biosorción de ambos metales por separado.

## 5. Discusión de resultados

Tabla 5.27. Porcentajes retirados de cada metal y el total para cada uno de los biosorbentes utilizados

		% Retirado								
		MO			M1			M2		
		5 mg/L Pb/15 mg/L Cr			10 mg/L Pb/10 mg/L Cr			15 mg/L Pb/5 mg/L Cr		
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=4	pH=5	pH=6	pH=4	pH=5	pH=6
<b>Hueso</b>	<b>Pb</b>	45,2	52,6	44,8	52,2	61,0	54,2	56,7	57,9	58,4
	<b>Cr</b>	16,5	35,5	36,5	25,9	53,5	43,7	36,4	34,8	34,9
	<b>Total</b>	23,7	39,8	35,0	39,1	57,3	49,6	51,6	52,1	51,6
<b>Alpeorujo</b>	<b>Pb</b>	75,6	75,8	63,2	64,8	77,1	51,7	69,2	74,4	69,4
	<b>Cr</b>	40,3	40,8	23,9	48,1	48,4	30,8	52,0	46,8	26,7
	<b>Total</b>	49,1	49,5	27,0	56,4	62,8	40,4	64,9	67,5	57,6
<b>Ramón</b>	<b>Pb</b>	93,0	88,2	68,4	93,1	88,9	64,8	91,9	92,3	82,2
	<b>Cr</b>	64,5	61,3	44,8	71,2	59,8	51,3	67,2	68,8	45,1
	<b>Total</b>	71,6	68,1	50,8	82,2	74,4	59,2	85,7	86,4	73,0

Estos resultados muestran que la presencia de cromo en la disolución hace disminuir el porcentaje de plomo retirado lo que parece indicar que existe una competencia entre ambos metales por los sitios de unión y que el biosorbente retiene ambas especies aunque presentando más afinidad por una de ellas (en este caso, el plomo), lo que está de acuerdo con lo indicado por numerosos investigadores (Puranik y Paknikar, 1999; Iqbal y Edyvean, 2004; Han y col., 2006c; Chen y Wang, 2007).

Para poner de manifiesto con mayor claridad el efecto de la presencia de ambos metales en la biosorción, se han realizado experimentos con mezclas Pb-Cr, con una proporción de 1:1, variando la concentración inicial total de 20 a 220 mg/L. El resto de parámetros operacionales se han mantenido en los valores indicados anteriormente. En las **Figuras 5.55, 5.56 y 5.57** se han representado los valores de la capacidad de biosorción de plomo, cromo y total frente a la concentración inicial total, para hueso, alpeorujo y ramón, respectivamente. Así mismo, en la **Tabla 5.28** se muestran los valores máximos de la capacidad de biosorción (correspondientes al experimento cuya concentración

## 5. Discusión de resultados

inicial total es 110 mg/L de Pb + 110 mg/L de Cr) y los valores obtenidos en los experimentos realizados con uno sólo de los metales para las mismas condiciones experimentales.

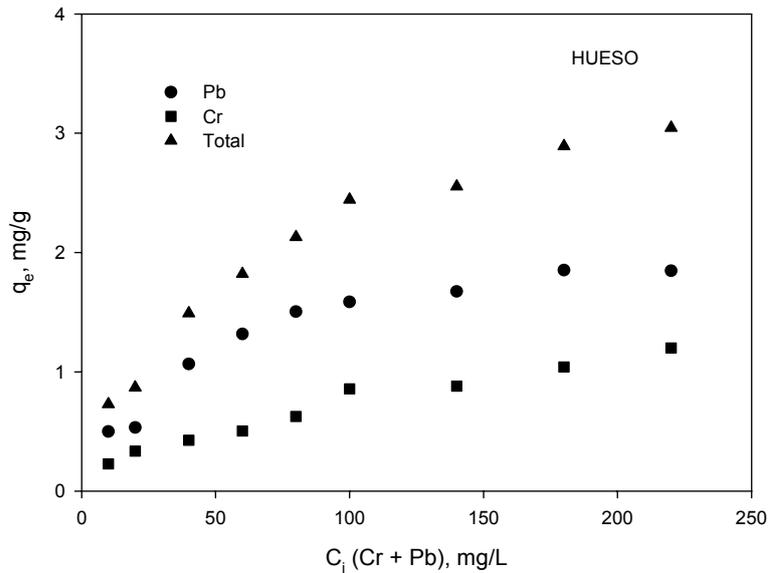


Figura 5.55. Capacidad de biosorción de plomo, cromo y total frente a la concentración inicial total para el hueso

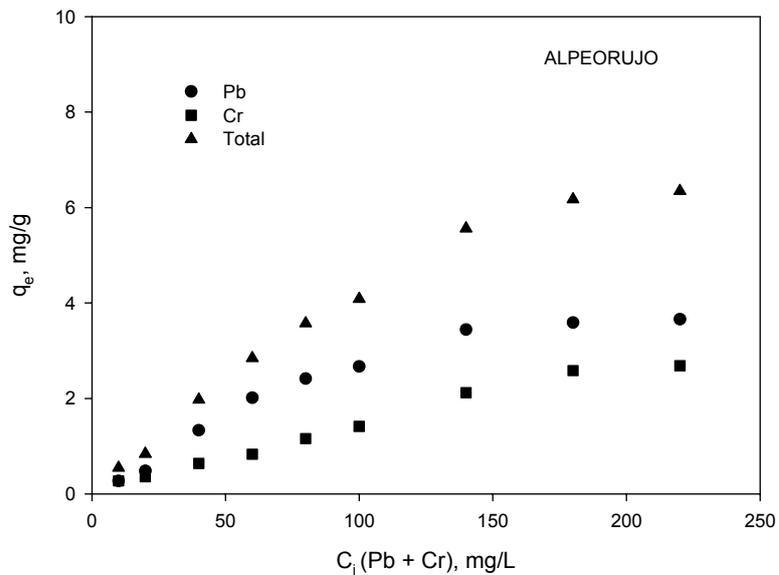


Figura 5.56. Capacidad de biosorción de plomo, cromo y total frente a la concentración inicial total para el alpeorujo

## 5. Discusión de resultados

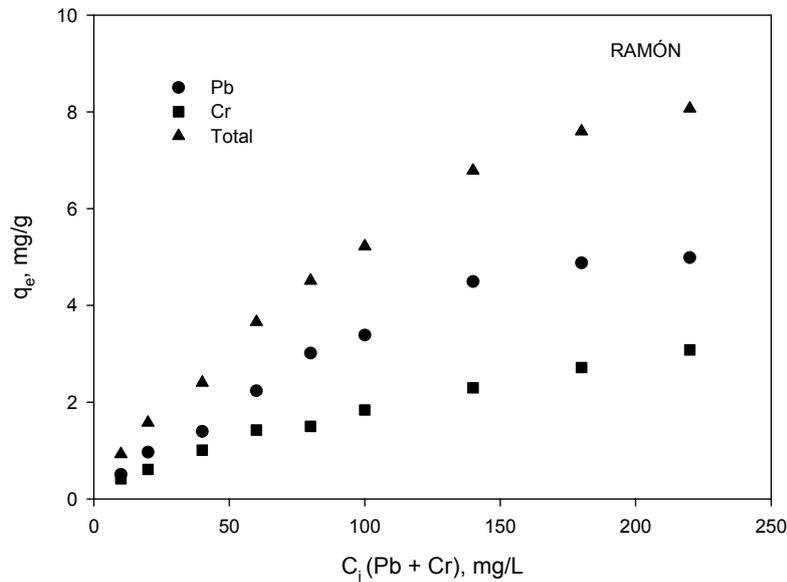


Figura 5.57. Capacidad de biosorción de plomo, cromo y total frente a la concentración inicial total para el ramón

Tabla 5.28. Valores máximos de la capacidad de biosorción para una concentración inicial total de 220 mg/L (110 mg/L de Pb + 110 mg/L de Cr)

	$q_e$ , mg/g								
	Hueso			Alpeorujó			Ramón		
	Pb	Cr	Total	Pb	Cr	Total	Pb	Cr	Total
<b>Un solo metal</b> $C_i = 110$ mg/l	4,29	3,12	7,41	4,27	3,28	7,55	8,13	3,90	12,03
<b>Mezclas Pb/Cr</b> $C_i = 110$ mg/L Pb + 110 mg/L Cr	1,95	1,20	3,15	3,66	2,68	6,35	5,00	2,80	7,80

Puede observarse que los tres biosorbentes presentan una mayor afinidad por el plomo ya que, en todos los casos, la capacidad de biosorción de plomo es significativamente superior a la de cromo. Si se comparan los valores de las capacidades de biosorción obtenidas en los experimentos realizados con mezclas plomo-cromo y con un solo metal presentes en el medio, se deduce que tanto las capacidades de biosorción individuales

## 5. Discusión de resultados

---

como la total resultan ser inferiores cuando en el medio se hallan presentes los dos metales, lo que indica que se produce un efecto de competitividad antagónica entre ambos metales, produciéndose interferencias entre los dos iones por los lugares de unión. En este sentido, en la mayoría de los estudios de biosorción en sistemas con mezclas de metales se ha encontrado que los grupos funcionales presentan mayor afinidad por unos iones que por otros, lo que parece estar relacionado, entre otros factores, con determinadas características iónicas del metal como el radio iónico, la electronegatividad o el índice covalente que relaciona ambos parámetros. En general, los biosorbentes suelen presentar una mayor afinidad por los iones que tienen un mayor radio iónico o índice covalente y se producen una mayor competitividad entre iones con características semejantes (Puranik y Paknikar, 1999; Iqbal y Edyvean, 2004; Han y col., 2006c; Chen y Wang, 2007).

En la **Tabla 5.29** se indican los valores del radio iónico, electronegatividad e índice covalente de los dos metales presentes en el sistema binario analizado. Se observa que el índice covalente del plomo es bastante superior al del cromo, lo que podría justificar los resultados anteriores y se puede decir que el potencial de biosorción de hueso, alpeorujó y ramón sigue el orden Pb (II)>Cr (III).

Tabla 5.29. Valores de radio iónico (Å), electronegatividad e índice covalente de los dos metales presentes en el sistema binario analizado

Propiedad	Plomo	Cromo
Electronegatividad, $X_m$	2,33	1,66
Radio iónico, $r$	1,20	0,69
Índice covalente, $IC = X_m^2(r + 0,85)$	11,1	4,24

Para analizar el equilibrio de biosorción de las mezclas Pb-Cr, se realizaron experimentos modificando la concentración inicial de plomo desde 10 a 1000 mg/L y para cuatro concentraciones iniciales de cromo (10, 80, 220 y 500 mg/L). Se seleccionó un pH=5 y el resto de los parámetros operacionales se han mantenido en los mismos valores indicados anteriormente. En las **Figuras 5.58, 5.59 y 5.60** se han representado los valores de la capacidad de biosorción de plomo frente a la concentración de

---

## 5. Discusión de resultados

equilibrio de plomo en disolución para cada una de las concentraciones iniciales de cromo ensayadas.

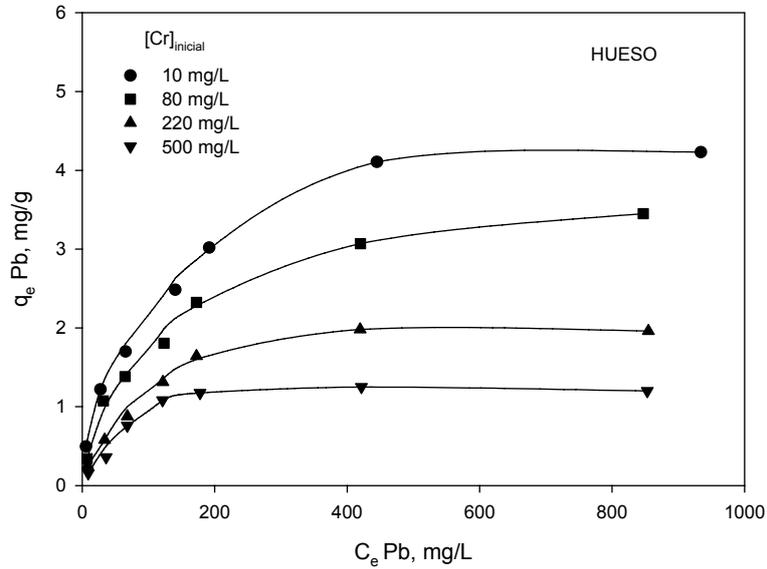


Figura 5.58. Capacidad de biosorción de plomo frente a la concentración de equilibrio de plomo en disolución en función de la concentración inicial de cromo usando como biosorbente hueso de aceituna

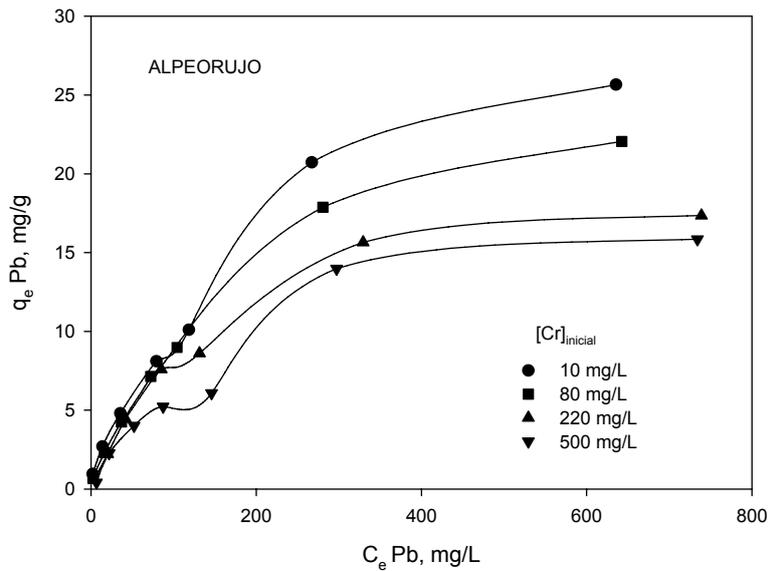


Figura 5.59. Capacidad de biosorción de plomo frente a la concentración de equilibrio de plomo en disolución para cada una de las concentraciones iniciales de cromo ensayadas usando como biosorbente alpeorujos

## 5. Discusión de resultados

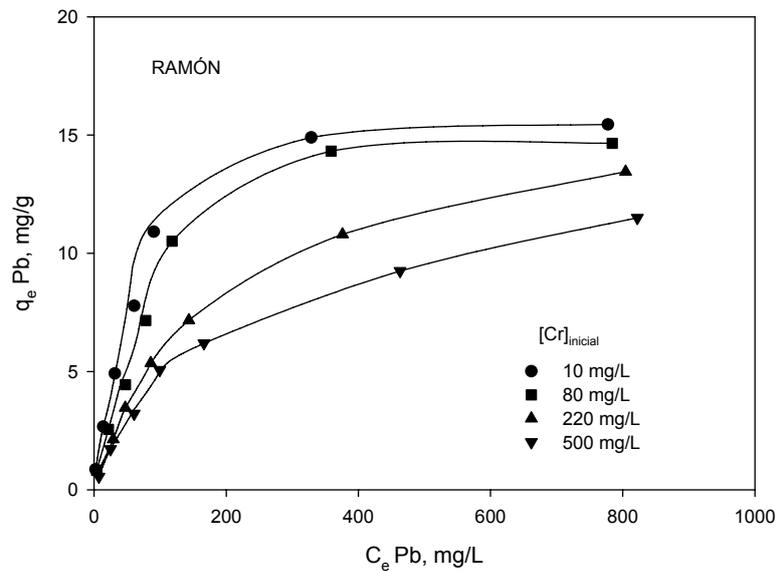


Figura 5.60. Capacidad de biosorción de plomo frente a la concentración de equilibrio de plomo en disolución para cada una de las concentraciones iniciales de cromo ensayadas usando como biosorbente ramón

Se observa que la capacidad de biosorción,  $q_e$ , disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de cromo para los tres biosorbentes utilizados. Así mismo, la forma de las isotermas obtenidas pone de manifiesto que el hueso y el ramón presentan una isoterma Tipo I, mientras que el alpeorujó presenta una isoterma Tipo IV lo que coincide con lo encontrado en el estudio del equilibrio de biosorción plomo (Apartado 5.2.1.6).

Los resultados encontrados se han ajustado a los tres modelos seleccionados para sistemas multicomponentes: isoterma de Langmuir extendida, isoterma de Freundlich extendida e isoterma de Sips extendida. Teniendo en cuenta que para isotermas Tipo IV, como es el caso del alpeorujó, no se han encontrado modelos específicos para sistemas multicomponentes, sólo se ha realizado el ajuste con los datos correspondientes a hueso de aceituna y ramón. En la **Tabla 5.30** se recogen los valores de las constantes y los parámetros de cada modelo para los dos biosorbentes.

Se observa que para los dos biosorbentes, los modelos que mejor reproducen los resultados (menor valor del parámetro MPSD) son el de Freundlich extendido y el de Sips extendido, siendo ligeramente mejores los resultados con el modelo de Freundlich

## 5. Discusión de resultados

para el hueso de aceituna y con el modelo de Sips para el ramón. Estos resultados básicamente concuerdan con los obtenidos en el estudio del equilibrio de biosorción de plomo (Apartado 5.1.2.6).

Tabla 5.30. Valores de las constantes y los parámetros de ajuste de cada modelo competitivo propuesto

<b>Hueso</b>	<b>Langmuir Extendido</b>							
	$q_{max}$	$b_{Pb}$	$b_{Cr}$	MPSD	SSR			
	mg/g	L/mg						
	3,113	0,028	0,014	54,20	8,346			
	<b>Freundlich Extendido</b>							
	$x_{Pb}$	$y_{Pb}$	$z_{Pb}$	$x_{Cr}$	$y_{Cr}$	$z_{Cr}$	MPSD	SSR
	0,341	1,848	0,447	0,137	0,924	0,494	41,66	5,156
	<b>Sips Extendido</b>							
	$q_{mPb}$	$q_{mCr}$	$n_{Pb}$	$n_{Cr}$	$b_{Pb}$	$b_{Cr}$	MPSD	SSR
mg/g		(L/mg) <sup>1/n</sup>						
4,406	2,092	1,292	1,402	0,028	0,039	44,43	9,492	
<b>Ramón</b>	<b>Langmuir Extendido</b>							
	$q_{max}$	$b_{Pb}$	$b_{Cr}$	MPSD	SSR			
	mg/g	L/mg						
	15,780	0,011	0,0051	53,38	82,52			
	<b>Freundlich Extendido</b>							
	$x_{Pb}$	$y_{Pb}$	$z_{Pb}$	$x_{Cr}$	$y_{Cr}$	$z_{Cr}$	MPSD	SSR
	0,494	3,778	0,319	0,312	0,301	0,491	20,67	88,49
	<b>Sips Extendido</b>							
	$q_{mPb}$	$q_{mCr}$	$n_{Pb}$	$n_{Cr}$	$b_{Pb}$	$b_{Cr}$	MPSD	SSR
mg/g		(L/mg) <sup>1/n</sup>						
23,293	7,711	1,264	1,398	0,019	0,041	20,23	29,47	

Por otra parte, las capacidades máximas de biosorción de plomo obtenidas con el modelo de Sips para este sistema binario Pb-Cr, tanto para hueso como para ramón, son similares aunque ligeramente inferiores a las halladas con la isoterma individual

## 5. Discusión de resultados

(Apartado 5.2.1.6), lo que confirma la validez de este modelo para describir el equilibrio de biosorción de este sistema binario. Así mismo, en las **Figuras 5.61** y **5.62** se han representado los valores experimentales de la capacidad de biosorción,  $q_e$ , y los valores calculados con el modelo de Freundlich extendido para el hueso y con el modelo de Sips extendido para el ramón, que son los que han mostrado mejores resultados en los parámetros de ajuste.

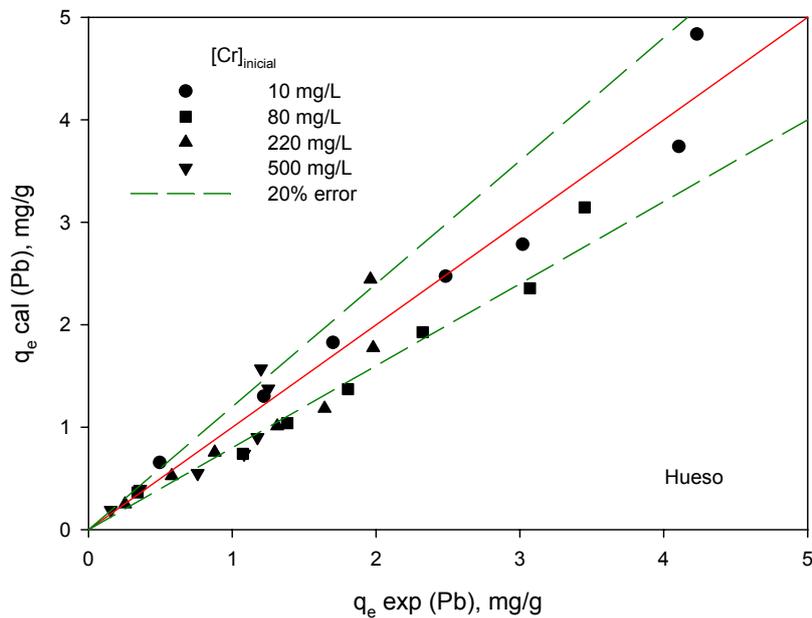


Figura 5.61. Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción,  $q_e$ , y los valores calculados con el modelo de Freundlich extendido para el hueso.

## 5. Discusión de resultados

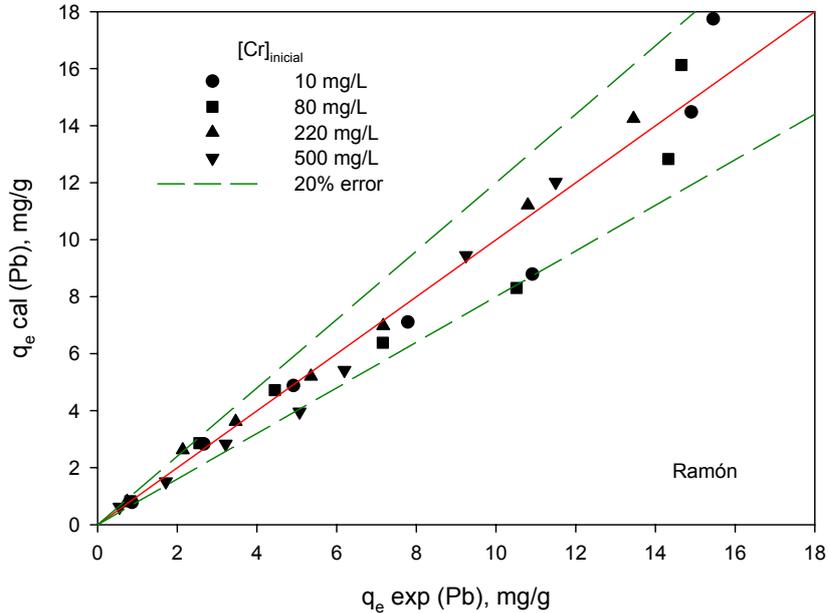


Figura 5.62. Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción,  $q_e$ , y los valores calculados con el modelo de Sips extendido para el ramón.

Se observa que todos los puntos se encuentran próximos a la diagonal y por debajo de las líneas correspondientes al 20 % de error, por lo que se puede considerar que en ambos casos los modelos de Freundlich extendido y Sips extendido reproducen de forma aceptable los datos experimentales para hueso y ramón, respectivamente.

Una de las formas más usuales de representar los datos de equilibrio en sistemas con más de un metal presente en la disolución, es mediante superficies de sorción tridimensionales. Para mezclas binarias, estos diagramas son obtenidos representando la concentración final en disolución de cada una de las especies cuando se alcanza el equilibrio, frente a la capacidad de biosorción de la especie que se analiza. En las **Figuras 5.63** y **5.64** se muestran los valores experimentales de la capacidad de biosorción de plomo y las superficies de sorción obtenidas mediante el modelo de Freundlich extendido y de Sips extendido para hueso y ramón, respectivamente. En estas figuras se representa la concentración de plomo y cromo en el equilibrio en los ejes X y Z, respectivamente, y la capacidad de sorción de plomo en el eje Y. Se observa que los modelos utilizados reproducen de forma aceptable los resultados

## 5. Discusión de resultados

experimentales, como ya se había puesto de manifiesto con los parámetros obtenidos en el ajuste (Tabla 5.30).

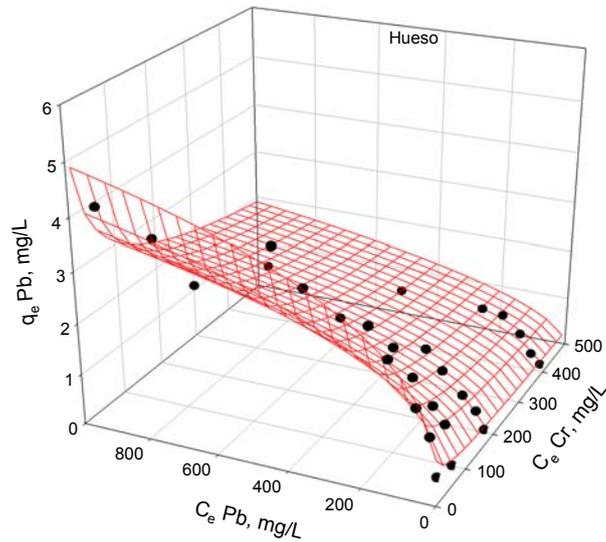


Figura 5.63. Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de plomo y la superficie de sorción obtenida con el modelo de Freundlich extendido para el hueso.

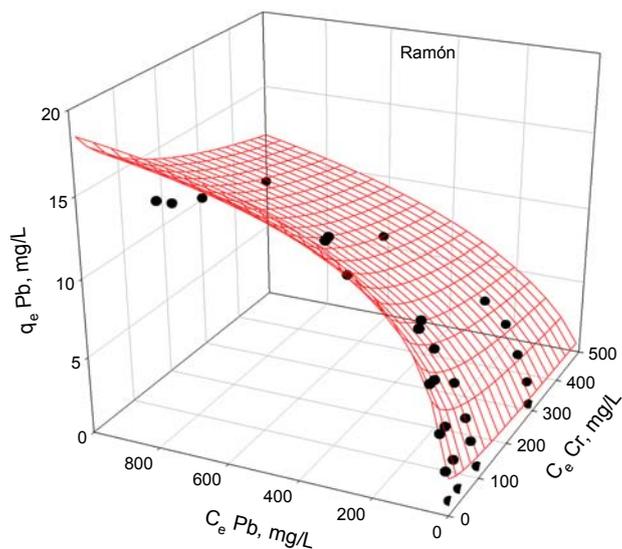


Figura 5.64. Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de plomo y la superficie de sorción obtenida con el modelo de Sips extendido para el ramón.

Estos resultados están de acuerdo con lo encontrado en bibliografía sobre el estudio de la biosorción de mezclas multicomponente de metales con diferentes materiales biosorbentes. La mayoría de los investigadores coinciden en que el estudio de sistemas multicomponente es complejo debido fundamentalmente a los fenómenos de interacción y de competencia que pueden tener lugar entre los diferentes metales presentes en el medio; así como, requieren un procedimiento mucho más tedioso para la determinación experimental de las isothermas de sorción. Además, algunos de los modelos propuestos son, en algunas ocasiones, demasiado simples para describir la complejidad de los sistemas multicomponente y, en otras, demasiado complicados para ser utilizados en la práctica. No obstante, existen numerosos modelos (algunos de ellos recogidos en la Tabla 5.26), que han sido aplicados, con buen resultado, al estudio de la biosorción de sistemas en los que se encuentran presentes más de una especie que, por otra parte, resulta ser lo más frecuente en los efluentes industriales (McKay y Al Duri, 1989; Sag y Kutsal, 1996a; Puranik y Paknikar, 1999; Ho y McKay, 2000b; Aksu y col., 2002; Hammami y col., 2002; Ma y Tobin, 2003; Apiratikul y Pavasant, 2006; Srivastava y col., 2006a).

### **5.2.3. Análisis comparativo de los tres biosorbentes**

Como se ha indicado anteriormente, las titulaciones potenciométricas efectuadas sobre los tres biosorbentes, previamente lavados con agua, han determinado que el número total de grupos activos superficiales es de 0,079, 0,365 and 0,512 mmol/g para el hueso, alpeorujó y ramón, respectivamente. Así mismo, la capacidad máxima de sorción obtenida del ajuste de los datos de equilibrio con el modelo de Sips para el hueso, del modelo de Dubinin-Astakov para el alpeorujó y del modelo de Sips para el ramón, ha sido de 6,568, 23,69 y 26,24 mg/g (0,032, 0,114 y 0,127 mmol/g), respectivamente. De estos resultados, se desprende que existe una relación entre el número de grupos funcionales y la máxima capacidad de biosorción, puesto que a mayor cantidad de grupos activos se produce una retención mayor, aunque no se ha encontrado ninguna proporcionalidad en esta relación, lo que muestra que hay otros factores que también influyen en el proceso de biosorción. En este sentido, el pH del medio sin duda juega un importante papel ya que se puede asumir por los resultados encontrados que, en un

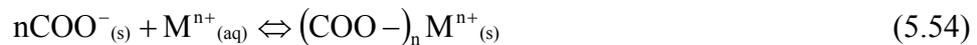
## 5. Discusión de resultados

---

determinado intervalo de pH, solamente algunos de los grupos activos presentes son los responsables de la retención del correspondiente ión metálico.

En esta línea, las titulaciones potenciométricas han mostrado el predominio del grupo carboxílico en los tres biosorbentes, por ello, puede considerarse que este grupo activo es el principal responsable de la captación del plomo de la disolución a pH=5, puesto que a éste pH se encuentra disociado por lo que se favorece la atracción de  $Pb^{2+}$ .

Así mismo, la técnica de titulación ha permitido determinar una concentración del grupo carboxílico para hueso, alpeorujó y ramón de 0,041, 0,218, 0,250 mmol/g, respectivamente. Si se comparan estos valores con los de la capacidad máxima de biosorción antes indicada (0,032, 0,114 y 0,127 mmol g para hueso, alpeorujó y ramón, respectivamente) se desprende que sigue existiendo en este caso diferencia entre los valores. Este hecho, puede explicarse si se considera que las reacciones de formación de los complejos grupo carboxílico-ión metálico se ajustan a la siguiente estequiometría:



en la que el coeficiente estequiométrico usualmente es diferente a la unidad. Así, en el caso del plomo la ecuación estequiométrica sería,



en la que el coeficiente estequiométrico es 2 lo que podría justificar que los valores de la capacidad máxima de biosorción obtenidos sean aproximadamente la mitad de las concentraciones de grupos carboxílicos en los tres biosorbentes. Así mismo, de acuerdo con Chen y col. (2003) y Pagnanelli y col. (2003), a pH=5 puede haber un porcentaje de la especie protonizada del grupo carboxílico que no se encuentre implicada en la retención del ión metálico.

Por otra parte, los valores encontrados para las capacidades de biosorción de plomo 6,568, 23,69 y 26,24 mg/g para hueso, alpeorujó y ramón, respectivamente, indican que tanto alpeorujó como ramón serían mucho más apropiados en su uso como biosorbentes

## 5. Discusión de resultados

---

para la eliminación de plomo. Sin embargo, en este sentido, es preciso considerar otros parámetros para seleccionar el mejor biosorbente: así la determinación del carbono orgánico total (TOC) (Apartado 5.1.4) efectuada sobre la disolución muestra que, mientras con el hueso es prácticamente despreciable, con alpeorujos y ramón se alcanzan valores de 453 y 703 mg/L, respectivamente, lo que obligaría a un tratamiento posterior de la disolución para disminuir la carga orgánica total. Otro factor a considerar es el contenido fenólico en las disoluciones resultantes tras la biosorción. Los análisis efectuados (Apartado 5.1.5) han determinado unos valores de <0,5, 11,74 y 9,85 mg/g para el hueso, alpeorujos y ramón, respectivamente, lo que indica la necesidad o bien una eliminación previa de los compuestos fenólicos o bien un tratamiento posterior de la disolución cuando se usa alpeorujos o ramón como biosorbentes.

Finalmente, desde el punto de vista de la selección del biosorbente más apropiado hay que tener en cuenta una serie de factores, tales como la necesidad o no de un tratamiento previo (el alpeorujos requiere secado); la disponibilidad del biosorbente en cuanto a cantidad, proximidad y época en la que se genera (el ramón solo aparece en la poda anual del olivo); capacidad de almacenamiento sin deterioro (el hueso se conserva en perfecto estado durante un largo periodo de tiempo, mientras que el alpeorujos se deteriora por la acción de ciertos microorganismos); la facilidad de manejo y transporte, etc. Todo ello condiciona la elección del biosorbente en su empleo para la depuración de efluentes industriales con metales pesados.



## 6. CONCLUSIONES

---

Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados



## 6. Conclusiones

---

1. La distribución de tamaños obtenida para los tres sólidos después de su trituración, muestra que el tamaño de partícula se encuentra comprendido mayoritariamente entre 0,500 y 1,000 mm, ya que las fracciones 0,500-0,710 y 0,710-1,000 mm representan conjuntamente algo más del 50 % del peso total en los tres sólidos. El resto de fracciones se encuentran por debajo del 15 % en unos casos y en otros no alcanzan el 5 % del total. Asimismo, el análisis elemental efectuado a los tres sólidos muestra resultados similares, estando constituidos principalmente por carbono y oxígeno, con una pequeña proporción de hidrógeno y nitrógeno y prácticamente ausencia de azufre en todos ellos, con un contenido muy bajo de nitrógeno en el hueso.
2. La determinación de lignina, celulosa y hemicelulosa en los tres biosorbentes muestra que, tanto el hueso como el alpeorujó poseen un alto contenido en lignina, siendo sensiblemente superior al contenido en celulosa y hemicelulosa. Sin embargo, en el ramón el componente mayoritario es la celulosa, aunque con un valor muy similar al de hemicelulosa y lignina, además, en este caso, la suma de los tres componentes estudiados no llega al 70 % del material libre de extractos lo que sugiere la presencia de al menos un 30 % de otros constituyentes no extraíbles. Sin embargo, para el hueso y el alpeorujó los tres componentes analizados son prácticamente el 100 % del material libre de extractos.
3. El ramón y el alpeorujó poseen componentes orgánicos solubles que aumentan el carbono orgánico total (TOC) de la disolución después de la biosorción del metal. En este sentido, la cantidad de carbono orgánico disuelto aumenta desde 280 mg/L en el primer minuto a 453 mg/L pasados 600 minutos para el ramón, y de 535 a 703 mg/L para el alpeorujó en el mismo incremento de tiempo para una concentración de biosorbente de 10 g/L. En cambio, para el hueso el valor del carbono orgánico total disuelto es prácticamente despreciable.
4. Los valores del punto de carga cero obtenidos tanto por el método de deriva de pH como por titulaciones potenciométricas para hueso, alpeorujó y ramón son muy similares e indican que los tres sólidos presentan un carácter ácido y que, por tanto, la concentración de sitios activos ácidos debe ser mayor que la de los sitios activos básicos.

## 6. Conclusiones

---

5. La titulación potenciométrica se ha usado como método físico-químico para caracterizar las propiedades ácido-base de los sólidos, con objeto de cuantificar los grupos funcionales presentes que pueden estar involucrados en la biosorción. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el grupo carboxílico es el predominante, que durante la titulación se producen reacciones de hidrólisis y que el contenido en grupos con propiedades ácido-base aumenta en el sentido hueso-ramón-alpeorujó. Así, se ha determinado que la concentración total de grupos activos es 0,079, 1,250 y 0,618 mmol/g para el hueso, alpeorujó y ramón, respectivamente, cuando han sido lavados previamente.
6. Los espectros de infrarrojos de los tres biosorbentes analizados muestran una naturaleza altamente compleja debido a la gran cantidad de grupos funcionales superficiales presentes que, por otra parte, es muy similar entre ellos, confirmándose la presencia del grupo carboxílico que ya había sido determinado mediante las titulaciones potenciométricas. Los espectros de IR de los sólidos después de la biosorción de plomo muestran que, en los tres sólidos sorbentes, la variación en las bandas de vibración son bajas (inferior a  $17\text{ cm}^{-1}$  y en la mayoría de los casos inferior a  $10\text{ cm}^{-1}$ ), lo que parece indicar que la biosorción de Pb (II) puede llevarse a cabo a través de un proceso de intercambio iónico. También se observa para el hueso que la variación en las bandas de vibración es inferior a la del alpeorujó y ramón, lo que parece estar de acuerdo con la menor retención de plomo obtenida con este biosorbente.
7. El pH óptimo para la biosorción de Pb (II) en discontinuo con hueso, alpeorujó y ramón, se encuentra comprendido entre 4 y 6. Para valores de pH inferiores se produce una competencia entre los iones de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{H}^+$  por los lugares activos, lo que hace disminuir la retención de este metal. Así, se observa que a pH=1, no se produce retención de plomo con ninguno de los tres biosorbentes utilizados, aumentando el porcentaje retirado a medida que se eleva el pH del medio, hasta alcanzar un valor máximo a pH=4, a partir del cual se mantiene prácticamente constante. Así mismo, a partir de pH=7 la concentración de Pb (II) que permanece en disolución es prácticamente despreciable ya que el plomo precipita en forma de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  en medios básicos o próximos a la neutralidad.

## 6. Conclusiones

---

8. Un aumento en la concentración de biosorbente, eleva el porcentaje de Pb (II) retirado hasta alcanzar un valor prácticamente constante, siendo especialmente significativo este aumento para el hueso y el alpeorujó. Se considera que una concentración biosorbente de 10 g/L es suficiente para alcanzar el máximo porcentaje de plomo retirado con los tres sólidos utilizados. Así mismo, el porcentaje de plomo retirado de la disolución aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula del sorbente, si bien esta disminución es poco importante para alpeorujó y ramón. Para el hueso de aceituna, el porcentaje de plomo retirado varía desde un 82 % para tamaños de partícula  $<0,250$  mm hasta un 67 % para tamaños  $>1,000$  mm, lo que indica que en este biosorbente la adsorción superficial es importante ya que un aumento en la superficie específica favorece el proceso.
9. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio indica que la retención de plomo se produce de forma muy rápida con los tres biosorbentes utilizados. Así, para hueso y alpeorujó los resultados son muy similares, llegándose a un porcentaje retirado del 75 % antes de los 15 minutos y alcanzándose el equilibrio a los 60 minutos de tiempo de contacto. En los experimentos realizados con ramón, el proceso es aún más rápido ya que el equilibrio se alcanza a los 30 minutos de comenzar la operación. Este hecho sugiere que probablemente la unión del ión con los sitios activos, tiene lugar preferentemente en la superficie del sólido, con poca importancia de la difusión hacia el interior de la partícula.
10. El modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce la cinética de biosorción para los tres sólidos estudiados. La capacidad máxima de retención de Pb (II),  $q_e$ , aumenta a medida que se eleva la concentración inicial de plomo, pasando de 0,595 a 5,877 mg/g, de 0,694 a 6,405 mg/g y de 0,839 a 15,776 mg/g para hueso, alpeorujó y ramón, respectivamente, cuando la concentración inicial de plomo se eleva de 10 a 220 mg/L. Sin embargo, la constante cinética del proceso disminuye a medida que se eleva la concentración inicial de plomo, lo que indica que, aunque la biosorción se produce en su fase inicial de forma más rápida, posteriormente el proceso transcurre de forma más lenta hasta alcanzar el equilibrio.

## 6. Conclusiones

---

11. La temperatura afecta de forma diferente a la cinética de biosorción de plomo con hueso, alpeorajo y ramón. Así, para hueso un aumento de la temperatura de 25 a 60 °C eleva la capacidad de sorción máxima que pasa de 0,595 a 0,694 mg/g y la velocidad de sorción inicial que pasa de 0,425 a 1,031 mg/g-min, mientras que con alpeorajo y ramón el aumento de la temperatura produce una disminución en estos dos parámetros, 0,694 a 0,513 mg/g y 0,296 a 0,0726 mg/g-min para el primero y 0,839 a 0,788 mg/g y 1,446 a 0,179 mg/g-min para el segundo. Esta diferencia de comportamiento con la variación de la temperatura en la cinética del proceso, puede estar relacionado, entre otros factores, con la diferente composición química de los sólidos y, por tanto, con el mecanismo que predomina en la unión del metal con el sólido sorbente.
  
12. En el estudio del equilibrio realizado con los tres biosorbentes se ha encontrado que para hueso y ramón la forma de la isoterma obtenida corresponde al Tipo I, siendo el modelo de Sips el que mejor reproduce los datos de equilibrio a las tres temperaturas ensayadas. Sin embargo, la capacidad de sorción obtenida a 25 °C,  $q_e$ , es muy superior para el ramón, alcanzándose un valor de 26,24 mg/g frente a los 6,568 mg/g obtenidos con el hueso de aceituna. La isoterma obtenida con el alpeorajo podría considerarse como del Tipo IV, produciéndose un punto de inflexión a una concentración de equilibrio de plomo en disolución,  $C_e$ , próxima a 200 mg/g. Para este biosorbente, el modelo de Dubinin-Astakov es el que mejor reproduce los resultados experimentales, obteniéndose una capacidad máxima de sorción de 23,69 mg/g, similar a la encontrada con el ramón. También se observa que la influencia de la temperatura es prácticamente despreciable en el estudio del equilibrio para los tres biosorbentes.
  
13. Para hueso de aceituna, el valor positivo de la entalpía refleja la naturaleza endotérmica del proceso de biosorción de Pb (II). Así mismo, los valores negativos de la energía libre indican que este proceso es espontáneo, lo que se confirma por el valor positivo obtenido para la entropía. Sin embargo, el valor negativo de la entalpía obtenido en la biosorción de Pb (II) con ramón, indica que el proceso es exotérmico, aunque sigue siendo espontáneo de acuerdo con los

## 6. Conclusiones

---

valores negativos encontrados para la energía libre y el valor positivo de la entropía.

14. La presencia de cromo en la disolución hace que disminuya el porcentaje de plomo retirado lo que indica que existe competencia entre ambos metales por los sitios de unión, y que el biosorbente retiene ambas especies aunque presenta mayor afinidad por el plomo. Si se comparan los valores de las capacidades de biosorción obtenidas con mezclas plomo-cromo y con un solo metal en el medio, se deduce que tanto las capacidades de biosorción individuales como la total resultan ser inferiores cuando se hallan presentes los dos metales lo que podría estar relacionado con las interferencias producidas entre ambos iones por los lugares de sorción. En este sentido, la mayoría de los estudios de biosorción en sistemas con mezclas de metales muestran que los grupos funcionales presentan mayor afinidad por los iones con mayor radio iónico o índice covalente y se produce mayor competitividad entre iones con características semejantes.
15. Los modelos de Freundlich extendido y Sips extendido son los que mejor reproducen los resultados obtenidos en el estudio del equilibrio de biosorción de mezclas binarias Pb-Cr con hueso de aceituna y ramón, respectivamente, obteniéndose unos valores para la capacidad máxima de biosorción de plomo ligeramente inferiores a los hallados con la isoterma individual. En cambio, para el alpeorajo que presenta una isoterma Tipo IV, no se han encontrado modelos específicos para sistemas multicomponentes.



## 7. LINEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

---

Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados



## 7. Líneas futuras de investigación

---

Para continuar profundizando en algunos aspectos de la presente investigación se proponen las siguientes líneas de trabajo.

1. Estudiar la biosorción de plomo en sistemas continuos mediante columnas de lecho fijo, ya que es una de las opciones más comúnmente utilizadas para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales. Los objetivos fundamentales en este estudio serán establecer las condiciones óptimas de funcionamiento de la columna y desarrollar modelos matemáticos que permitan, no sólo analizar e interpretar los resultados experimentales, sino también ayudar a predecir la respuesta del sistema ante diferentes condiciones de operación.
2. Estudiar la biosorción de otros iones metálicos en sus estados de oxidación más estables mediante sistemas discontinuos y continuos, tanto para disoluciones de un único metal como para disoluciones con mezclas de metales, con objeto de analizar la influencia sobre el proceso de biosorción de las variables más importantes lo que permitirá elegir las condiciones óptimas de operación.
3. Estudiar la posibilidad de utilizar diversos tratamientos que mejoren las capacidades de biosorción de los residuos del olivar analizados.
4. Estudiar la posibilidad de desorción de los metales pesados retenidos en el biosorbente con el objeto de poder reutilizar el sólido sorbente en un nuevo ciclo de biosorción.
5. Finalmente, desarrollar un sistema que permita su aplicación a la eliminación de metales pesados presentes en efluentes industriales reales y efectuar su implementación en una pequeña industria con objetivo de comparar las eficiencias y costos entre este sistema y los sistemas convencionalmente utilizados.



## 8. NOMENCLATURA

---

Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados



## 8. Nomenclatura

---

- a: 1) parámetro de la ecuación de Elovich que representa la velocidad de sorción inicial, mg/g·min, 2) parámetro de ajuste del modelo de Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch
- A: 1) potencial de adsorción de Polanyi, kJ/mol, 2) absorbancia de los picos en los espectros infrarrojos
- A<sub>j</sub>: representación del grupo superficial ácido genérico
- A<sub>j</sub>H: representación de la forma protonada del grupo ácido genérico
- A<sub>j</sub><sup>-</sup>: representación de la forma ionizada del grupo ácido genérico
- A<sub>0</sub>: constante de Arrhenius
- b: 1) parámetro de la ecuación de Elovich relacionado con la extensión de la superficie ocupada, g/mg, 2) constante de Langmuir que indica la afinidad entre el sorbente y el sorbato, L/mg
- B<sub>j</sub>: representación del grupo superficial básico genérico
- B<sub>j</sub>H<sup>+</sup>: representación de la forma protonada (ionizada) del grupo básico genérico
- C: concentración adimensional definida como el cociente entre la concentración de equilibrio de sorbato en la fase líquida, C<sub>e</sub> y la concentración de sorbato cuando se alcanza la saturación, C<sub>s</sub>
- C<sub>a</sub>: concentración de ácido en la titulación potenciométrica, M
- C<sub>b</sub>: concentración de base en la titulación potenciométrica, M
- C<sub>e</sub>: concentración de equilibrio de metal en disolución, mg/L
- C<sub>f</sub>: concentración final de metal en disolución, mg/L
- C<sub>i</sub>: concentración inicial de metal en disolución, mg/L
- C<sub>j</sub>: concentración crítica en la aplicación de varias isothermas de Langmuir sucesivas, mg/L (El subíndice j hace referencia a la etapa)
- C<sub>s</sub>: concentración de metal cuando se alcanza la saturación, mg/L
- C<sub>t</sub>: concentración de titulante, M
-

## 8. Nomenclatura

---

d:	número de datos experimentales
E:	energía característica del sistema adsorbente-adsorbato, kJ/mol
$E_a$ :	energía de activación, kJ/mol
iep:	punto isoeléctrico
IC:	índice covalente
G:	energía libre de Gibbs, kJ/mol
H:	entalpía, kJ/mol
h:	velocidad de sorción inicial, mg/g·min
$k_1$ :	constante de velocidad de pseudo-primer orden, $\text{min}^{-1}$
$k_2$ :	constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g/mg·min
$K_{A,j}$ :	constante de equilibrio para un grupo funcional ácido genérico, M
$K_{B,j}$ :	constante de equilibrio para un grupo funcional básico genérico, $\text{M}^{-1}$
$K_F$ :	constante de equilibrio de Freundlich, $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$
m:	masa de biosorbente, g
$m_{i,j}$ :	parámetro relativo a la forma de la función de distribución que define la mayor o menor homogeneidad del grupo activo genérico j. (El subíndice i hace referencia al tipo de grupo activos, esto es, si es ácido o básico)
MPSD:	porcentaje de desviación estándar de Marquardt
N	número de especies presentes en el sistema multimetálico
n:	1) constante de Freundlich relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato, 2) parámetro adimensional de la ecuación de Dubinin-Astakov
$P_0$ :	presión de vapor de saturación, Pa
P:	presión de vapor de equilibrio con el sólido, Pa
p:	número de parámetros de la ecuación de ajuste
pzc:	punto de carga cero

---

## 8. Nomenclatura

---

Q:	concentración de carga neta (negativa menos positiva) en el sólido, mol/g
q <sub>e</sub> :	capacidad de sorción del biosorbente en el equilibrio, mg/g
q <sub>m</sub> :	1) constante que indica la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g, 2) capacidad de adsorción máxima en el modelo de Dubinin-Astakov, mg/g
Q <sub>max</sub> :	concentración total de carga neta (negativa menos positiva) en el sólido estimada mediante el método gráfico de Gran, mmol/g
q <sub>máx</sub> :	constante de Langmuir que indica la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa en sistemas multicomponentes, mg/g
q <sub>t</sub> :	capacidad de sorción a cualquier valor de tiempo, mg/g
r:	radio iónico, Å
R:	constante universal de los gases, $8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol·K
S:	entropía, J/mol
SSR:	sumatoria de los valores residuales al cuadrado
t:	tiempo, min
T:	temperatura, K
TOC:	Carbono orgánico total, mg/L
v:	posición de los picos en los espectros de infrarrojo, cm <sup>-1</sup>
V:	volumen de disolución, L
V <sub>a</sub> :	volumen de ácido, L
V <sub>b</sub> :	volumen de base, L
C <sub>HCl</sub> :	cantidad de ácido clorhídrico añadido a la titulación, meq/g
C <sub>NaOH</sub> :	cantidad de hidróxido sódico añadido a la titulación, meq/g
V <sub>t</sub> :	volumen de titulante añadido, L
V <sub>T</sub> :	volumen total de la suspensión después de cada adición de titulante, L

---

## 8. Nomenclatura

---

- x: parámetro de ajuste de la ecuación de Freundlich modificada para su aplicación en sistemas multicomponentes
- X: cantidad de titulante añadido por masa de biosorbente, mmol/g
- $X_m$ : electronegatividad
- y: parámetro de ajuste de la ecuación de Freundlich modificada para su aplicación en sistemas multicomponentes
- Y: cantidad de oxhidrilos presentes en la solución por masa de biosorbente, mmol/g
- z: parámetro de ajuste de la ecuación de Freundlich modificada para su aplicación en sistemas multicomponentes
- $\eta$ : parámetro de ajuste de la ecuación de Langmuir modificada para su aplicación en sistemas multicomponentes
- $\theta_{i,j}$ : fracción total de grupos activos protonados representada por un grupo concreto j (El subíndice i hace referencia al tipo de grupo activo, esto es, si es ácido o básico)
- $\varphi_{i,j}$ : isoterma local para la biosorción del protón en el grupo activo genérico j (El subíndice i hace referencia al tipo de grupo activo, esto es, si es ácido o básico)

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados



### A

**Abdel-Halim, S.H.; Shehata, A.M.A. y El-Shahat, M.F.;** Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials, *Water Research*, **37** (7), 1678-1683 (2003).

**Abu Al-Rub, F.A.; Kandah, M. y Al-Dabaybeh, N.;** Competitive adsorption of nickel and cadmium on sheep manure wastes: experimental and prediction studies, *Separation Science and Technology*, **38** (2), 483-497 (2003).

**Academic Press Dictionary of Science and Technology**, Morris, C. (Ed.), Academic Press, San Diego, USA (1992).

**Acar, Y.B. y Alshawabkeh, A.N.;** Principles of electrokinetic remediation, *Environmental Science and Technology*, **27** (13), 2638-2647 (1993).

**Ahluwalia S.S. y Goyal, D.;** Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution, *Engineering Life Science*, **5** (2), 158-162 (2005).

**Ahuja, P.; Gupta, R. y Saxena, R.K.;** Zn<sup>2+</sup> biosorption by *Oscillatoria angustissima*, *Process Biochemistry*, **34** (1), 77-85 (1999).

**Ajmal, M.; Rao, R.A.K.; Anwar, S.; Ahmad, J. y Ahmad, R.;** Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater, *Bioresource Technology*, **86** (2), 147-149 (2003).

**Akar, T.; Çabuk, A.; Tunali, S. y Yamac, M.;** Biosorption potential of the Macrofungus *Ganoderma carnosum* for removal of lead (II) ions from aqueous solutions, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **41** (11), 2587-2606 (2006).

**Akar, T.; Tunali, S. y Kiran, I.;** *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions, *Biochemical Engineering Journal*, **25** (3), 227-235 (2005).

## 9. Bibliografía

---

**Aksu, Z.;** Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Separation and Purification Technology*, **21** (3), 285-294 (2001).

**Aksu, Z.;** Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, **38** (1), 89-99 (2002).

**Aksu, Z.; Acikel, Ü. y Kutsal, T.;** Application of multicomponent adsorption isotherms to simultaneous biosorption of iron (III) and chromium (VI) on *C. vulgaris*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **70** (4), 368- 378 (1997).

**Aksu, Z.; Acikel, Ü.; Kabasakal, E y Tezer, S.;** Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge, *Water Research*, **36** (12), 3063-3073 (2002).

**Aksu, Z. y Akpınar, D.;** Competitive biosorption of phenol and chromium (VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge, *Biochemical Engineering Journal*, **7** (3), 183-193 (2001).

**Aksu, Z. y Donmez, G.;** Binary biosorption of cadmium (II) and nickel (II) onto dried *Chlorella vulgaris*: co-ion effect on mono-component isotherm parameters, *Process Biochemistry*, **41** (4), 860-868 (2006).

**Aksu, Z. y Kutsal, T.A.;** A bioseparation process for removing Pb (II) ions from wastewater by using *C. vulgaris*, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, **52** (1), 108-118 (1991).

**Aksu, Z.; Sag, Y. y Kutsal, T.;** The biosorption of copper (II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*, *Environmental Technology*, **13** (6), 579-586 (1992).

**Al-Asheh, S.;** Sorption of heavy metals by biological materials, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa, Ottawa, Canada (1997).

## 9. Bibliografía

---

**Al-Asheh, S.; Banat, F.; Al-Omari, R. y Duvnjak, Z.;** Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data, *Chemosphere*, **41** (5), 659–665 (2000).

**Al-Asheh, S. y Duvnjak, Z.;** Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms, *Separation Science and Technology*, **33** (9), 1303-1329 (1998).

**Alburquerque, J.A.; González, J.; García, D. y Cegarra, J.;** Agrochemical characterization of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction, *Bioresource Technology*, **91** (2), 195-200 (2004).

**Aldor, I.; Fourest, E. y Volesky, B.;** Desorption of cadmium from algal biosorbent, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **73** (August), 516-522 (1995).

**Alexandrova, L.; Nedialkova, T. y Nishkov, I.;** Electroflotation of metal ions in waste water, *International Journal of Mineral Processing*, **41** (3-4), 285–294 (1994).

**Alimohamadi, M.; Abolhamd, G. y Keshtkar, A.;** Pb(II) and Cu(II) biosorption on *Rhizopus arrhizus*. Modeling mono and multi-component systems, *Minerals Engineering*, **18** (13–14), 1325–1330 (2005).

**Alves, M.M.; González Beça, C.G.; Guedes de Carvalho, R.; Castanheira, J.M.; Sol Pereira, M.C. y Vasconcelos, L.A.T.;** Chromium removal in tannery wastewaters “polishing” by *Pinus sylverstris* bark, *Water Research*, **27** (8), 1333-1338 (1993).

**Andrade, A.D.; Rollemberg, M.C.E. y Nóbrega, J.A.;** Proton and metal binding capacity of the green freshwater alga *Chaetophora elegans*, *Process Biochemistry*, **40** (5), 1931-1936 (2005).

**Ansari, T.M.; Marr, I.L. y Tariq, N.;** Heavy metals in marine pollution perspective: a mini review, *Journal of Applied Sciences*, **4** (1), 1-20 (2004).

**Apiratikul, R. y Pavasant, P.;** Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium and lead ions using dried green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Chemical Engineering Journal*, **119** (2-3), 135–145 (2006).

**Atkinson, B.W.; Bux, F. y Kasan, H.C.;** Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents, *Water SA*, **24** (2), 151-164 (1998).

## B

**Babel, S. y Kurniawan, T.;** Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, **97** (1-3), 219-243 (2003).

**Babic, B.M.; Milonjic, S.K.; Polovina, M.J. y Kaludierovic, B.V.;** Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth, *Carbon*, **37** (3), 477-481 (1999).

**Baes, C.F.J. y Mesmer, R.E.;** The Hydrolysis of Cations, Wiley-Interscience, New York, USA (1976).

**Bai, R.S. y Abraham, E.;** Studies on enhancement of Cr (VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*, *Water Research*, **36** (5), 1224-1236 (2002).

**Bailey, S.E.; Olin, T.J. Bricka, R.M. y Adrian, D.D.;** A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *WaterResearch*, **33** (11), 2469-2479 (1999).

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

**Banat, F.A. y Al-Asheh, S.;** Biosorption of phenol by chicken feathers, *Environmental Engineering and Policy*, **2** (2), 85-90 (2000).

**Barnhart, J.;** Occurrences, uses, and properties of chromium, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **26** (1), 3-7 (1997).

**Basiric, D.; Lulic, S. y Miletic, P.;** Radium and uranium in phosphate fertilisers and their impact on the radioactivity of waters, *Water Research*, **26** (5), 607-611 (1982).

## 9. Bibliografía

---

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

**Beiger, K. y Jernelöv, A.;** General aspect of specific data on ecological effects of metals, En: Handbook on the Toxicology of Metals, Elsevier Science Publishers, New York, USA (1986).

**Bellot, J.C. y Condoret, J.S.;** Modelling of liquid chromatography equilibria, *Process Biochemistry*, **28** (6), 365-376 (1993).

**Benedetti M.F.; Milne C.J. y Koopal L.K.;** Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model, *Environmental Science and Technology*, **29** (2), 446-457 (1995).

**Benfield, L.D. y Morgan, J.M.;** Chemical precipitation, En: Water Quality and Treatment, Mc-Graw-Hill Inc., New York, USA (1999).

**Benguella, B. y Benaissa, H.;** Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Research*, **36** (10), 2463-2474 (2002).

**Bennett, A.;** Membranes in industry: facilitating reuse of wastewater, *Filtration and Separation*, **42** (8), 28-30 (2005).

**Berglund, M.; Vahter, M. y Slorach, S.;** Determination of human exposure to lead and cadmium a WHO-UNEP pilot study, *Chemical Speciation and Bioavailability*, **3** (3-4), 69-72 (1991).

**Bhattacharjee, S.; Chakrabarty, S.; Maity, S.; Kar, S.; Thakur, P. y Bhattacharya, G.;** Removal of lead from contaminated water bodies using sea nodule as an adsorbent, *Water Research*, **37** (16), 3954-3966 (2003).

**Bhattacharya, A.K. y Venkobachar, C.;** Removal of cadmium (II) by low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, **110** (1), 110-122 (1984).

## 9. Bibliografía

---

**Bilba, K.; Arsene, M.A. y Ouensanga, A.;** Study of banana and coconut fibers: botanical composition, thermal degradation and textural observations, *Bioresource Technology*, **98** (1), 58-68 (2007).

**Bjerrum, N.;** Bjerrum's Inorganic Chemistry (3<sup>rd</sup> Danish ed.), Heinemann, London, UK (1936).

**Blanco, A.; Cancelo, C. y Esparza, A.;** Bronce final y Edad del Hierro en la Península Ibérica, Encuentro de Jóvenes Investigadores, Salamanca, ediciones Universidad de Salamanca (2005).

**Blázquez, G.; Hernáinz, F.; Calero, M. y Ruiz-Núñez, L.F.;** Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters, *Process Biochemistry*, **40** (8), 2649-2654 (2005).

**Bódalo, A.; Gómez, J.L.; Gómez, E.; Hidalgo, A.M. y Alemán, A.;** Viability study of different reverse osmosis membranes for application in the tertiary treatment of wastes from the tanning industry, *Desalination*, **180** (1-3), 277-284 (2005).

**Bosinco, S.; Roussy, J.; Guibal, E. y LeCloirec, P.;** Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corncob, *Environmental Technology*, **17** (1), 55-62 (1996).

**Bromley, L.A.;** Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions, *AIChE Journal*, **19** (2), 313-320 (1973).

**Browning, B.L.;** Methods of Wood Chemistry, Interscience Publishers, New York, USA (1967).

**Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E. y Teller, E.;** On a theory of the Van der Waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, **62** (7), 1723-1732 (1940).

### C

**Çabuk, A.; Akar, T.; Tunali, S. y Gedikli, S.;** Biosorption of Pb(II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: equilibrium and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal*, **131** (1-3), 293–300 (2007).

**Calero, M.; Hernáinz, F.; Blázquez, G. and Tenorio, G.;** Equilibrium modeling of removal of cadmium ions by olive stone, *Environmental Progress*, **25** (3), 261-266 (2006).

**Cañizares-Villanueva, R.O.;** Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, *Revista Latinoamericana de Microbiología*, **42** (3), 131-143 (2000).

**Carrasco-Marín, F.; Mueden, A.; Centeno, T.A.; Stoeckli, F. y Moreno-Castilla, C.;** Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **93** (12), 2211-2215 (1997).

**Carrington, C.D. y Bolger, P.M.;** An assessment of the hazards of lead in food, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **16** (3), 265-272 (1992).

**CDC (Centers for Disease Control);** Preventing lead poisoning in young children: a statement by the Centers for Disease Control. Atlanta: CDC, 1985; CDC report no. 99-2230.

**Chang, J.S.; Law, R. y Chang, C.C.;** Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21, *Water Research*, **31** (7), 1651-1658 (1997).

**Charerntanyarak, L.;** Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Water Science and Technology*, **39** (10-11), 135-138 (1999).

**Chen, C. y Wang, J.;** Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **74** (4), 911-917 (2007).

## 9. Bibliografía

---

**Chen, G.H.;** Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **38** (1), 11-41 (2004).

**Chen, J.P.; Chen, W.R. y Hsu, R.C.;** Biosorption of copper from aqueous solutions by plant root tissues, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **81** (5), 458-463 (1996).

**Chen, J.P.; Lie, D.; Wang, L.; Wu, S. y Zhang, B.;** Dried waste activated sludge as biosorbents for metal removal: adsorptive characterization and prevention of organic leaching, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77** (6), 657-662 (2002b).

**Chen, J.P.; Wang, L. y Zou, S.-W.;** Determination of lead biosorption properties by experimental and modelling simulation study, *Chemical Engineering Journal*, **131** (1-3) 209-215 (2007).

**Chen, J.P.; Wu, S. y Chong, K.-H.;** Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, *Carbon*, **41** (10), 1979-1986 (2003).

**Chen, X.; Chen, G. y Yue, P.L.;** Modeling the electrolysis voltage of electrocoagulation process using aluminum electrodes, *Chemical Engineering Science*, **57** (13), 2449–2455 (2002a).

**Chiron, N.; Guilet, R. y Deydier, E.;** Adsorption of Cu (II) and Pb (II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models, *Water Research*, **37** (13), 3079-3086 (2003).

**Choi, H.; Zhang, K.; Dionysiou, D.D.; Oerther, D.B. y Sorial, G.A.;** Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **45** (1), 68–78 (2005).

**Chojnacka, K.; Chojnacka, A. y Górecka, H.;** Biosorption of Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process, *Chemosphere*, **59** (1), 75-84 (2005).

**Chong, S.H.; Jung, H.; Chung, H.; Lee, M.Y. y Yang, J.;** Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, *Process Biochemistry*, **33** (2), 205-211 (1998).

## 9. Bibliografía

---

**Chong, K.H. y Volesky, B.;** Metal biosorption equilibria in a ternary system, *Biotechnology and Bioengineering*, **49** (6), 629–638 (1996).

**Choy, K.K.H.; Porter, J.F. y McKay, G.;** Single and multicomponent equilibrium studies for the adsorption of acidic dyes on carbon from effluents, *Langmuir*, **20** (22), 9646-9656 (2004).

**Chubar, N.; Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N.;** Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **238** (1-3), 51-58 (2004).

**Clarkson, T.W.; Nordberg, G.F. y Sager, P.R.;** Reproductive and Developmental Toxicity of Metals, Plenum Press, New York, USA (1983).

**Collins Dictionary of Biology;** W.G. Hale and J.P. Margham (Eds.). Collins, Glasgow, UK (1988).

**Concise Chemical and Technical Dictionary** (4<sup>th</sup> enlarged ed.); Bennet, H. (Ed.). Edward Arnold, London, UK (1986).

**Concise Encyclopedia of Biochemistry;** M. Brewer and T. Scott Eds., Berlin, New York: De Gruyter (1983).

**Copeland, R.A.;** Non-destructive neutron activation analysis of environmental samples, In: Proc. 161<sup>st</sup> Annu. Meet., American Chemical Society, Washington, USA (1971).

**Costa, M.;** Toxicity and carcinogenicity of Cr (VI) in animal models and humans, *Critical Reviews in Toxicology*, **27** (5), 431-442 (1997).

**Costa, A.C.A. y Leite, S.G.F.;** Cadmium and zinc bioadsorption by *Chorella homosphaera*, *Biotechnology Letters*, **12** (12), 941-944 (1990).

**Coupal, B. y Lalancette, J.M.;** The treatment of waste waters with peat moss, *Water Research*, **10** (12), 1071-1076 (1976).

## 9. Bibliografía

---

**Cox, J.S.; Smith, D.S.; Warren, L.A. y Ferris, F.G.;** Characterizing heterogeneous bacterial surface functional groups using discrete affinity spectra for proton binding, *Environmental Science and Technology*, **33** (24), 4514-4521 (1999).

**Crist, R.H.; Oberholser, K.; Schwartz, D.; Marzoff, J.; Ryder, D. y Cnst, D.R.;** Interactions of metals and protons with algae, *Environmental Science and Technology*, **22** (7), 755-760 (1988).

**Crist, R., H.; Oberholser, K.; Shank, N. y Nguyen, M.;** Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls, *Environmental Science and Technology*, **15** (10), 1212-1217 (1981).

**Cruz, C.C.V.; Costa, A.C.A.; Henriques, C.A. y Luna A.S.;** Kinetic modelling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum sp.* biomass, *Bioresource Technology*, **91** (3), 249-257 (2004).

**Czinkota, I.; Földényi, R.; Lengyel, Z. y Marton, A.;** Adsorption of propisochlor on soils and soil components equation for multi-step isotherms, *Chemosphere*, **48** (7), 725-731 (2002).

## D

**Dambies, L.; Roze, A.; Roussy, J. y Guibal, E.;** As (V) removal from dilute solutions using MICB (molybdate-impregnated chitosan beads), En: Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21<sup>st</sup> Century (Part B). International Biohydrometallurgy Symposium-Proceedings, Amils (eds), Elsevier, Amsterdam, Holland (1999).

**Dal Bosco, S.M.; Sarti Jimenez, R. y Alves Carvalho, W.;** Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **281** (2), 424-431 (2005).

## 9. Bibliografía

---

**Das, D.D.; Mahapatra, R.; Pradhan, J.; Das, S.N. y Thakur, R.S.;** Removal of Cr (VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, **232** (2), 235-240 (2000).

**Daughney, C.J.; Fein, J.B. y Yee, N.;** A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria, *Chemical Geology*, **144** (3-4), 161-176 (1998).

**Davies, B.E.;** Consequences of environmental contamination by lead mining in Wales, *Hydrobiologia*, **149** (1), 213-220 (1987).

**Davis, C.W.J.;** The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water and a revision of the dissociation constants of some sulphates, *Journal of the Chemical Society*, 2093-2098 (1938).

**Davis, J.A.; James, R.O. y Leckie, J.O.;** Surface ionization and complexation at the oxide-water interface. 1. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, **63** (3), 480-499 (1978).

**Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A.;** A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, **37** (18), 4311-4330 (2003).

**Davis, T.A.; Volesky, B. y Vieira, R.H.S.F.;** *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals, *Water Research*, **34** (17), 4270-4278 (2000).

**De Rome, L. y Gadd, G.M.;** Copper adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **26** (1), 84-90 (1987).

**De Wit, J.C.M.; van Riemsdijk, W.H. y Koopal, L.K.;** Proton binding to humic substances. 2. Chemical heterogeneity and adsorption models, *Environmental Science Technology*, **27** (10), 2015-2022 (1993).

**Dean, S.A. y Tobin, J.M.;** Uptake of chromium cations and anions by milled peat, *Resources, Conservation and Recycling*, **27** (1-2), 151-156 (1999).

## 9. Bibliografía

---

**Demirbas, E.; Kobya, M.; Senturk, E. y Ozkan, T.;** Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA*, **30** (4), 533-539 (2004).

**Deng, S.; Bai, R. y Chen, J.P.;** Aminated polyacrylonitrile fibers for lead and copper removal, *Langmuir*, **19** (12), 5058-5064 (2003).

**Deng, S. y Ting, Y.P.;** Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb (II) and Ni (II), *Water Research*, **39** (10), 2167-2177 (2005a).

**Deng, S. y Ting, Y.P.;** Polyethylenimine-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr (VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms, *Environmental Science and Technology*, **39** (21), 8490-8496 (2005b).

**Donnan, F.G.;** Theorie der membrangleichgewichte und membranpotentiale bei vorhandensein von nicht dialysierenden elektrolyten, *Z. Elektroch.*, **17**, 572-581 (1911).

**Doyurum, S. y Çelik, A.;** Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions by olive cake, *Journal of Hazardous Materials*, **138** (1), 22-28 (2006).

**Dubinín, M.M. y Radushkevich, L.V.;** Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, **55**, 331-333 (1947).

**Dubinín, M.M. y Astakhov, V.A.;** Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure, *Advances in Chemistry Series*, **102**, 69-85 (1971).

**Duc, M.; Gaboriaud, F. y Thomas, F.;** Sensivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurements. 1. Literature review, *Journal of Colloid and Interface Science*, **289** (1), 139-147 (2005a).

**Duc, M.; Gaboriaud, F. y Thomas, F.;** Sensivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurements. 2. Evidence from continuous potentiometric titrations, *Journal of Colloid and Interface Science*, **289** (1), 148-156 (2005b).

**Duffus, J.H.;** Heavy metals: a meaningless term, *Chemistry International*, **23** (6), 163-167 (2001).

**Dzombak, D.A. y Morel, F.M.M.;** Surface Complexation Modeling, John Wiley & Sons, New York, USA (1990).

### **E**

**Eligwe, C.A.; Okolue, N.B.; Nwambu, C.O. y Nwoko, C.I.A.;** Adsorption thermodynamics and kinetics of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) on lignite, *Chemical Engineering and Technology*, **22** (1), 45-49 (1999).

**Elinder, C.-G.;** Other toxic effects, En: Cadmium and Health: a toxicological and epidemiological appraisal Vol II. Effects and Response, Boca Raton, CRC Press, Florida, USA (1986).

**Elizalde-González, M.P.; Mattusch, J.; Peláez-Cid, A.A. y Wennrich, R.;** Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: natural, activated and carbonized forms, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **78** (1), 185-193 (2007).

**El-Sheikh, A.H.; Newman, A.P.; Al-Daffaee, H.K.; Phull, S. y Cresswell, N.;** Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71** (1), 151-164 (2004).

**Erlinch, H.L.;** Microbes and Metals, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **48** (6), 687-692 (1997).

**Esposito, A.; Pagnanelli, F.; Lodi, A.; Solisio, C. y Vegliò, F.;** Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations, *Hydrometallurgy*, **60** (2), 129-141 (2001).

## F

**Fagundes-Klen, M.R.; Ferri, P.; Martins, T.D.; Tavares, C.R.G. y Silva, E.A.;** Equilibrium study of the binary mixture of cadmium-zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network, *Biochemical Engineering Journal*, **34** (2), 136-146 (2007).

**Fassett, D.W.;** Metal in the Environment, Waldron, H.A. (Ed.), Academic Press, London, UK (1980).

**Fein, J.B; Daughney, C.J.; Yee, N. y Davis, T.A.;** A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (16), 3319-3328 (1997).

**Figueira, M.M.; Volesky, B.; Ciminelli, V.S.T. y Roddick, F.A.;** Biosorption of metals in brown seaweed biomass, *Water Research*, **34** (1), 196-204 (2000).

**Figueira, M.M.; Volesky, B. y Mathieu, H.J.;** Instrumental analysis study of iron species biosorption by *Sargassum* biomass, *Environmental Science and Technology*, **33** (11), 1840–1846 (1999).

**Fine, P.; Scagnossi, A.; Chen, Y. y Mingelprin, U.;** Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat, *Environmental Pollution*, **138** (2), 358-367 (2005).

**Fiol, N.; Villaescusa, I.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J. y Serarols, J.;** Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology*, **50** (1), 132-140 (2006).

**Fourest, E. y Volesky, B.;** Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*, *Environmental Science and Technology*, **30** (1), 277-282 (1996).

**Freudenberg, K. y Nash, A.C.;** Constitution and Biosynthesis of Lignin, Springer-Verlag, Berlin, Germany (1968).

## 9. Bibliografía

---

**Freundlich, H.;** Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, UK (1926).

**Friedman, M. y Waiss, A.C.;** Mercury uptake by selected agricultural products and by-products, *Environmental Science and Technology*, **6** (5), 457-458 (1972).

**Fritz, W. y Schluender, E.U.;** Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon, *Chemical Engineering Science*, **29** (5), 1279-1282 (1974).

**Furnas, C.C.;** Heat transfer from a gas stream to a bed of broken solids, *U.S. Bureau of Mines Bulletin*, **361**, 88 (1932).

## G

**Gaballah, I.; Goy, D.; Allain, E.; Kilbertus, G. y Thauront, J.;** Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **28** (1), 13-23 (1997).

**Gavrilescu, M.;** Removal of heavy metals from the environment by biosorption, *Engineering in Life Sciences*, **4** (3), 219-232 (2004).

**Gharaibeh, S.H.; Abu-El-Sha'r, W.Y. y Al-Kofahi, M.M.;** Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products, *Water Research*, **32** (2), 498-502 (1998).

**Gibert, O.; De Pablo, J.; Cortina, J.L. y Ayora, C.;** Sorption studies of Zn (II) and Cu (II) onto vegetal compost used on reactive mixtures for in situ treatment of acid mine drainage, *Water Research*, **39** (13), 2827-2838 (2005).

**Giles, C.H. y Hassan, A.S.A.;** Adsorption at organic surfaces. V. A study of the adsorption of dyes and other organic solutes by cellulose and chitin, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **74** (12), 846-857 (1958).

## 9. Bibliografía

---

**Giles, C.H.; Hassan, A.S.A. y Subramanian, R.V.R.;** Adsorption at organic surfaces. IV. Adsorption of sulphonated azo dyes by chitin from aqueous solution, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **74** (10), 682-688 (1958).

**Giles, C.H.; Smith, D. y Huiston, A.;** A general treatment a clasification of the solution adsorption isotherms. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, **47** (3), 755-765 (1974).

**Gilfillan, S.C.;** Lead poisoning and the fall of Rome, *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, **7**, 53-60 (1965).

**Glasstone, S.; Laidler, K.J. y Eyring, H.;** The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, USA (1941).

**Glater, J.; Hong, S.-K. y Elimelech, M.;** The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, **95** (3), 325-345 (1994).

**Glover-Kerkvliet, J.;** Environmental assault on immunity, *Environmental Health Perspectives*, **103** (3), 236-237 (1995).

**Gode, F. y Pehlivan, E.;** Adsorption of Cr (III) ions by turkish brown coals, *Fuel Processing Technology*, **86** (8), 875-884 (2005).

**Goldstein, S.;** On the mathematics of exchange process in fixed columns. I. Mathematical solution and asymptotic expansion, *Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences*, **219** (1137), 151-170 (1953a).

**Goldstein, S.;** On the mathematics of exchange process in fixed columns. II. The equilibrium theory as the limit of the kinetics theory, *Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences*, **219** (1137), 171-185 (1953b).

**Gong, R.; Ding, Y.; Liu, H.; Chen, Q. y Liu, Z.;** Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass, *Chemosphere*, **58** (1), 125-130 (2005).

**González de Molina, M.;** Historia y Medio Ambiente, Eudema, Madrid, España (1993).

## 9. Bibliografía

---

**Graeme, K.A. y Pollack, C.V.;** Heavy metal toxicity, part II: lead and metal fume fever, *The Journal of Emergency Medicine*, **16** (2), 171-177 (1998).

**Gran G.;** Determination of the equivalent point in potentiometric titrations, *Acta Chemica Scandinavica*, **4**, 559–577 (1950).

**Grant, R. y Grant, C. (Eds.).** Grant and Hackh's Chemical Dictionary, McGraw-Hill, New York, USA (1987).

**Greene, B.; McPherson, R. y Darnall, D.;** Algal sorbents for selective metal ion recovery, En: Metals speciation, Separation and Recovery, Paterson, J.W. y Pasion, R. (eds.), Lewis Publisher, Chelsea, UK (1987).

**Gregor, J.E. y Powell, H.K.J.;** Effects of extraction on fulvic acid properties, *Science of the Total Environment*, **62**, 3-12 (1987).

**Groenendijk, D.; Zeinstra, L.W.M. y Postma, J.F.;** Fluctuating asymmetry and mentus gaps in populations of the midge *Chironomus riparus* (diptera: Chironomidae) from a metal contaminated river, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17** (10), 1999-2005 (1998).

**Guibal, E.; Roulph, C. y Le Cloirec, P.;** Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei* pH effect on mechanisms and performances of uptake, *Water Research*, **26** (8), 1139-1145 (1992).

**Guibal, E. ; Saucedo, I. ; Roussy, J. y Le Cloirec, P. ;** Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: discussion of adsorption isotherms and pH effect, *Reactive Polymers*, **23** (2-3), 147–156 (1994).

**Guibaud, G.; Tixier, N.; Bouju, A. y Baudu, M.;** Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb, *Chemosphere*, **52** (10), 1701-1710 (2003).

**Gupta, V.K. y Ali, I.;** Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash: a sugar industry waste, *Journal of Colloid and Interface Science*, **271** (2), 321-328 (2004).

**Günay, A.; Arslankaya, E. y Tosun, I.;** Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, **146** (1-2), 362-371 (2007).

## H

**Hall, C.; Wales, D.S. y Keane, M.A.;** Copper removal from aqueous systems: biosorption by *Pseudomonas syringae*, *Separation Science and Technology*, **36** (2), 223-240 (2001).

**Hammaini, A.; Ballester, A.; Blázquez, M.L.; González, F. y Muñoz, J.;** Effect of the presence of lead on the biosorption of copper, cadmium and zinc by activated sludge, *Hydrometallurgy*, **67** (1-3), 109–116 (2002).

**Han, R.; Li, H.; Li, Y.; Zhang, J.; Xiao, H. y Shi, J.;** Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (3), 1569-1576 (2006a).

**Han R.; Zou, W.; Zhang, Z.; Shi, J. y Yang, J.;** Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand I. Characterization and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (1), 384-395 (2006b).

**Han, R.; Lu, Z.; Zou, W.; Daotong, W.; Shi, J. y Jiujun, Y.;** Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand. II. Equilibrium study and competitive adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (1), 480-488 (2006c).

**Han, X.; Wong, Y.-S. y Tam, N.F.Y.;** Surface complexation mechanism and modeling in Cr (III) biosorption by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **303** (2), 365-371 (2006d).

**Harding, A.F.;** Sociedades europeas en la Edad del Bronce, Ariel, Barcelona, España (2003).

**Hashim, M.A. y Chu, K.H.;** Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds, *Chemical Engineering Journal*, **97** (2-3), 249-255 (2004).

## 9. Bibliografía

---

**Hawkes, S.J.;** What is a “Heavy Metal”?, *Journal of Chemical Education*, **74** (11), 1374-1374 (1997).

**Hawley's Condensed Chemical Dictionary** (12<sup>th</sup> ed.); R.J. Lewis, Sr., Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1993).

**Hayes, K.F. y Leckie, J.O.;** Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide solution interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, **125** (2), 717-726 (1988).

**Hayes, K.F.; Redden, G.; Ela, W. y Leckie, J.O.;** Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data, *Journal of Colloid and Interface Science*, **142** (2), 448-469 (1991).

**Helfferrich, F.;** Ion exchange, Dover Publications Inc., New York, USA (1995).

**Henderson, S.T.;** The pectin and hemicelluloses of the flax plant, *Journal of Chemical Society*, **130**, 2117-2125 (1928).

**Herrero, R.; Cordero, B.; Lodeiro, P.; Rey-Castro y Sastre de Vicente, M.E.;** Interactions of cadmium (II) and protons with dead biomasa of marine algae *Fucus sp.*, *Marine Chemistry*, **99** (1-4), 106-116 (2006).

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

**Ho, W. y Sirkar, K.K.;** Membrane Handbook, Chapman & Hall, New York, USA (1992).

**Ho, Y.-S.; Chiu, W.-T.; Hsu, C.-S. y Huang, C.-T.;** Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent, *Hydrometallurgy*, **73** (1-2), 55-61 (2004).

**Ho, Y.S.; Huang, C.T. y Huang, H.W.;** Equilibrium sorption isotherm for metals ions on tree fern, *Process Biochemistry*, **37** (12), 1421-1430 (2002).

## 9. Bibliografía

---

**Ho, Y.S. y Mckay, G.;** The sorption of lead (II) ions on peat, *Water Research*, **33** (2), 578-584 (1999).

**Ho, Y.S. y Mckay, G.;** The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, **34** (3), 735-742 (2000a).

**Ho, Y.S. y McKay, G.;** Correlative biosorption equilibria model for a binary batch system, *Chemical Engineering Science*, **55** (4), 817-825 (2000b).

**Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y. y Mckay, G.;** Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics, *Separation Science and Technology*, **36** (2), 241-261 (2001).

**Ho, Y.-S. y Ofomaja, A.E.;** Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *Journal of Hazardous Materials*, **129** (1-3), 137-142 (2006).

**Ho, Y.S.; Wase, D.A.J. y Forster, C.F.;** Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Water Research*, **29** (5), 1327-1332 (1995).

**Holan, Z.R. y Volesky, B.;** Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, *Biotechnology and Bioengineering*, **43** (11), 1001-1009 (1994).

**Holan, Z.R.; Volesky, B. y Prasetyo, I.;** Biosorption of cadmium by biomass of marine algae, *Biotechnology and Bioengineering*, **41** (8), 819-825 (1993).

**Horsfall, Jr. M. y Abia, A.A.;** Sorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass (*Manihot sculenta* Cranz), *Water Research*, **37** (20), 4913-4923 (2003).

**Horsfall Jr. M. y Spiff, A.I.;** Effects of temperature on the sorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by *Caladium bicolour* (Wild Cocoyam) biomass, *Electronic Journal of Biotechnology*, **8** (2), 43-50 (2005).

**Horton, R.; Apel, W.A.; Thompson, V.S. y Sheridan, P.P.;** Low temperature reduction of hexavalent chromium by a microbial enrichment consortium and a novel strain of *Arthrobacter aurescens*, *BMC Microbiology*, **6** (5), 1-8 (2006).

**Huang, C.; Huang, C.P. y Morehart, A.L.;** Proton competition in Cu (II) adsorption by fungal mycelia, *Water Research*, **25** (11), 1365-1375 (1991).

**Hunt, A.;** Dictionary of Chemistry, Fitzroy Dearborn, London, UK (1999).

**Hunt, S.;** Diversity of biopolymer structure and its potential for ion-binding applications, En: Immobilisation of Ions by Bio-sorption, Eccles, H. y Hunt, S. (eds.), Ellis Horwood, Chichester, UK (1986).

## I

**Iñarra, I.A.L.; Cancio, D. y Del Potro, R.;** Residuos radiactivos, Ministerio de Obras Públicas, Unidades Temáticas Ambientales, Dirección General de Medio Ambiente (1989).

**Iqbal, M. y Edyvean, R.G.J.;** Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Minerals Engineering*, **17** (2), 217-223 (2004).

**Irwin, P.L.; Sevilla, M.D. y Shieh, J.J.;** ESR evidence for sequential divalent cation binding in higher plant cell walls, *Biochimica et Biophysica Acta*, **805** (2), 186-190 (1984).

## J

**Jansson-Charrier, M.; Guibal, E.; Roussy, J.; Surjous, R. y Le Cloirec, P.;** Dynamic removal of uranium by chitosan: influence of operating parameters, *Water Science and Technology*, **34** (10), 169-177 (1996).

**Jarup, L.; Berglund, M.; Elinder, C.G.; Nordberg, G. y Vahter, M.;** Health effects of cadmium exposure: a review of the literature and a risk estimate, *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, **24** (suppl 1), 1-51 (1998).

**Julve Salvadó, E.;** Electrodeposición y deposición química (sin corriente) de metales preciosos industriales, Barcelona E.J.S., España (2004).

## K

**Kasan, H.C. y Stegmann, P.;** Intracellular bioaccumulation of zinc by an *Entorobacter* species, *Microbios*, **51** (207), 89-96 (1987).

**Kemp, D.D.;** The Environment Dictionary, Routledge, London, UK (1998).

**Khalid, N.; Rahman, A.; Ahmad, S.; Kiani, S.N. y Ahmed, J.;** Adsorption of cadmium from aqueous solutions on rice husk, *Radiochimica Acta*, **83** (3), 157-162 (1998).

**Khan, M.N. y Wahab, M.F.;** Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, **141** (1), 237-244 (2007).

**Khemis, M.; Tanguy, G.; Leclerc, J.-P.; Valentin, G. y Lopicque, F.;** Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: relation between the electrode generations and the waste content, *Process Safety and Environmental Protection*, **83** (B1), 50-57 (2005).

**Khormaei, M.; Nasernejad, B.; Edrisi, M. y Eslamzadeh, T.;** Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue, *Journal of Hazardous Materials*, **149** (2), 269-274 (2007).

**Kiani, G.R. y Arsalani, N.;** Synthesis and properties of some transition metal complexes with water soluble hydroxy functionalized polyacrylonitrile, *Iranian Polymer Journal*, **15** (9), 727-735 (2006).

## 9. Bibliografía

---

**King, P.; Rakesh, N.; Beenalahari, S.; Prasanna Kumar, Y. y Prasad V.S.R.K.;** Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, **142** (1-2), 340-347 (2007).

**Kiran, I.; Akar, T. y Tunali, S.;** Biosorption of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solutions by pretreated biomass of *Neurospora crassa*, *Process Biochemistry*, **40** (11), 3550-3558 (2005).

**Kiran, B.; Kaushik, A. y Kaushik, C.P.;** Biosorption of Cr (VI) by native isolate of *Lyngbya putealis* (HH-15) in the presence of salts, *Journal of Hazardous Materials*, **141** (3), 662-667 (2006).

**Klein, M.; Namer, R.; Harpur, E. y Cobin, R.;** Earthenware containers as a source of fatal lead poisoning: case study and public health considerations, *New England Journal of Medicine*, **283**, 669 (1970).

**Klimmek, S.; Stan, H.J.; Wilke, A.; Bunke, G. y Buchholz, R.;** Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae, *Environmental Science and Technology*, **35** (21), 4283-4288 (2001).

**Klinkenberg, A.;** Heat transfer in cross-flow heat exchanges and packed beds, *Industrial & Engineering Chemistry*, **46** (11), 2285-2289 (1954).

**Kojima, H. y Lee, K.Y.;** Photosynthetic microorganisms, En: *Environmental Biotechnology*, Springer-Verlag, Hong Kong Ltd., Hong Kong, China (2001).

**Konda, L.N.; Czinkota, I.; Füleky, G. y Morovjan, G.;** Modeling of single-step and multistep adsorption isotherms of organic pesticides on soil, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50** (25), 7326-7331 (2002).

**Koren, J.P.F. y Syversen, U.;** State-of-the-art: electroflocculation, *Filtration and Separation*, **32** (2), 146-156 (1995).

**Koyba, M.;** Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, **91** (3), 317-321 (2004).

## 9. Bibliografía

---

**Kraft, A.; Stadelmann, M. y Blaschke, M.;** Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process, *Journal of Hazardous Materials*, **103** (3), 247-261 (2003).

**Kratochvil, D.;** A study of the metal biosorption process utilizing *Sargassum* seaweed biomass, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada (1997).

**Kratochvil, D. y Volesky, B.;** Advances in the biosorption of heavy metals, *Trends in Biotechnology*, **16** (7), 291-300 (1998).

**Krishnan, K.A. y Anirudhan, T.S.;** Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, **29** (2), 147-156 (2003).

**Krishnani, K.K.; Meng, X.; Christodoulatos, C. y Boddu, V.M.;** Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk, *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online (2007).

**Kurková, M.; Klika, Z.; Kliková, C. y Havel, J.;** Humics acids from oxidized coals. 1. Elemental composition, titration curves, heavy metals in HA samples, nuclear magnetic resonance spectra of HAs and infrared spectroscopy, *Chemosphere*, **54** (8), 1237-1245 (2004).

**Kurniawan, T.A. y Babel, S.;** A research study on Cr (VI) removal from contaminated wastewater using low-cost adsorbents and commercial activated carbon, En: Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Energy Technology Towards a Clean Environment (RCETE), vol. 2, Phuket, Thailand, 12-14 February, 1110-1117 (2003).

**Kurniawan, T.A.; Ghan, G.Y.S.; Lo, W.-H. y Babel, S.;** Physico-chemical techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, **118** (1-2), 83-98 (2006).

## 9. Bibliografia

---

**Kuyucak, N. y Volesky, B.;** Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotechnology Letters*, **10** (2), 137-142 (1988).

**Kuyucak, N. y Volesky, B.;** Accumulation of cobalt by marine alga, *Biotechnology and Bioengineering*, **33** (7), 809-814 (1989a).

**Kuyucak, N. y Volesky, B.;** The mechanism of cobalt biosorption, *Biotechnology and Bioengineering*, **33** (7), 823-831 (1989b).

## L

**Lagergren, S.;** Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademins Handlingar*, **24** (4), 1-39 (1898).

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

**Landgard, S.;** One hundred years of chromium and cancer: a review of epidemiological and evidence and selected case reports, *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, **19** (suppl. 1), 81-89 (1993).

**Landrigan, P.J.;** Lead in the modern workplace, *American Journal of Public Health*, **80** (8), 907-908 (1990).

**Langmuir, I.;** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemistry Society*, **40** (9), 1361-1403 (1918).

**Lee, M.Y.; Hong, K.J.; Kajiuchi, T. y Yang, J.W.;** Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79** (12), 1388-1394 (2004).

**Lehrfeld, J.;** Cation exchange resins prepared from phytic acid, *Journal of Applied Polymer Science*, **66** (3), 491-497 (1997).

## 9. Bibliografía

---

**Leusch, A.; Holan, Z.R. y Volesky, B.;** Solution and particle effects on the biosorption of heavy metals by seaweed biomass, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **61** (3), 231-249 (1996).

**Li, N. y Bai, R.;** Highly enhanced adsorption of lead ions on chitosan granules functionalized with poly(acrylic acid), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45** (23), 7897-7904 (2006).

**Li, Q.; Wu, S.; Liu, G.; Liao, X.; Deng, X.; Sun, D.; Hu, Y. y Huang, Y.;** Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Separation and Purification Technology*, **34** (1-3), 135-142 (2004).

**Linder, M.C.; Wooten, L.; Cerveza, P.; Cotton, S.; Shulze, R. y Lomeli, N.;** Copper transport, *American Journal of Clinical Nutrition*, **67** (5), 965-971 (1998).

**Liu, B.-J. y Ren, Q.-L.;** Sorption of levulinic acid onto weakly basic anion exchangers: equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, **294** (2), 281-287 (2006).

**Lo, K.S.L. y Leckie, J.O.;** Kinetics of adsorption-desorption of Cd and Zn onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution interfaces, *Water Science & Technology*, **28** (7), 39-45 (1993).

**Lodeiro, P.; Barriada, J.L.; Herrero, R. y Sastre de Vicente, M.E.;** The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies, *Environmental Pollution*, **142** (2), 264-273 (2006).

**Longman Dictionary of Environmental Science**, Lawrence, E.; Jackson, A.R.W.; Jackson, J.M. (Eds.), Addison Wesley Longman, Harlow, UK (1998).

**López Sáez, J.A. y Blanco González, A.;** La mutación Bronce Final. Primer Hierro en el sector suroccidental de la Cuenca del Duero: ¿cambio ecológico y social? En: Bronce Final y Edad del Hierro en la Península Ibérica, Canelo, C.; Esparza, A.; Blanco, A. (Coord.) (2005).

## 9. Bibliografía

---

**Low, K.S.; Lee, C.K y Liew, S.C.;** Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain, *Process Biochemistry*, **36** (1-2), 59-64 (2000).

**Lozet, J. y Mathieu, C.;** Dictionary of Soil Science (2<sup>nd</sup> ed.), Balkema, A.A. (Ed.), Rotterdam, Holland (1991).

**Luo, F.; Liu, Y.; Li, X.; Xuan, Z. y Ma, J.;** Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae *Laminaria japonica*, *Chemosphere*, **64** (7), 1122-1127 (2006).

**Lyman, W.J.;** Transport and transformation processes, En: Fundamentals of Aquatic Toxicology, Rand, G.M. (Ed.), Taylor & Francis, Washington, USA (1995).

**Lyubchik, S.I.; Lyubchik, A.I.; Galushko, O.L.; Tikhonova, L.P.; Vital, J.; Fonseca, I.M. y Lyubchik, S.B.;** Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **242** (1-3), 151-158 (2004).

## M

**Ma, W. y Tobin, J.M.;** Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass, *Water Research*, **37** (16), 3967-3977 (2003).

**Macaskie, L.E.;** An immobilized cell bioprocess for the removal of heavy metals from aqueous flows, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **49** (4), 357-379 (1990).

**Malik, D.J.; Strelko Jr., V.; Streat, M. y Puziy, A.M.;** Characterisation of novel modified active carbons and marine algal biomass for the selective adsorption of lead, *Water Research*, **36** (6), 1527-1538 (2002).

**Maliou, E.; Malamis, M. y Sakellarides, P.O.;** Lead and cadmium removal by ion exchange, *Water Science & Technology*, **25** (1), 133-138 (1992).

## 9. Bibliografía

---

**Malkoc, E.; Nuhoglu, Y. y Dundar, M.;** Adsorption of chromium (VI) on pomace. An olive oil industry waste: batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, **138** (1), 142-151 (2006).

**Markhan, A.;** A Brief History of Pollution, St. Martin Press, New York, USA (1994).

**Marinsky, J.A.;** A two-phase model for the interpretation of proton and metal ion interaction with charged polyelectrolyte gels and their linear analogs, En: Surface Chemistry, Stumm, W. (Ed.), John Wiley & Sons, New York, USA (1987).

**Marquardt, D.W.;** An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **11** (2), 431-441 (1963).

**Marshall, S.J.; Young, S.D. y Gregson, E.;** Humic acid-proton equilibria: a comparison of two models and assessment of titration error, *European Journal of Soil Science*, **46** (3), 471-480 (1995).

**Marshall, W.E. y Champagne, E.T.;** Agricultural by-products as adsorbents for metal-ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing waste-water, *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering and Toxic and Hazardous Substance Control*, **30** (2), 241-261 (1995).

**Marshall, W.E.; Champagne, E.T. y Evans, W.J.;** Use of rice milling by-products (hull & bran) to remove metal ions from aqueous solution, *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering and Toxic and Hazardous Substance Control*, **28** (9), 1977-1992 (1993).

**Marshall, W.E.; Chatters, A.Z.; Wartelle, L.H. y McAloon, A.;** Optimization and estimated production cost of a citric acid-modified soybean hull ion exchanger, *Industrial Crops and Products*, **14** (3), 191-199 (2001).

**Marshall, W.E. y Johns, M.M.;** Agricultural by-products as metal adsorbents: sorption properties and resistance to mechanical abrasion, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **66** (2), 192-198 (1996).

## 9. Bibliografía

---

**Marshall, W.E.; Wartelle, L.H.; Boler, D.E.; Johns, M.M. y Toles, C.A.;** Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid, *Bioresource Technology*, **69** (3), 263-268 (1999).

**Marshall, W.E.; Wartelle, L.H.; Boler, D.E. y Toles, C.A.;** Metal ion adsorption by soybean hulls modified with citric acid: a comparative study, *Environmental Technology*, **21** (6), 601-607 (2000).

**Martín-Lara, M.A.;** Caracterización de biosorbentes. Análisis y titulación potenciométrica, Trabajo de investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2006).

**Martínez, M.; Miralles, N.; Hidalgo, S.; Fiol, N.; Villaescusa, I. y Poch, J.;** Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*, **133** (1-3), 203-211 (2006).

**Martínez, P.J. y Rus, E.;** Operaciones de Separación en Ingeniería Química. Métodos de Cálculo, Prentice Hall, Madrid, España (2004).

**Martins, R.J.E.; Pardo, R. y Boaventura, R.A.R.;** Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness, *Water Research*, **38** (3), 693-699 (2004).

**Mashitah, M.D.; Sulfadhly, Z. y Bhatia, S.;** Binding mechanism of heavy metals biosorption by *Pycnoporus sanguineus*, *Artificial Cells Blood Substitutes and Biotechnology*, **27** (5-6), 441-445 (1999).

**Matheickal, J.T. y Yu, Q.;** Biosorption of lead from aqueous solutions by marine alga *Ecklonia radita*, *Water Science and Technology*, **34** (9), 1-7 (1996).

**Matlock, M.M.; Howerton, B.S. y Atwood, D.A.;** Irreversible precipitation of mercury and lead, *Journal of Hazardous Materials*, **84** (1), 73-82 (2001).

**McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms** (4<sup>th</sup> ed.); Parker, S.P. (Ed.), McGraw-Hill, New York, USA (1989).

## 9. Bibliografía

---

**McKay, G. y Al-Duri, B.;** Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations, *Chemical Engineering Journal*, **41** (1), 9-23 (1989).

**McLellan, J.K. y Rock, C.A.;** Pretreating landfill leachate with peat to remove metals, *Water, Air and Soil Pollution*, **37** (1-2), 203-215 (1988).

**Melman, S.T.; Nimeh, J.W. y Anbar, R.D.;** Prevalence of elevated blood lead levels in an inner-city pediatric clinic population, *Environmental health perspectives*, **106** (10), 655-657 (1998).

**Menéndez, J.A.; Illán-Gómez, M.J.; León y León C.A. y Radovic, L.R.;** On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons, *Carbon*, **33** (11), 1655-1657 (1995).

**Min, S.H.; Han, J.S.; Shin, E.W. y Park, J.K.;** Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber, *Water Research*, **38** (5), 1289-1295 (2004).

**Miranda, M.T.; Cabanillas, A.; Rojas, S.; Montero, I. y Ruiz, A.;** Combined combustion of various phases of olive wastes in a conventional combustor, *Fuel*, **86** (3), 367-372 (2007).

**Mohen, J.P.;** Metalurgia Prehistórica, Introducción a la Paleometalurgia, Masson (Ed.), Barcelona, España (1992).

**Montanher, S.F.; Oliveira, E.A. y Rollemberg, M.C.;** Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran, *Journal of Hazardous Materials*, **117** (2-3), 207-211 (2005).

**Morel, F.M.M.;** Principles of Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, USA (1983).

**Morillo Pérez, J.A.;** Biorremediación del alpeorujó: estudio de la microbiota asociada y producción del exopolisacárido jamilano, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2007).

## 9. Bibliografía

---

**Morrison, R.T. y Boyd, R.N.;** Organic Chemistry, Allyn & Bacon Inc., Newton, Massachusetts, USA (1987).

**Murneek, A.E.;** Hemicellulose as a storage carbohydrate in woody plants, with special reference to the apple, *Plant Physiology*, **4** (2), 251-264 (1929).

## N

**Naja, G.; Mustin, C.; Volesky, B. y Berthelin, J.;** A high-resolution titrator: a new approach to studying binding sites of microbial biosorbents, *Water Research*, **39** (4), 579-588 (2005).

**Nakajima, A. y Sakaguchi, T.;** Recovery and removal of uranium by using plant wastes, *Biomass*, **21** (1), 55-63 (1990).

**Naseem, R. y Tahir, S.S.;** Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonita as an adsorbent, *Water Research*, **35** (16), 3982-3986 (2001).

**NAS/NRC;** Measuring Lead in Exposure in Infants, Children, Other Sensitive Populations, National Academies Press, Washington, USA (1993).

**Nasruddin, A.;** Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using tempe, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Sains Malaysia, Malaysia (2002).

**Needleman, H.L.;** Mercury in dental amalgam-A neurotoxic risk?, *The Journal of the American Medical Association*, **295** (15), 1835-1836 (2006).

**Needleman, H.L.; Riess, J.A.; Tobin, M.J.; Biesecker, G.E. y Greenhouse, J.B.;** Bone lead levels and delinquent behavior, *The Journal of the American Medical Association*, **275** (5), 363-369 (1996).

**Newcombe, G.; Hayes, R. y Drikas, M.;** Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **78**, 65-71 (1993).

## 9. Bibliografía

---

**Niu, H. y Volesky, B.;** Gold adsorption from cyanide solution by chitinous materials, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76** (3), 291-297 (2001).

**Niu, H. y Volesky, B.;** Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells, *Hydrometallurgy*, **71** (1-2), 209-215 (2003a).

**Niu, H. y Volesky, B.;** Biosorption mechanism for anionic metal species with waste crab shells, *European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection*, **3** (1), 75-87 (2003b).

**Niu, H. y Volesky, B.;** Biosorption of chromate and vanadate with waste crab shells. *Hydrometallurgy*, **84** (1-2), 28-36 (2006).

**Noeline, B.F.; Manohar, D.M. y Anirudhan T.S.;** Kinetic and equilibrium modelling of lead (II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor, *Separation and Purification Technology*, **45** (2), 131-140 (2005).

**Nordberg, G.F.;** Human biomonitoring of trace elements: continued need for critical evaluation, *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, **22** (5), 321-324 (1996).

**Nordberg, G.F.; Kjellström, T. y Nordberg, M.;** Kinetics and metabolism, En: Cadmium and Health: A Toxicological and Epidemiological Appraisal, vol I. Exposure, Dose and Metabolism, Friberg, Elinder, Kjellström and Nordberg (Eds.), CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 103-178 (1985).

## O

**Ochiai, E.-I.;** Toxicity of heavy metals and biological defense, *Journal of Chemical Education*, **72** (6), 479-485 (1995).

**O'Dwyer, M.H.;** The hemicelluloses III. The hemicellulose of american white oak, *Biochemical Journal*, **17**, 501-509 (1923).

**Ofomaja, A.E. y Ho, Y.-S.;** Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal, *Journal of Hazardous Materials*, **139** (2), 356-362 (2006).

**Onyango, M.S.; Kojima, Y.; Aoyi, O.; Bernardo, E.C. y Matsuda, H.;** Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *Journal of Colloid and Interface Science*, **279** (2), 341-350 (2004).

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

**Oxford Dictionary of Science** (4<sup>th</sup> ed.); Oxford University Press, Oxford, UK (1999).

**Özer, A. y Özer, D.;** Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats, *Journal of Hazardous Materials*, **100** (1-3), 219-229 (2003).

## P

**Pagnanelli, F.; Esposito, A. y Vegliò, F.;** Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems, *Water Research*, **36** (16), 4095-4105 (2002b).

**Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Angelis, S.D. y Toro, L.;** Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: modelling of competition effects, *Water Research*, **39** (8), 1639-1651 (2005).

**Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Veglio, F. y Toro, L.;** Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chemical Engineering Science*, **58** (20), 4709-4717 (2003).

**Pagnanelli, F.; Papini, M.P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Vegliò, F.;** Biosorption of metal ions on *Arthrobacter sp.*: biomass characterization and biosorption modeling, *Environmental Science and Technology*, **34** (13), 2773-2778 (2000).

## 9. Bibliografia

---

**Pagnanelli, F.; Toro, L. y Vegliò, F.;** Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study, *Waste Management*, **22** (8), 901-907 (2002a).

**Pagnanelli, F.; Trifoni, M.; Beolchini, F.; Esposito, A. ; Toro, L. y Vegliò, F.;** Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems, *Process Biochemistry*, **37** (2), 115-124 (2001).

**Pagnanelli, F.; Vegliò, F. y Toro, L.;** Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent materials used for heavy metal removal from aqueous solutions, *Chemosphere*, **54** (7), 905-915 (2004).

**Palma, G.; Freer, J. y Baeza, J.;** Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions, *Water Research*, **37** (20), 4974-4980 (2003).

**Pamukoglu, A.Y. y Kargi, F.;** Batch kinetics and isotherms for biosorption of copper (II) ions onto pre-treated powdered waste sludge (PWS), *Journal of Hazardous Materials*, **138** (3), 479-484 (2006).

**Pandey, K.K. Prasad, G. y Singh, V.N.;** Use of wallastonite for the treatment of Cu (II) rich effluents, *Water Air and Soil Pollution*, **27** (3-4), 287-296 (1986).

**Park, D.; Yun, Y.S. y Park, J.M.;** Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass, *Environmental Science and Technology*, **38** (18), 4860-4864 (2004).

**Paxéus, N. y Wedborg, M.;** Acid-base properties of aquatic fulvic acid, *Analytica Chimica Acta*, **169**, 87-98 (1985).

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

**Pettersson, R. y Sandström, B.;** Risk evaluation of essential trace elements-Essencial versus toxic levels of intake. Copenhagen: Nordic Council of Ministers, vol. **18**, (1995).

## 9. Bibliografía

---

**Pérez Cebada, J.D.;** Minería y Medio Ambiente en perspectiva histórica, Universidad de Huelva, Servicio de Publicaciones, Pérez Cebada (Ed.), Huelva, España (2001).

**Phipps, D.A.;** Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems, En: Effect of Heavy Metal Pollution on Plants, Lepp, N.W. (Ed.), Applied Science Publishers, Barking, UK (1981).

**Pirkle, J.L.; Kaufmann, R.B.; Brody, D.J.; Hickman, T.; Gunter, E.W. y Paschal, D.C.;** Exposure of the U.S. population to lead, 1991-1994, *Environmental Health Perspectives*, **106** (11), 745-750 (1998).

**Pitzer, K.S.;** Theory: ion interaction approach, En: Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Pytkowicz, R.M. (eds.), CRC Press, Boca Raton, Florida, USA (1979).

**Pizarro, F.; Olivares, M.; Uauy, R.; Contreras, P.; Rebelo, A. y Gidi, V.;** Acute gastrointestinal effects of graded levels of copper in drinking water, *Environmental Health Perspectives*, **107** (2), 117-121 (1999).

**Platt, S.R. y Clydesdale, F.M.;** Mineral binding characteristics of lignin, guar gum, cellulose, pectine and neutral detergent fiber under simulated duodenal pH conditions, *Journal of Food Science*, **52** (5), 1414-1419 (1987).

**Ponting, C.;** Historia verde del mundo, Paidós, Barcelona, España (1992).

**Prasetyo, I.;** Removal of toxic metals from aqueous solutions by biosorption, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada (1992).

**Puranik, P.R. y Paknikar, K.M.;** Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc: a comparative evaluation in binary and multimetal systems, *Bioresource Technology*, **70** (3), 269-276 (1999).

### Q

**Qadeer, R. y Khalid, N.;** Removal of cadmium from aqueous solutions by activated charcoal, *Separation Science and Technology*, **40** (4), 845-859 (2005).

**Qi, L. y Xu, Z.;** Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **251** (1-3), 183-190 (2004).

**Quintelas, C. y Tavares, T.;** Removal of chromium (VI) and cadmium (II) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon, *Biotechnology Letters*, **23** (16), 1349-1353 (2001).

### R

**Ramirez, D.; Qi, S.; Rood, M.J. y Hay, K.J.;** Equilibrium and heat of adsorption for organic vapors and activated carbons, *Environmental Science and Technology*, **39** (15), 5864-5871 (2005).

**Rautenbach, R. y Albrecht, R.;** Membrane Processes, Jonh Wiley & Sons (Eds.), New York, USA (1989).

**Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrès, Y.; Ralet, M.C.; Thibault, J.F. y LeCloirec, P.;** Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, **49** (1), 23-31 (2002).

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

**Rios, J.V.; Bess-Oberto, L.; Tiemann, K.J. y Gardea-Torresdey, J.L.;** Investigation of metal ion binding by agricultural by-products, En: Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research, St. Louis, USA (1999).

## 9. Bibliografía

---

**Rivera-Utrilla, J.; Bautista-Toledo, I.; Ferro-García, M.A. y Moreno-Castilla, C.;** Activated carbon surface modifications and their effect on aqueous lead adsorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76** (12), 1209-1215 (2001).

**Rivera-Utrilla, J.; Bautista-Toledo, I.; Ferro-García, M.A. y Moreno-Castilla, C.;** Bioadsorption of Pb (II), Cd (II) and Cr (VI) on activated carbon from aqueous solutions, *Carbon*, **41** (2), 323-330 (2003).

**Roberts, G.A.F.;** Chitin chemistry, Macmillan, London, UK (1992).

**Robinson, R.A. y Stokes, R.H.;** Electrolyte Solutions (2<sup>nd</sup> ed.), Butterworths, London, UK (1959).

**Rodríguez Neila, J.F.;** Ecología de la Antigüedad Clásica, Alianza, Madrid, España (1996).

**Rorrer, G.L.; Hsien, T.-Y. y Way, J.D.;** Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **32** (9), 2170-2178 (1993).

**Rosen J.F.;** Health effects of lead at low exposure levels, *American Journal of Diseases of Children*, **146** (11), 1278-1281 (1992).

**Rouquerol, F.; Rouquerol, J. y Sing, K.S.W.;** Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London, UK (1999).

**Ruthven, D.M.;** Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, New York, USA (1984).

## S

**Saeed, A.; Iqbal, M. y Waheed Akhtar, M.;** Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk), *Journal of Hazardous Materials*, **117** (1), 65-73 (2005).

## 9. Bibliografía

---

**Sag, Y. y Kutsal, T.;** Fully competitive biosorption of Cr (VI) and Fe (III) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*: use of competitive langmuir model, *Process Biochemistry*, **31** (6), 573-585 (1996a).

**Sag, Y. y Kutsal, T.;** The selective biosorption of chromium (VI) and copper (II) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*, *Process Biochemistry*, **31** (6), 561-572 (1996b).

**Sag, Y.; Kaya, A. y Kutsal, T.;** The simultaneous biosorption of Cu (II) and Zn (II) on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models, *Hydrometallurgy*, **50** (3), 297-314 (1998).

**Santos, E.B.H.; Esteves, V.I.; Rodrigues, J.P.C. y Duarte, A.C.;** Humic substances proton-binding equilibria: assessment of errors and limitations of potentiometric data, *Analytica Chimica Acta*, **392** (2-3), 333-341 (1999).

**Sarkanen, K.V. y Ludwig, C.H.;** Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions, Wiley Interscience, New York, USA (1971).

**Say, R.; Birlik, E.; Denizli, A. y Ersöz, A.;** Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites, *Applied Clay Science*, **31** (3-4), 298-305 (2006).

**Schiewer, S.;** Multi-metal ion exchange in biosorption, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada (1996).

**Schiewer, S. y Volesky, B.;** Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption, *Environmental Science and Technology*, **29** (12), 3049-3058 (1995).

**Schiewer, S. y Volesky, B.;** Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of protons, *Environmental Science & Technology*, **31** (7), 1863-1871 (1997a).

**Schiewer, S. y Volesky, B.;** Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metal ions and protons, *Environmental Science and Technology*, **31** (9), 2478-2485 (1997b).

## 9. Bibliografía

---

**Schiewer, S. y Wong, M.H.;** Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae, *Chemosphere*, **41** (1-2), 271-282 (2000).

**Sedman, R.M.; Beaumont, J.; McDonald, T.A.; Reynolds, S.; Krowech, G. y Howd, R.;** Review of the evidence regarding the carcinogenicity of hexavalent chromium in drinking water, *Journal of Environmental Science and Health Part C*, **24** (1), 155-182 (2006).

**Seki, H. y Suzuki, A.;** Biosorption of heavy metal ions to brown algae, *Macrocystis pyrifera*, *Kjellmaniella crassifolia* and *Undaria pinnatifida*, *Journal of Colloid Interface and Science*, **206** (1), 297-301 (1998).

**Selatnia, A.; Boukazoula, A.; Kechid, N.; Bakhti, M.Z.; Chergui A. y Kerchich Y.;** Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Biochemical Engineering Journal*, **19** (2), 127-135 (2004).

**Sengupta, A.K.;** Environmental Separation of Heavy Metals-Engineering Processes, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA (2002).

**Sengupta, M. y Paul, T.B.;** Multicomponent ion exchange equilibria. I.  $Zn^{2+}$ - $Cd^{2+}$ - $H^{+}$  and  $Cu^{2+}$ - $Ag^{+}$ - $H^{+}$  on Amberlite IR 120, *Reactive Polymers, Ions Exchangers, Sorbents*, **3** (3), 217-229 (1985).

**Sharma, D.C. y Forster, C.F.;** Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat, *Water Research*, **27** (7), 1201-1208 (1993).

**Sheindorf, C.; Rebhum, M. y Sheintuch, M.;** Organic pollutants adsorption from multicomponent systems modeled by Freundlich type isotherm, *Water Research*, **16** (16), 357-362 (1982).

**Sheng, P.X.; Ting, Y.-P.; Chen, J.P. y Hong, L.;** Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*, **275** (1), 131-141 (2004).

## 9. Bibliografía

---

**Shriner, R.L.; Hermann, C.F.K.; Morrill, T.C.; Curtin, D.Y. y Fuson, R.C.;** The Systematic Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons, New York, USA (1997).

**Shukla, S.R. y Pai, R.S.;** Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on dye loaded groundnut shells and sawdust, *Separation and Purification Technology*, **43** (1), 1-8 (2005).

**Singh, V.K. y Tiwari, P.N.;** Removal and recovery of chromium (VI) from industrial waste water, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **69** (3), 376-382 (1997).

**Singleton, V.L. y Rossi Jr., J.A.;** Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents, *American Journal of Enology and Viticulture*, **16** (3), 144-158 (1965).

**Sips, R.;** Structure of a catalyst surface, *Journal of Chemical Physics*, **16** (5), 490-495 (1948).

**Sjostrom, E.;** Wood Chemistry, Fundamentals and Applications (2<sup>nd</sup> ed.), Academic Press Inc., San Diego, California, USA (1993).

**Skoog, D.A. y West, D.M.;** Análisis Instrumental (2<sup>a</sup> ed.), Nueva Editorial Interamericana, México (1987).

**Solisio, C.; Lodi, A.; Converti, A. y Broghi, M.D.;** The effect of acid pre-treatment on the biosorption of chromium (III) by *Aphaerotilus natans* from industrial wastewater, *Water Research*, **34** (12), 3171-3178 (2000).

**Soune, A. y Ghate, R.;** Developments in wastewater treatment methods, *Desalination*, **167** (15), 55-63 (2004).

**Srivastava, V.C.; Mall, I.D. y Mishra, I.M.;** Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash, *Chemical Engineering Journal*, **117** (1), 79-91 (2006a).

## 9. Bibliografía

---

**Srivastava, V.C.; Mall, I.D. y Mishra, I.M.;** Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA, *Journal of Hazardous Materials*, **134** (1-3), 257-267 (2006b).

**Stoeckli, F.; Currit, L.; Laederach, A. y Centeno, T.A.;** Water adsorption in carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinski equations, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **90** (24), 3689-3691 (1994).

**Streit, B.;** Lexikon der Okotoxikologie, VCH, Weinheim (1994).

**Stumm, W.; Kummert, R. y Sigg, L.;** A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydroxide oxide surface, *Croatica Chemica Acta*, **53**, 291-312 (1980).

**Sublet, R.; Simonnot, M.O.; Boireau, A. y Sardin, M.;** Selection of an adsorbent for lead removal from drinking water by point-of-use treatment device, *Water Research*, **37** (20), 4904-4912 (2003).

**Suh, J.H. y Kim, D.S.;** Comparison of different sorbents (inorganic and biological) for the removal of Pb (II) from aqueous solutions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **75** (4), 279-284 (2000).

**Sun, S.; Wang, L. y Wang, A.;** Adsorption properties of crosslinked carboxymethyl-chitosan resin with Pb (II) as template ions, *Journal of Hazardous Materials*, **136** (3), 930-937 (2006).

**Sung, H.L.; Chong, H.J.; Hongsuk, C.H.; Moo, Y.L. y Ji-Won, Y.;** Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, *Process Biochemistry*, **33** (2), 205-211 (1998).

**Svecova, L.; Spanelova, M.; Kubal, M. y Guibal, E.;** Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies, *Separation and Purification Technology*, **52** (1), 142-153 (2006).

**Swiatkowski, A.; Pakula, M.; Biniak, S. y Walczyk, M.;** Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions, *Carbon*, **42** (15), 3057-3069 (2004).

## T

**Takenaka, S.; Oldiges, H.; König, H.; Hochrainer, D. y Oberdörster, G.;** Carcinogenicity of cadmium chloride aerosols in W rats, *Journal of the National Cancer Institute*, **70** (2), 367-373 (1983).

**Taqvi, S.I.H.; Hasany, S.M; Bhangar, M.I. y Shah, S.W.;** Exploitation of beach sand as a low cost sorbent for the removal of Pb (II) Ions from aqueous solutions, *Separation Science and Technology*, **41** (3), 531-547 (2006).

**Taylor, J.S. y Jacobs, E.P.;** Water Treatment Membrane Process, Chapter 6, McGraw-Hill, New York, USA (1996).

**Technical Association for the Pulp and Paper Industries;** Acid-insoluble lignin in wood and pulp. TAPPI Test Method T 222 os-74, TAPPI Press, Atlanta, USA (1978).

**Technical Association for the Pulp and Paper Industries;** Alpha, beta and gamma cellulose in pulp. TAPPI Test Method T 203 os-74, TAPPI Press, Atlanta, USA (1978).

**Tee, T.W. y Khan, A.R.M.;** Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves, *Environmental Technology Letters*, **9** (11), 1223-1232 (1988).

**Tenorio, G.;** Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2006).

**Texeira Tarley, C.R. y Zezzi Arruda, M.A.;** Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents, *Chemosphere*, **54** (7), 987-995 (2004).

## 9. Bibliografía

---

**The Environment: A Dictionary of the World Around Us**; Holister, G. and Porteous, A. (Eds.), Arrow, London, UK (1976).

**The Random House Dictionary of the English Language** (2<sup>nd</sup> ed.); Flexner, S.B. (Ed.), Random House, New York, USA (1987).

**Thornton, I.**; Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions, ICME, Ottawa, Canada (1995).

**Tipping, E.; Backes, C.A. y Hurley, M.A.**; The complexation of protons, aluminium and calcium by aquatic humic substances: a model incorporating binding-sites heterogeneity and macroionic effects, *Water Research*, **22** (5), 597-611 (1988).

**Tokcaer, E. y Yetis, U.**; Pb (II) biosorption using anaerobically digested sludge, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (3), 1674-1680 (2006).

**Treen-Sears, M.E.; Volesky, B. y Neufeld, R.J.**; Ion exchange/Complexation of the uranyl ion by *Rhizopus* biosorbent, *Biotechnology and Bioengineering*, **26** (11), 1323-1329 (1984).

**Treybal, R.E.**; Mass Transfer Operations (3<sup>a</sup> ed.), McGraw-Hill, New York, USA (1979). Traducción en Operaciones de Transferencia de Masa, McGraw-Hill, México (1980).

**Tsezos, M. y Deutschmann, A.A.**; An investigation of engineering parameters for the use of immobilized biomass particles in biosorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **48** (1), 29-39 (1990).

**Tsezos, M. y Volesky, B.**; Biosorption of uranium and thorium, *Biotechnology and Bioengineering*, **23** (3), 583-604 (1981).

**Tsezos, M.; Noh, S.H. y Baird, M.H.I.**; A batch reactor mass transfer kinetic model, *Biotechnology and Bioengineering*, **32** (4), 545-553 (1988).

**Tunali, S.; Akar, T.; Özcan, S.; Kiran, I. y Özcan, A.;** Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, *Separation and Purification Technology*, **47** (3), 105-112 (2006b).

**Tunali, S.; Çabuk, A. y Akar, T.;** Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil, *Chemical Engineering Journal*, **115** (3), 203-211 (2006a).

**Tünay, O. y Kabdasli, N.I.;** Hydroxide precipitation of complexed metals, *Water Research*, **28** (10), 2117-2124 (1994).

**Turrel, F.M. y Fisher, P.L.;** The proximate chemical constituents of citrus woods, with special reference to lignin, *Plant Physiology*, **17** (4), 558-581 (1942).

## U

**Uluozlu, O.D.; Sari, A.; Tuzen, M. y Soylak, M.;** Biosorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass, *Bioresource Technology*, **99** (8), 2972-2980 (2008).

**USEPA;** Air Quality Criteria for Lead, vols I-IV EPA 600/8-83/02aF, US Environmental Protection Agency, Washington, USA (1986).

**Uslu, G. y Tanyol, M.;** Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: effect of temperature, *Journal of Hazardous Materials*, **135** (1-3), 87-93 (2006).

## V

**Valiente, C.; Arrigoni, E.; Corrales, J.R.; Esteban, R.M. y Amadó, R.;** Composición de la fibra alimentaria en el orujo de aceituna. Aminoácidos asociados a la fibra insoluble, soluble y total, *Grasas y Aceites*, **46** (2), 98-102 (1995).

## 9. Bibliografía

---

**Van Nostrand International Encyclopedia of Chemical Science;** Van Nostrand, New Jersey, USA (1964).

**Vaughan, T.; Seo, C.W. y Marshall, W.E.;** Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs, *Bioresource Technology*, **78** (2), 133-139 (2001).

**Vázquez, G.; Antorrena, G.; González, J. y Doval, M.D.;** Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus pinaster* bark, *Bioresource Technology*, **48** (3), 251-255 (1994).

**Vázquez, G.; González-Álvarez, J.; Freire, S.; López-Lorenzo, M. y Antorrena, G.;** Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms, *Bioresource Technology*, **82** (3), 247-251 (2002).

**Vegliò, F. y Beolchini, F.;** Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, **44** (3), 301-316 (1997).

**Vegliò, F.; Beolchini, F. y Prisciandaro, M.;** Sorption of copper by olive mill residues, *Water Research*, **37** (20), 4895-4903 (2003).

**Venkobachar, C.;** Metal removal by waste biomass to upgrade wastewater treatment plants, *Water Science and Technology*, **22** (7-8), 319-320 (1990).

**Venugopal, B. y Luckey, T.P.;** Toxicology of nonradioactive heavy metals and their salts, En: *Heavy Metal Toxicity, Safety, and Hormology*, Luckey, T.D.; Venugopal, B. and Hutcheson, D. (Eds.), George Thieme, Stuttgart, Germany (1975).

**Vian, A.;** Curso de Introducción a la Química Industrial, Editorial Alambra, Madrid, España (1976).

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

## 9. Bibliografía

---

**Vilar, V.J.P.; Botelho, C.M.S. y Boaventura, R.A.R.;** Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste, *Process Biochemistry*, **40** (10), 3267-3275 (2005).

**Vílchez, R.;** Eliminación de metales pesados en aguas mediante sistemas de lechos sumergidos: estudio microbiológico en las biopelículas, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada, España (2005).

**Villaescusa, I.; Fiol, N.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J. y Serarols, J.;** Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Research*, **38** (4), 992-1002 (2004).

**Villaescusa, I.; Martínez, M. y Miralles, N.;** Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **75** (9), 812-816 (2000).

**Volesky, B.;** Removal and recovery of heavy metals by biosorption, En: *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA (1990).

**Volesky, B.;** Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, **59** (2-3), 203-216 (2001).

**Volesky, B.;** Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, **71** (1-2), 179-190 (2003a).

**Volesky, B.;** Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., Montreal-St Lambert, Quebec, Canada (2003b).

**Volesky, B.;** Biosorption and me, *Water Research*, **41** (18), 4017-4029 (2007).

**Volesky, B. y Holan, Z.R.;** Biosorption of heavy-metals, *Biotechnology Progress*, **11** (3), 235-250 (1995).

### W

**Wafwoyo, W.; Seo, C.W. y Marshall, W.E.;** Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **74** (11) 1117–1121 (1999).

**Weppen, P. y Hornburg, A.;** Calorimetric studies on interactions of divalent cations and microorganisms or microbial envelopes, *Thermochimica Acta*, **269/270**, 393-404 (1995).

**Williams, C.J.; Aderhold, D. y Edyvean, R.G.J.;** Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions, *Water Research*, **32** (1), 216-224 (1998).

**Wilson, A.J.;** *The Living Rock: The Story of Metals Since Earliest Time and Their Impact on Developing Civilization*, Woohed Publishing Ltd., Cambridge, UK (1994).

**WHO;** Copper. Environmental health criteria, Geneva: World Health Organization (1998).

**WHO/FAO/IAEA;** Trace elements in human nutrition and health, Geneva: World Health Organization (1996).

**WHO/IPCS;** Environmental Health Criteria Document 134 Cadmium. Geneva: WHO (1992).

**Wong, K.K.; Lee, C.K.; Low, K.S. y Haron, M.J.;** Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere*, **50** (1), 23-28 (2003).

**Wu, C.-H.; Kuo, C.-Y.; Lin, C.-F. y Lo, S.-L.;** Modeling competitive adsorption of molybdate sulfate, selenate and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm, *Chemosphere*, **47** (3), 283-292 (2002).

## X

**Xu, G.; Zhou, G.; Jin, T.; Zhou, T.; Hammarstrom, S.; Bergh, A. y Norberg, G.;** Apoptosis and p53 gene expression in male reproductive tissues of cadmium exposed rats, *Biometals*, **12** (2), 131-139 (1999).

**Xuan, Z.; Tang, Y.; Li, X.; Liu, Y. y Luo, F.;** Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto preated chemically modified orange peel, *Biochemical Engineering Journal*, **31** (2), 160-164 (2006).

**Xue, H.B. y Sigg, L.;** Binding Cu (II) to algae in a metal buffer, *Water Research*, **24** (9), 1129-1136 (1990).

## Y

**Yagi, S. y Kunii, D.;** Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. En: Fifth Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, USA (1955).

**Yang, J. y Volesky, B.;** Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass, *Water Research*, **33** (15), 3357-3363 (1999).

**Yang, J. y Volesky, B.;** Modelling Uranium–proton ion exchange in biosorption, *Environmental Science and Technology*, **33** (22), 4079-4085 (2000).

**Yee, N.; Bennning, L.G.; Phoenix, V.R. y Ferris, F.G.;** Characterization of metal-cyanobacteria sorption reactions: a combined macroscopic and infrared spectroscopic investigation, *Environmental Science and Technology*, **38** (3), 775-782 (2004).

**Yetis, U.; Dolek, A.; Dilek, F.B. y Ozcengiz, G.;** The removal of Pb (II) by *Phanerochaete chrysosporium*, *Water Research*, **34** (16), 4090-4100 (2000).

**Young, R.;** Cellulose Structure Modification and Hydrolysis, Wiley, New York, USA (1986).

**Yun, Y.-S.; Park, D.; Park, J.M. y Volesky, B.;** Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass, *Environmental Science and Technology*, **35** (21), 4353-4358 (2001).

### Z

**Zhang, Y. y Banks, C.;** A comparison of the properties of polyurethane immobilised *Sphagnum* moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns, *Water Research*, **40** (4), 788-798 (2006).

**Zhou, T.; Zhou, G.; Song, W.; Eguchi, N.; Lu, W.; Lundin, E.; Jin, T. y Nordberg, G.;** Cadmium-induced apoptosis and changes in expression of p53, c-jun and MT-I genes in testes and ventral prostate of rats, *Toxicology*, **142** (1), 1-13 (1999).

**Zhou, D.; Zhang, L. y Guo, S.;** Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads, *Water Research*, **39** (16), 3755-3762 (2005).

**Zouboulis, A.I.; Tousou, E.G.; Matis, K.A. y Hancock, I.C.;** Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **74** (5), 429-436 (1999).

**3rd New International Dictionary;** Merriam, Chicago, USA (1976).



# SUMMARY OF THE THESIS

---

Characterization and application of residual biomass to heavy metals removal



### **1. INTRODUCTION**

The accumulation of heavy metal contaminants in the environment has become a concern due to growing health risks to the public. The specific problem associated with heavy metals in the environment is their accumulation in the food chain and their persistence in nature. The heavy metals cadmium, chromium and lead are among the most common pollutants found in industrial effluents (Matheickal and Yu, 1996; Sheng et al., 2004).

Several processes have been used and developed over the years to remove metals dissolved in industrial wastewaters: chemical precipitation, ion exchange, membrane filtration, solvent extraction or adsorption (Kojima and Lee, 2001; Chiron et al., 2003; Gupta and Ali, 2004). In conventional practice, precipitation is the most common technology for metals removal but this method leads to the production of toxic sludge (Vázquez et al., 2002). On the other hand, solvent extraction techniques are not suitable for effluents containing less than 1 g/l of targeted heavy metals and ion exchange processes are too expensive due to the high cost of synthetic resins (Selatnia et al., 2004). Ion exchange can remove dissolved metals very effectively. However, since it is expensive it is not widely applied particularly for large scale clean-up operations such as, for example, mining effluent treatment. In summary, the currently practiced technologies for removal of heavy metals from industrial effluents appear to be inadequate, creating often secondary problems with metal-bearing sludges that are extremely difficult to dispose of (Volesky, 2003a). For that, new separation methods are required that reduce heavy metal concentrations to environmentally acceptable levels at affordable cost (Klimmek et al., 2001; Han et al., 2006a).

#### **Biosorption**

Biosorption of heavy metals has been considered as an alternative cost-effective means for the treatment of these wastewaters. Biosorption has been defined as the property of certain biomolecules (or types of biomass) to bind and concentrate selected ions or other molecules from aqueous solutions. As opposed to a much more complex phenomenon of bioaccumulation based on active metabolic transport, biosorption by dead biomass

(or by some molecules and/or their active groups) is passive and based mainly on the “affinity” between the (bio-)sorbent and sorbate (Volesky, 2007).

A number of different metal-binding mechanisms has been postulated to be active in biosorption metal uptake such as:

- Ion exchange, is the interchange of ions which are formed by molecular or atomic species either losing or gaining electrons.
- Complexation, is defined as the formation of a species by the association of the metal ion and other or more species of the biomass surface.
- Physical adsorption, is a process non-specific by which metal ions adhere to surface biomass. The forces attracting the metal ions to the solid surface are relatively weak.
- Microprecipitation, results when the solubility of the sorbate reaches its limit.

Due to the complexity of biomaterials used it is quite possible that at least some of these mechanisms are acting simultaneously to varying degrees depending on the biosorbent and the solution environment (Volesky, 2001).

The particular amount of metal bound depends not only on the given biosorbent but also on the type of the metal ion, its concentration as well as other physico-chemical factors such as the solution temperature, pH, ionic strength and ion interference by other metals presents.

### **Binding sites**

For adsorption of heavy metals, surface chemistry of the biosorbent plays a key role since adsorption is favoured by the presence of oxygen-containing functional groups which can be very different according to the nature of the biosorbent: carbonyl, carboxylic, phosphate, sulphate, sulfhydryl, amine, amide and hydroxyl groups are the most commonly found (Cox et al., 1999; Volesky, 2003a). These specific functional groups are essential for the adsorption of heavy metals due their chelating attributes. In particular, acidic groups (such as carboxylic, sulfhydryl and hydroxyl ones) for pH values greater than  $pK_a$  are mainly in dissociated form and these groups become mostly

available for the attraction of cations. Whether any given group is important for biosorption of a certain metal by a certain biomass depends on factors as:

- Quantity of sites in the biosorbent material
- Accessibility of the sites
- Chemical state of the site, i.e. availability
- Affinity between site and metal, i.e. binding strength

In particular, in this work, acid–base properties are especially studied by potentiometric titrations. And for completing the structural and bonding information the Fourier-transform infrared (FTIR) analysis can be considered before and after metal biosorption.

### **Solid wastes of the olive oil industry as biosorbents**

Biosorbent materials are derived from raw microbial, seaweed, plants or even some agricultural or industrial wastes. The first major challenge for the biosorption field was to select the most promising types of biomass from an extremely large pool to readily available and inexpensive biomaterials. Recently, the use of biosorbents from numerous lignocellulosic agro-wastes has received much attention in sorption of heavy metals, because they are inexpensive and have high adsorption properties (Krishnani et al., 2007).

The olive oil industry has been troubled with what to do with their solid wastes because of the high content of organic carbon (cellulose, hemicellulose, lignin and polyphenols). Recently some olive oil wastes have been considered as biosorbents of heavy metals with a promising result (Gharaibeh et al., 1998; Pagnanelli et al., 2002; Pagnanelli et al., 2003; Vegliò et al., 2003; Blázquez et al., 2005; Calero et al., 2006; Doyurum and Çelik, 2006; Fiol et al., 2006; Malkoc et al., 2006).

The European Union is the main producer and consumer of olive oil in the world and generates a big amount of waste from the olive oil production. The total production of olive oil reaches 1.75 million tons, being the worldwide production around 2.3 million tons. Spain is leader in this field, with a 30 % worldwide production, followed by Greece and Italy (Miranda et al., 2007). The technology for olive oil extraction in Spain

has progressed significantly in the last decades, first since the beginning of the seventies, when the three-phase centrifugation system appeared and then, during the early nineties, when the new two-phase centrifugation system was developed.

In this work, Olive Stone (OS), the two-phase Olive Mill Solid (OMS) and Olive Tree Pruning (OTP) were chosen as possible biosorbents of heavy metals.

The metal selected for the experimental assays was lead due to its high toxicity and to the fact that this element is used in several industrial activities with strong implementation on Spain. Lead is a recognized environmental pollutant that acts as a cumulative poison. Inorganic  $Pb^{2+}$  is an enzyme inhibitor, which also affects the nervous system. The major environmental sources of metallic lead and its salts and oxides are paints and pigments, battery industries, lead smelters, etc. (Bhattacharjee et al., 2003).

Lead biosorption studies were made in batch systems, for the three selected wastes. Effects of pH, initial lead concentration, adsorption time and solid/liquid ratio on lead removal were investigated. But also a binary system (lead-chromium) has been deeply studied considering different levels of metal concentrations.

The aim of this work was duplex:

- to characterize chemically these oil olive solid wastes with special attention to the acid-base properties and the modelling of titration curve according to different possible active groups;
- to study the biosorbent performances of these three materials on the base of the different lead removal capacities, kinetic behaviour, type of equilibrium, curve, thermodynamic parameters and so on.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1. BIOSORBENTS**

- *Olive stone* (OS) is provided by an oil extraction plant “Orujera Ubetense, Sociedad Cooperativa Andaluza” located in Ubeda, province of Jaen (Spain). The stones were obtained from the separation process of the olive cake with an industrial pitting machine.
- *Olive mill solid* (OMS) is provided by the same oil extraction plant, “Orujera Ubetense, Sociedad Cooperativa Andaluza” located in the province of Jaen (Spain).
- *Olive tree pruning* (OTP) is obtained of the olive tree pruning process in Jaen (Spain).

The three solids were milled and 0.710-1.000 mm fraction was chosen for the entire characterization and biosorption tests.

### **2.2. BIOSORBENT CHARACTERIZATION TESTS**

#### **2.2.1. Organic elemental analysis, water and fat contents**

Elemental analysis was performed with an EA 1108 CHNS elemental analyzer (Fison’s Instruments). The oxygen content was obtained indirectly by difference. Elemental analysis results are expressed on a dry basis.

The water content was determined after drying at 60 °C following the version of Pepper et al. (1952).

The total fat content was determined gravimetrically after Soxhlet extraction with n-hexane according to Commission Regulation (EEC) N. 2568 (1991).

#### **2.2.2. Lignin, cellulose and hemicellulose contents**

For these determinations, first removal of soluble extractives was performed according to TAPPI T-204 cm-97 and TAPPI T-207 om-93.

Lignin and  $\alpha$ -cellulose were determined according to the Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI T 222 om-83 and TAPPI T 203 os-74) and holocellulose according to Browning (1967). Hemicelluloses concentration was calculated as the difference between holocellulose and  $\alpha$ -cellulose.

### **2.2.3. Determination of point of charge zero and isoelectric point: pH drift method and zeta potential measurements**

The determination of the point of charge zero, PZC, of the samples was carried out using the pH drift method following a procedure similar as described by Rivera-Utrilla et al., (2001) and the isoelectric point, IEP, was determined measuring zeta potential.

#### **2.2.3.1. pH drift**

50 mL of distilled water was placed in a jacketed, constant temperature (25°C) titration vessel. Nitrogen was bubbled through the solution to remove dissolved gases and to stabilise the pH by preventing the further dissolution of CO<sub>2</sub>. The pH was adjusted to a value between 3 and 6 by adding HCl 0.1M or NaOH 0.1M. Biosorbent sample (0.5 g) was added to the solution and the suspension was allowed to equilibrate, with stirring, for 2 h. The final pH was measured and was plotted against the initial pH. The pH at which the curve crossed the line pH initial = pH final was taken as the point of zero charge (PZC).

#### **2.2.3.2. Zeta potential**

Zeta potentials of the three solids in solutions with pH values 3-11 were measured by zeta potential analyzer at 25 °C. This study of the effect of pH on the zeta potential of the wastes was carried out in Erlenmeyer flasks. Thus, 0.5 g of biosorbents was added to an Erlenmeyer containing 50 mL of water and the mixture was placed for 2 h in an orbital shaker at 25°C. The pH of the solution was then adjusted with 0.1 M HCl or NaOH solutions and continuous shaking was promoted for 2 h. The zeta potential was then measured and the final pH recorded. The pH at which the zeta potential was zero was taken as the point of zero charge (PZC).

#### **2.2.4. Determination of the total number of binding sites by potentiometric titration**

The total number of binding sites can be evaluated by measuring the proton exchange capacity using potentiometric titrations.

Potentiometric titration measurements were carried out using an automated titrator (Metrohm 794 Basic Titrino) in conjunction with a computer. Samples of the solids of about 2 g in 50 mL were placed in a jacketed glass vessel thermostated at 25 °C. To eliminate the influence of atmospheric CO<sub>2</sub>, the suspension was continuously saturated with N<sub>2</sub>. Volumetric standard NaOH (0.1 M) and HCl (0.1 M) were used as the titrants added in maximum volumes of 75 µL. The solid suspension was agitated by a magnetic stirrer (500 rpm) with equilibration times of 2 min between successive additions of base or acid. The experiments were done in the pH range 2.5–10.5 by duplicate.

#### **2.2.5. Total organic carbon in solution (TOC)**

The total organic carbon (TOC) was determined using Dr Lange Method LCK 383 for the range (5-50 mg/L). This test is commonly used to indirectly measure the amount of organic compounds in water.

The liquid samples were prepared by adding 0.5 g of the ground wastes to 200 mL of distilled water and extracting samples at different times. For the determination the liquid sample is initially introduced to an inorganic carbon (IC) removal stage, where acid is added to the sample. At this point, the IC is converted into carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) gas that is stripped out of the liquid by a sparge carrier gas. The remaining inorganic carbon-free sample is then oxidized and the carbon dioxide generated from the oxidation process is directly related to the TOC in the sample.

#### **2.2.6. Water-soluble phenolic substances**

The water-soluble phenolic substances were determined using the Folin-Ciocalteu's reagent (Singleton and Rossi, 1965). First, 0.5 mg of solid was suspended in 100 mL of distilled water and mixed during 2 h, after that, the liquid was filtrated and then samples of the filtrate (1 mL, triplicate) were introduced into 30 mL test tubes followed by

---

0.5 mL of Folin-Ciocalteu's reagent, 10 mL of sodium carbonate (7.5 % w/v) and 13.5 mL of distilled water. The tubes were vortexed, covered with parafilm and allowed to stand for 60 min. Absorption at 670 nm was measured. If the sample absorbance exceeded 1, the sample was appropriately diluted to give reading less than 1. Total phenol contents were expressed in mg per g dried biosorbent.

### **2.2.7. FTIR analysis**

An IR analysis was performed with a Fourier Transform Infrared Spectrometer (Nicolet 20SBX) to identify the chemical groups present in the biosorbent and complete the study of the functional groups. Each 1mg dried sample (24 h P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) was mixed with 200 mg of KBr (Spectranal) and pressed under vacuum. The tablet recovered with a clip, was immediately analyzed with a spectrophotometer in the range of 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> with a resolution of 1 cm<sup>-1</sup>. The influence of atmospheric water and CO<sub>2</sub> were always subtracted.

## **2.3. BIOSORPTION BATCH EXPERIMENTS**

### **2.3.1. Single system**

The experiments were performed by mixing 0.5g of biosorbent in 50mL of the synthetic metal ion solution with a predetermined concentration of metal ion. Solutions of lead was prepared in distilled water using Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

These solutions were taken and placed in a 100 mL encased reactor that is connected to a thermostat-controlled bath, pH of the solution was adjusted with 0.1M HCl or 0.1M NaOH solutions and temperature set at the desired value.

Once the operation time had elapsed, the liquid phase was taken out of the reactor, centrifuged for 10 min, then the supernatant cadmium solution was filtered and analysed by atomic absorption spectrophotometry.

The amount of metal ions sorbed at equilibrium per unit mass of biosorbent was determined according to the following equation (Yang and Volesky, 1999):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad (1)$$

where  $q_e$  is the metal uptake at equilibrium, in mg metal/g of the biosorbent,  $V$ , the liquid volume (L),  $C_i$ , the initial concentration of metal in the solution (mg/L),  $C_e$ , the equilibrium concentration of the metal in the solution (mg/L), and  $m$ , the amount of the biosorbent sample on a dry basis (g).

Each experiment was carried out at least twice to check reproducibility of the results and biomass-free blanks were used as control.

#### **2.3.1.1. Effect of solution pH**

The effect of pH on the adsorption capacities of OS, OMS and OTP was investigated using solutions of 10 mg/L of metal ion concentration a pH range of 1–6 at 298 K. 0.5 g of biosorbent was added to 50 mL of Pb(II) solution. Flasks were agitated on a shaker for 120 min to ensure that equilibrium was reached. Then the mixture was centrifuged and filtrated and finally, the concentration of metals in the supernatant solution was measured. Also blank tests were performed using the same conditions but without biosorbent.

#### **2.3.1.2. Effect of the biosorbent concentration**

For this study, batch biosorption tests were done at different biosorbent concentrations at the initial lead concentration of 10 mg/L at different values of pH (4, 5 and 6). The temperature was controlled with a water bath at the temperature of 298 K. The solid was kept in contact with the solution for 120 min.

#### **2.3.1.3. Effect of the sorbent particle size**

The original solid waste, with a size ranging between 4 and 8 mm, was ground in a hammer mill and sorted according to size with a high vibration sieve. The effect of the sorbent particle size on the adsorption capacities of OS, OMS and OTP was investigated using solutions of 10 mg/L of lead ion concentration at pH 5 and at 298 K.

#### **2.3.1.4. Effect of contact time**

Batch biosorption tests were done at different contact time at the initial metal ion concentration of 10 mg/L, and biosorbent concentration of 10 g/L in 50mL solution. The temperature was controlled with a water bath at the temperature of 298 K. The pH value chosen was pH 5. The solid was kept in contact with the solution for different time periods (1, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 210, 240, 270, 300 and 360 min), were centrifuged and filtrated and then the concentration of metal ion in the supernatant solution was analyzed using an atomic absorption spectrometry.

#### **2.3.1.3. Kinetic studies**

The experimental conditions used in the kinetic biosorption tests were: solid-liquid 10 g/L; temperature 25, 40 and 60 °C; concentration: 10 mg/L; pH 5; time 0-120 min.

#### **2.3.1.4. Equilibrium studies**

Equilibrium isotherm studies were conducted at 25, 40 and 60 °C with constant amount of biosorbent (10g/L) at the constant pH 5, during 120 minutes and for initial metal concentration between 10-1000 mg/L, to evaluate the solid for the removal of lead. The samples were then centrifuged and analysis was performed as said before.

#### **2.3.2. Binary system**

Batch binary uptake studies were conducted by contacting 0,5 g quantities of solid with series of 50 mL binary solutions containing lead and chromium in concentrations varying from 10 to 1000 mg/L in 100 mL Erlenmeyer flasks. Contact was for 2 h (which was shown in preliminary single system experiments to ensure equilibrium) and at a temperature of 25 °C. The initial pH was adjusted to 5, as required with HCl 0.1 M or NaOH 0.1 M using a pH meter before the addition of the solid sample. The pH was not controlled during contact and final pH values were recorded. Following centrifugation (at 4000 rev min<sup>-1</sup> for 10 min), the final metal concentration of the supernatant was determined using a Perkin Elmer 3100 atomic absorption spectrophotometer. Biosorbent-free control flasks were included in all cases. All



### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### **3.1. BIOSORBENT CHARACTERIZATION TESTS**

##### **3.1.1. Elemental analysis, water, fat, lignin, cellulose and hemicellulose contents**

In **Table 2** a summary of the elemental analyses, water and fat contents and the amount of the main organic constituents of the OS, OMS and OTP samples is presented. It is important to note a similar elemental analysis for the three solids. The relevant information is the high oxygen (>34 %) and carbon content (>50 %) and the low percentage of sulphur (<0.1 %) and nitrogen (<0.7 %) of the three olive wastes. OS and OTP have low water content (<10 %) and not fats, however; OMS has a high water content (>50 %) and a considerable fat content (>4 %). It has been attributed mainly to its way of obtaining.

The main organic constituents of the OS, OMS and OTP samples were lignin, hemicellulose and cellulose, which approximately accounted for 404, 271 and 322 g/kg free extracts, respectively for OS; 432, 166 and 366 g/kg, respectively for OMS and 198, 272 and 210 g/kg for OTP. It is observed that the lignin content is very similar for both OS and OMS, whereas for OTP the lignin content is significantly lower. In the case of cellulose, the values are nearly coincident for OS and OP, being in this case the lower value for OMS. Regarding hemicellulose, OTP has the lower amount of that component.

On the other hand, if each biosorbent is studied separately, it is noted that the greatest component for OS is lignin. OMS also has a high content of lignin, nearly three times the cellulose content. For these two residues, the three components analyzed virtually amount to 100 % of the material-free extracts. As to OTP, the cellulose is the largest component followed by the hemicellulose and lignin, and in this case the sum of three components studied doesn't reach the 70 % of the material free extracts which suggests the presence of at least 30 % of other constituents.

Table 2. Elemental analyses and determinations of water, fat, lignin, cellulose and hemicellulose content for the three olive oil wastes.

Sample	% Water	% Fat (% dry basis)	Lignin (g/kg free extracts)	Cellulose (g/kg free extracts)	Hemicellulose (g/kg free extracts)	Elemental analysis (% dry basis)				
						% C	% H	% N	% S	% O
OS	5.43	---	403.8	271.4	321.8	52.34	7.11	0.03	< 0.1	40.47
OMS	54.18	4.30	432.0	165.6	365.8	57.82	7.05	0.65	< 0.1	34.43
OTP	5.36	---	197.6	271.9	210.4	51.27	6.75	0.70	< 0.1	41.23

### 3.1.2. Potentiometric titrations

Titration is often used to characterize the type of functional groups and their concentrations on the biosorbent surface, which is very important in evaluating its adsorption capacity and mechanisms of biosorption (Pagnanelli et al., 2000; Reddad et al., 2002; Yee et al., 2004). **Figure 1** shows the native samples titration data where a buffering effect of the suspended solids was observed. But the titration curves of these materials didn't possess well-defined inflection points. This buffering effect increased as the following order: olive stone - olive tree pruning – olive mill solid and can predict that olive mill solid is richer in active sites than olive tree pruning and olive stone. An approach of the quantitative evaluation of the total concentration of acidic sites was obtained by the graphic method of Gran (1950). The values are reported in **Table 3**.

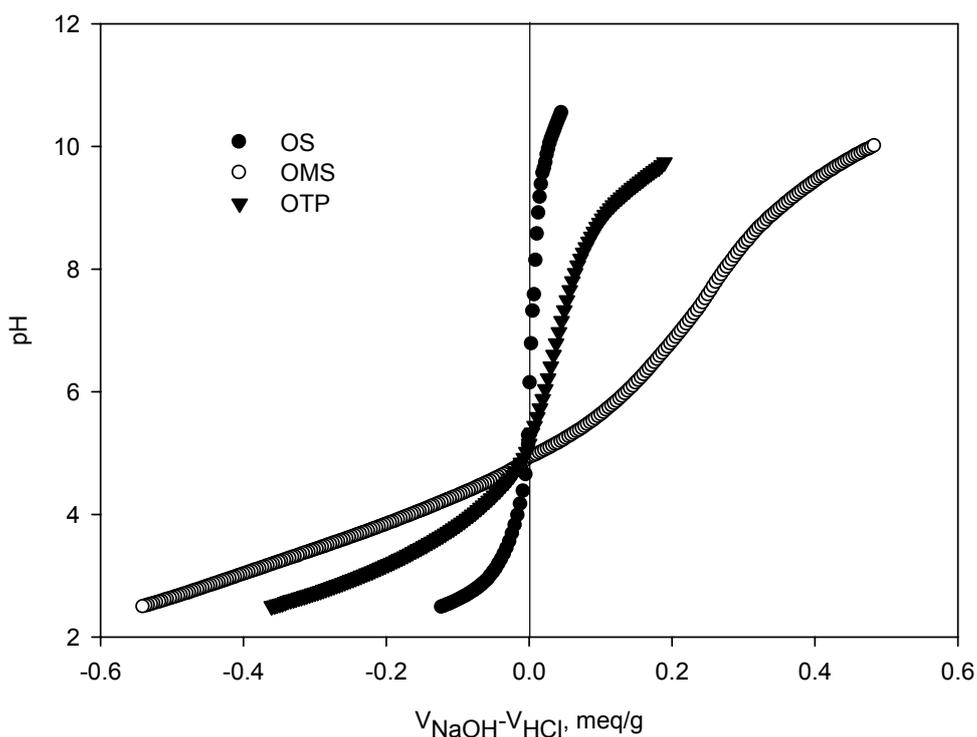


Figure 1. Experimental data of continuous potentiometric titrations.

For the modelling, basic titration data (pH versus volume) were transformed into charge-pH curves, for that  $Q$ , equal to the total negative charge concentration in the

solid (mol/g), was defined and calculated by the charge balance for each titration point as follows:

$$[\text{Na}^+]_{\text{added}} + [\text{H}^+] = Q + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]_{\text{added}} \quad (2)$$

where the term Q represents the sum of the concentrations of all the types (here two) of ionized groups.

Considering that the concentration of  $\text{Na}^+$  added is equal to  $V_b C_b / V_T$  and the concentration of  $\text{Cl}^-$  is equal to  $V_a C_a / V_T$ , the following equation can be obtained

$$Q(\text{mol/g}) = \frac{(V_b \cdot C_b - V_a \cdot C_a) + ([\text{H}^+] - K_w / [\text{H}^+]) \cdot V_T}{m} \quad (3)$$

where  $V_b$  (mL) and  $V_a$  (mL) are the base and acid volumes,  $C_b$  (mM) and  $C_a$  (mM) are the base and acid concentrations,  $V_T$  is the total volume (mL) of the suspension and  $m$  is the solid amount (g) and  $K_w$  is the ionization constant of water.

In **Figure 2**, Q versus equilibrium solution pH was represented for the three wastes. The crossover point or point of zero charge (PZC) was a measure of the total basicity or acidity of the adsorbent surface. The shapes of the representations suggested that the biosorbents possessed a heterogeneous surface with significant contribution of acidic groups because their surfaces were negative at pH values  $> 5$ . The titration curve of OMS was on top of OTP and OS. Clearly, the OMS biosorbent had higher site concentrations than OTP and OS, in the whole pH range.

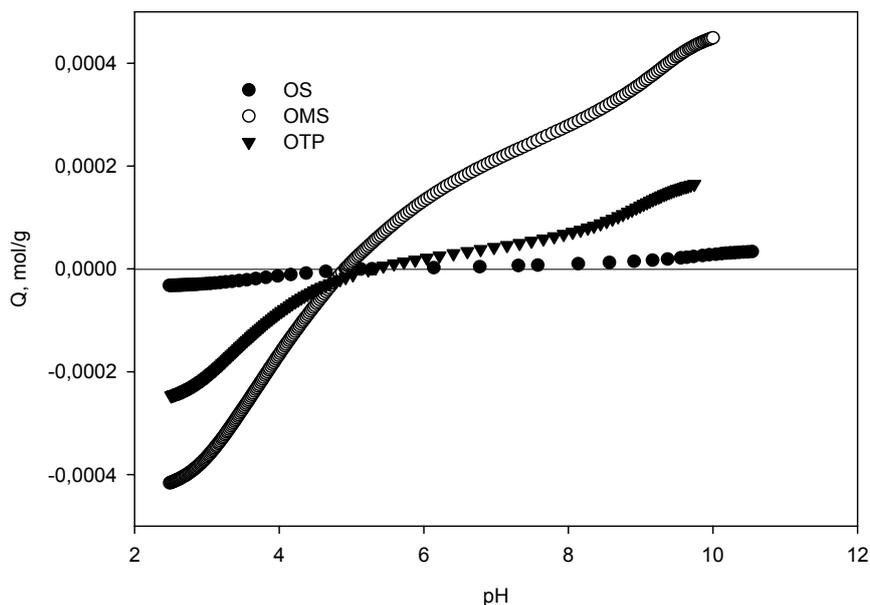


Figure 2. Representation of Q versus pH of OS, OMS and OTP samples

The number and kinds of functional groups was denoted by the first derivative of titration curves (Q versus pH). The first's derivatives of the Q versus pH curves  $[dQ/dpH]$  represent apparent proton-affinity distribution of the entire solid analyzed. If there were two or three different surface functional groups with significantly different pK values, peaks appeared on the first derivative curve and each peak could be considered in isolation. **Figure 3** revealed that the apparent proton-affinity distributions for the three samples were similar and that there were at least two main functional groups on the surface of the olive oil wastes, one in the acid region (pH=3-5) and other in the basic one (pH=8-11).

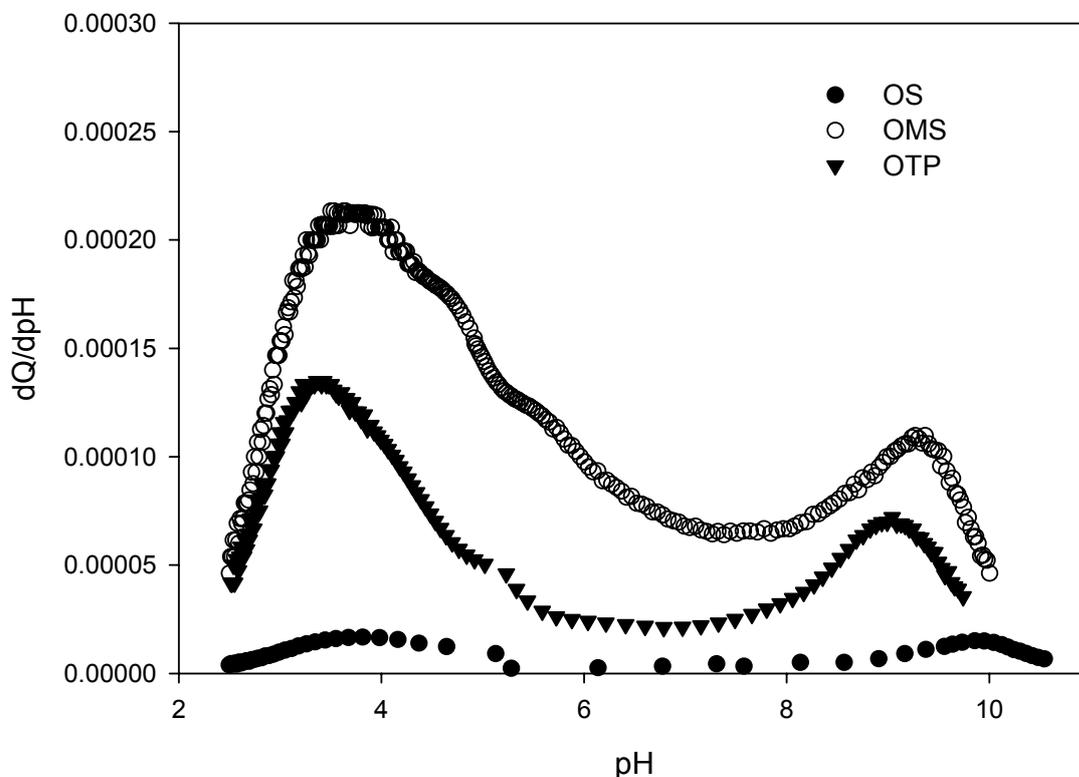
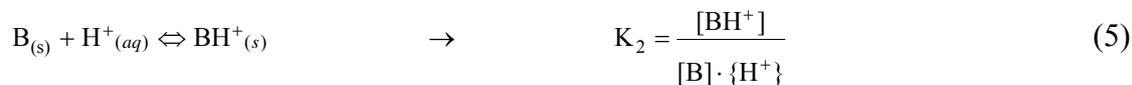


Figure 3. First derivative of titration of the Q versus pH curves of the three wastes analyzed.

To evaluate the concentration of the functional groups on biosorbent surface, chemical models incorporating the reactions between the groups and the protons in the solution were considered. In these solids, the best and simplest agreement between calculated and experimental data was obtained by proposing a discrete model that assumes the presence of two kinds of protonation sites in isolation, one in the acid region which provided negative charge and other in the basic one which provided positive charge.

Assuming that the basic model concepts were correct, the following reactions between the surface groups and the protons in the solution were considered,



where  $A^-$  and  $BH^+$  are simplified representations of the ionic organic functional group,  $\{ \}$  is molar activity in solution and  $[ ]$  denotes the molar surface concentration.

In this model,

$$Q = [A^-] - [BH^+] \quad (6)$$

On other hand, the mass balance equations are:

$$[A]_T = [AH] + [A^-] \quad (7)$$

$$[B]_T = [BH^+] + [B] \quad (8)$$

where  $[A]_T$  y  $[B]_T$  are the total concentrations of the sites in moles/g.

These mass balance equations were combined with the apparent equilibrium constants to obtain a relation among the species in the solid phase and protons containing the adjustable parameters, so, the total negative charge concentration in the solid  $Q$  obtained from the charge balance for each titration point could be expressed as

$$Q = \frac{[A]_T}{(1 + 10^{(-pK_1 - pH)})} - \frac{[B]_T}{(1 + 10^{(pH + pK_2)})} \quad (9)$$

which allowed obtaining the four adjustable parameters of this model ( $pK_1$ ,  $pK_2$ ,  $[A]_T$  and  $[B]_T$ ). In **Table 3** were reported these parameters obtained by a non-linear regression method (discrete model).

Considering the polyfunctional nature of the olive oil wastes surface and that there is only a small difference in the dissociation constants of the different acidic groups was

easy predict overlapping of the pK values (Zhang y Banks, 2006). For that, a continuous approach based on proposed discrete model was proved as a better representation of experimental data. The continuous approach relates the total fraction of protonated sites on the biosorbent ( $\theta_{i,j}$ ) with hydrogen ion concentration in solution by the following general integral,

$$\theta_{i,j} = \int_{\Delta \log K_{i,j}} \phi_{i,j} f(\log K_{i,j}) d \log K_{i,j} \quad (10)$$

where the subscript “i” is referred to acid or basic site (i=A, acid site; i=B basic site),  $\phi_{i,j}$  is the local isotherm of proton binding on the generic free active site “j” and  $f(\log K_{i,j})$  is the distribution function of the affinity constant over a specified range ( $\Delta \log K_{i,j}$ ).

So, the relation between the total fraction of protonated sites ( $\theta_j$ ) and total negative charge concentration in the solid, Q, can be expressed as,

$$Q = \sum_{j=1}^n [A_j]_T \cdot (1 - \theta_{A,j}) - \sum_{j=1}^m [B_j]_T \cdot \theta_{B,j} \quad (11)$$

Assuming a Langmuir isotherm for proton binding and a quasi-Gaussian Sips distribution for logarithm of the affinity constants (De Wit et al., 1993; Pagnanelli, 2003), the total negative charge concentration in the solid for our supposition of only one acid site and only one basic one was,

$$Q = \frac{[A]_T}{1 + \left(10^{(-p\tilde{K}_1 - pH)}\right)^{m_1}} - \frac{[B]_T}{1 + \left(10^{(pH + p\tilde{K}_2)}\right)^{m_2}} \quad (12)$$

where  $p\tilde{K}_1$  and  $p\tilde{K}_2$  are the median value of  $f(\log \tilde{K}_1)$  and  $f(\log \tilde{K}_2)$  distributions and  $m_1$  and  $m_2$  are shape parameters resembling the distribution dispersion. The parameters of this continuous model were reported also in **Table 3**.

---

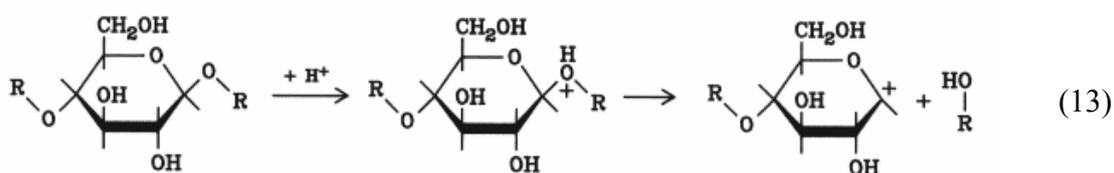
Table 3. Values of adjustable parameters and standard deviations for discrete and continuous models of OS, OMS and OTP titration curves and active site concentrations estimated by Gran's method (mol/g).

Gran Method's														
Sample	$Q_{\max}$	$\Delta Q_{\max}$	$Q_{\max}$ discrete	$Q_{\max}$ continuous										
OS	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$6.94 \cdot 10^{-5}$	$7.88 \cdot 10^{-5}$										
OMS	$8.83 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$9.45 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$										
OTP	$4.57 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5.25 \cdot 10^{-4}$	$6.18 \cdot 10^{-4}$										
Discrete model														
Sample	$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	$pK_A$	$\Delta pK_A$	$pK_B$	$\Delta pK_B$	$SS_{R,}$ $\text{mol}^2/\text{g}^2$	$R^2$				
OS	$3.70 \cdot 10^{-5}$	$5.91 \cdot 10^{-7}$	$3.24 \cdot 10^{-5}$	$4.07 \cdot 10^{-7}$	-3.98	0.04	-9.51	0.05	$1.25 \cdot 10^{-10}$	0.997				
OMS	$5.54 \cdot 10^{-4}$	$7.71 \cdot 10^{-6}$	$3.91 \cdot 10^{-4}$	$6.30 \cdot 10^{-6}$	-4.23	0.03	-9.19	0.05	$5.28 \cdot 10^{-7}$	0.975				
OTP	$2.78 \cdot 10^{-4}$	$4.27 \cdot 10^{-6}$	$2.47 \cdot 10^{-4}$	$3.46 \cdot 10^{-6}$	-3.83	0.03	-9.39	0.04	$3.63 \cdot 10^{-8}$	0.990				
Continuous model														
Sample	$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	$pK_A$	$\Delta pK_A$	$pK_B$	$\Delta pK_B$	$m_A$	$\Delta m_A$	$m_B$	$\Delta m_B$	$SS_{R,}$ $\text{mol}^2/\text{g}^2$	$R^2$
OS	$4.18 \cdot 10^{-5}$	$6.17 \cdot 10^{-7}$	$3.70 \cdot 10^{-5}$	$5.03 \cdot 10^{-7}$	-3.87	0.02	-9.64	0.04	0.66	0.02	0.61	0.02	$1.22 \cdot 10^{-11}$	0.999
OMS	$6.98 \cdot 10^{-4}$	$8.07 \cdot 10^{-6}$	$5.49 \cdot 10^{-4}$	$4.28 \cdot 10^{-6}$	-3.91	0.01	-9.65	0.07	0.49	0.01	0.29	0.01	$3.86 \cdot 10^{-9}$	0.999
OTP	$3.15 \cdot 10^{-4}$	$3.44 \cdot 10^{-6}$	$3.03 \cdot 10^{-4}$	$2.48 \cdot 10^{-6}$	-3.53	0.01	-9.66	0.03	0.69	0.01	0.37	0.01	$5.93 \cdot 10^{-10}$	0.999
OS*	$4.01 \cdot 10^{-5}$	$5.19 \cdot 10^{-7}$	$3.32 \cdot 10^{-5}$	$4.73 \cdot 10^{-7}$	-3.85	0.02	-9.52	0.03	0.68	0.01	0.63	0.02	$1.10 \cdot 10^{-11}$	0.999
OMS*	$2.18 \cdot 10^{-4}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$2.02 \cdot 10^{-5}$	-3.87	0.03	-9.05	0.05	0.06	0.01	0.58	0.06	$4.34 \cdot 10^{-10}$	0.999
OTP*	$2.50 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-5}$	$2.62 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-5}$	-3.37	0.04	-9.89	0.03	0.71	0.05	0.25	0.05	$1.57 \cdot 10^{-9}$	0.999

\* After washing

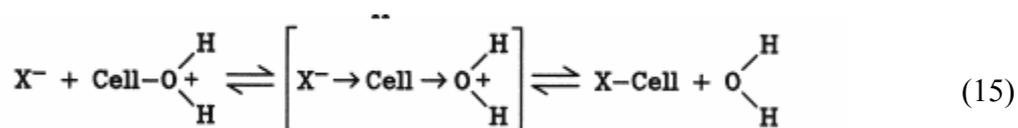
Similarities were observed when comparing the  $pK_1$  values obtained for the three wastes. The  $pK_1$  values obtained between -3 and -5 correspond to carboxylic groups; it is in agreement with reported in literature (Seki and Suzuki, 1998; Figueira et al., 1999; Pagnanelli et al., 2003; Naja et al., 2005). The carboxylic groups are generally the most abundant acidic functional group in some biosorbents, and the biosorption capacity is directly related to the presence of these sites on the surface of the solid because part of the metal ion uptake is due to a chemical reaction between the metal ion and the carboxyl group (binding site) (Chen et al., 2007).

For explaining positive values of  $Q$ , reactions in acidic medium of hemicellulose and cellulose (basic components of the studied wastes) were supposed, based on the hydrolysis of the  $\beta$ -glucosidic linkages between the glucose base units. In this supposed reaction the acetal oxygen of the glucosidic linkage is protonated. Then, through heterolysis, an intermediate carbonium ion is formed, causing chain-splitting. The carbonium ion finally can react with the  $Cl^-$  present in the solution. The reaction is a first-order reaction and its speed is strongly dependent on the acid and the cellulosic material. The following reaction scheme illustrates it



But the positive charge on the biosorbent surface can also be correlated well with other reactions as the following one where the alcoholic hydroxyl groups of cellulose that are polar, are substituted by nucleophilic groups assuming the formation of a cellulose oxonium ion. Then a surplus of esterification reactant will lead to the formation of the corresponding ester,





In conclusion, the reaction that provides positive charge to the biosorbent can't indicate with absolute certainty.

On the other hand, it is important to note that the overlapping of the pK values don't let distinguish other functional groups presents in the main components of the olive oil wastes.

Finally, in **Figures 4, 5 and 6** calculated titration curves of discrete and continuous models were compared with the experimental data for OS, OMS and OTP, respectively. The goodness of the model fit to experimental data is observed in these figures. But the criterion more important to considerer the proposed models as possible real models is the coherence of the chosen representation with literature results and with the chemical constitution of the selected wastes.

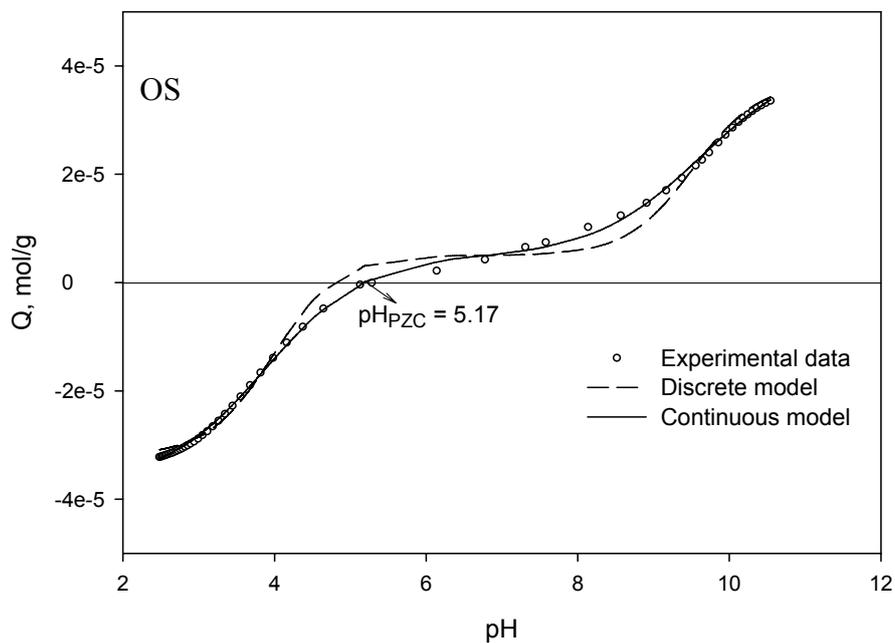


Figure 4. Comparison among experimental data of potentiometric titrations and discrete and continuous model predictions for OS.

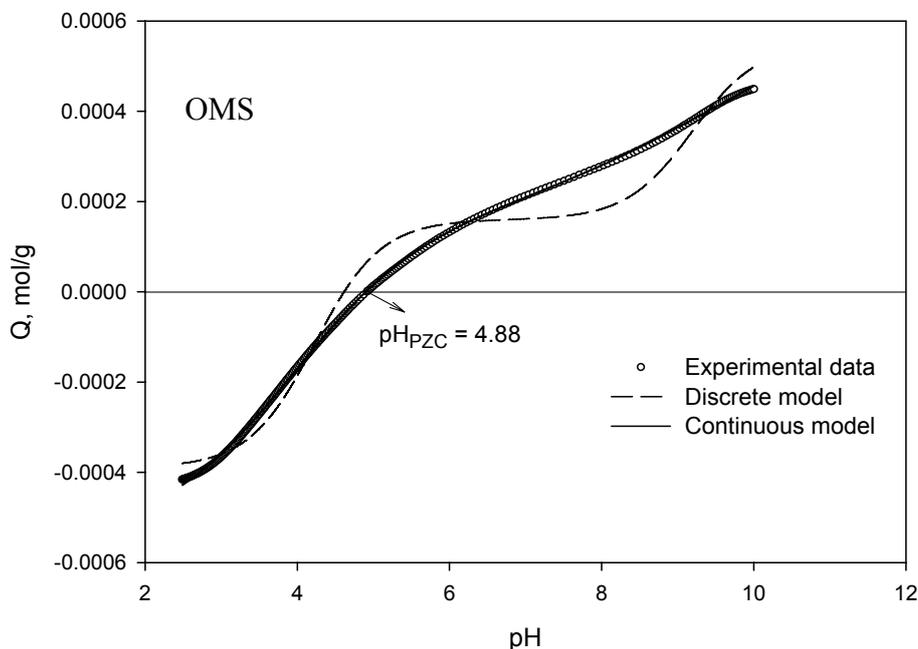


Figure 5. Comparison among experimental data of potentiometric titrations and discrete and continuous model predictions for OMS.

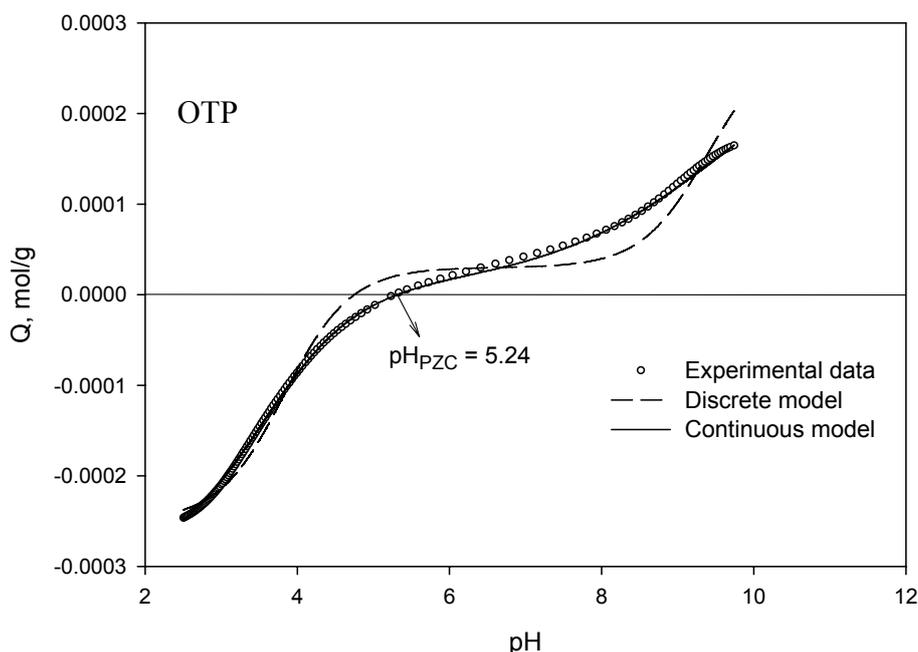


Figure 6. Comparison among experimental data of potentiometric titrations and discrete and continuous model predictions for OTP.

### **3.1.3. Determination of point of charge zero (PZC) and isoelectric point (IEP): pH drift and zeta potential**

As potentiometric titrations showed, the surface charge of solids was a function of pH and the uptake of heavy metals by natural sorbents was strongly affected by it (Kratochvil and Volesky, 1998; Esposito et al., 2001; Pagnanelli et al., 2003; Naja et al., 2005; Fiol et al., 2006). The effect of pH was explained in terms of point of charge zero (PZC) and isoelectric point (IEP). **Figure 7** shows the pH drift tests for all samples. The pH of the point of zero charge,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , corresponds to that at which the curve crosses the straight line that fits the points Initial pH = Final pH. The  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  of the samples were determined from this figure and their values were written in it. The results for the  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  showed that all the wastes, have a acidic surface. At lower pH values the surface charge of the solids is positive and cations adsorption is not favourable also hydrogen ions compete strongly with metal ions for the active sites, so biosorption is small. Above  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  the surface charge of the sorbent is negative and to bind cations is favoured but a

pH value greater than a determined value precipitation of heavy metal ion can be observed, then a compromise situation can be chosen (Rivera-Utrilla et al., 2001; Khormaei et al., 2007).

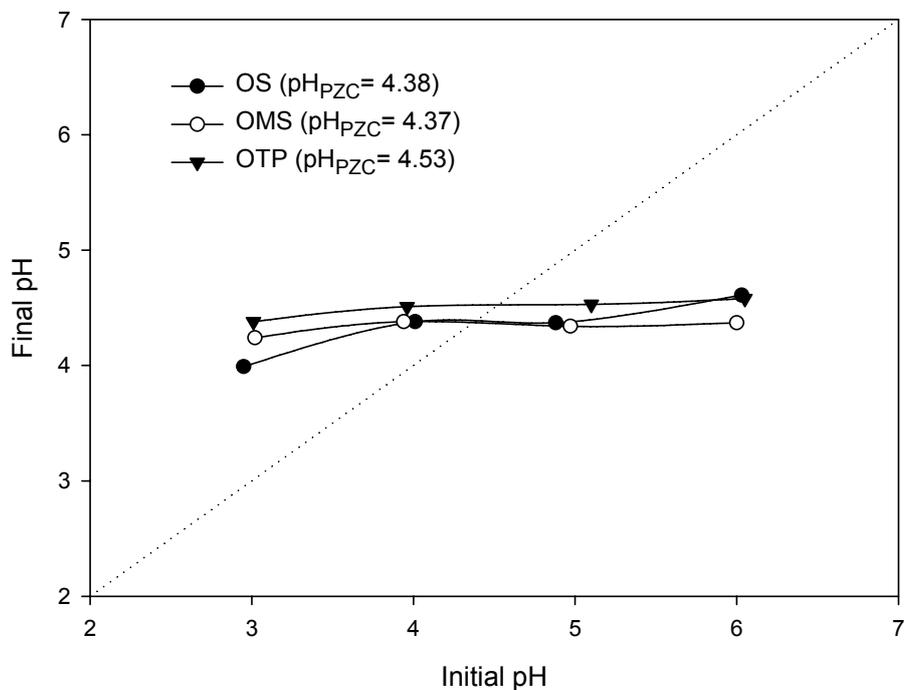


Figure 7. Determination of pH zero point of charge by pH-drift.

The pH drift method confirmed the  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  values determined by potentiometric titrations (**Figure 7**). Nevertheless the  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  values of the wastes were slightly higher when were determined by potentiometric titrations, but this was an acceptable difference within experimental error.

For obtaining  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  values the study of the influence of pH on the value of the zeta potential of several suspensions was performed. The results were presented in Figure 8 where zeta potential was represented versus pH for the three olive oil wastes. The figure showed that OS, OMS and OTP had an isoelectric point (IEP) of about 5.08; 5.13 and 4.99, respectively, and the solids surface was electro-negative when  $\text{pH} > \text{IEP}$ , and electro-positive when  $\text{pH} < \text{IEP}$ . As it is shown in **Figure 8**, the zeta potential of the three solids increased (became more negative) as the solution pH increased, indicating that

the negative charge on the surface of the solids augmented with the increasing alkalinity of the solutions. This effect is certainly caused by the ionization of the carboxylic groups at higher pH values as potentiometric titration had shown. It can be concluded that the pH of a dispersed system influences significantly the charge on the biosorbent surface, due to the high capacity of adsorption or release of hydrogen ions.

As the isoelectric point (IEP) values are only representative of the external surface charges of the solid particles in aqueous solutions whereas the point of zero charge (PZC) varies in response to the net total (external and internal) surface charge of the particles (Menéndez et al., 1995; Strelko et al., 2002), the differences between IEP and PZC can be interpreted as a measurement of surface charge distribution on the porous. So the lower difference between IEP and PZC indicated a homogeneous distribution of charge in porous or a practically a non-existence of porous in this wastes.

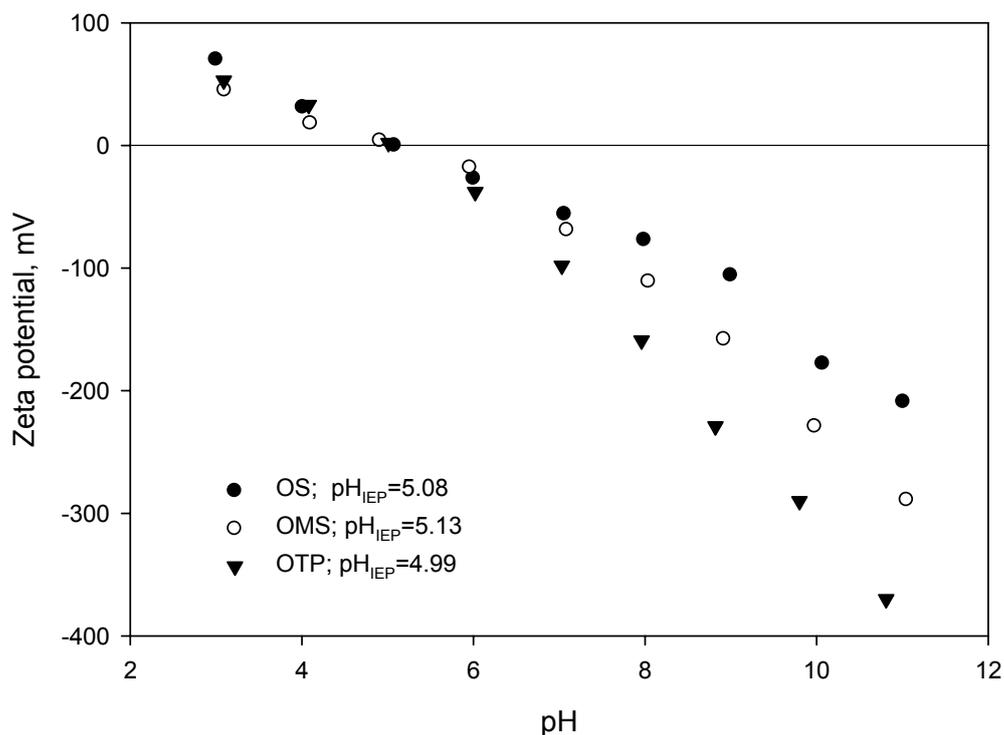


Figure 8. Determination of isoelectric point by measurements of zeta potential

### 3.1.4. Total Organic Carbon (TOC) and water-soluble phenolic substances

The experimental tests revealed the presence of a light brown and yellow colour in solution during the potentiometric titration of olive mill solid and olive tree pruning, respectively. This was associated to a TOC increase in solution, probably due to the presence of soluble organic compounds present in the wastes. In **Figure 9**, TOC versus time was represented for the three biosorbents (biosorbent concentration 10 g/L). It was observed as really soluble organic compounds were present in the OMS and OTP samples. The TOC content was higher in OMS and OTP (700 mg/L and 450 mg/L mean values, respectively) than in OS (47 mg/L). In any case the solution obtained should be submitted to a further purification process.

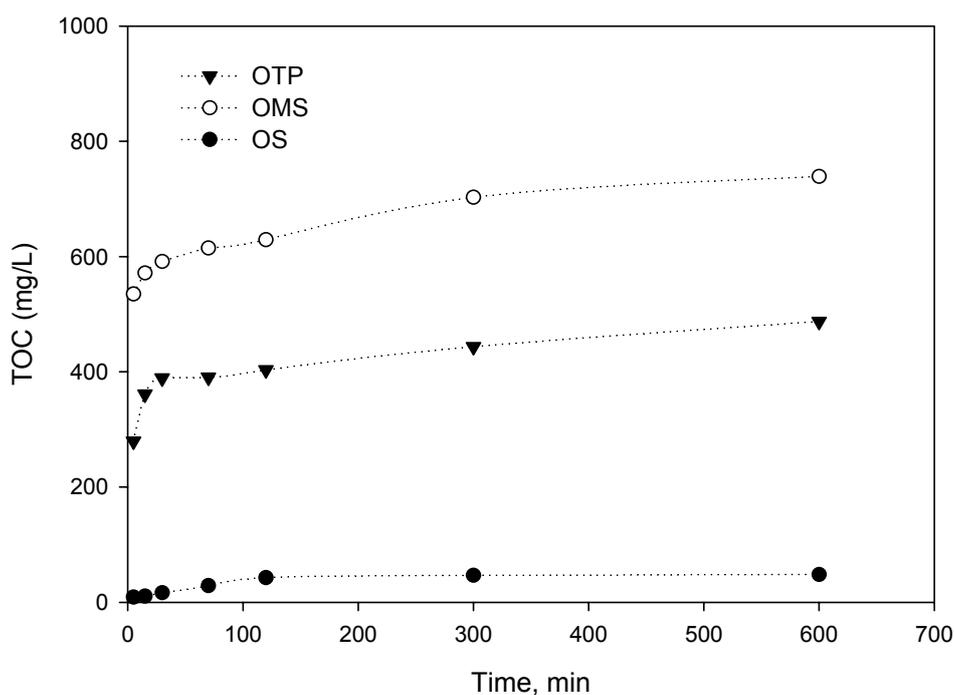


Figure 9. Total organic carbon release as a function of time after washing with distilled water (10 g/L)

On the other hand, the effect of water washing of the samples was considered of interest to evaluate if this pre-treatment influences the titration curves and consequently the concentration of accessible active sites capable for the biosorption.

In **Table 3**, are reported the adjustable parameters of continuous model for OMS and OTP after of being washed (until any colour in solution was observed). The analysis revealed that the buffering capacity of the samples was concentrated in the same pH ranges that the samples before washing, however; the total concentration of the active sites was lower in washed samples; this effect is graphically illustrated in **Figure 10** where was noticed that the washing affects especially to OMS and indicated that the real concentration of active sites available for biosorption was lower than the determined in the first potentiometric tests for the biosorbents without treatment of washing.

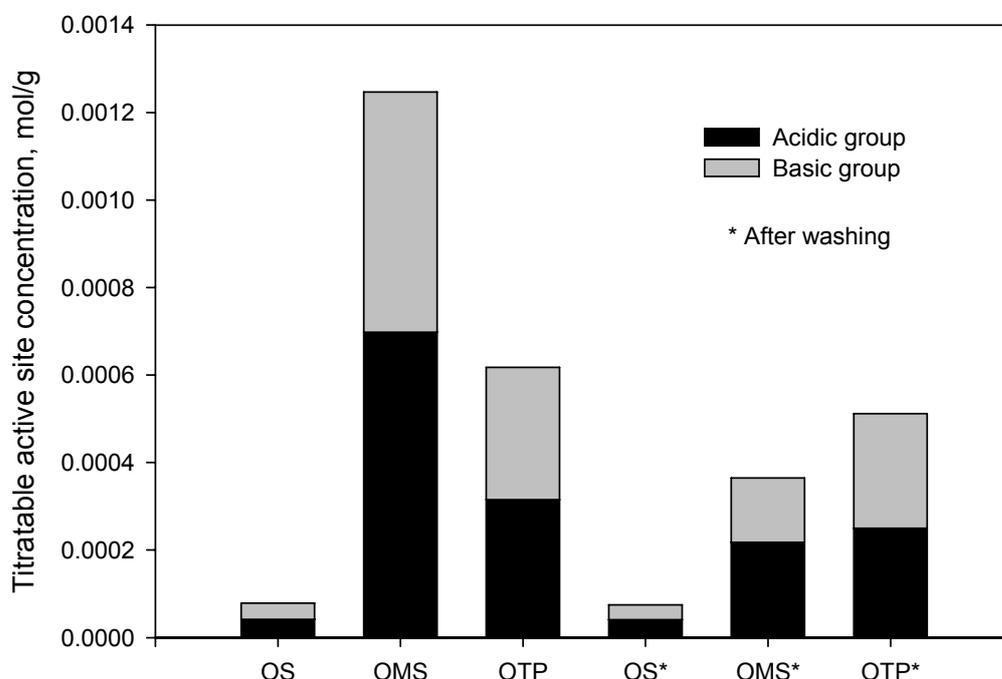


Figure 10. Graphic illustration of the concentrations of the titratable active sites in the three wastes before and after being washing

The effect of the release of organic matter requires further investigation; the presence of organic matter can reduce the uptake capacity of sorbents, so the use of chemical pretreatments to prevent the loss of organic matter is an important step to consider.

Also the water-soluble phenolic compounds were determined in the solutions of washing. As observed in **Table 4**, the polyphenols content in the OS was more reduced in comparison with the OMS and OTP (11.74 mg/g and 9.85 mg/g, respectively).

Table 4. Water-soluble phenolic compounds in solutions of OS, OMS and OTP.

Sample	Water-soluble phenolic compounds, mg/g
OS	< 0.5
OMS	11.74 ± 0.46
OTP	9.85 ± 0.38

### 3.1.5. IR analyses

The FT-IR technique is an important tool to identify some characteristic functional groups, which are capable of adsorbing metal ions (Teixeira-Tarley and Zezzi-Arruda, 2004; Srivastava et al., 2006b). IR spectra of OS, OMS and OTP (Fig. 11) confirm the adsorbents heterogeneity and evidence the presence of different characteristic peaks but also are observed a similar structured for the three solids. Several intense bands can be attributed to functional groups present in cellulose, hemicellulose and lignin, the main constituents of OS, OMS and OTP.

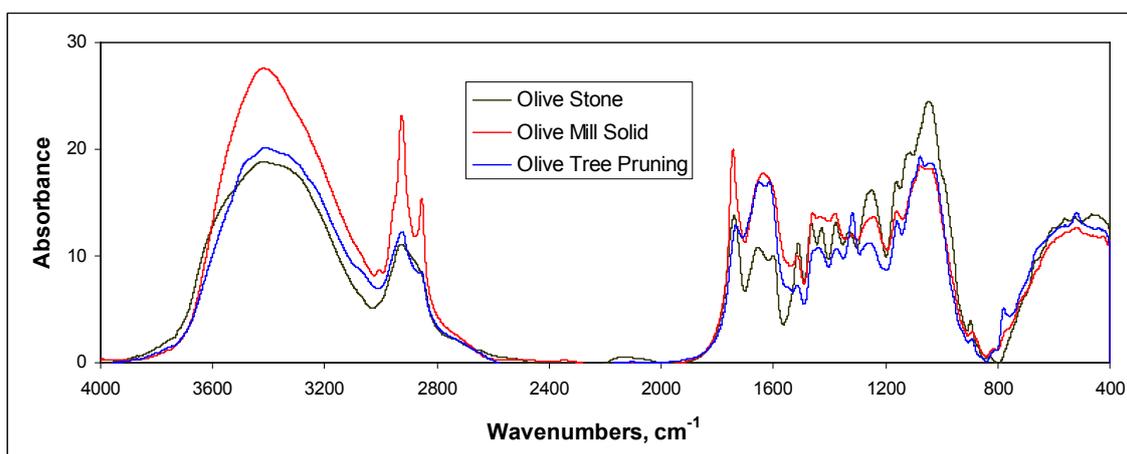


Figure 11. Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of OS, OMS and OTP.

The broad and strong bands at 3750 and 3050  $\text{cm}^{-1}$  were assigned to stretching vibration of O-H bonds into polymeric compounds (Teixeira Tarley and Zezzi Arruda, 2004; Uluozlu et al., 2008).

The C-H stretching in aliphatic structures appears at 2950-2800  $\text{cm}^{-1}$ . Therefore, the peaks that appeared in the three biosorbents about 2925  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to the aliphatic C-H group, the peak just above 2855  $\text{cm}^{-1}$  for OMS and OTP also could correspond to C-H vibrations.

The strong band at 1740  $\text{cm}^{-1}$  was attributed to C=O stretching and could be assign to free carboxylic acids according to the results of potentiometric titrations but also could correspond to the stretching vibrations of the carbonyl groups from esters. Peaks on 1650-1635  $\text{cm}^{-1}$  (strong and asymmetric) were assigned to carbonyl groups in different conformations such as  $\text{COO}^-$  and C=O of different organic compounds (Selatnia y col., 2004; Fine y col., 2005; Lodeiro y col., 2006). The weak and symmetrical peaks at 1460-1438  $\text{cm}^{-1}$  could be attributed to bending vibration of O-H bonds, vibration that is typical for celluloses (a higher constituent of the three solids) and also corroborated the presence of carboxylic acids (these peaks could be due to O-H of carboxylic acids). On the other hand, the width of the adsorption bands in the 1650–1400  $\text{cm}^{-1}$  region suggested the presence of aromatic rings, so that double bonds (C=C) vibrations overlap the aforementioned C=O stretching vibration bands and O-H deformation bands.

The strong band at 1250  $\text{cm}^{-1}$  can be due to deformation vibration of C=O of carboxylic groups, stretching vibration of OH of phenols or C-O stretching of ether groups.

Some other bands observed in the “fingerprint” zone ( $<1500 \text{ cm}^{-1}$ ) could be attributed to some inorganic groups or stretching vibrations of C-O-C from polysaccharides.

## 3.2. BIOSORPTION BATCH EXPERIMENTS

### 3.2.1. Effect of pH

One of the most important factors affecting biosorption of metal ions is pH. The pH value affects two aspects: metal ion solubility and biosorbent total charge. (Guibal et al., 1994; Lodeiro et al., 2006).

First, for discerning between biosorption and metal precipitation, blank tests were carried out for lead ion. The results showed that for Pb(II), values of pH higher than 6 produces a very high metal precipitation, reaching % removal near to 100 %.

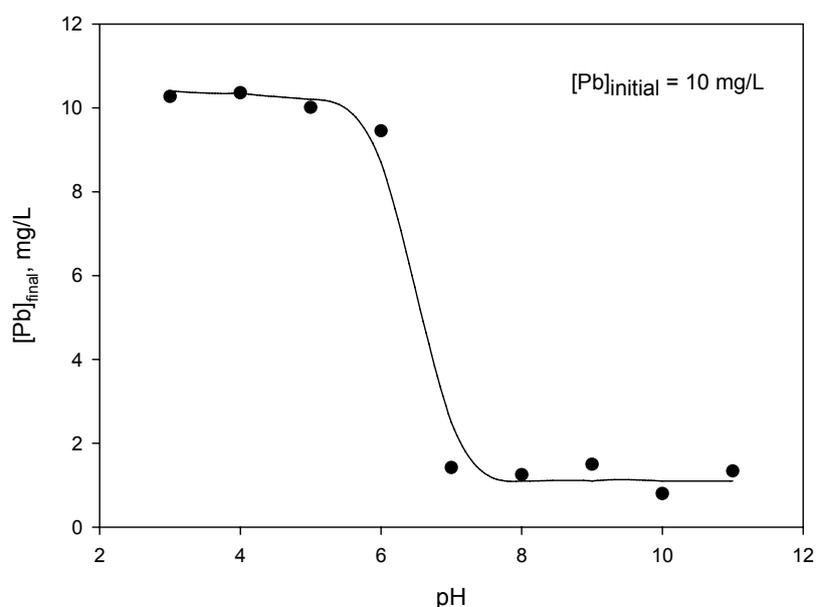


Figure 12. Blank tests (without biosorbent) for discerning between biosorption and metal precipitation

Hereafter, only pH values without metal precipitation effect are analysed with the presence of biosorbent. Then, the effect of pH on the biosorption of Pb(II) ions onto OS, OMS and OTP was investigated in a series of tests by changing pH values in range of 1–6 and keeping constant the biomass concentration and the initial lead concentration in solution at 10 g/L and 10 mg/L, respectively. The results were presented in **Figure 13**.

As can be seen, as pH rises, the percentage of lead removed increases considerably from 0 % at pH 1 to up to over 78-98 % at pH 6. The fact that the percentage of these metal ions removed at low pH is considerably lower may be accounted of the competition between metal ions and  $H^+$  ions for the active sites on the sorbent surface. Similar results have been reported by other researchers, for instance, Krishnan and Anirudhan (2003), reported low sorption rates of cadmium using carbon from sugar cane mash at pH under 5. Sung et al. (1998) reported a similar effect on the biosorption of cadmium, lead and copper using apple byproducts, while Pagnanelli et al. (2002) found a decrease in sorption of Pb, Cd and Cu, using olive waste as the biosorbent when pH was reduced from 5 to 3.

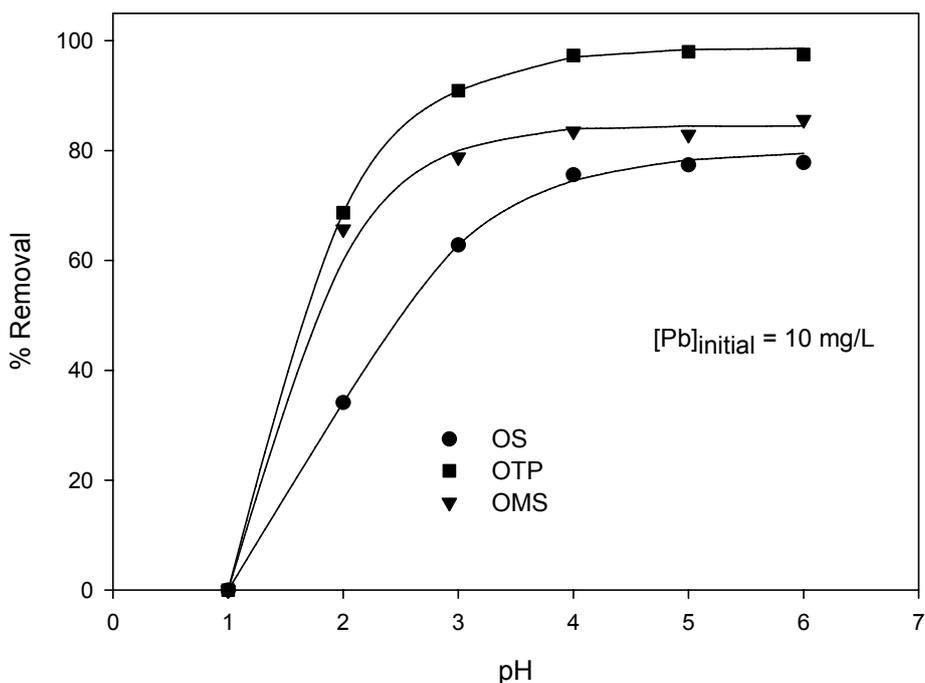


Figure 13. Effect of pH on the biosorption of Pb(II) onto OS, OMS and OTP.

On the other hand, if the three biosorbents are compared it is observed that % removal is higher when OTP is used as solid sorbent (98 %); however, OMS and OS have similar values at pH higher than 4, although for OS, the results of % removal are specially low at pH values lower than 4.

From the standpoint of kinetic and equilibrium studies, to avoid precipitation of the metal ions, all the experiments were conducted at values of pH less than 6.

#### 4.2.2. Effect of the biosorbent concentration

Figures 14, 15 and 16 illustrate the effect of the biosorbent concentration on the amount of Pb(II) ions sorbed at equilibrium for the three selected biomasses for an initial lead concentration of 10 mg/L, a content of 2-22 g/L of solids (biosorbents) and using different values of pH (4, 5 and 6).

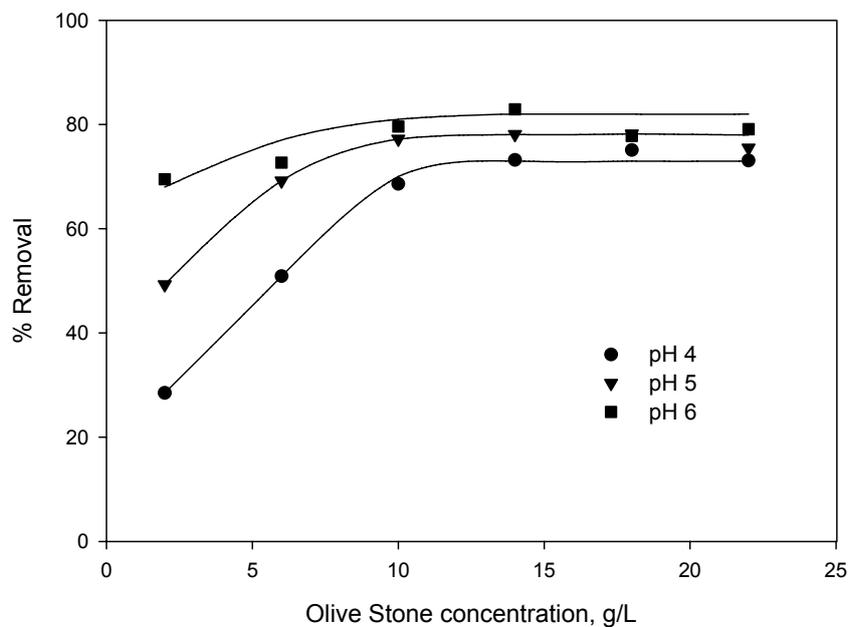


Figure 14. Effect of OS concentration in the biosorption process

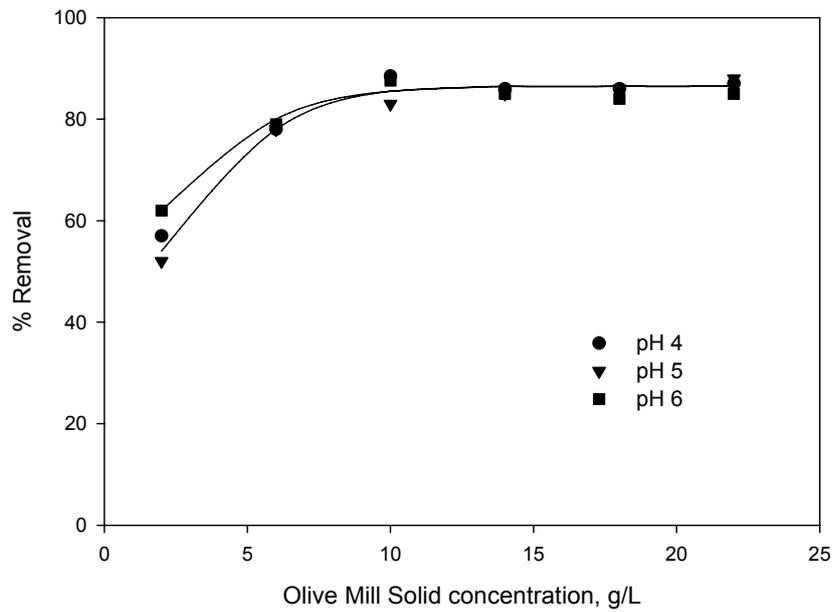


Figure 15. Effect of OMS concentration in the biosorption process

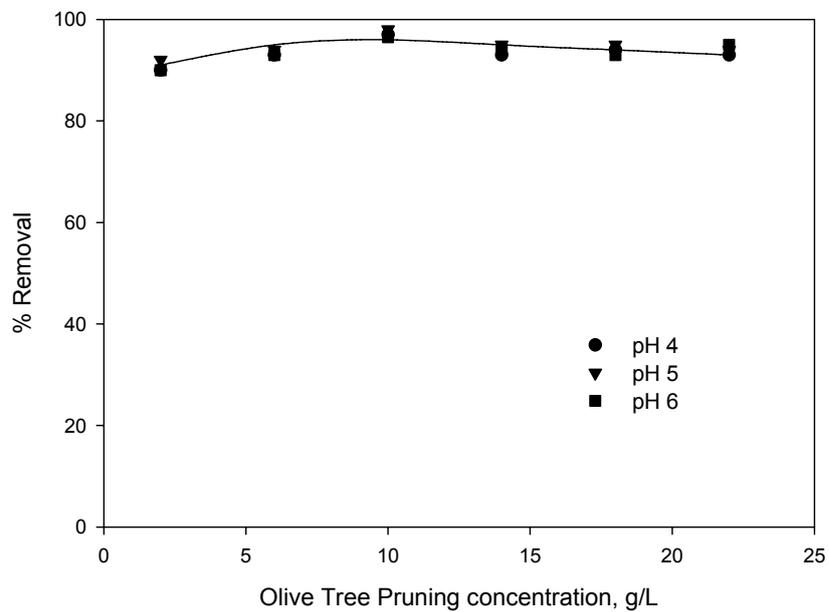


Figure 16. Effect of OTP concentration in the biosorption process

Although all the biosorbents showed a greater sorption of Pb(II) ions, differences among the solids may be noticed. For the 10 mg/L solution, at constant pH, increasing

the sample dose provides a greater surface area and larger number of sorption sites and hence enhancement of metal ion uptake until a value of 10 g/L is reached. So, the increase in the solid-liquid ratio from 2 to 10 g/L leads to an increase of 42 % in lead removal when OS is used as biosorbent at pH 4. Respect to OMS, the % removal increase from 57 % to 88 % as OMS concentration is increased from 2 to 10 g/L at pH 4. However, minimum doses of 2 g/L of OTP removed more than 90 % of lead ions from the solution at all the pH values and an increase of the OTP concentration didn't increase the % removal. But the effect of this variable can be more pronounced for concentrated lead solutions, so all the subsequent experiments were, therefore, carried out with a biosorbent concentration of 10 g/L.

These conclusions have been supported by several researchers that have studied lead biosorption using other sorbents. (Naseem y Tahir, 2001; Gong y col., 2005; Han y col., 2006a, 2006b, 2006c; Ho y Ofomaja, 2006; King y col., 2007).

### **4.2.3. Effect of the sorbent particle size**

The contact surface between a sorbent and the liquid phase plays a major role in the sorption process phenomenon. A solid's sorption capacity as well as the time required to reach equilibrium are mostly related to the particle size of the biosorbent used. It has been shown that most metals are more effectively retrieved with smaller particle sizes of solid sorbent (Jasson-Charrier et al., 1996; Teixeira Tarley and Zezzi Arruda, 2004).

This work studied the effect of the size of the three biosorbents on the biosorption of lead. For this purpose, the solids were milled from an initial size ranging between 4 and 8 mm, and were then sorted according to size. Then, the effect of particle size on the biosorption process was analysed in experiments with each of the fractions. In all cases, 50 mL of lead nitrate solution with a concentration of Pb(II) of 10 ppm was used, together with 0.5 g of solid of the selected size, 120 min contact time and at pH 5. **Figure 17** shows the percentage of Pb removed according to biosorbent particle size.

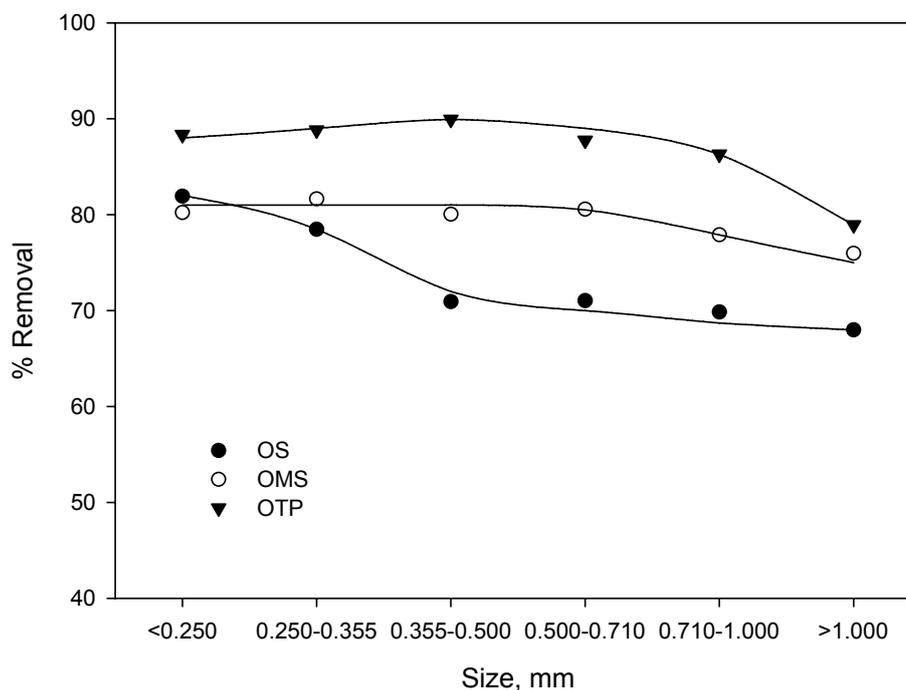


Figure 17. Effect of biosorbent particle size on lead biosorption

It was seen that, for OTP, the percentage of lead removed from solution remained constant from < 0.250 mm fraction to 0.710-1.000 mm and dropped slightly from around 86 % for the 0.710–1.000 mm fraction to 79 % for the >1.00 mm fraction. Similar results was obtained for OMS, first, as size increased % removal remained constant and the dropped from 81 % for the 0.500-0.710 mm fraction to 76 % for the >1.00 mm fraction. However, for OS, the percentage of lead removed changed more outstandingly for the higher fractions, so this percentage goes from 82 % for the <0,250 mm fraction to 71 % for the 0.355-0.500 fraction and to 68 % for particle size > 1mm.

The observed decrease in the percentage of lead removed from solution with the decrease of the surface biosorbent and the number of active sites of the biosorbent. These results are consistent with those reported by other authors. For instance, Benguella and Benaissa (2002) found a similar behaviour in cadmium sorption using natural polymers as the biosorbent and sizes ranging between <0.20 and 6.00 mm. Ho et al. (2001) also reported the same behaviour in lead biosorption using peat at sizes ranging between 0.150 and 0.710 mm.

As, the results showed a slight change in the percentage removed at larger particle sizes, the distribution of each size in the total solid mass was also determined. The results obtained are shown in **Figure 18**.

The 0.500–0.710 mm and 0.710–1.00 mm fractions were the fractions more obtained for the three solids. So, it would seem logical, especially from the standpoint of industrial applications, that sorting according to size provides no additional benefit for the biosorption process yet does add an extra cost, specially for OTP and OMS that were the solid less influenced for the biosorbent size. As a result, and for the remainder of the research, it was decided that milled solid would be used straight from the mill (< 1mm) with no later screening for sorting according to size.

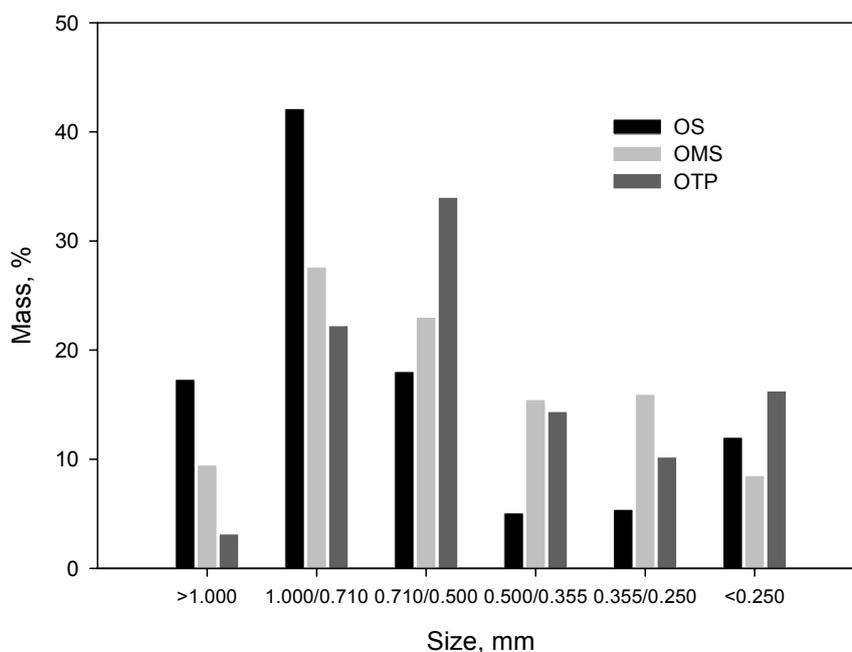


Figure 18. Distribution of each size in the total solid mass

### **3.2.4. Effect of contact time**

The time at which the biosorption equilibrium is reached is essential to determine the efficiency of metal biosorption and can contribute to determine the nature of the process (Nasruddin, 2002; Lee et al., 2004). This study is essential as a prior stage to the kinetic study.

Experiments were conducted varying contact time from 5 to 600 min in 10 mg/L lead solutions, at pH 5 and at 25 °C, using a biosorbent concentration of 10 g/L. The results obtained of the biosorption rate tests are shown in **Figure 19**. It is observed that metal uptake occurs rapidly. Within the first 15 min of contact, an important percentage of the total metal uptake was completed. Since 75 % of the lead present in the solution was removed after 15 min had elapsed when OS and OMS are used as biosorbents. For OTP the process was even more rapid and 90 % of lead removal was reached at 15 minutes of operation. Hence, in the present work, 120 min was chosen as the equilibrium time. This suggests that the bonding of lead ions to active sites occurs preferably on the solid surface, with no significant ion diffusion towards the inside of the particle (Mashitah et al., 1999; Blázquez et al., 2005).

The observed rapid kinetics has also significant practical importance as it will facilitate the scale-up of the process to smaller reactor volumes ensuring efficiency and economy (Aksu, 2002).

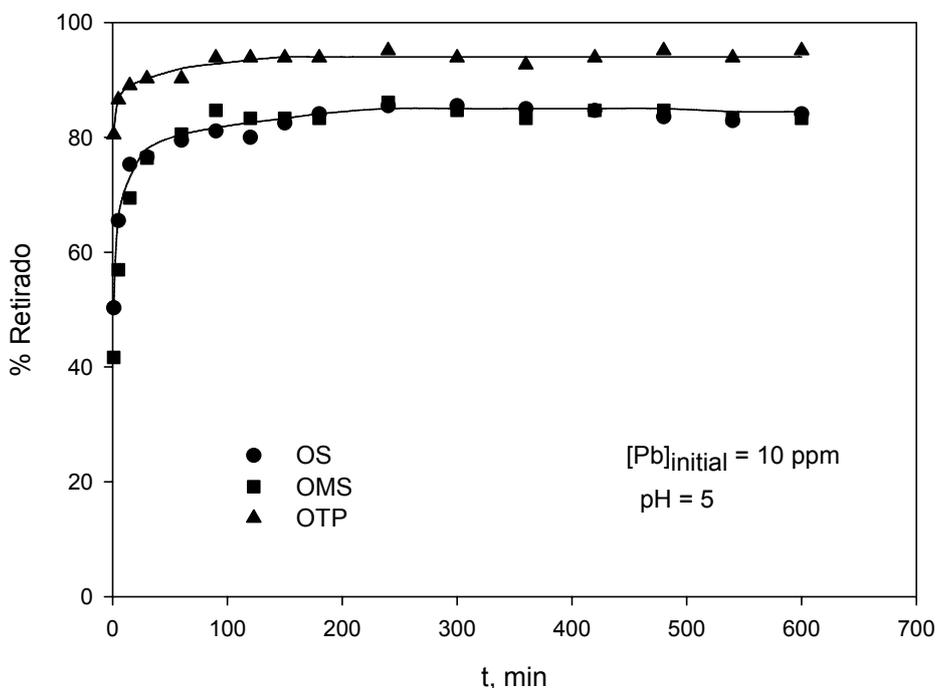


Figure 19. Effect of contact time of lead ions sorption (biosorbent concentration 10 g/L; temperature 25 °C)

### 3.2.5. Biosorption kinetics

Kinetic studies of lead biosorption by OS, OMS and OTP were developed studying the temperature and initial lead concentration dependences.

In order to characterize the biosorption kinetics several kinetic models were applied to the experimental data (pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich equations). However, as example, only the pseudo-second-order kinetic model has been considered in this abstract.

The pseudo-second-order equation can be expressed as (Ho and McKay, 2000a):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

where  $q_t$  and  $q_e$  are the amounts of the metal ions biosorbed at time  $t$  and at equilibrium (mg/g), respectively, and  $k_2$  is the rate constant (g/mg·min).

Integrating the equation (1) between the limits  $t = 0, q_t = 0$  y  $t = t, q_t = q_t$ , the following equation is obtained,

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (17)$$

where

$k_2 \cdot q_e^2 = h$  is the initial sorption rate, mg/g·min

The values of the parameters can be obtained by non-linear regression. The rate constants ( $k_2$ ), the amounts of the metal ion biosorbed at equilibrium ( $q_e$ ), the initial sorption rates ( $h$ ) and the  $r^2$  values are listed in **Table 5** for lead initial concentrations. The high values of  $r^2$  (greater than 0.997 for all temperatures studied) show that the biosorption of Pb(II) onto olive stone, olive mill solid and olive tree pruning follow well the pseudo-second-order kinetic model.

Table 5. Parameters values of pseudo-second order kinetic model obtained by non-linear regression for different lead initial concentrations.

		Inicial concentration of Pb(II), mg/L				
		10	20	40	100	220
Olive stone (OS)	$k_2$	1.210	0.600	0.134	0.136	0.216
	$q_e$	0.595	1.206	2.593	3.896	5.877
	$h$	0.425	0.897	0.904	2.057	7.450
	$r^2$	0.999	0.999	0.998	0.999	0.999
Olive Mill Solid (OMS)	$k_2$	0.614	0.253	0.121	0.084	0.133
	$q_e$	0.694	1.327	2.191	3.442	6.405
	$h$	0.296	0.446	0.581	0.996	5.456
	$r^2$	0.999	0.997	0.998	0.997	0.999
Olive Tree Pruning	$k_2$	1.915	1.133	0.377	0.049	0.025
	$q_e$	0.839	1.626	3.419	7.841	15.776
	$h$	1.446	2.995	4.407	2.994	6.296
	$r^2$	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999

For the three biosorbents, the sorption rate constant decreased with the initial metal concentration. Also the lead initial concentration influenced the estimated  $q_e$  parameter (it increased as lead initial concentration was higher).

Also the temperature effect on the kinetics of lead ion biosorption was studied. To analyse this effect experiments were carried out at 25, 40 and 60 °C. As example only the results obtained for an initial lead concentration of 10 mg/L was reported in this abstract. The estimated model parameters are listed in **Table 6**.

Table 6. Parameters values of pseudo-second order kinetic model obtained by non-linear regression for different temperatures ( $[Pb^{2+}]_{initial}=10$  mg/L).

	OS			OMS			OTP		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
$k_2$	1.210	1.421	2.141	0.614	0.362	0.276	1.915	0.564	0.289
$q_e$	0.595	0.729	0.694	0.694	0.610	0.513	0.839	0.737	0.788
$h$	0.425	0.755	1.031	0.296	0.135	0.0726	1.446	0.306	0.179
$r^2$	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.994	0.999	0.999	0.998
$\Sigma(q_t - q_{tcal})^2$	0.0077	0.0058	0.0347	0.0116	0.0064	0.0052	0.0047	0.0066	0.0178

The results showed that, in the experimental temperature range, the maximum sorption capacity is only slightly altered with changes in temperature. With the temperature rising, from 25 to 40 °C the adsorptive quantity of lead ions by olive stone was slowly increasing. However, when the temperature increased from 40 to 60 °C, a decrease of the maximum sorption capacity of olive stone,  $q_e$ , was observed. This decrease at temperatures higher than 40 °C also was observed by other authors as Lyubchik et al. (2004) when studied the Cr(III) adsorption on the commercial Norit carbon and may be due to the damage of active binding sites in the biomass (Özer and Özer, 2003). The decrease in adsorption with the rise of temperature may be due to weakening of adsorptive forces between the active sites of the adsorbent and adsorbate species and also between the adjacent molecules of the adsorbed phase (Pandey et al., 1986).

However, as can be seen, for OMS the increase in temperature from 25 to 60 °C produced a continuous decrease in lead removal and for OMS first, a decrease (from 25 to 40 °C) and then an slightly increase (from 40 to 60 °C). It can indicate, in fact, a constant value of  $q_e$  because the changes in the values are small.

Respect to the initial sorption rate,  $h$ , had different effect for the three solids. It was from 0.425 mg/g min at 25 °C to 1.031 mg/g min at 60 °C when OS was used as

sorbent, which indicated that a significant increase in the sorption speed is produced although the maximum sorption capacity is only slightly altered with changes in temperature. This fact was presented also with the rate constant,  $k_2$ , that increases from 1.210 g/mg min at 25 °C to 2.141 g/mg min at 60 °C. However, for OMS and OTP the initial sorption rate decreased as temperature increased. It was from 0.296 mg/g min at 25 °C to 0.073 mg/g min at 60 °C when OMS was used as sorbent and from 1.446 to 0.179 mg/g min for OTP. The same effect was observed for the rate constant.

### **3.2.6. Biosorption Equilibrium**

The adsorption isotherm models were used to characterize the interaction of Pb(II) ions with the olive oil wastes. Several models are often used to interpret equilibrium data. The two most common are the Langmuir and Freundlich isotherms. But there are several other isotherm equations available for analyzing experimental sorption equilibrium data, including the Redlich–Peterson, Sips, Dubinin–Radushkevich and Radke-Prausnitz isotherms (Volesky, 2003b).

In this work, Langmuir, Freundlich, Sips and Dubinin–Radushkevich equations have been selected to fit the experimental data at different temperatures. Now, hereafter let's take Langmuir equation as example at 25 °C. Although this model shed no light on the mechanistic aspect of biosorption, it remains a useful and convenient tool for comparing results from different sources on a quantitative basis, providing information on sorption potential and reproducing the usual equilibrium uptake process behaviour with easily interpretable constants,  $q_m$  represents the maximum biosorption capacity and  $b$  is an affinity parameter.

The Langmuir model is described by the following equation

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (18)$$

**Figure 20** shows fitted data corresponding to the lead(II) biosorption by OS, OMS and OTP at pH 5. The figure shows the existence of two iso-capacity zones when OMS is used as biosorbent. Such phenomenon can occur if sorption sites with different

---

availabilities for metals exist on the surface of the biosorbent (Chubar et al., 2004). In this case, the first iso-capacity zone corresponds most probably to the saturation of the easily available sites. This stage may involve the metal binding with formation of a complex compound having a high stability constant. After this step, by increasing the metal concentration in the solution, the saturation of the less available sorption sites starts to take place.

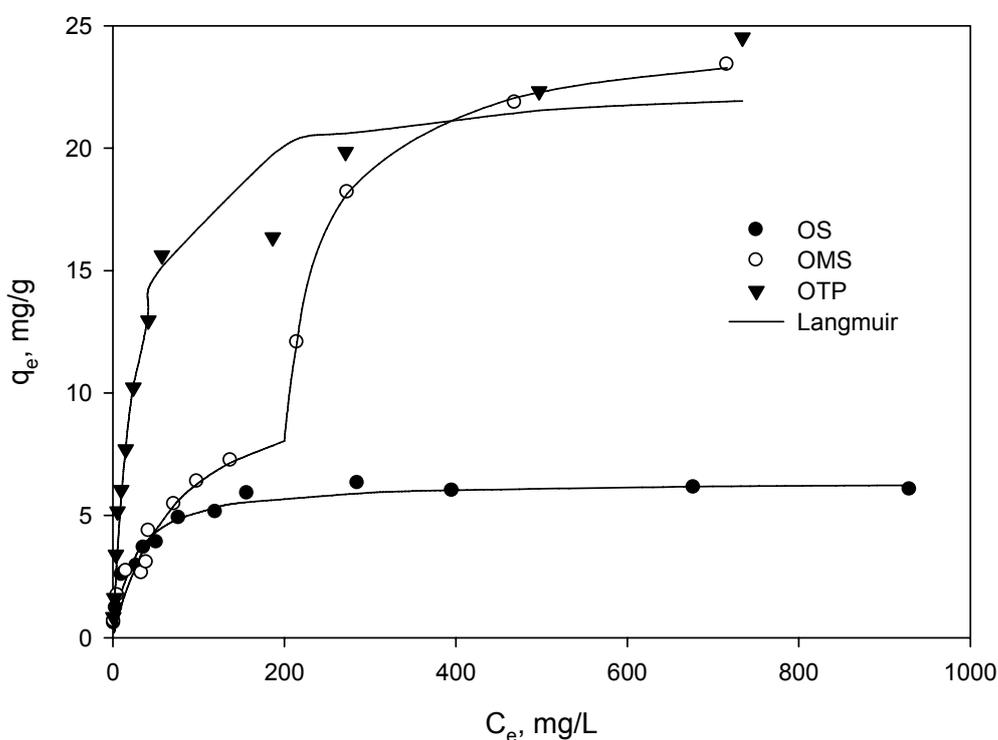


Figure 20. Equilibrium isotherms for Pb(II) biosorption by OS, OMS and OTP (metal concentration 10-1000 mg/L; biosorbent concentration 10 g/L; temperature 25 °C; pH5).

A proposed model for interpreting isotherms with two or more iso-capacity zones, as is the case of OMS, is considering that the curve corresponds to the sum of several Langmuir isotherms, entering a critical concentration of sorbate in solution from which starts each of stages considered (Konda et al., 2002; Czinkota et al., 2002). The equation representative of the model would be as follows

$$q_e = \sum_{i=1}^n \frac{q_{mi} b_i (C_e - C_i)}{1 + b_i C_e} \quad (19)$$

where  $C_i$  is the critical concentration, mg/L, and all other parameters has the same meaning as in the Langmuir isotherm, with the subscript "i" for referring to the stage. The maximum capacity of sorption total is the sum of the maximum capacities of sorption for each of the stages.

The adjustable parameters obtained from non-linear regression analysis ( $q_m$  and  $b$ ) and the regression coefficients are listed in **Table 7**.

Table 7. Parameters of Langmuir isotherm for Pb(II) biosorption on OS, OMS and OTP.

		OS		OMS		OTP	
		Mass basis	Molar basis	Mass basis	Molar basis	Mass basis	Molar basis
<b>Stage I</b> $q_e = \frac{q_{m1} b_1 C_e}{1 + b_1 C_e}$	<b>q<sub>m1</sub></b>	6.394	0.0309	10.982	0.0530	22.790	0.1100
	<b>b<sub>1</sub></b>	0.0414	8.578	0.0136	2.818	0.0347	7.190
	<b>r<sup>2</sup></b>	0.999		0.910		0.993	
<b>Stage II</b> $q_e = \frac{q_{m1} b_1 C_e}{1 + b_1 C_e} + \frac{q_{m2} b_2 (C_e - C_2)}{1 + b_2 C_e}$	<b>q<sub>m2</sub></b>			14.265	0.0688		
	<b>b<sub>2</sub></b>			0.0275	5.698		
	<b>C<sub>2</sub></b>	----		201.1	0.9706	----	
	<b>r<sup>2</sup></b>			0.999			

Biosorption processes are strongly dependent on initial conditions in terms of initial metal and initial biomass concentration, essential for designing proposes. Moreover, it is important to consider the affinity of the sorbent for the sorbate, which is reflected in parameter  $b$ . **Table 7** shows a great difference in this parameter, 8.578; 2.818 and 7.190 L/mmol using OS, OMS and OTP as biosorbents, respectively, which clearly indicates a greater affinity of OS and OTP by lead ions than OMS at low concentrations.

The total number of weak acid groups determined by potentiometric titrations was 0.079; 0.365 and 0.512 mmol/g for OS, OMS and OTP after washing, respectively. These amounts are around two, three and four times greater than the maximum metal uptake capacities obtained with OMS and OTP (0.031; 0.122 and 0.110 mmol g/L). Although there is a positive relationship between the number of acidic functional groups and biosorption capacity (more acidic functional groups, higher biosorption capacity), there is no proportionality within this relationship; this indicates that other factors may also influence the actual biosorption capacity as system pH. So, for many biosorption systems it is reasonable to assume that, within a certain pH range, predominantly only one binding site is responsible for sequestering the metal ion. Titrations revealed the predominance of carboxylic groups in the three wastes and they are considered the only responsible for removing lead, because the second group indicated by potentiometric studies is positive charged at pH 5 (pH value of the equilibrium study) which leads to repulsion of the positively charged lead(II) from this active site. If the carboxylic group concentration is compared with the  $q_m$  values is observed that yet these amounts differ each one. This difference can be explained because the theoretical stoichiometric coefficient of the complexes among lead and carboxylic sites is different to 1 (see equation 20) and because at pH 5 there are yet carboxylic groups protonated and not involved in the binding to the metal ion (Chen et al., 2003).



Real stoichiometry could be obtained by the slope of the linear interpolation of  $q_m(\text{pH})$  (as Langmuir adjustable parameter determined for lead) versus  $[\text{COO}^-](\text{pH})$  obtained from the elaboration of titration data as reported Pagnanelli et al. (2003).

Finally, values of lead maximum capacities obtained for these three solids are similar to the values obtained for different agricultural wastes by other authors, for example, Saeed et al. (2005) obtained 0.241 mg/g using crop milling waste or Shukla and Pai (2005) reported a value of 0.059 mmol/g using groundnut shells as sorbent.

### **3.2.7. Binary-metal isotherms**

In this part of the thesis, the influence of the presence of Cr (III) on the biosorption efficiency of Pb (II) by three different olive wastes (olive stone (OS), the two-phases olive mill solid (OMS) and olive tree pruning (OTP)) was evaluated.

First, some tests were performed with mixtures Pb-Cr (5/15, 10/10 and 15/5 mg/L of Pb / mg/L of Cr) by changing the pH of the medium. Secondly, in order to obtain a more comprehensible representation of the effect of Cr (III) on the uptake of Pb (II), experiments have been carried out with mixtures Pb-Cr (1:1) varying the initial total concentration (Pb+Cr) from 20 to 220 mg/L. Then, the binary biosorption phenomena of Pb (II) and Cr (III) ions in the batch reactor were characterized by the Extended Competitive Langmuir Model, Extended Competitive Freundlich Model and Extended Competitive Sips Model developed for optimum biosorption conditions for lead, varying the initial concentration of Pb (II) and maintaining constant the initial concentration of Cr (III). Finally, the optimum model was used to generate three-dimensional biosorption surfaces, which allow extrapolation and interpolation of uptake and competition effects.

#### **3.2.7.1. Binary biosorption models**

Multi-component isotherms attempt to express relationships between the adsorbed quantity of one component and the concentrations of all other components, either in solution or already adsorbed (Aksu et al., 2002).

Most of the proposals isotherms to describe multi-metallic systems are based on three assumptions (Hammaini et al., 2002; Apiratikul and Pavasant, 2006):

- 1) the sorption is competitive.
- 2) the sorption is uncompetitive.
- 3) the sorption is partially competitive.

The competitive isotherms are the most used for describing multi-component adsorption, and are classified according to the relationship they have with single component isotherms (Bellot and Condoret, 1993; Sag et al., 1998; Aksu et al., 2002):

- 1) Competitive isotherms related to the individual isotherm parameters only (non-modified adsorption models): the competitive Langmuir model, the competitive Redlich–Peterson model, etc. These models do not require any fitting on the binary or multi-component experimental data, being all the parameters determined by single component isotherms.
- 2) Competitive isotherms related to the individual isotherm parameters and to correction factors (modified adsorption models): the modified competitive Langmuir Model, the competitive Freundlich model, etc.

In **Table 8** the main competitive models that appear in literature were collected, including some aspects specific to their application and the adjustment parameters of the model. All other parameters that appear in each equation are derived from the application of the individual isotherms. Likewise, the subscript "i" refers to the species to which it applies the model and subscript "j" refers to each of the "N" species present in the system.

Table 8. Summary of the main competitive models that appear in literature

Model	Fitting parameters	References
<p><b>Non-modified Langmuir</b></p> $q_{ei} = \frac{b_i q_{mi} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}}$	---	Aksu et al., (1997, 2002) Al-Asheh et al. (2000) Abu Al-Rub et al. (2003) Srivastava et al. (2006)
<p><b>Modified Langmuir</b></p> $q_{ei} = \frac{b_i q_{mi} (C_{ei}/\eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j (C_{ej}/\eta_j)}$	$\eta$	Bellot and Condoret (1993) Aksu et al. (1997, 2002) Pagnanelli et al. (2001, 2002) Srivastava et al. (2006)

## Summary of the thesis

Model	Fitting parameters	References
<p style="text-align: center;"><b>Extended Langmuir</b></p> $q_{ei} = \frac{b_i q_{\max} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}}$	$q_{\max}, b$	<p style="text-align: center;">Ruthven (1984) Chong and Volesky (1996) Srivastava et al. (2006) Fagundes-Klen et al. (2007)</p>
<p style="text-align: center;"><b>Extended Freundlich</b></p> $q_{ei} = \frac{K_{Fi} C_{ei}^{\frac{1}{n_i} + x_i}}{C_{ei}^{x_i} + \sum_{j \neq i}^N y_j C_{ej}^{z_j}}$	$x, y, z$	<p style="text-align: center;">Fritz and Schluender (1974) McKay and Al Duri (1989) Alimohamadi et al. (2005) Srivastava et al. (2006)</p>
<p style="text-align: center;"><b>Extended Sips</b></p> $q_{ei} = \frac{q_{m,i} b_i C_{ei}^{\frac{1}{n_i}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{\frac{1}{n_j}}}$	$q_m, b, n$	<p style="text-align: center;">Alimohamadi et al. (2005) Fagundes-Klen et al. (2007)</p>
<p style="text-align: center;"><b>Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch</b></p> $q_{ei} = K_{Fi} C_{ei} \left( C_{ei} + \sum_{j \neq i}^N a_{ij} C_{ej} \right)^{n_i - 1}$	$a$ ( $K_F$ and $n$ are mono-metallic Freundlich parameters)	<p style="text-align: center;">Sheindorf et al. (1982) Wu et al. (2002) Srivastava et al. (2006)</p>
<p style="text-align: center;"><b>Non-modified Redlich-Peterson</b></p> $q_{ei} = \frac{q_{m,i} b_i C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{n_j}}$	---	<p style="text-align: center;">Aksu and Akpınar (2001) Abu Al-Rub et al. (2003) Choy et al. (2004)</p>

Below are the three models that have been used in this thesis

### Extended Competitive Langmuir Model

Assuming that the surface sites are uniform, and that all the adsorbate molecules (ions) in the solution compete for the same surface sites without interaction and competition

among the ions, Yang (1987) extended the Langmuir equation for multicomponent systems as (Srivastava y col., 2006; Fagundes-Klen et al., 2007)

$$q_{ei} = \frac{b_i q_{\max} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}} \quad (21)$$

where  $q_{ei}$  is the metal uptake at equilibrium (mg metal “i”/g of the biosorbent),  $C_{ei}$ , the equilibrium concentration of the metal “i” in the solution (mg/L),  $q_{\max}$  is the maximum capacity (mg/g) and  $b_i$  is the Langmuir affinity constant for metal “i”(L/mg). The values of  $q_{\max}$  and  $b_i$  can be obtained from the optimized fitting of Eq. (21) with the experimental data for the equilibrium adsorption of components in the multi-component system.

#### Extended Freundlich Model

Fritz and Schluender (1974) and McKay and Duri (1989) proposed an empirical extension of the Freundlich model, restricted to binary mixtures, where the coefficients relating to isotherms could be determined from monocomponent isotherm data except for the biosorption competition coefficients, which had to be determined experimentally. The Extended Freundlich model is given by Eq. (22).

$$q_{ei} = \frac{K_{Fi} C_{ei}^{\frac{1}{n_i} + x_i}}{C_{ei}^{x_i} + \sum_{j \neq i}^N y_j C_{ej}^{z_j}} \quad (22)$$

where  $K_{Fi}$  ((mg/g)(mg/L)<sup>1/n</sup>) and  $n_i$  are derived from the corresponding individual Freundlich isotherm equations and the other parameters ( $x_i$ ,  $y_i$  and  $z_i$ ) are the competitive Freundlich adsorption constants.

---

### Extended Sips Model

One of the other frequently used multi-component adsorption models is the Combination Langmuir and Freundlich model developed by Sips (1948) which gives better agreement with experimental data but uses additional parameters. This equation can be written as (Alimohamadi y col., 2005; Fagundes-Klen et al., 2007)

$$q_{ei} = \frac{q_{m,i} b_i C_{ei}^{\frac{1}{n_i}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{\frac{1}{n_j}}} \quad (23)$$

where  $q_{m,i}$  (mg/g),  $b_i$  ((L/mg)<sup>1/n<sub>i</sub></sup>) and  $n_i$  are the model constants.

The isotherm parameters of all the multi-component models can be found by using the MS Excel 2003 for Windows by minimizing Marquardt's percent standard deviation (MPSD) (Marquardt, 1963). MPSD has been used to test the adequacy and accuracy of the fit of the three isotherm models with the experimental data (Mall et al., 2005).

It is similar to the geometric mean error distribution, but modified by incorporating the number of degrees of freedom. MPSD is given as

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{d-p} \sum_{j=1}^N \left( \sum_{i=1}^d \left( \frac{q_{e,ji,exp} - q_{e,ji,cal}}{q_{e,ji,exp}} \right)^2 \right)} \quad (24)$$

where  $d$  is the number of experimental data points,  $p$  is the number of parameters in the isotherm equation,  $N$  is the total number of metal ions,  $q_{e,exp}$  is the experimental metal uptake at equilibrium and  $q_{e,cal}$  the calculated metal uptake at equilibrium.

### 3.2.7.2. Behaviour of the mixture Pb (II)-Cr (III) respect the single biosorption

The most critical parameter in the treatment of multimetal ion systems was the pH. Previous investigations had shown that optimum biosorption pH depended on the physicochemical properties of metal ions and biosorbent in aqueous solutions (Aksu et al., 1997). So, the uptake of lead (II) and chromium (III) by the biomass was also a function of pH. For that, first, some tests were performed with mixtures Pb-Cr (5/15, 10/10 and 15/5 mg/L of Pb / mg/L of Cr) by changing the pH of the medium from 4 to 6.

In **Figures 21, 22** and **23** have been represented the lead and chromium concentrations that remaining in solution for each mixture and for each pH value when OS, OMS and OTP are used as biosorbents, respectively. It is noted that, for pH=6 real initial concentrations have been included in the figures because, some precipitation has taken place at this pH value. Also, in **Table 9**, the total percentage of metal removal, the percentage of lead removal and the percentage of chromium removal are reported for each olive waste.

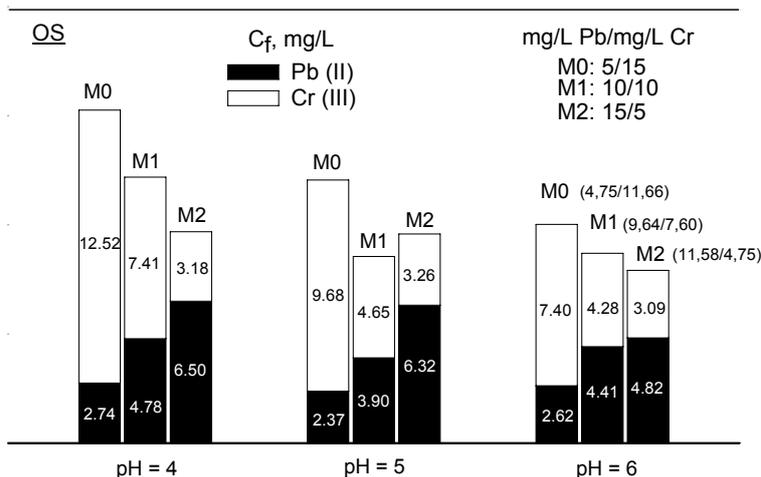


Figure 21. Effects of pH and Pb-Cr proportion on the binary biosorption of Pb (II) and Cr (III) by OS (biosorbent concentration: 10 g/L; temperature: 25 °C; contact time: 2 h; pH:5)

## Summary of the thesis

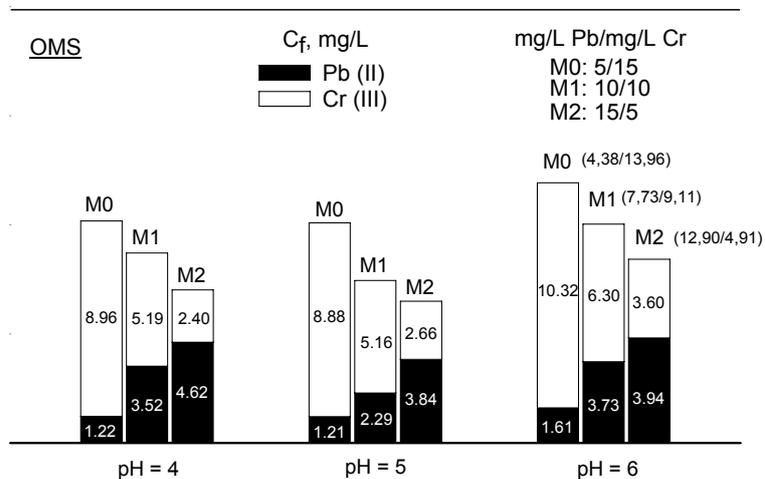


Figure 22. Effects of pH and Pb-Cr proportion on the binary biosorption of Pb (II) and Cr (III) by OMS (biosorbent concentration: 10 g/L; temperature: 25 °C; contact time: 2 h; pH: 5)

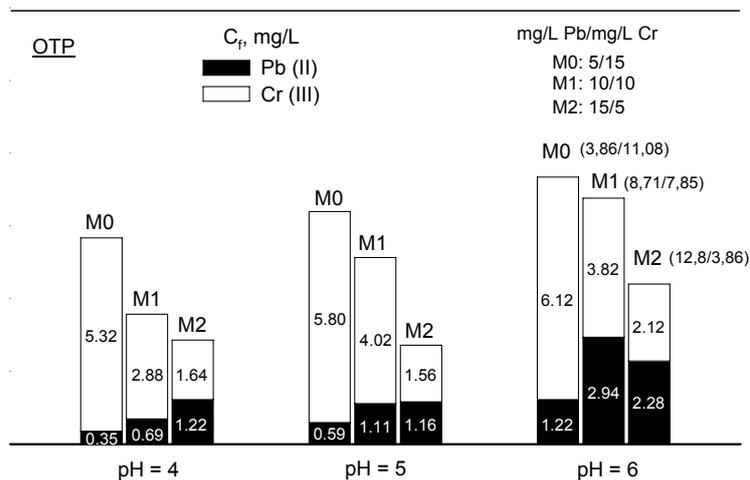


Figure 23. Effects of pH and Pb-Cr proportion on the binary biosorption of Pb (II) and Cr (III) by OTP (biosorbent concentration: 10 g/L; temperature: 25 °C; contact time: 2 h; pH: 5)

## Summary of the thesis

Table 9. Lead, chromium and total biosorption yields in three different mixtures at pH 4, 5 and 6 and at 25 °C.

		% Removal								
		MO 5 mg/L Pb/15 mg/L Cr			M1 10 mg/L Pb/10 mg/L Cr			M2 15 mg/L Pb/5 mg/L Cr		
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=4	pH=5	pH=6	pH=4	pH=5	pH=6
<b>OS</b>	<b>Pb</b>	45.2	52.6	44.8	52.2	61.0	54.2	56.7	57.9	58.4
	<b>Cr</b>	16.5	35.5	36.5	25.9	53.5	43.7	36.4	34.8	34.9
	<b>Total</b>	23.7	39.8	35.0	39.1	57.3	49.6	51.6	52.1	51.6
<b>OMS</b>	<b>Pb</b>	75.6	75.8	63.2	64.8	77.1	51.7	69.2	74.4	69.4
	<b>Cr</b>	40.3	40.8	23.9	48.1	48.4	30.8	52.0	46.8	26.7
	<b>Total</b>	49.1	49.5	27.0	56.4	62.8	40.4	64.9	67.5	57.6
<b>OTP</b>	<b>Pb</b>	93.0	88.2	68.4	93.1	88.9	64.8	91.9	92.3	82.2
	<b>Cr</b>	64.5	61.3	44.8	71.2	59.8	51.3	67.2	68.8	45.1
	<b>Total</b>	71.6	68.1	50.8	82.2	74.4	59.2	85.7	86.4	73.0

The results showed that the three olive wastes have greater affinity for lead than for chromium, so for the mixture M2, that is the mixture that presents the highest concentration of lead, the total percentage removal is greater. On the other hand, if the three olive wastes are compared, the ability to lead increases within the meaning OS < OMS < OTP. So, for OTP the lead biosorption yield exceeds the 90 % in the mixture M2 for the three pH values tested. Nevertheless, if the results for each pH tested are compared, it is observed that in most cases, the best results are achieved at pH 5.

These results showed that the presence of chromium in the solution reduces the percentage of lead removal suggesting that there is a competition between the two metal for the binding sites, and that the biosorbent retains both species although it presents more affinity for one (in this case lead), which is in agreement with several researchers (Puranik y Paknikar, 1999; Iqbal y Edyvean, 2004; Han y col., 2006; Chen y Wang, 2007).

To reveal more clearly the effect of Cr (III) on the uptake of Pb (II), experiments have been carried out with mixtures Pb-Cr (1:1) varying the initial total concentration (Pb+Cr) from 20 to 220 mg/L. In **Figures 24, 25** and **26** have been represented lead, chromium and total biosorption capacities versus total initial concentration when OS, OMS and OTP are used as sorbents, respectively. In the figures, it can be observed that the biomass has a higher sorption preference/affinity to the lead ion when compared with the chromium one. In this regard, the affinity of metal ions for the binding sites seems to be related with metal ionic properties in aqueous solution as electronegativity and ionic radii; so, as higher the value of these parameters, greater is the affinity of a metal ion for the binding site (Puranik y Paknikar, 1999; Chen y Wang, 2007).

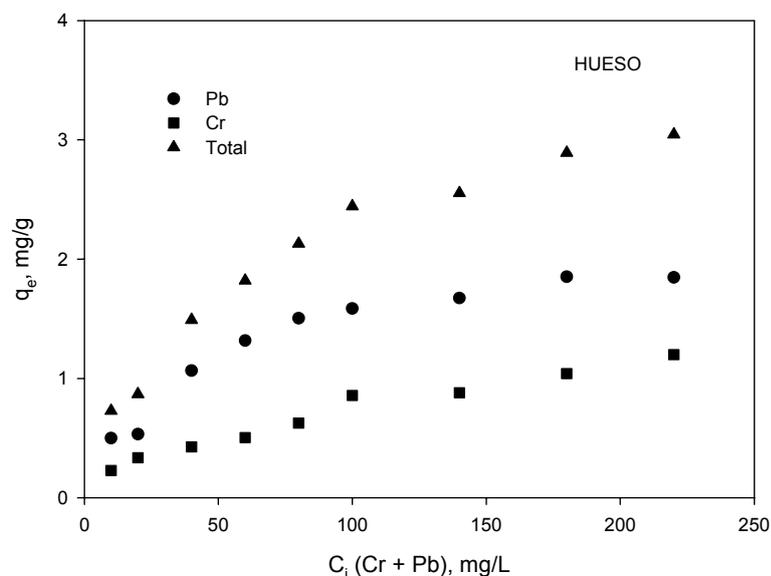


Figure 24. Mixtures Pb-Cr (1:1) varying the initial total concentration (Pb+Cr) from 20 to 220 mg/L

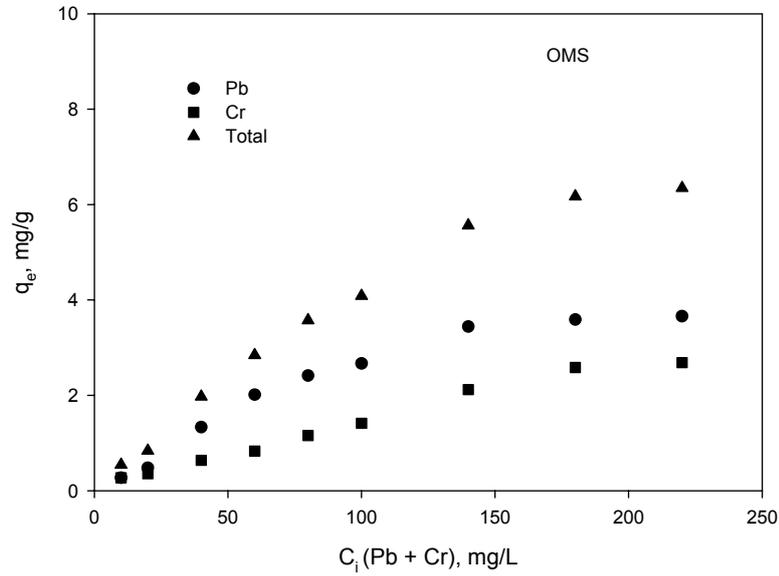


Figure 25. Mixtures Pb-Cr (1:1) varying the initial total concentration (Pb+Cr) from 20 to 220 mg/L

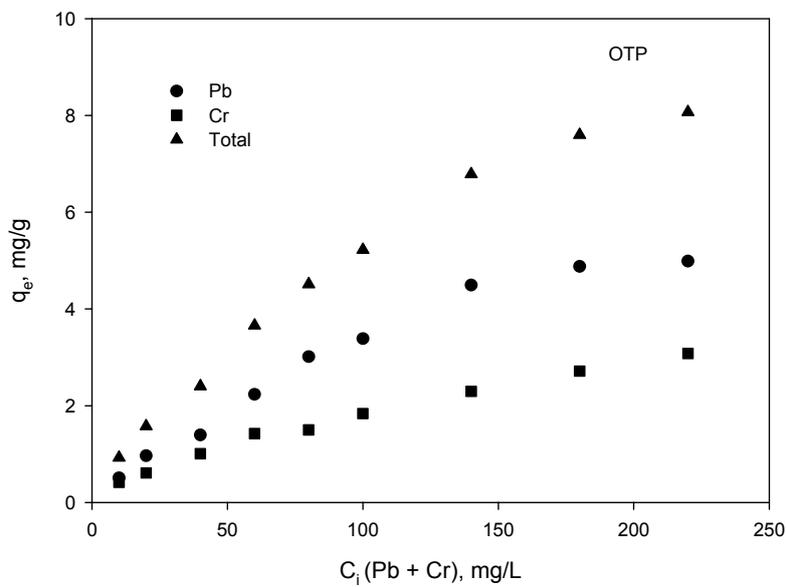


Figure 26. Mixtures Pb-Cr (1:1) varying the initial total concentration (Pb+Cr) from 20 to 220 mg/L

In **Table 10** are listed the values of electronegativity, ionic radius and covalent index for lead and chromium, the two metals in the binary system analyzed in this work.

Table 10. Values of lead and chromium ionic characteristics

Property	Lead	Chromium
Electronegativity, $X_m$	2.33	1.66
Ionic radius, $r$	1.20	0.69
Covalent index, $IC = X_m^2(r + 0,85)$	11.1	4.24

The lead (II) ion has a greater ionic radius and electronegativity than chromium (III), and because of these physical–chemical properties, the biomass has shown a higher sorption preference/affinity to the lead ion when compared with the chromium one.

In general, in a biosorption process involving a solution of two or more heavy metal ions there could be three possible types of behavior: synergism, antagonism and non-interaction (Li et al., 2004; Srivastava et al., 2006). By synergism it is meant that the effect of the mixture is greater than that of each of the individual effects of the constituents in the mixture. Antagonism refers to the situation opposite to synergism, i.e. the effect of the mixture is less than that of each of the individual effects of the constituents in the mixture. The inhibitory (antagonistic) behaviour can be related with the interference between the two ions for sorption sites. When the effect of the mixture is not different from that of each of the individual effects of the constituents in the mixture, it is called non-interaction. In **Table 11** have been reported the values of the amounts of lead, chromium and lead+chromium adsorbed,  $q_e$  (mg/g) compared with the values obtained in single metal solution for the same experimental conditions for the three solid studied in this paper. It is observed that OS, OMS and OTP are capable of sorbing metals from single as well as binary metal solutions but the table shows inhibition in sorption of Pb(II) when Cr (III) is presented in solution and therefore the biosorption process involving a solution of Pb (II) and Cr (III) seems to be antagonistic because when total biosorption capacity in single lead solution is compared with the total biosorption capacity in a mixture of lead and chromium, the total biosorption

capacity found for the mixture (Pb-Cr) is lower. For example, using **Table 11**, for the total metal concentration of 220 mg/L (110 mg/L of Pb (II) and 110 mg/L of Cr (III)) the total biosorption capacity was 3.15 mg/L, 6.35 mg/L and 7.80 mg/L when OS, OMS and OTP were used as biosorbents, respectively. However, the total experimental biosorption capacity was 7.41 mg/L, 7.55 mg/L and 12.03 mg/L when the metals were biosorbed in monometallic systems by OS, OMS and OTP, respectively. On the other hand, if the three olive wastes are compared, the biosorption capacity increases within the meaning OS <OMS<OTP as the first series of test had shown.

Table 11. Comparison of the individual and binary biosorption capacities (biosorbent concentration: 10 g/L; temperature: 25 °C; contact time: 2 h; pH: 5)

	$q_e$ , mg/g								
	OS			OMS			OTP		
	Pb	Cr	Total	Pb	Cr	Total	Pb	Cr	Total
<b>Single ion situation</b> $C_i = 110$ mg/l	4.29	3.12	7.41	4.27	3.28	7.55	8.13	3.90	12.03
<b>Binary situation Pb/Cr</b> $C_i = 110$ mg/L Pb + 110 mg/L Cr	1.95	1.20	3.15	3.66	2.68	6.35	5.00	2.80	7.80

### 3.2. 7.3. Modeling binary biosorption data

In the this part of the binary biosorption studies, the uptake of Pb (II) in the presence of increasing concentrations of Cr (III) was investigated at the initial pH value of 5, the optimum value for the biosorption of Pb (II) ions. While the initial Pb (II) concentration was changed from 10 to 1000 mg/L, initial Cr (III) concentration was held constant between 10 and 500 mg/L for each experimental set. **Figures 27, 28 and 29** show the variations of Pb (II) uptakes at equilibrium with increasing initial Cr (III) concentrations at this pH value when olive stone, olive mill solid and olive tree pruning are used as biosorbent, respectively. The results indicated, in all the cases, that the equilibrium uptake of Pb (II) ions decreased with increasing concentration of Cr (III) ions. Under almost the same experimental conditions, there appeared to be an inhibition in the

biosorption of Pb (II) ions by the presence of Cr (III) ions. The inhibitory effects of Cr (III) ions on the biosorption of Pb (II) ions increased with increasing initial Cr (III) ion concentrations. So, when the initial concentration of Cr (III) ions increased from 10 to 500 mg/L, there was a sharp drop in the adsorbed quantity of Pb (II) ions, and  $q_{e,Pb}$  decreased by about 72 % as  $C_{e,Pb}$  reached 800 mg/L for OS, about 38 % when the biosorbent is OMS and a 15 % when it is OTP. As it can be observed when OTP is used as biosorbent of Pb (II) with the presence of Cr (III) the lead biosorption capacities are less changed as chromium concentration is increasing. In contrast OS is the biosorbent that presents a higher difference between its total biosorption capacity for binary mixtures of Pb (II) and Cr (III) when chromium is presented at low concentration (10 mg/L) and its total biosorption capacity when it is presented at higher concentrations (500 mg/L). Respect the selectivity of the wastes for lead (II), it increased while the concentration of chromium (III) in the binary mixture was decreased.

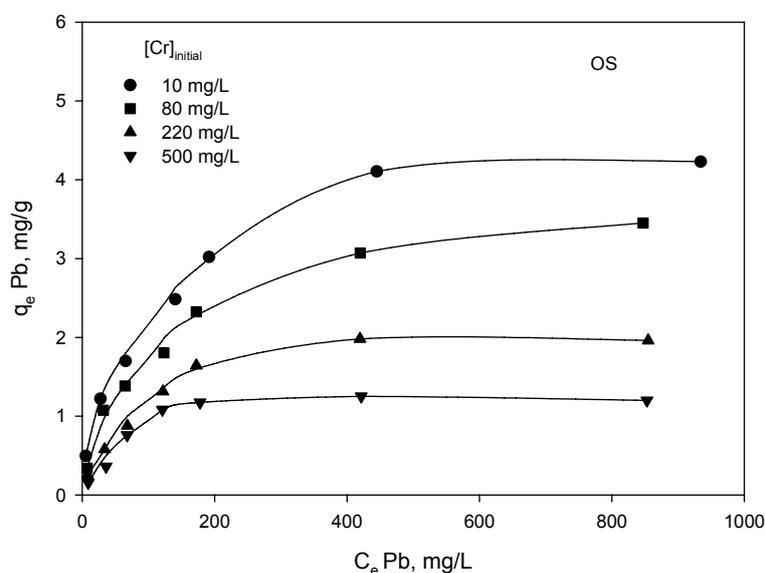


Figure 27. Biosorption isotherms of Pb (II) ions on olive stone with the presence of increasing concentration of Cr (III) ions (pH 5; temperature 25 °C; biosorbent concentration 10 g/L; contact time 2 h)

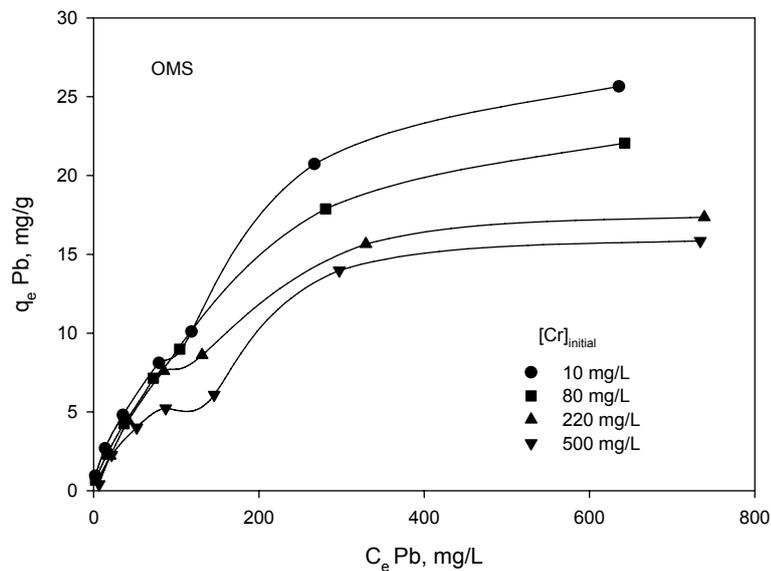


Figure 28. Biosorption isotherms of Pb (II) ions on olive mill solid with the presence of increasing concentration of Cr (III) ions (pH 5; temperature 25 °C; biosorbent concentration 10 g/L; contact time 2 h)

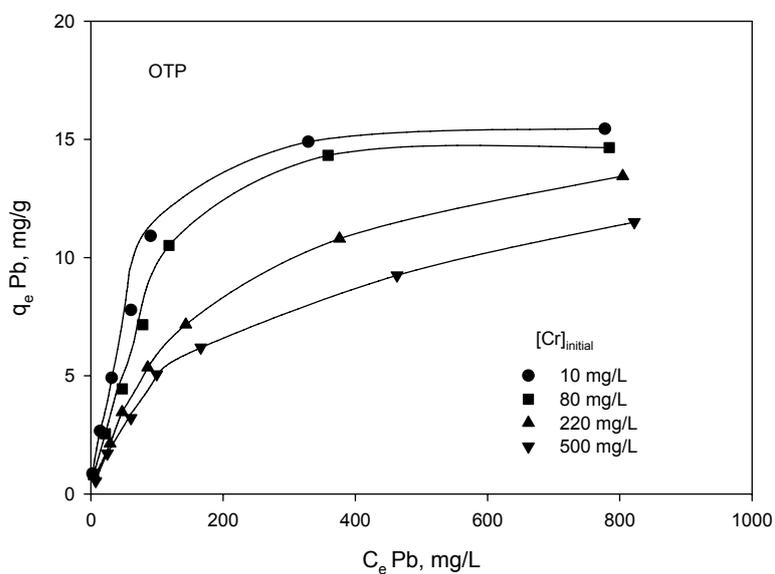


Figure 29. Biosorption isotherms of Pb (II) ions on olive tree pruning with the presence of increasing concentration of Cr (III) ions (pH 5; temperature 25 °C; biosorbent concentration 10 g/L; contact time 2 h)

Finally, the simultaneous biosorption phenomena of lead (II) and chromium (III) on the three solid wastes were expressed by three the multi-component isotherms: Extended Langmuir, Extended Freundlich and Extended Sips competitive models. To determine a multicomponent isotherm is necessary to determine first the monocomponent, non-competitive isotherm, for that, initial metal ion concentrations were varied while the biosorbent weight in each sample was kept constant. The three parameters ( $q_{max}$ ,  $b_{Pb}$  and  $b_{Cr}$ ) of the extended Langmuir model, the six parameters ( $x_{Pb}$ ,  $y_{Pb}$ ,  $z_{Pb}$ ,  $x_{Cr}$ ,  $y_{Cr}$  and  $z_{Cr}$ ) of the extended Freundlich model and the six parameters ( $q_{Pb}$ ,  $n_{Pb}$ ,  $b_{Pb}$ ,  $q_{Cr}$ ,  $n_{Cr}$  and  $b_{Cr}$ ) of the extended Sips model were determined using non-linear regression analysis based on minimizing Marquardt's percent standard deviation (MPSD). In **Table 12** are presented the parameters values of the binary isotherms. The MPSD values between the experimental and calculated  $q_e$  values for the entire data set of Pb (II) and Cr (III) are also given in **Table 12**.

Table 12. Multi-component Langmuir, Freundlich and Sips constants for simultaneous biosorption of Pb (II) and Cr (III) by OS and OTP at pH 5 and 25 °C.

OS	<b>Extended Langmuir</b>						
	$q_{max}$	$b_{Pb}$	$b_{Cr}$				MPSD
	3.113	0.028	0.014				54.20
	<b>Extended Freundlich</b>						
	$x_{Pb}$	$y_{Pb}$	$z_{Pb}$	$x_{Cr}$	$y_{Cr}$	$z_{Cr}$	MPSD
	0.341	1.848	0.447	0.137	0.924	0.494	41.66
	<b>Extended Sips</b>						
	$q_{mPb}$	$q_{mCr}$	$n_{Pb}$	$n_{Cr}$	$b_{Pb}$	$b_{Cr}$	MPSD
	4.406	2.092	1.292	1.402	0.028	0.039	44.43
OTP	<b>Extended Langmuir</b>						
	$q_{max}$	$b_{Pb}$	$b_{Cr}$				MPSD
	15.780	0.011	0.0051				53.38
	<b>Extended Freundlich</b>						
	$x_{Pb}$	$y_{Pb}$	$z_{Pb}$	$x_{Cr}$	$y_{Cr}$	$z_{Cr}$	MPSD
	0.494	3.778	0.319	0.312	0.301	0.491	20.67
	<b>Extended Sips</b>						
	$q_{mPb}$	$q_{mCr}$	$n_{Pb}$	$n_{Cr}$	$b_{Pb}$	$b_{Cr}$	MPSD
	23.293	7.711	1.264	1.398	0.019	0.041	20.23

It is noted that the values for OMS aren't presented in the table because a special isotherm is obtained in this case. The isotherm obtained when OMS is used as sorbent presents two iso-capacity zones. This phenomenon can occur if sorption sites with different availabilities for metals exist on the surface of the biosorbent (Chubar et al., 2004) and for this type of isotherm there aren't specific models for multicomponent system, for that only experimental data of the simultaneous biosorption of Pb (II) and Cr (III) onto OS and OTP were fitted to the model equations.

The values of the referring parameters  $b_i$  for extended Langmuir and extended Sips models are related with the affinity of the metallic species with biosorbent. High values of this parameter indicate a bigger affinity (Fagundes-Klen et al., 2007). In **Table 12**, was verified that for these models the parameter  $b_{Pb}$  was superior to  $b_{Cr}$  (in molar basis) therefore, this fact confirms that in the binary adsorption of lead and chromium, the lead ion has a bigger affinity for the sites of the adsorbent material.

The extended competitive Freundlich is the model that best reproduces and characterizes competitive adsorption of Pb (II) and Cr (III) ions by olive stone (lowest MPSD value), however extended competitive Sips model shows the lowest MPSD value when OTP was used as biosorbent.

Next, three dimensional graphical representations of the biosorption isotherm plots for the binary metal biosorption system using OS and OTP as biosorbents are given in **Figure 30**. In these plots, the experimental data points are shown along with the predicted isotherms using the extended Freundlich and Sips isotherms (for OS and OTP, respectively). As can be seen, the predictions are found to be satisfactory. The continuous surface represents the model predictions and experimental results are shown as individual points.

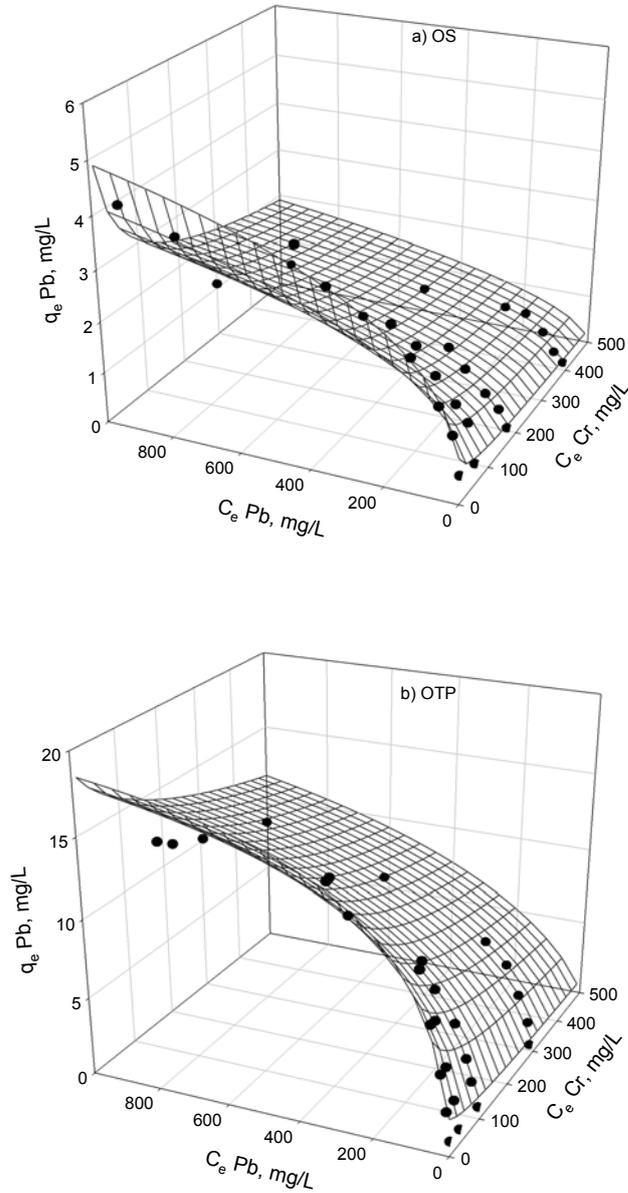


Figure 30. a) Lead and chromium isotherm surface corresponding to Extended Freundlich model using OS as sorbent. b) Lead and chromium isotherm surface corresponding to Extended Sips model using OTP as sorbent. The symbols are experimental data.