

**UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**CARACTERIZACIÓN DE LA BIOSORCIÓN DE CROMO
CON HUESO DE ACEITUNA**

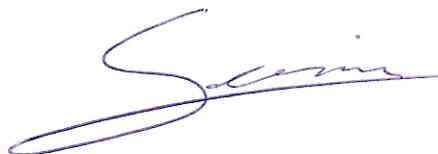
Tesis Doctoral

Germán Tenorio Rivas
Octubre 2006

Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna

Trabajo presentado por Germán Tenorio Rivas 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 25 de Octubre de 2006

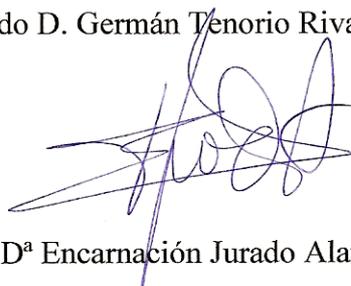


Fdo. Germán Tenorio Rivas

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

CERTIFICA

que el presente trabajo con título “Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna” ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección de los doctores D. Francisco Hernáinz Bermúdez de Castro, D^a Mónica Calero de Hoces y D. Gabriel Blázquez García, por el Licenciado D. Germán Tenorio Rivas.



Fdo. Dr^a D^a Encarnación Jurado Alameda

LOS DIRECTORES DE LA TESIS



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



Dr^a D^a Mónica Calero
de Hoces
Profesora Titular de
Ingeniería Química



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

A mis padres,
y a mis hermanos.

Mi más sincero reconocimiento y gratitud:

A todo el grupo de investigación "Concentración de sólidos y biorrecuperación" (RNM-152), en especial al Dr. Francisco Hernáinz Bermúdez de Castro, a la Dr^a Mónica Calero de Hoces y al Dr. Gabriel Blázquez García, por su sabia dirección, por su apoyo y dedicación continuos, y por hacer que el día a día haya sido interesante y gratificante. Sin vosotros todo esto no hubiera llegado a buen puerto.

A Marian por echarme una mano siempre que me ha hecho falta y por hacer del laboratorio un entorno más acogedor.

De nuevo a mi familia y a todo el colectivo de amigos que me rodea, que hacen que me siga moviendo y me liberan de la rutina.

A todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química que han prestado su colaboración y ayuda desinteresada.

Por último, al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión 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 de la biosorción de cromo con hueso de aceituna -

<u>RESUMEN</u>	1
1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	11
1.1- ANTECEDENTES	13
1.2- METALES PESADOS: CARACTERÍSTICAS Y COMPORTAMIENTO	16
1.3- TOXICIDAD Y APLICACIONES DE LOS METALES PESADOS	21
1.3.1. <u>Mercurio</u>	23
1.3.2. <u>Plomo</u>	24
1.3.3. <u>Cadmio</u>	25
1.3.4. <u>Cobre</u>	25
1.3.5. <u>Cromo</u>	26
1.4- LEGISLACIÓN SOBRE METALES PESADOS	29
1.5- TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES	34
1.5.1. <u>Precipitación química</u>	35
1.5.2. <u>Extracciones orgánicas</u>	36
1.5.3. <u>Tecnología de membranas</u>	37
1.5.4. <u>Electrolisis</u>	38
1.5.5. <u>Intercambio iónico</u>	38
1.5.6. <u>Adsorción</u>	39

1.6- UNA ALTERNATIVA A LAS TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES: BIOSORCIÓN	41
1.6.1. <u>Introducción</u>	41
1.6.2. <u>Mecanismos de biosorción</u>	44
1.6.3. <u>Los residuos del olivar como biosorbentes</u>	50
1.7- PROCESOS DE BIOSORCIÓN	56
1.7.1. <u>Principales factores que afectan al proceso de biosorción</u>	56
1.7.1.1. <i>Influencia de la temperatura</i>	56
1.7.1.2. <i>Influencia del pH</i>	57
1.7.1.3. <i>Influencia de la fuerza iónica</i>	60
1.7.1.4. <i>Presencia de otros iones</i>	61
1.7.1.5. <i>Sitios de unión</i>	61
1.7.2. <u>Tipo de procesos y equipos</u>	64
1.7.2.1. <i>Contacto discontinuo (tanque agitado)</i>	65
1.7.2.2. <i>Columna de lecho fijo</i>	68
1.8- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	71
2. <u>TÉCNICA EXPERIMENTAL</u>	75
2.1- MATERIALES	77
2.2- INSTRUMENTACIÓN	78
2.3- METODOLOGÍA	79

2.3.1. <u>Caracterización del hueso de aceituna</u>	79
2.3.1.1. <i>Determinación de la humedad</i>	79
2.3.1.2. <i>Titulaciones potenciométricas</i>	80
2.3.1.3. <i>Análisis granulométrico</i>	81
2.3.2. <u>Biosorción en discontinuo</u>	82
2.3.2.1. <i>Biosorción de Cr (III)</i>	83
2.3.2.2. <i>Biosorción de Cr (VI)</i>	85
2.3.2.3. <i>Biosorción de mezclas Cr (III)/Cr (VI)</i>	87
2.3.3. <u>Biosorción en continuo (una sola columna)</u>	88
2.3.3.1. <i>Biosorción de Cr (III)</i>	89
2.3.3.2. <i>Biosorción de Cr (VI)</i>	90
2.3.4. <u>Biosorción en continuo (dos columnas en serie)</u>	91
2.3.4.1. <i>Biosorción de Cr (VI) en dos etapas</i>	93
2.4- TÉCNICA ANALÍTICA	94
2.4.1. <u>Análisis elemental del hueso de aceituna</u>	94
2.4.2. <u>Análisis infrarrojo</u>	94
2.4.3. <u>Determinación de cromo total</u>	95
2.4.4. <u>Determinación de Cr (VI)</u>	96
2.4.5. <u>Determinación de Cr (III)</u>	97

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	99
3.1- CARACTERIZACIÓN DEL HUESO DE ACEITUNA	101
3.2- ESTUDIO DE BIOSORCIÓN EN DISCONTINUO	102
3.2.1. <u>Biosorción de Cr (III)</u>	102
3.2.2. <u>Biosorción de Cr (VI)</u>	107
3.2.3. <u>Biosorción de mezclas Cr (III)/Cr (VI)</u>	113
3.3- ESTUDIOS DE BIOSORCIÓN EN COLUMNA	115
3.3.1. <u>Biosorción de Cr (III)</u>	115
3.3.2. <u>Biosorción de Cr (VI)</u>	119
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	125
4.1- CARACTERIZACIÓN DEL HUESO DE ACEITUNA	127
4.1.1. <u>Análisis elemental y determinación de la humedad y el contenido en aceite de las muestras sólidas</u>	127
4.1.2. <u>Espectro de infrarrojos</u>	127
4.1.3. <u>Titulaciones potenciométricas</u>	131
4.1.4. <u>Análisis granulométrico</u>	136
4.2- ESTUDIO DE BIOSORCIÓN EN DISCONTINUO	137
4.2.1. <u>Biosorción de Cr (III)</u>	137
4.2.1.1. <i>Influencia del pH</i>	137
4.2.1.2. <i>Influencia del tamaño de partícula del hueso</i>	141

4.2.1.3. <i>Influencia de la concentración de hueso</i>	143
4.2.1.4. <i>Influencia del tiempo de contacto</i>	144
4.2.1.5. <i>Estudio cinético</i>	146
4.2.1.6. <i>Equilibrio de biosorción</i>	156
4.2.2. <u>Biosorción de Cr (VI)</u>	168
4.2.2.1. <i>Influencia del pH</i>	168
4.2.2.2. <i>Influencia del tiempo de contacto</i>	175
4.2.2.3. <i>Estudio cinético</i>	176
4.2.2.4. <i>Influencia de la concentración inicial de Cr (VI). Equilibrio de biosorción</i>	182
4.2.3. <u>Biosorción de mezclas Cr (III)/Cr (VI)</u>	191
4.3- ESTUDIOS DE BIOSORCIÓN EN COLUMNA	197
4.3.1. <u>Modelos matemáticos</u>	199
4.3.1.1. <i>Modelo de Adams-Bohart</i>	201
4.3.1.2. <i>Modelo de Thomas</i>	203
4.3.1.3. <i>Modelo BDST (Bed Depth Service Time)</i>	204
4.3.1.4. <i>Modelo de Yoon y Nelson</i>	205
4.3.1.5. <i>Modelo Dosis-Respuesta</i>	207
4.3.2. <u>Biosorción de Cr (III)</u>	209
4.3.2.1. <i>Influencia del caudal de alimentación</i>	209
4.3.2.2. <i>Influencia de la altura de relleno</i>	212

4.3.2.3. <i>Curvas de ruptura: ajuste de modelos y determinación de parámetros cinéticos</i>	217
4.3.2.4. <i>Evolución del pH</i>	229
4.3.3. <u>Biosorción de Cr (VI)</u>	231
4.3.3.1. <i>Curvas de ruptura: ajuste de modelos y determinación de parámetros cinéticos</i>	239
4.3.3.2. <i>Biosorción de Cr (VI) en dos etapas</i>	244
5. <u>CONCLUSIONES</u>	249
6. <u>NOMENCLATURA</u>	257
7. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	263

RESUMEN

- Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna -

Ya desde la antigüedad pero muy especialmente en los últimos dos siglos, el desarrollo de la humanidad ha ido acompañado en muchas ocasiones de alteraciones en los ciclos naturales y biológicos, lo que ha provocado que se produzcan efectos negativos en el medio ambiente, pudiendo llegar a afectar directamente a la salud y la calidad de vida de los seres humanos.

De esta forma, 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, aguas y aire, 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 ya que, aunque algunos de ellos son esenciales para la vida, otros son muy tóxicos incluso a bajas concentraciones y todos son perjudiciales para la vida, tanto vegetal como animal, en altas cantidades.

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, máxime si intervienen procesos de dispersión como la lixiviación en suelos, disolución en medios acuosos, volatilización y arrastre por aire, etc.

Como muestra de la complejidad de todos estos procesos combinados y de la peligrosidad de los metales pesados, se puede mencionar el efecto conjunto de los fenómenos de bioacumulación y biomagnificación; a través del primero, los metales pesados, al no poder ser metabolizados quedan acumulados en el interior de los seres vivos (por ejemplo en tejidos grasos de peces), mientras que con el segundo fenómeno, la concentración de metales dentro de los organismos se incrementa conforme se asciende por

la cadena trófica, al ingerir unos animales otros ya contaminados, dando como resultado que en zonas donde no existen problemas de contaminación en el medio haya seres vivos afectados por altas cantidades de metales pesados. Todo ello genera una serie de perjuicios ambientales, socioeconómicos e incluso de salud pública que afectan a la mayoría de países.

En el caso particular del hombre, cuando entra en contacto con metales pesados, generalmente por ingestión de alimentos o por inhalación, puede padecer diversos problemas de salud como cáncer, ulceraciones, pérdida de fertilidad, etc., debido a los efectos tóxicos que poseen, asociados a su capacidad para producir alteraciones moleculares a nivel genético, proteico, etc.

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 (véase 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.

De esta forma y con el objetivo de cumplir esta normativa, se han ido desarrollando una serie de métodos de depuración de efluentes industriales, los denominados métodos convencionales (precipitación, reducción, intercambio iónico, etc.) que, en general, se ven limitados en su aplicación 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.

En este marco, el desarrollo de tecnologías que aprovechen el proceso de biosorción, es decir, la capacidad de captar pasivamente iones metálicos que poseen cierto tipo de biomasa mediante diversos mecanismos físico-químicos, se convierte en una alternativa de enorme potencial, tanto por su capacidad de depuración como por el moderado coste de operación que tendrían, ya que la biomasa a utilizar en muchos casos carece de valor y los metales pesados generalmente pueden ser recuperados con facilidad.

Algunos de los mecanismos que intervienen en la biosorción son la complejación, la adsorción física, el intercambio iónico y la precipitación, aunque hay que considerar que, debido a la complejidad de las interacciones que se dan en el proceso, es difícil caracterizar por completo este conjunto de reacciones y en qué medida contribuye uno más que otro. Además, dependiendo del tipo de biosorbente, de los metales presentes en la disolución y de las condiciones del medio, predominarán unos mecanismos u otros.

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 del hueso de aceituna para depurar efluentes con cromo en disolución, tanto en forma de Cr (III) como de Cr (VI).

Este subproducto de la industria del olivar se produce en grandes cantidades en Andalucía y su coste es muy bajo o nulo, llegando a generar en ocasiones problemas para su gestión, por lo que su uso como biosorbente de metales pesados se convierte en una alternativa muy deseable ya que le aportaría un valor añadido antes de su eliminación final.

Por otra parte, el cromo es un metal pesado 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. El Cr (VI) resulta ser mucho más tóxico que el Cr (III) por su alto poder de oxidación; así, los límites de vertido de esta especie son sensiblemente inferiores a los del cromo trivalente. Algunos de los efectos que puede causar el Cr (VI) son la aparición de irritación y corrosión de piel y mucosas, cáncer, etc., mientras que el Cr (III) sólo resulta tóxico en altas concentraciones, especialmente para plantas y hongos.

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 del hueso de aceituna.
2. Estudio de la biosorción de Cr (III) y Cr (VI) en discontinuo.

3. Estudio de la biosorción de Cr (III) y Cr (VI) en continuo.

En la primera etapa, se han analizado las propiedades del hueso de aceituna que pueden estar relacionadas con su aplicación como biosorbente de metales pesados. En este sentido, se han determinado sus principales parámetros químicos como composición, 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 el hueso de aceituna presenta una humedad baja (<10%) y ausencia de compuestos grasos. El estudio de IR y potenciométrico ha permitido identificar los principales grupos funcionales presentes en el hueso como son el carboxilo y el hidroxilo y se ha determinado una concentración de grupos activos totales de 0,338 mmol/g. 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. Por último, el estudio granulométrico indica que el 70% del hueso triturado se sitúa en una franja de tamaños de 0,500 a 1,00 mm.

En la segunda etapa, se ha analizado el proceso de biosorción en discontinuo, tanto para disoluciones de Cr (III) y Cr (VI) por separado como para disoluciones que contengan mezcla de ambos. En primer lugar se ha determinado la influencia de los principales parámetros de operación como son el pH, la temperatura, el tiempo de contacto, la concentración de metal 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.

Una de las principales novedades de este trabajo con respecto a lo encontrado en bibliografía, es que se ha analizado en profundidad el efecto conjunto de retención de Cr (VI) por el hueso y de reducción a Cr (III) que se produce en la biosorción del cromo hexavalente. El primero de ellos se produce por los mecanismos anteriormente descritos, mientras que la reducción se ha comprobado que se produce por la presencia del biosorbente y en medios marcadamente ácidos.

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 Cr (III) en discontinuo se encuentra comprendido entre 4 y 6 mientras que para el Cr (VI) resulta ser un factor aún más relevante, obteniéndose los mejores resultados para valores de pH igual o inferiores a 2.

El proceso de biosorción de Cr (III) en discontinuo se produce de forma rápida, alcanzándose la capacidad máxima de sorción antes de los 40 minutos de operación y viéndose favorecido por un aumento en la temperatura. Sin embargo, la biosorción de Cr (VI) se produce de forma más lenta, necesiéndose 300 minutos de operación para alcanzar el valor máximo de retención. En ambos casos, el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce la cinética del proceso. Así mismo, la energía de activación obtenida para Cr (III) (14,40 kJ/mol) muestra que en el proceso predomina la interacción de tipo físico, mientras que para Cr (VI) el valor obtenido (39,05 kJ/mol) indica que en este proceso podría tener lugar alguna interacción de tipo químico.

El proceso de biosorción en discontinuo tanto para Cr (III) como para Cr (VI) queda bien reproducido por el modelo de Langmuir para todas las condiciones de operación ensayadas. Los valores de los parámetros termodinámicos obtenidos indican la naturaleza espontánea y endotérmica del proceso, y que éste se ve favorecido tanto por un aumento en la temperatura como en la concentración inicial de metal.

Posteriormente, se han realizado experimentos para analizar el efecto que puede tener la presencia de las dos especies (Cr (III) y Cr (VI)) en disolución, sobre las condiciones de operación en el proceso de biosorción en discontinuo. Los resultados

indican que la presencia de ambas especies en disolución no parece modificar su comportamiento durante el proceso con respecto a lo obtenido en el estudio realizado por separado, siendo de nuevo el pH el parámetro determinante de la operación, sobre todo si se tiene en cuenta que el pH óptimo es distinto para Cr (III) y para Cr (VI) tal y como se ha indicado anteriormente.

A continuación y ya en la tercera etapa del presente trabajo, se procedió a estudiar la biosorción en continuo, utilizando una columna de relleno, ya que este tipo de sistemas son los que se usan en las tecnologías de depuración a escala industrial. Al igual que para la biosorción en discontinuo, se comenzó con el análisis de la influencia de los principales parámetros de operación (caudal de alimentación, altura de relleno, etc.) para determinar las mejores condiciones de trabajo.

Posteriormente, se ha estudiado el comportamiento dinámico del proceso de biosorción en continuo, utilizándose para describirlo el concepto de curva de ruptura, es decir, el perfil concentración de efluente-tiempo. De los diversos modelos que aparecen en bibliografía para predecir el comportamiento de la columna, se han seleccionado los más utilizados por la mayor parte de los investigadores para procesos de biosorción similares a los analizados en este trabajo.

Así, en primer lugar se ha estudiado la biosorción de Cr (III), pasando después a trabajar con Cr (VI), manteniendo en este caso especial atención a los dos efectos conjuntos que determinan la biosorción de Cr (VI), es decir, la retención del metal por parte del hueso y la reducción a Cr (III).

Los resultados experimentales obtenidos en la biosorción de Cr (III) en continuo indican que el tiempo de ruptura (t_r) y el de saturación (t_s) aumentan con la disminución del caudal de alimentación y/o el aumento de la altura de relleno, lo que permite una mayor retención de Cr (III). Este resultado es extrapolable al Cr (VI) aunque con valores para el t_r y el t_s superiores a los encontrados para Cr (III). El aumento de la concentración inicial de metal en la disolución produce que la saturación del hueso se produzca de forma más rápida, mientras que la capacidad de retención se eleva hasta alcanzar un valor máximo de

0,800 mg/g para Cr (III) y 3,204 mg/g para Cr (VI); la capacidad de reducción del hueso también se eleva sensiblemente con el aumento de la concentración inicial de Cr (VI).

El estudio de las curvas de ruptura, para ambas especies de cromo, muestra que el modelo de Adams-Bohart puede ser empleado para representar la parte inicial de la curva, mientras que el modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce dicha curva de ruptura en su totalidad.

Comparando los resultados obtenidos para la biosorción de Cr (III) en discontinuo y en continuo a través del modelo de Langmuir, se concluye que la capacidad de retención de Cr (III) del hueso en el proceso continuo ($q_m = 0,913$ mg/g), es sensiblemente inferior a lo obtenido en discontinuo ($q_m = 5,185$ mg/g). Sin embargo, para Cr (VI) la capacidad de retención en continuo es superior a la obtenida en discontinuo, aunque hay que tener en cuenta que el proceso de reducción de Cr (VI) a Cr (III) se produce con una menor extensión en el proceso en discontinuo. Así mismo, si se comparan los resultados obtenidos en la biosorción de Cr (III) y Cr (VI) en continuo, se pone de manifiesto que, para las mismas condiciones experimentales, la capacidad de retención del hueso de aceituna para Cr (VI) ($q_e = 1,610$ mg/g) es bastante superior a la encontrada para Cr (III) ($q_e = 0,331$ mg/g).

Por último, se han realizado experimentos con una instalación en continuo con dos columnas en serie con la finalidad de obtener un sistema que permita eliminar el Cr (VI) y el Cr (III) presentes en la disolución, basándose fundamentalmente en modificaciones del pH del medio. Con este procedimiento se ha conseguido eliminar totalmente el Cr (VI) en la primera columna y la mayor parte del Cr (III) presente en la disolución en la segunda columna, alcanzado un porcentaje de retención de cromo total del 80%.

De los resultados obtenidos con el presente trabajo, se puede concluir que el hueso de aceituna presenta una capacidad notable para retener Cr (III) y Cr (VI) presentes 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 biosorbente para su posible aplicación en la depuración de efluentes a escala industrial.

1. INTRODUCCIÓN

- Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna -

1.1- ANTECEDENTES

Los avances científicos y tecnológicos desarrollados desde la revolución industrial han aumentado de manera considerable la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales. Sin embargo, esto ha generado una serie de perturbaciones en los ciclos biológicos, geológicos y químicos elementales (Cañizares-Villanueva (2000)).

La introducción repentina de componentes de mayor o menor toxicidad en el medio natural puede superar la capacidad de autolimpieza de los diversos ecosistemas receptores dando como resultado la acumulación de contaminantes a niveles tanto problemáticos como perjudiciales.

En los ecosistemas acuáticos y terrestres existe una capacidad de asimilar un aporte natural de iones metálicos puesto que muchos de ellos son necesarios para el desarrollo de los seres vivos (Vilchez (2005)). Elementos como el cromo, manganeso, cobalto, cobre, zinc, molibdeno, vanadio o hierro participan en una serie de funciones catalíticas. No obstante, para que puedan ser empleados por los microorganismos deben encontrarse en el medio a concentraciones muy reducidas (niveles de traza); sin embargo, este equilibrio se ha visto afectado por la actividad humana, debido a la cual, los aportes al medio natural de iones metálicos se han incrementado de manera considerable. Este aporte antropogénico se realiza por diferentes vías, siendo las más importantes las relacionadas con las actividades industriales y agrícolas, tales como operaciones mineras y de fundición, tratamientos electrolíticos, vertidos de aguas residuales, fabricación de plásticos, obtención de pigmentos, fabricación de baterías, uso de fertilizantes y pesticidas, etc. (Beiger y Jernelöv (1986); Barisic y col. (1992) y Erlinch (1997)).

Los metales pesados como cadmio, cromo, plomo, mercurio, estaño, arsénico, cobre, níquel o talio, son descargados tanto a la atmósfera como a los ambientes acuáticos y terrestres en forma de solutos o partículas pudiendo alcanzar composiciones altamente tóxicas, especialmente cerca del lugar de descarga; aunque también es posible que se produzca la concentración del metal a lo largo de su recorrido ambiental. Estos metales

pueden detectarse en el medio ambiente en su estado elemental lo que implica que no están sujetos a biodegradación o a formación de complejos salinos por lo que en estas circunstancias no pueden ser mineralizados (Atkinson y col. (1998)).

Los metales pesados presentan efectos tóxicos derivados de su acción sobre grupos funcionales, desplazamientos de elementos esenciales del lugar de coordinación, modificaciones estructurales de algunos lugares activos o la ruptura de membranas. Todos estos efectos nocivos afectan a los seres vivos (Vilchez (2005)).

La inexistencia de vías naturales para la eliminación de estos compuestos 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, en agricultura y en los procesos biológicos por lo que pueden causar serios problemas medioambientales, sociales y económicos.

A pesar de la evidencia de los efectos en el deterioro de la salud (Hidalgo (2004)), la exposición a los metales pesados continúa, pudiendo aumentar en ausencia de acciones y políticas concretas. Por ejemplo el mercurio todavía se utiliza extensivamente para extraer el oro en muchas partes de América Latina. El arsénico, junto con compuestos de cobre y de cromo, es un ingrediente común en los conservantes para la madera.

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.

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 difícil seguir la evolución de las especies metálicas una vez han penetrado en el entorno y evitar que sus amenazas se vayan

dispersando por las diferentes latitudes. Además, los metales pesados se acumulan en los tejidos a través de la cadena alimentaria, la cual tiene a los seres humanos como último destino. El peligro se multiplica y las personas tienden a sufrir sus efectos mediante problemas de salud.

Las especies metálicas, que se encuentran en el medio a causa de las actividades humanas o por causas naturales, permanecen siempre más tiempo, circulando o acumulándose en sedimentos y organismos vivos, de forma que se incorporan a las cadenas alimentarias. 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.

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

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes con metales pesados que incluyen precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana, resultan costosos e ineficaces especialmente cuando la concentración de metales es muy baja (Volesky (1990) y Zinkus y col. (1998)). Sin embargo, el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de disoluciones diluidas tiene el potencial para hacerlo mejor y a menor costo (Hutchins y col. (1986) y Kapoor y Viraraghavan (1998)). Así mismo, los métodos químicos pueden provocar elevados costes puesto que los agentes usados no pueden ser recuperados para su posterior reutilización, además el producto final es un lodo con alta concentración en metales pesados lo que dificulta su eliminación (Atkinson y col. (1998) y Lee y col. (1998)).

Los microorganismos y sus productos pueden resultar bioacumuladores de metales pesados muy eficaces a partir de concentraciones externas diluidas, por eso las tecnologías

basadas en ellos ofrecen una importante alternativa a las técnicas convencionales para la eliminación o recuperación de minerales (Cañizares-Villanueva (2000)). No obstante, muchos metales pesados resultan altamente tóxicos para las células vivas, por lo que esta toxicidad puede conducir a un envenenamiento y, por tanto, inactivación de dichos microorganismos (Shumate y Strandberg (1985)).

El empleo de biomasa muerta o productos derivados de ella, elimina el problema de la toxicidad, no necesitándose la adición de nutrientes y pudiéndose, además, liberar y recuperar los metales pesados retenidos así como reutilizar el biosorbente (Macaskie (1990)).

Por tanto, todos los problemas que conlleva la presencia de metales pesados en el medio natural demandan una solución que pasa por descender la contaminación, la cual en algunas ocasiones se produce por causas accidentales, o eliminar los contaminantes de los efluentes. Con este fin se han empleado 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- METALES PESADOS: CARACTERÍSTICAS Y COMPORTAMIENTO

Los metales pesados son elementos con elevados pesos atómico, superiores a 44,956 y una densidad superior a 5 g/cm^3 , excluyendo a los grupos Alcalino y Alcalinotérreo. Aunque algunos son imprescindibles para el desarrollo de las funciones vitales de los organismos, los denominados esenciales como cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, zinc, vanadio y estroncio, en cantidades excesivas son perjudiciales e incluso letales para los seres vivos. Los metales pesados no esenciales comúnmente implicados en problemas de contaminación de las aguas subterráneas son: cromo, cadmio, mercurio, plomo, arsénico y antimonio (Kenninsh (1992)).

En las aguas superficiales, los metales pesados existen en forma de coloides, partículas, y como fases disueltas, aunque debido a su baja solubilidad estas últimas suelen presentar concentraciones muy bajas en forma iónica o complejos organometálicos. En las formas coloidales y partículas aparecen como hidróxidos, óxidos, silicatos, sulfuros o adsorbidos en minerales del grupo de las arcillas, sílice y materia orgánica. La solubilidad de los metales pesados en las aguas superficiales está controlada por el pH, el tipo de ligantes en los que se encuentran adsorbidos, el estado de oxidación de las fases minerales y el ambiente redox del sistema (Connell y Miller (1984)).

En las aguas subterráneas, el comportamiento de los metales pesados es función de la composición del acuífero, la composición de la materia en suspensión y la composición química del agua. De este modo los acuíferos con mayores niveles de metales adsorbidos serán aquellos constituidos por arenas finas y limos. Así mismo, los metales pesados tienen una gran afinidad por los ácidos húmicos, arcillas orgánicas y óxidos cubiertos de materia orgánica.

La química del agua controla la tasa de adsorción/desorción de los metales hacia y desde el acuífero. La adsorción elimina el metal del agua y lo almacena en el acuífero, mientras que la desorción devuelve los metales al agua, favoreciendo su movilización. La desorción de los metales suele producirse debido a los siguientes cambios físico-químicos en el agua:

- Aumento de la salinidad. Se produce competencia entre los metales y los cationes por rellenar huecos.
- Disminución del potencial redox. Normalmente bajo condiciones deficitarias de oxígeno.
- Disminución del pH. Se produce un incremento de la competitividad entre los metales y los iones de hidrógeno por rellenar huecos. Además, se provoca la disolución de los complejos metal-carbonato, liberándose los iones del metal en el agua.

Una inversión de estas condiciones favorece la adsorción de metales por los minerales del acuífero.

El suelo es el medio receptor de una gran cantidad de residuos metálicos de origen antropogénico, si bien posee un umbral específico de estabilidad, es decir, una capacidad de asimilar las intervenciones humanas sin entrar en procesos de deterioro que varía en función del tipo de suelo y de su entorno (Díaz Rengifo (2001)).

Las acciones antrópicas, a menudo conducen a cambios en las propiedades del entorno (conductividad eléctrica, temperatura, pH, etc.) y también introducen en el medio natural compuestos como iones, metales pesados, hidrocarburos, disolventes organohalogenados, sustancias orgánicas y componentes biológicos (bacterias, virus y gérmenes diversos), que degradan y alteran las características naturales, produciendo contaminación en las aguas subterráneas que más adelante desembocaran en los pozos, lagos, ríos, mares y océanos.

El movimiento de los contaminantes por el terreno, está sujeto a diversos procesos que tienden a diluirlos o eliminarlos. Algunos de estos procesos son: filtración mecánica en la superficie del suelo y en las cavidades (que afectan a la materia en suspensión), hidrólisis en función del pH, precipitación-dilución, reacciones redox, lixiviación, fenómenos de adsorción en las superficies de los minerales y coloides, intercambio iónico, ultrafiltración y otros.

Una de las actividades con mayor riesgo ambiental en el medio ambiente se debe a la descarga de metales generados en la degradación de los diferentes vertidos de materiales en la superficie, procedentes de la expulsión de gases y partículas en los procesos de combustión y la deposición de residuos urbanos e industriales. Así, la contaminación por metales pesados puede ser el resultado de la oxidación de sulfuros o de la disolución de ciertos carbonatos, o bien pueden ser aportados directamente por actividades industriales y/o mineras (Doménech (1995)). En medio oxidante y de pH elevado pueden pasar a ser inmovilizados y quedar fijados como óxidos precipitados o co-precipitados. También en

medios fuertemente reductores (materia orgánica abundante con suministro de sulfatos y pH elevado) pueden ser fijados como sulfuros.

Si estos aportes se realizan a un ritmo superior a la velocidad de asimilación del suelo, se produce la acumulación con la consiguiente alteración del equilibrio material. En la Tabla 1.1 se indican los principales vertidos exógenos que contienen metales pesados (Díaz Rengifo (2001)):

Tabla 1.1

Fuente	Contribución, %
Cenizas de combustión	74
Desechos urbanos	9
Turba	6
Residuos metalúrgicos	6
Residuos de materia orgánica	3
Fertilizantes	<2
Otros (residuos alimentarios, agrícolas, industriales, madera, etc.)	<1

De las diversas fuentes indicadas en la Tabla 1.1, el Mn es el que se encuentra en mayor proporción, fundamentalmente incorporado en las cenizas de combustión, seguido de Cr, Zn, y Ni, mientras que en los desechos urbanos se encuentran básicamente Cu, Pb y Zn. De la industria metalúrgica provienen principalmente Zn, Pb, Mn y Cu, mientras que del resto de las fuentes aparecen como contaminantes fundamentales Mn, Zn, Cu, Ni y Pb. En la mayor parte de las fuentes aparecen también otros metales en menor proporción como Cd y Hg.

De los diversos metales procedentes de diferentes vertidos los más peligrosos son los metales pesados como el Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn puesto que poseen toxicidades a niveles de ppm y hasta de ppb.

Generalmente la toxicidad de los metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos. Un metal disuelto de manera iónica puede absorberse más fácilmente que en estado elemental. Los efectos tóxicos dependen también del grado de oxidación en que se encuentre el metal, de su capacidad de enlace para formar compuestos organometálicos o de su interacción con otras sustancias como los ácidos nucleicos, proteínas y enzimas, que a su vez responden a funciones celulares, produciendo alteraciones en los tejidos y órganos de los seres vivos.

Para determinar la importancia de cada metal pesado considerado como tóxico al medio ambiente, Díaz Rengifo (2001) propone un método gráfico basado en la procedencia y composición del metal. En la Figura 1.1 se representan tres elipses que contienen metales tóxicos y peligrosos. Así en la elipse 1 figuran los metales procedentes de vertidos exógenos; en la elipse 2 aparecen los metales considerados como tóxicos y peligrosos por la Ley 20/1986 de 14 de Mayo y en la elipse 3 figuran los metales que se encuentran normalmente en el suelo. Según el análisis gráfico, la triple intersección de las elipses 1, 2 y 3 muestra que el Cd, Cr, Cu y Pb son los metales más relevantes y con un elevado valor de toxicidad y peligrosidad.

Además de estos metales, en la doble intersección de las elipses 2 y 3 se encuentra el Hg, y por último en la bi-intersección de las elipses 1 y 3 figuran el As, Ni, Mo y Zn.

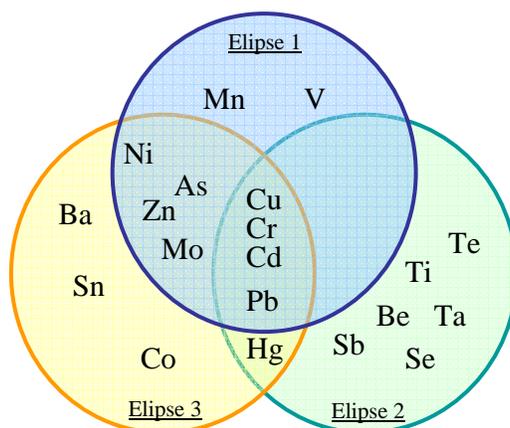


Figura 1.1

Otro de los factores que determina su peligrosidad es que, aún cuando se encuentren presentes en cantidades bajas e indetectables, la ya indicada inexistencia de vías naturales para la asimilación de estos compuestos (recalcitrancia) y consiguiente persistencia de los metales pesados en el agua, implica que a través de procesos naturales se produzca bioacumulación en los seres vivos (plantas y animales), es decir, se da una concentración mayor que la del ambiente en el interior de los organismos debido a que su acumulación es más rápida que su metabolización o excreción. Esto genera un problema ecológico importante ya que, una vez que estos seres entran en la cadena trófica, se produce un proceso conocido como biomagnificación, haciendo que en los estadios superiores de esta cadena, por ejemplo, los seres humanos, la concentración de metales pesados puede llegar a ser tan elevada que empiece a ser tóxica, mientras que en el ambiente más próximo no existe un problema de contaminación por metales pesados (Singh y Tiwari (1997); Pagnanelli y col. (2000) y Sharma y col. (2006)).

Por todos estos efectos tóxicos para el medio ambiente y para el ser humano, la mayoría de países, incluida la Unión Europea y los Estados Unidos (mediante la Agencia de Protección Medioambiental) han desarrollado una legislación bastante amplia y exigente que se analiza en detalle en el Apartado 1.4 de esta Memoria..

1.3- TOXICIDAD Y APLICACIONES DE LOS METALES PESADOS

Los seres vivos requieren un gran número de metales pesados para llevar a cabo sus reacciones metabólicas, si bien es cierto que sus necesidades se limitan a cantidades muy pequeñas, generalmente a nivel traza. Así mismo, no todos los metales pesados son nutricionalmente esenciales para una vida sana; sin embargo, algunos como el Fe, Cu, Co, Mn, Ni o Zn juegan un papel importante sobre la calidad de vida, encontrándose, como elementos o en algunas de sus formas, en comestibles, frutas, vegetales o productos multivitamínicos. Igualmente, los metales pesados se usan comúnmente en la industria para la fabricación de baterías, aleaciones, piezas electrochapadas, tintes, acero, etc. Muchos de

estos productos están habitualmente presentes en el entorno de los seres vivos, aportando calidad de vida cuando son usados correctamente (Hidalgo (2004)).

Sin embargo, los metales pesados llegan a ser tóxicos cuando no son metabolizados por el cuerpo y se acumulan en los tejidos, tal y como se ha indicado anteriormente. Pueden incorporarse en el cuerpo humano a través de los alimentos, el agua, el aire, o la adsorción a través de la piel cuando entran en contacto con los seres humanos en agricultura y en procesos de fabricación, farmacéuticos e industriales. La exposición industrial se considera una ruta común de captación para los adultos, siendo la ingestión la ruta más común en los menores.

Entre los mecanismos moleculares que determinan la toxicidad de los metales pesados se encuentran (Martín-Lara (2006)):

- Desplazamiento de iones metálicos esenciales de biomoléculas y bloqueo de sus grupos funcionales.
- Modificación de la conformación de enzimas y polinucleótidos.
- Ruptura e inhibición de biomoléculas.
- Modificación de otros agentes biológicamente activos.

Entre los metales más tóxicos están el cadmio, el mercurio, el estaño, el plomo, el talio, el cinc, el cobre, el cromo y el níquel. La respuesta de un ser humano tras un contacto con un metal pesado puede producir efectos agudos o crónicos dependiendo de la duración de dicho contacto, entre otros dermatitis, hiperqueratosis y ulceraciones, afecciones respiratorias, cardiovasculares, gastrointestinales, hematológicas, hepáticas, renales, neurológicas, trastornos en el desarrollo, consecuencias en la reproducción, enfermedades inmunológicas, genéticas o efectos mutagénicos o carcinogénicos.

En los siguientes epígrafes se da una breve descripción de las aplicaciones y efectos perjudiciales de algunos de los metales pesados más tóxicos, con especial atención al cromo, metal objeto del presente trabajo:

1.3.1. Mercurio

Es uno de los contaminantes más estudiados en las últimas tres décadas, aunque sus efectos tóxicos sobre los animales y humanos son conocidos desde hace siglos. 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)).

El mercurio es un contaminante global que proviene de forma natural de la desgasificación de la corteza terrestre, de las emisiones volcánicas y de la evaporación de las masas de agua. En la actualidad, las actividades humanas duplican la presencia de mercurio en el medio ambiente.

Se usa en baterías, lámparas, termómetros, en odontología para la obturación de caries mediante amalgamas y en la industria farmacéutica. Las principales fuentes de emisión de mercurio son la obtención de cloro por el método del cátodo de mercurio, la producción de metales no ferrosos y la combustión de carbón mineral.

El mercurio no se encuentra de forma natural en los seres vivos, aunque algunos procesos biológicos naturales con bacterias anaerobias pueden ocasionar compuestos metilados de mercurio que se pueden bioacumular en los organismos vivos, especialmente en los peces. La principal ruta de ingreso en los seres humanos es a través de la cadena alimentaria y no por inhalación.

A nivel local, el mercurio ocasiona irritación de la piel y mucosa. La exposición generalizada, en caso de intoxicaciones agudas, produce intensa irritación en las vías respiratorias, bronquitis y neumonías. En intoxicaciones crónicas a altas dosis produce irritabilidad, alucinaciones, depresiones y psicosis, pudiendo ser mortal en forma oral por colapso del aparato digestivo.

1.3.2. Plomo

El plomo se obtiene 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 (PbSO₄), cerusita (PbCO₃), crocoita (PbCrO₄), etc.

El plomo se ha venido usando desde la antigüedad y a lo largo de los siglos se han evidenciado sus efectos tóxicos. 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 (Graeme y Pollack (1998)).

La exposición al plomo tiene como origen las pilas y baterías, el cemento Pórtland, el polvo de algunas industrias, tuberías o soldadura de éstas, equipamiento para granjas, elementos de joyería y cosméticos, etc. Las principales fuentes industriales de plomo incluyen las plantas de fundición, de reciclaje de baterías y de pinturas para barcos y puentes. La contaminación antropogénica de plomo es mucho más significativa que la natural (Sublet y col. (2003)).

La toxicología del plomo ha sido ampliamente estudiada (Volesky (1990)). El plomo inorgánico (Pb⁺²) es, en general, un veneno metabólico y un inhibidor de enzimas, mientras que el plomo orgánico, como tetraetilplomo (TEP) o tetrametilplomo (TMP), es más venenoso que el inorgánico. Como síntomas precoces en la toxicología del plomo se han descrito dolores de cabeza, óseos y abdominales, trastornos del sueño, impotencia, trastornos de conducta, etc., mientras que como síntomas avanzados aparecen anemia, cólicos, náuseas, trastornos renales, delirio, daños al feto, hipertensión arterial, alteración nerviosa y cáncer.

Por ello, la máxima concentración aceptada para el agua de bebida está fijada en todos los países en niveles muy bajos. En este sentido, la Directiva 98/83 de la Unión Europea y la guía de la Organización Mundial de la Salud fijan, para el periodo 2003 a

2013, un valor máximo de 25 µg/L para el agua de consumo que será rebajado a 10 µg/L a partir de 2013.

1.3.3. Cadmio

El único mineral que contiene sólo cadmio es la greenockita (CdS), aunque es difícil de encontrar. No obstante, es frecuente que aparezcan pequeñas cantidades de cadmio acompañando a los minerales de zinc, cobre y plomo.

Debido a la alta toxicidad del cadmio, este metal conjuntamente con el plomo y el mercurio forman el denominado “*big three*” de los metales pesados (Volesky (1990)).

El cadmio es altamente resistente a la corrosión por lo que se usa como protector para hierro, acero y cobre. También puede alearse con otros metales como níquel, oro, plata o bismuto para recubrir a otros materiales como electrodos en soldadura; así mismo, se emplea en baterías alcalinas, como absorbedor de neutrones, estabilizador de plásticos, lámparas fluorescentes, semiconductores, fotocélulas, joyería, etc.

El cadmio es persistente en el ambiente y si es absorbido por el organismo humano puede provocar disfunción renal, enfermedades pulmonares incluido el cáncer, osteoporosis, proteinuria, glucosuria, aminoaciduria, anemia, enfisema, piedras renales, etc.

1.3.4. Cobre

El cobre es un metal procedente de minerales como la malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), cuprita (Cu_2O) y calcopirita (CuFeS_2). Forma compuestos mono y divalentes. El cobre es un excelente conductor de la electricidad de donde derivan muchas de sus aplicaciones. También se usa para la fabricación de tuberías, moneda, equipos químicos y farmacéuticos, etc.

Las sales de cobre producen irritación en la piel, e incluso, dermatitis; en los ojos provocan conjuntivitis y ulceración de la córnea. Así mismo, aunque se trata de un metal esencial para la vida, en dosis elevadas puede provocar anemia, irritación de estómago e intestino, y daños renales y hepáticos.

1.3.5. Cromo

Es un metal de transición duro, frágil, gris acerado, brillante y muy resistente frente a la corrosión. Se produce a partir de cromita (FeCr_2O_4) y puede existir en los diversos componentes en tres estados de valencia: Cr^{+2} , Cr^{+3} y 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.

El cromo es un metal pesado ampliamente usado a nivel industrial. Algunas de las aplicaciones son (Singh y Tiwari (1997); Raji y Anirudhan (1998); Tobin y Roux (1998); Low y col. (1999); Solisio y col. (2000); Gupta y col. (2001); Selvi y col. (2001); Uzun y col. (2002) y Park y col. (2005a)):

- En metalurgia, para aportar resistencia frente a la corrosión y un acabado brillante.
- En aleaciones, por ejemplo, en el acero inoxidable que contiene más de un 8% en cromo.
- En procesos de electrogalvanizado (cromado). También se utiliza en el anodizado del aluminio.
- Sus cromatos y óxidos se emplean en colorantes y pinturas. En general, sus sales se emplean, debido a sus variados colores, como mordientes (agentes fijadores), especialmente en telas. El óxido de cromo (III) es un colorante verde.
- El dicromato potásico es un reactivo químico que se emplea en análisis volumétricos, como agente valorante.

- En la limpieza de material de vidrio de laboratorio y de metales.
- Es común el uso del cromo y de alguno de sus óxidos como catalizadores, por ejemplo, en la síntesis de amoníaco.
- El mineral cromita se emplea en moldes para la fabricación de ladrillos (en general, para fabricar materiales refractarios).
- En el curtido del cuero es frecuente emplear el denominado "curtido al cromo" en el que se emplea hidroxisulfato de Cr (III).
- Para preservar la madera se suelen utilizar sustancias químicas que se fijan a la madera protegiéndola. Entre estas sustancias se emplea óxido de Cr (VI).
- Cuando en el corindón se sustituyen algunos iones de aluminio por iones de cromo se obtiene el rubí; esta gema se puede emplear, por ejemplo, en láseres.
- El dióxido de cromo se emplea para fabricar las cintas magnéticas empleadas en las cintas de casetes, dando mejores resultados que con óxido de hierro, debido a que presentan una mayor coercitividad.
- En explosivos, cerámicas, cementos y en la industria de la fotografía.
- El Cr (VI) está presente en fertilizantes.

Las principales fuentes de contaminación por 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) y Gavrilesco (2004)).

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) y Park y col. (2004)).

El Cr (III) es un elemento esencial para el ser humano, 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 en 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, generando la aparición de diversos problemas. Sin embargo, en altas concentraciones puede resultar tóxico, especialmente para las plantas y hongos. En este último caso, la toxicidad parece estar relacionada con antagonismos específicos con la retención de Fe (Tobin y Roux (1998)).

Los compuestos de Cr (VI) son tóxicos para animales y humanos porque son muy oxidantes. Por ello, son potencialmente carcinógenos y mutagénicos, pudiendo ser mortales si se ingieren dosis de unos pocos gramos (Singh y Tiwari (1997); Hamadi y col. (2001); Demirbas y col. (2004) y Park y col. (2004)).

En los humanos causa irritación y corrosión de la piel, tracto respiratorio, ojos y mucosas, formación de úlceras, daños en el hígado, problemas respiratorios, congestión pulmonar, edemas y debilitamiento en el sistema inmunitario, este último al formar haptenos con proteínas una vez que se reduce a Cr (III) en el interior de las células. Una fuerte exposición al Cr (VI) causa cáncer en el tracto digestivo y en los pulmones y puede causar dolor epigástrico, náuseas, vómitos y severas diarreas y hemorragias. El cromato de Zinc es el compuesto más cancerígeno (Raji y Anirudhan (1998); Das y col. (2000); Solisio y col. (2000) y Gupta y col. (2001)).

El Cr (VI) es también tóxico para la flora de ecosistemas acuáticos naturales ya que inhibe el crecimiento celular (Das y col. (2000); Solisio y col. (2000) y Park y col. (2004)).

1.4- LEGISLACIÓN SOBRE METALES PESADOS

Como se ha indicado anteriormente, el problema de la contaminación por metales pesados ha estado presente en la definición de normas y leyes de carácter ambiental, tanto en Europa como en Estados Unidos, en las últimas décadas. 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.

En las Tablas 1.2 y 1.3 y a modo de referencia, se incluyen los límites para aguas de consumo según el gobierno español y de vertido fijados por el andaluz, respectivamente, para algunos de los metales pesados más importantes, basándose en R.D. 1138/1990 y en el Decreto 14/1996, aunque, tal y como se ha indicado, este marco legal está en pleno proceso de redefinición por lo que algunos de estos límites pueden verse afectados en un futuro próximo.

Tabla 1.2

Metal	Nivel Guía, µg/L	CMP*, µg/L	Metal	Nivel Guía, µg/L	CMP*, µg/L
Hierro	50	200	Berilio	-	-
Manganeso	20	50	Cadmio	-	5
Cobre	100	-	Cromo	-	50
Cinc	100	-	Mercurio	-	1
Cobalto	-	-	Níquel	-	50
Bario	100	-	Plomo	-	50
Plata	-	10	Antimonio	-	10
Arsénico	-	50	Selenio	-	10

* Concentración máxima permitida

Tabla 1.3

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

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

A nivel europeo

- Directiva 76/464/CEE del Consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas 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.

En ella se clasificaban en dos listas las sustancias peligrosas en función de una serie de criterios como la toxicidad, la persistencia, etc.

La Lista I comprende determinadas sustancias individuales escogidas principalmente por su toxicidad, persistencia y bioacumulación, con excepción de las sustancias biológicamente inofensivas o que se transforman rápidamente en sustancias biológicamente inofensivas.

La lista II comprende las sustancias enumeradas en la lista I para las que no se han determinado los valores límite previstos en el artículo 6 de esta Directiva y determinadas sustancias que tienen efectos perjudiciales sobre el medio acuático, que no obstante puedan limitarse a determinada zona según las características de las aguas receptoras y su localización.

- Directiva 80/68/CEE del Consejo, de 17 de diciembre, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas.
- Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al 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.

A nivel nacional

- 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.
- Real Decreto 1138/90 por el que se aprueba la reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de la 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 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.

- El 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.
- Libro Blanco del agua. Ministerio de Medio Ambiente. Año 1998

A nivel autonómico

- Andalucía: Borrador de la Ley de Gestión del Ciclo Integral del Agua.
- 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.
- 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.

Efectuando un análisis de esta serie de normas, se han determinado cuales son 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 cromo, 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.

- Valor máximo admisible para aguas potables de consumo público:
 - Cromo total → 50 µg/L (Directiva 98/83; RD 1138/90)
- Valor máximo instantáneo permitido para vertidos de cromo:
 - Cromo total: 5 mg/L (Ley 5/2002 de Asturias; Ley 10/1993 de Madrid; Decreto 16/1999 de Murcia)
 - Cromo (VI): 1 mg/L (Ley 5/2002 de Asturias; Decreto 16/1999 de Murcia)
- Valor medio anual marcado como objetivo de calidad:
 - Cromo total: 50 µg/L (RD 995/2000)
 - Cromo (VI): 5 µg/L (RD 995/2000)
- Valor de referencia para el cálculo del canon de vertido:
 - Cromo: 0,5 mg/L (Borrador de Ley de Gestión del Ciclo Integral del Agua de Andalucía)

Igualmente, para determinar el coeficiente multiplicador que sirve para el cálculo de la cuota tributaria por el uso de los recursos hídricos, según el borrador andaluz de Ley de Gestión del Ciclo Integral del Agua, se tienen en cuenta los siguientes parámetros:

- La procedencia del recurso y la salinidad del mismo.
- El uso de las infraestructuras de aducción y depuración.
- La forma en que se produce el vertido, el medio receptor, el tipo de uso y la contaminación que genera.

- En los usos industriales se tendrá en cuenta el volumen de agua utilizado siempre que haya una diferencia entre la usada y la vertida superior al 30%.

1.5- TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES

Teniendo en cuenta los efectos que tienen los metales pesados, es evidente que se hace necesaria su eliminación de los diversos efluentes. Las industrias se ven obligadas a reducir la cantidad y la peligrosidad de sus vertidos al medio ambiente, a causa de las presiones legales, sociales y económicas. Este hecho ha conducido a que dichas industrias concentren sus esfuerzos en evacuar vertidos más limpios y en reciclar o reutilizar su contenido en proporciones significativas. Un proceso que se lleve a cabo en ciclo cerrado, donde todos los desechos serían reciclados y la única salida de este ciclo sería productos que pudieran venderse, es el máximo objetivo (Hidalgo (2004)).

El tratamiento de efluentes contaminados es un proceso complicado, en ocasiones incluso más 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 extrema, presencia de sustancias volátiles, etc. De esta forma, son pocos los procesos que permiten la descontaminación de efluentes cumpliendo a la vez los siguientes requisitos: bajos costes económicos, flexibilidad en cuanto a cantidad a tratar de efluente y de carga contaminante, continuidad del sistema, mínima supervisión y mantenimiento, y suficiente selectividad para los metales considerados (Solisio y col. (2000) y Vílchez (2005)).

Numerosas industrias, tal y como se ha mencionado anteriormente, producen grandes cantidades de efluentes contaminados con altas concentraciones de metales pesados, entre ellos el cromo, que resultan ser tóxicos para el medio ambiente, empleándose en cada una de ellas procesos de depuración que varían en cuanto a la cantidad de efluente y de carga contaminante que pueden tratar (Abdel-Halim y col. (2003)).

Para eliminar metales pesados de efluentes líquidos se han empleado diferentes tecnologías como la coagulación-floculación, precipitación química, adsorción, electrodiálisis, intercambio iónico, ósmosis inversa, etc. (Willians y col. (1998); Pagnanelli y col. (2000); Chang y col. (2002) y Zhang y Banks (2005)). En general, estas tecnologías son inadecuadas para la eliminación de metales pesados de efluentes industriales al no conseguir reducir su concentración por debajo de los límites permitidos por la legislación y al no alcanzar una diferenciación clara en su composición, dificultando su reciclaje o reutilización de los subproductos, creando además problemas secundarios como lodos extremadamente difíciles de tratar y costes prohibitivos (Gavrilescu (2004); Min y col. (2004) y Lodeiro y col. (2006)). Para disoluciones con una alta concentración de metales pesados (cientos o miles de mg/L) pueden emplearse algunas de las tecnologías citadas; sin embargo, cuando las concentraciones son de pocos cientos de mg/L o inferiores, se requieren métodos más complejos y costosos (Volesky (2003)). En este sentido, los costes de una planta depuradora para un tratamiento de 15 m³/día con el proceso de precipitación, suponen 8 euros/m³; con adsorción sobre carbón activo 250 euros/m³; con microfiltración 11 euros/m³ y con intercambio iónico 75 euros/m³ (Vílchez (2005)).

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

1.5.1. Precipitación química

La tecnología de precipitación química consiste en la adición de reactivos capaces de precipitar los metales pesados en la disolución. Esta técnica es considerada como el tratamiento estándar para la eliminación de metales en todo tipo de aguas, si bien los tratamientos químicos que se realizan pueden generar elevados costes, dado que los agentes usados no pueden ser recuperados para una posterior reutilización. Además, el producto final es un lodo de bajo volumen y alta concentración de metales que es de difícil eliminación (Lee y col (1998)). Así mismo, esta técnica presenta el inconveniente añadido

de un aumento importante en la cantidad de aguas de desecho, además de grandes tiempos de espera (Esposito y col (2001); Volesky (2003) y Tarley y Arruda (2004)).

Por otra parte, la capacidad de eliminación de los metales 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.

1.5.2. 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) e 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.

1.5.3. Tecnología de membranas

Una membrana es una barrera semipermeable a través de la cual sólo pueden difundirse determinadas especies químicas. Recientemente, esta técnica ha tenido una importante aplicación en el tratamiento de aguas para su desalinización mediante ósmosis inversa, que aprovecha una diferencia de presión a través de la membrana para superar el gradiente de presión osmótica. Bajo estas condiciones, los iones no pueden atravesar la membrana mientras que el fluido portador (generalmente agua) sí lo hace, por lo que dichos iones son separados (Ho y Sirkar (1992) y Taylor y Jacobs (1996)).

La aplicación de la tecnología de membranas para el tratamiento de este tipo de contaminantes tiene una mayor complejidad. Además del elevado coste de este tipo de instalaciones, las membranas no son capaces de resistir cierto tipo de agentes químicos, ciertos valores de pH y son especialmente deteriorables por la presencia de microorganismos. La compactación, el escalado para diferentes caudales de tratamiento, la baja tasa de vida de operación y la aplicabilidad únicamente a caudales de alimentación con bajas concentraciones de metales son algunos de los problemas con los que se encuentran este tipo de instalaciones. Así mismo, el consumo de energía se incrementa con el aumento de las concentraciones de metales y se requiere de una mano de obra muy cualificada para el funcionamiento de este tipo de plantas, lo que resulta ser muy costoso (Volesky y Holan (1995)).

Recientemente, se ha desarrollado una combinación de membranas sintéticas y moléculas con grupos funcionales capaces de unirse a cationes de metales pesados. En este sentido, el uso de monoclorotriazinil con membranas de polivinilalcohol retiene con facilidad iones cúprico, mercuríco, plumboso y cadmio con distinta afinidad para cada ión. La regeneración de estas membranas se realiza con ácido nítrico (Vílchez (2005)).

1.5.4. Electrolisis

La electrolisis es una técnica de recuperación que produce normalmente un efluente que requiere un tratamiento posterior por precipitación o por otros métodos. La técnica consiste en el uso de dos electrodos, cátodo y ánodo que, mediante la acción de un campo eléctrico, son capaces de movilizar los cationes hacia el ánodo (negativo) y los aniones hacia el cátodo (positivo). Esta tecnología presenta el inconveniente de la presencia de otros metales contaminantes que pueden interferir, simultánea o preferencialmente, en la deposición sobre los electrodos. 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)).

1.5.5. 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 de forma efectiva. 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, a lo que se suma la posibilidad de quedar inactivas ante 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. Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el uso de membranas o la recuperación con disolvente pierden sus ventajas y no son efectivos. En estos casos, el intercambio iónico puede ser una tecnología alternativa válida (Hidalgo (2004)).

La mayoría de los materiales geológicos presentan una carga negativa inherente sobre su superficie, por lo que la interacción aparece fundamentalmente con cationes en solución. Normalmente, se trata de un proceso rápido y reversible, y depende en gran medida de la fuerza iónica del agua. Con una fuerza iónica alta, existe una gran competencia entre los cationes solubles en solución por los sitios de intercambio sobre la superficie del sólido.

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) y Babel y Kurniawan (2003)).

1.5.6. 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. 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) y Martínez y Rus (2004)).

La adsorción física está causada principalmente por las 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.

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

El carbón activo y los aluminosilicatos son los adsorbentes más usados en la eliminación de metales pesados. 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)).

La adsorción es un método efectivo de eliminación con bajos niveles de iones metálicos. Sin embargo, la regeneración del adsorbente, en algunas ocasiones, puede resultar costosa y tener influencia en el rendimiento del procedimiento.

Como resumen de las tecnologías descritas, en la Tabla 1.4 se recogen algunas de las características más notables de ellas.

Tabla 1.4

Tecnología aplicada	Tolerancia a los cambios de pH	Selectividad a los metales	Influencia de los sólidos en suspensión	Tolerancia a sustancias orgánicas	Niveles de metal óptimos soportables, mg/L
Precipitación química	Alta	Baja	Baja	Alta	>10
Extracciones orgánicas	Media	Alta	Muy alta	Intolerancia	>100
Tecnología de membranas	Baja	Moderada	Muy alta	Intolerancia	>10
Electrolisis	Alta	Moderada	Baja	Alta	>10
Intercambio iónico	Baja	Alta	Muy alta	Inactivan la resina	<100
Adsorción sobre carbón activo	Baja	Moderada	Muy alta	Pueden inactivar el carbón	<10

1.6- UNA ALTERNATIVA A LAS TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES: BIOSORCIÓN

1.6.1. Introducción

La necesidad de métodos económicos y efectivos para la eliminación de los metales pesados ha tenido como resultado el desarrollo de nuevas tecnologías de separación. En este sentido, existen varios procesos que están siendo investigados con el fin de retirar metales pesados de residuos líquidos, destacando entre ellos: la precipitación extracelular, la biosorción y la captación a través de biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas derivadas de células microbianas, basadas las dos últimas en la capacidad de los metales para unirse por distintos mecanismos a materiales biológicos (Pagnanelli y col. (2005)).

El término “biosorción” se ha acuñado para describir el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasas 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); Gravilescu (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 1.5 se recogen las principales ventajas e inconvenientes del empleo de biomasa inerte y de células vivas para la eliminación de metales pesados (Cañizares-Villanueva (2000)).

La biosorción es una de las tecnologías más prometedoras para la retirada de metales tóxicos de las aguas residuales ya que, al tratarse de un proceso con características únicas, lo convierte en una alternativa potencial a los procesos convencionales, entre otras cuestiones, porque es un proceso generalmente rápido y que resulta muy interesante para la extracción de iones metálicos a bajas concentraciones de grandes volúmenes de agua (Brady y col. (1999); Pagnanelli y col. (2000); Deng y Ting (2005a) y Zhou y col. (2005)).

Un proceso de biosorción involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser biosorbidas (sorbato, esto es, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del biosorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida.

Tabla 1.5

BIOMASA INERTE	
Ventajas	Inconvenientes
<ol style="list-style-type: none"> 1. Independiente del crecimiento (biomasa muerta) y no sujeto a limitaciones por toxicidad. No necesita nutrientes en la solución de alimentación, deposición de nutrientes o productos metabólicos. 2. Los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas. 3. La selección de la técnica de inmovilización no está gobernada por limitaciones de toxicidad o inactivación térmica. 4. Son muy rápidos y eficientes en la retirada de metales; la biomasa se comporta como un intercambiador de iones. 5. Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Rápida saturación: cuando los sitios de interacción con el metal están ocupados, es necesario remover el metal antes de utilizarse nuevamente, sin importar su valor. 2. El secuestro por adsorción es sensible al pH. 3. El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, por ejemplo, para dar formas menos solubles. 4. Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación. 5. El mejoramiento de estos procesos biológicos es limitado ya que las células no efectúan un metabolismo; la producción de agentes adsorbentes ocurre durante la etapa de crecimiento.
CÉLULAS VIVAS	
Ventajas	Inconvenientes
<ol style="list-style-type: none"> 1. Aunque cada célula puede llegar a saturarse, el sistema se auto-restablece debido al crecimiento. 2. Los metales se depositan en un estado químico alterado y menos sensible a la desorción espontánea. 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. 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. Se pueden emplear dos o más organismos de una manera sinérgica. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. La toxicidad: sólo se pueden tratar los metales a bajas concentraciones. Sin embargo, se han utilizado cepas resistentes a los metales. 2. Es necesario alimentar los flujos bajo condiciones fisiológicamente permisibles. 3. Se necesitan nutrientes para el crecimiento. 4. La deposición de los productos metabólicos y los nutrientes no consumidos. 5. Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación. 6. La recuperación de los metales por desorción es limitada, debido a que pueden formar uniones intracelulares. 7. El modelado de un sistema no definido representa grandes dificultades matemáticas.

Tsezos (2001) ha recopilado la experiencia del desarrollo de esta innovadora tecnología. Los biosorbentes naturales generalmente usados son algas, bacterias, lodos biológicos de plantas de depuración y residuos agrícolas e industriales (Schiewer y Volesky (1995); Chong y col. (1998); Gallagher y Moo-Young (1998); Gharaibeh y col. (1998);

Leung y col. (2000); Reddad y col. (2002b); Fiol y col. (2003); Pagnanelli y col. (2005) y Srivastava y Thakur (2006)).

1.6.2. Mecanismos de biosorción

Una vez que la biosorción se asocia exclusivamente a la captación pasiva de iones metálicos, puede ser excluido el mecanismo de transporte a través de la membrana celular que sólo tiene lugar con células vivas y que se relaciona con un sistema de defensa activo por parte de los microorganismos que reaccionan frente a la presencia de iones metálicos tóxicos.

Por otra parte, los átomos y moléculas son retenidos siempre por los sólidos por fuerzas de cohesión del tipo de Van der Waals. En el interior de un cuerpo sólido, los átomos y moléculas están completamente rodeados por otros, de esta manera sus fuerzas atractivas están satisfechas por todos los lados. En contraste con esto, los átomos y moléculas que se encuentran en la superficie de los sólidos tienen solo parcialmente equilibradas sus fuerzas atractivas que únicamente pueden ser neutralizadas por otros átomos o moléculas que puedan unirse a la superficie dando lugar al fenómeno de adsorción.

Se considera que las especies adsorbidas forman una capa monomolecular en la superficie del adsorbente. Así mismo, se considera que la adsorción está generalmente limitada a moléculas con peso molecular menor de 2000, puesto que algunos de los lugares o sitios superficiales pueden tener accesibilidad limitada (Wagner y Julia (1981) y Dechow (1989)).

Para la fijación de metales pesados en la biosorción se han sugerido una serie de mecanismos que explican la retención o secuestro del metal en diferentes partes del biosorbente. Así, puede ocurrir vía:

- Complejación o quelación: el metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.
- Adsorción física: se incluyen aquí los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. En este caso la biosorción es rápida y reversible.
- Intercambio iónico: propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible.
- Precipitación: el mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

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 un proceso de biosorción determinado (Ho y col. (2001)).

Norris y Kelly (1977) establecen que la eliminación de metales mediante microorganismos, generalmente comprende dos fases: en la primera hay una rápida fijación de los cationes por los grupos cargados negativamente en la superficie celular y en la segunda un enlace intracelular progresivo de los cationes. La segunda etapa también es descrita por Norberg y Persson (1984) como un transporte gradual y una acumulación de los iones metálicos dentro del citoplasma. Khummongkol y col. (1982) informan que la primera etapa es pasiva (esto es, adsorción física o intercambio iónico en la superficie celular) y ocurre en un corto período de tiempo, una vez que el biomaterial se pone en contacto con el metal, y la segunda etapa es activa (es decir, relacionada con la actividad metabólica) y lenta.

Por otra parte, las paredes celulares de los hongos contienen proteínas, lípidos y pigmentos, y esta diversidad da lugar a la presencia de distintos puntos potenciales de fijación como grupos carboxilo, fosfato, sulfhidrilo y amino (Avery y Tobin (1993)). Aminoácidos, histidina y cisteína tienen una fuerte afinidad por los iones metálicos

(Ashmead y col. (1985)), mientras que el ácido aspártico y el glutámico también son señalados por Huang y col. (1991) como residuos aminoacídicos que pueden ser responsables de la adsorción metálica.

De acuerdo con Tsezos (1980), se proponen varias etapas en el mecanismo de sorción que están relacionadas con la transferencia de los metales a través de capas que bordean la célula:

1. Transporte del metal desde el centro de la solución a la capa límite presente alrededor de la pared celular.
2. Transporte del metal desde la capa límite a la pared celular.
3. Transporte del metal desde la pared celular a los puntos activos de enlace.
4. Fases de enlace: complejación, adsorción y precipitación en la intramembrana.

Shumate y col. (1978) muestran que los iones metálicos pueden reaccionar con las células para formar un precipitado estable o bien formar un coloide que es fijado por los polímeros extracelulares. Estos autores también informan que los iones metálicos pueden ser transportados a la pared celular y reaccionar para formar un producto que permanece en la célula. Así mismo, indican que los cationes metálicos pueden ser complejados por la carga negativa de las unidades de los azúcares al final de la cadena de polisacáridos. Además de esto, mencionan que grupos polifosfatos extracelulares, asociados con el metabolismo de los azúcares, complejan iones metálicos por formación de quelatos a través de la carga negativa de los átomos de oxígeno. La naturaleza de estas unidades de enlace sugeridas y otros grupos potenciales de enlace en la superficie celular, indica que la unión puede ser dependiente del ambiente de la célula (esto es, de la solución en contacto íntimo con la célula).

Tobin y col. (1990) sugieren que el enlace del metal en la superficie celular es múltiple. Los grupos de enlace presentes en la biomasa son fosfato, carboxilo, amino e hidroxilo, entre otros. Estos autores también indican que la retención puede deberse a una

atracción electrostática con los grupos funcionales cargados negativamente, pero éste es un mecanismo secundario, mientras que las interacciones primarias se deben al mecanismo de complejación.

El bloqueo de grupos carboxilos, fosfatos y aminos de los biosorbentes da lugar a una disminución en la capacidad de enlace de estos sorbentes comparados con los no tratados. Esta disminución se relaciona con el grado de esterificación, en el caso de grupos carboxilos (Tobin y col. (1990) y Gardea-Torresdey y col. (1996)).

Tsezos (1983) y Muraleedharan y Venkobachar (1990) utilizan espectros de resonancia “*electrón Spin*” (ESR) para estudiar el mecanismo de biosorción. Estos autores, obteniendo los espectros para los biosorbentes antes y después de ser expuestos a las soluciones del metal, observan una disminución de la concentración de radicales libres en las muestras expuestas a la solución del metal. Esto puede ser debido, según los autores, a la participación de los grupos negativamente cargados en el proceso de biosorción.

Un compuesto que puede desempeñar un papel importante en la captación de los iones metálicos de disoluciones es la quitina contenida en la pared celular de algunos biomateriales (Muzzarelli y Tubertini (1969); Tsezos (1980) y Muraleedharan y Venkobachar (1990)). Sin embargo, según Volesky y Holan (1995) no parece ser el componente activo principal en la retención del metal por biosorción.

Otro importante mecanismo implicado en la biosorción es el intercambio iónico, donde la pared celular del biomaterial se asemeja generalmente a una resina comercial. Remacle y col. (1982) muestran que las membranas celulares contienen una mezcla de cationes monovalentes y bivalentes y que el intercambio de un catión por otro (por ejemplo, H^+) es dependiente de la fuerza del complejo individual del ligando, por ejemplo CN^- , RS^- , SH^- , NH_2^- , $RCOO^-$, OH^- , etc. Treen-Sears y col. (1984) atribuyen la fijación del ión del uranio por la biomasa muerta del *Rhizopus oligosporous* al intercambio de ión o la complejación. Tobin y col. (1988) indican que la retirada del metal por biomasa de *Rhizopus arrhizus* es un proceso reversible. Kuyucak y Volesky (1988) demostraron que los alginatos de las algas marinas normalmente están presentes como sales naturales de K^+ ,

Na^+ , Ca^{+2} y/o Mg^{+2} , y estos iones pueden intercambiarse por otros como Co^{+2} , dando como resultado la retención del metal. Crist y col. (1990) muestran que la adsorción del Sr^{+2} en el alga *Vaucheria* libera cantidades equivalentes de Ca^{+2} y de Mg^{+2} , por lo que la adsorción se puede interpretar, sobre todo, como un equilibrio de intercambio iónico en la superficie del alga.

También se consideran posibles otras reacciones como las que involucran a grupos sulfhidrido. Avery y Tobin (1993) estudian el desplazamiento de Mg^{+2} , Ca^{+2} y H^+ en la adsorción de Sr^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} y Tl^{+2} en la superficie de *S. cerevisiae*, y encuentran que el desplazamiento del catión se incrementa al elevar la concentración de metal. Shuttleworth y Unz (1993) plantean que el principal mecanismo en la adsorción metálica usando *Thiothrix* A1 es, aparentemente, el intercambio iónico, puesto que el 66% del Ni^{+2} y el 75% del Zn^{+2} puede desorberse poniendo en contacto las células cargadas de metal con una solución 5 mM de CaCl_2 .

El análisis al microscopio electrónico es otra técnica para investigar los mecanismos de biosorción. Así, Tsezos y Volesky (1982) obtienen microgramas electrónicos de una delgada sección de células no vivas de *R. arrhizus* expuestas a uranio y encuentran unas capas de alta concentración electrónica en la pared de la célula en comparación con las que no habían sido expuestas a uranio. Identifican al uranio como material denso electrónicamente por difracción de rayos X. Kuyucak y Volesky (1988) usan microscopía electrónica para verificar que oro y uranio se localizan en una forma cristalina tanto dentro como fuera de la pared celular de *Ascophyllum nodosum*. En el estudio de la adsorción de Ag^+ por la biomasa de *Bacillus subtilis*, Mullen y col. (1989) encuentran que la fracción tratada con metal muestra que el ión Ag^+ se asocia con la célula en o cerca de la pared celular de la bacteria, circunstancia confirmada por el análisis por difracción de rayos X. Estos autores estudian también la adsorción de La^{+3} por *Pseudomonas aeruginosa*, encontrando que el ión La^{+3} se enlaza como precipitado acicular depositándose uniformemente alrededor de la periferia de la pared celular. La identidad del metal se confirmó por el análisis por difracción de rayos X. Los autores no hallan ningún precipitado

de Cu^{+2} o de Cd^{+2} por los microgramas electrónicos. Sin embargo, el análisis por difracción de rayos X muestra que Cu^{+2} y Cd^{+2} están presentes sobre todo en la pared celular, si bien cantidades pequeñas se detectan en el citoplasma.

A pesar de los muchos intentos para describir el enlace de los metales en los diversos biosorbentes, el mecanismo de la adsorción no está todavía bien caracterizado. Friedman y Waiss (1972) estudian la adsorción de Hg^{+2} encontrando que la unión del metal es aproximadamente proporcional al contenido protéico en los sorbentes, mostrando, además, que las proteínas y los taninos son los principales responsables de la adsorción de este metal. Tee y Khan (1988) indican que los residuos de las hojas de té contienen proteínas estructurales en los grupos funcionales ácidos que ayudan en el proceso de retirada del metal. Coupal y Lalancette (1976) indican que el musgo de turba es un material complejo que contiene lignina y celulosa como componentes principales y sugieren que estos componentes, especialmente la lignina, llevan grupos funcionales polares tales como alcoholes, aldehidos, cetonas, ácidos, hidróxido fenólico y éteres que pueden implicarse en la fijación de los metales. Estos autores también sugieren que, debido al carácter muy polar del musgo de la turba, la adsorción específica para los metales pesados es bastante alta.

Bhattacharya y Venkobachar (1984) explican el mecanismo de la fijación de Cd^{+2} usando cáscaras de coco trituradas en términos de fuerzas electrostáticas e interacciones químicas. De acuerdo con estos autores, a pH bajo tanto el sorbente como las especies de sorbato están cargados positivamente por lo que existe una repulsión electrostática. Los H^{+} compiten con los iones de Cd^{+2} por los sitios de adsorción como indica la mínima adsorción a valores de pH muy bajos. A valores de pH altos la superficie del sorbente se carga negativamente mientras que las especies del sorbato están cargadas positivamente.

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 buenos para atraer los iones del metal a través de interacciones electrostáticas. Marshall y Champagne (1995) encuentran que las semillas de algodón y las cáscaras de la soja

contienen cantidades grandes (74-90%) de material lignocelulósico (lignina, celulosa y hemicelulosa) y que este material es el principal responsable de la adsorción de Cr^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} y Zn^{+2} por estos sorbentes.

1.6.3. Los residuos del olivar como biosorbentes

Actualmente son conocidos una gran cantidad de biosorbentes que resultan efectivos para la separación de los metales pesados, si bien algunos de ellos resultan más útiles para ciertas 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)).

Con respecto al origen de los biosorbentes, Vieira y Volesky (2000) señalan que puede ser alguno de los siguientes:

- Residuos procedentes de diversas actividades industriales, por lo que su precio es muy bajo o nulo.

- Organismos fácilmente disponibles y que se encuentren en grandes cantidades en la naturaleza.
- Organismos especialmente cultivados para su uso en biosorción, con una capacidad de reproducción muy elevada.

Así mismo, en lo que a rendimiento y eficacia de biosorción se refiere, una elevada capacidad de eliminación de contaminantes contribuye a un menor coste de explotación de las instalaciones. De esta forma, tiene una influencia directa la cantidad de biomasa requerida para el tratamiento, ya que determina la cantidad de residuo generado, además del coste y tipo de transporte requerido. Aún en el caso de que el biosorbente se obtenga sin gasto alguno, el transporte del elevado volumen requerido puede elevar los costos del proceso a niveles prohibitivos. Por ello, cuanto más cerca se encuentre la fuente de la materia prima biosorbente del punto de aplicación, más factible es el proceso (Vegliò y col. (2003)).

Los costes de la preparación del biosorbente también deben ser considerados como parte de los de explotación. La mayoría de las investigaciones que se han llevado a cabo se han centrado en el uso de biosorbentes activados; en este sentido, estudios llevados a cabo sobre la capacidad de biosorción de levaduras húmedas activadas con un gel de alginato muestran que la capacidad de esta biomasa activada es mucho mayor que en el caso de la biomasa sin tratar.

La biomasa suele mezclarse con un agente inmovilizador, en proporciones de 1 a 6% sobre biomasa (p/p). Debe prestarse especial atención en el uso de estos inmovilizadores a la ratio de mezcla, dado que un exceso de estos agentes puede provocar una disminución en la capacidad de biosorción de la biomasa (Ruiz-Núñez (2004)).

La regeneración y reutilización del biosorbente debe considerarse también como un factor importante en el estudio de la eficacia del proceso de tratamiento. Si el agente activo puede ser regenerado a través de un ciclo de desorción sin la destrucción de las paredes celulares, el proceso será aún más interesante desde el punto de vista económico. El

inconveniente de los procesos de regeneración está en que el valor económico del metal/es recuperados, suele ser casi insignificante.

Las paredes celulares muestran cierta resistencia a las técnicas de desorción que utilizan ácidos y bases muy fuertes. Por ello, la operación de separación del metal unido a la biomasa se puede llevar a cabo a través de la utilización de un ácido como el sulfúrico con una concentración no mayor a 1 M, cuyo coste es relativamente bajo. De otro modo y en el caso de que la biomasa se pueda obtener libre de carga y los costes de transporte no sean elevados, la separación de los metales se podría realizar utilizando técnicas destructivas tales como la incineración o la exposición de la biomasa a ácidos o bases muy fuertes, aunque los costes de la posterior retirada de los residuos generados mediante estas técnicas es mucho mayor.

Por otra parte, el uso de biosorbentes para la eliminación de metales pesados contaminantes, además de una reducción en los costes de las plantas de tratamiento convencionales, incluyen ventajas adicionales como la utilización de agentes biosorbentes renovables, por lo que su eliminación posterior no genera un elevado impacto en el medio ambiente.

Se han encontrado diferentes tipos de biosorbentes que son efectivos para concentrar y recuperar metales pesados. 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) y Vegliò y col. (2003)), cáscaras de arroz (Khalid y col. (1998) y Montanher y col. (2005)), pulpa de azúcar de remolacha (Reddad y col. (2002b)), fibra de enebro (Min y col. (2004)), residuos de los tallos de las uvas (Villaescusa y col. (2004)), además de numerosas especies de bacterias, hongos y algas (Volesky y Holan (1995); Leusch y col. (1996); Zouboulis y col. (1999) y 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. Igualmente, Volesky y Holan (1995) y Volesky (2003) hacen una completa revisión del tipo de biomasa de mayor uso en la eliminación de los metales contaminantes más frecuentes.

En la Tabla 1.6 se indican las capacidades máximas de sorción, en mg/g, de algunos de los sorbentes investigados para distintos metales pesados.

Tabla 1.6

Sorbente	Cd ⁺²	Cr ⁺³	Cr ⁺⁶	Hg ⁺²	Pb ⁺²	Ni ⁺²
Quitosán	558	92	273	1123	796	2,4
Montmorillonita	4,78				0,68	
Bentonita	11,41		0,57			
Turba	5,06	76	43,9	16,2	230	
Corteza pino silvestre		8,69				
Cáscara de nuez	1,5		1,33			
Corcho	32	19,45		400	182	4,10
Café turco	1,17		1,63			
Vaina del arroz	21,36		164,31		11,40	
Serrín			2,29	16,05		
Residuos de la agricultura (<i>Citrus Reticulata</i>)						54,35
Musgo	46,65					
Algas marinas	215				344	
Piel de naranja		275				
Corteza de pino	8	19,45				
Hoja de secuoya seca				175		
Pulpa de bambú seca				15,6	15,0	
Lodos activos de aguas residuales				460	95,3	
Residuos de tallos de uvas	9,18					

Teniendo en cuenta que la disponibilidad y el bajo coste son los principales factores para seleccionar un biosorbente, los residuos procedentes del aprovechamiento industrial del olivo (*Olea europea*) son, potencialmente, biosorbentes de interés en aquellas zonas donde se cultiva y aprovechan los productos de esta especie arbórea.

El cultivo del olivar y la industria de obtención de aceite de oliva tienen una enorme importancia económica y social en los países de la cuenca mediterránea. 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 (Pagnanelli y col. (2003b)). Muchos investigadores y técnicos medioambientales sugieren la incineración de estos residuos para solucionar parte del problema.

Ante esta situación, el uso de estos residuos como biosorbentes para la eliminación de metales pesados en suspensiones acuosas se constituye como una posible alternativa de gran interés. Este uso podría ser razonablemente efectivo considerando la composición de estos sólidos. 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.) que, a priori, permitirían enlazar iones metálicos en disolución por diferentes mecanismos como la complejación o la adsorción física, entre otros ya mencionados anteriormente.

En el caso concreto de España, en cuanto a la producción de biomasa procedente del olivar (plantaciones e industria de obtención de aceite) destaca la Comunidad Andaluza que posee una gran riqueza con un 38% del potencial total. Dentro de Andalucía, la provincia de Jaén es la más relevante, donde el olivar se ha convertido en un monocultivo, ocupando el 85% de la superficie agrícola.

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”, el cual representa un ahorro del 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 del aceite de orujo quedando un nuevo residuo denominado orujo seco u orujillo.

En la Tabla 1.7 se muestra la cantidad generada, en toneladas/año, de los diferentes subproductos procedentes del aprovechamiento del olivar, y en la Tabla 1.8 aparecen las principales propiedades fisico-químicas del hueso de aceituna (Martín-Lara (2006)).

Tabla 1.7

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

Tabla 1.8

Análisis inmediato (% peso)	
Carbono	21,98
Volátiles	76,40
Cenizas	1,62
Humedad	13,12
Análisis elemental (% peso)	
Carbono	50,79
Hidrógeno	5,95
Nitrógeno	0,48
Azufre	0,04
Oxígeno	42,74
Poder calorífico (kcal/kg seco)	
Superior	4.800
Inferior	4.500

1.7. PROCESOS DE BIOSORCIÓN

El proceso de biosorción ha recibido una atención considerable en los últimos años. Sin embargo, en 1935 Adams y Holmes utilizaron las resinas del tanino de la corteza del zarzo negro (*A. mollissima*) para retirar iones de calcio y magnesio de aguas residuales. Este trabajo fue pionero en el campo del intercambio iónico y ha conducido de forma casual al campo de la biosorción. En los últimos años, la eliminación de contaminantes tóxicos, como es el caso de los metales pesados, del agua residual industrial mediante biosorción se ha propuesto como proceso seguro y rentable, especialmente para el tratamiento de los altos volúmenes de soluciones con concentraciones bajas de metal si, además, se combina con la recuperación del metal por un proceso de desorción (Brierley (1990)). Como ya se ha indicado anteriormente, la investigación sobre el proceso de biosorción revela que es un fenómeno complejo por el que las especies metálicas se unen al biosorbente sólido mediante diversos procesos de secuestro entre los que se incluyen complejación, quelación e intercambio iónico. Muzzarelli y col. (1980) consideran que la quelación era el mecanismo principal para la unión de los iones cúpricos a las membranas de quitosán; Darnall y col. (1986), Kuyucak y Volesky (1989a) y Sharma y Forster (1994) atribuyeron la biosorción de metales pesados a la adsorción química; Treen-Sears y col. (1984) presentan evidencias para el intercambio iónico del ion uranilo por el hongo *Rhizopus*; Crist y col. (1988; 1992 y 1993) y Schiewer y Volesky (1995) confirmaron que el intercambio iónico desempeñaba un papel importante en la biosorción de metales pesados utilizando biomasa de alga marrón.

1.7.1. Principales factores que afectan al proceso de biosorción

1.7.1.1. *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)). La unión del Co con la alga marrón *Ascophyllum nodosum* 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.

El efecto de la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción (cambio de entalpía). Generalmente, cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, el calor de adsorción es positivo, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido por altas temperaturas (Glasstone (1941)).

La biomasa contiene usualmente más de un tipo de sitio activo para la unión del metal. El efecto de la temperatura para cada clase de sitio, puede ser diferente y contribuir de forma distinta a la unión del metal. Para la mayoría de los metales, el calor de reacción es constante e independiente del grado de ocupación de los sitios activos del sorbente. Para otros, como por ejemplo el Cu, el calor de reacción decrece con el incremento del grado de sitios ocupados desde 27 a 14 kJ/mol, indicando la participación de diferentes sitios de unión o formación de diferentes tipos de complejos de Cu con la biomasa. Para la mayor parte de los metales pesados, el calor de la reacción de adsorción está comprendido entre 7 y 11 kJ/mol y para metales ligeros entre 2,1 y 6 kJ/mol (Wepper y Hornburg (1995)).

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) y Schiewer (1996)).

1.7.1.2. *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. Así, mientras que la biosorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5 (Schiewer

y Volesky (1995) y 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) y Roberts (1992)).

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. Cuando el grupo de unión del metal es débilmente ácido o básico, la disponibilidad del sitio libre depende del pH. El logaritmo de la constante de disociación del ácido conjugado (pKa) podría ser uno de los parámetros clave para la determinación del pH óptimo para ocupar los sitios activos.
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 (Kuyucak y Volesky (1989b)).
3. La especiación del metal en solución depende del pH, ya que los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño (Baes y Mesmer (1976); Morel (1983) y Morrison (1987)). En las Figuras 1.2 y 1.3 se muestran las distintas especies de Cr (III) y Cr (VI), respectivamente, que se encuentran en disolución en función del pH.

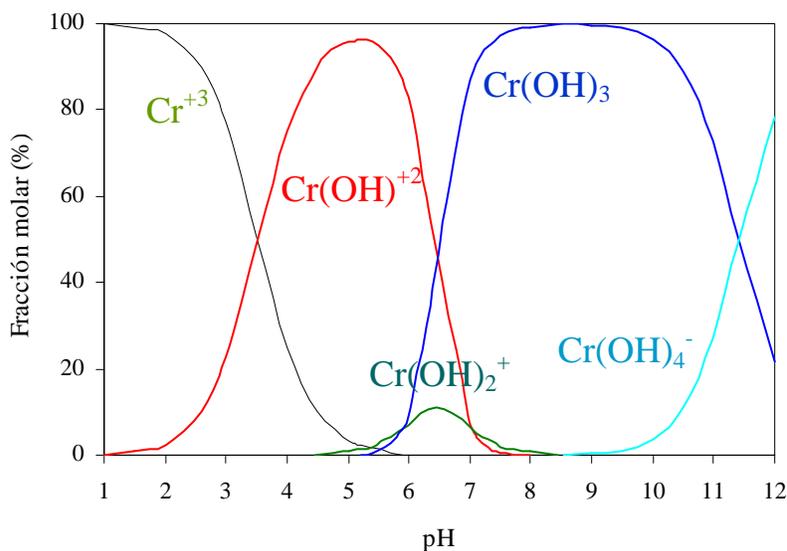


Figura 1.2

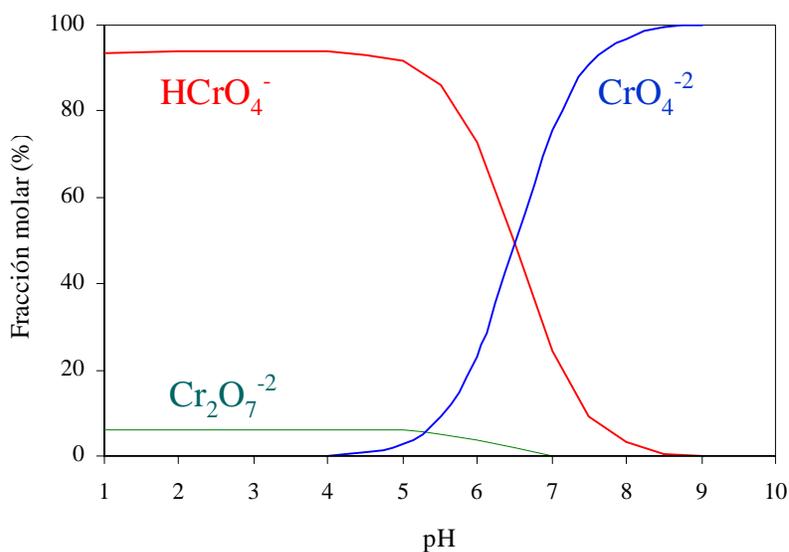


Figura 1.3

Es evidente que el comportamiento de este metal ante la biosorción estará influenciado por la forma en que se encuentre. Se observa que el Cr (III) se encuentra en disolución en forma de catión, mientras que el Cr (VI) siempre aparece en forma aniónica. Aunque la mayor parte de las investigaciones se han orientado hacia la biosorción de

caciones de metales pesados, la retención de aniones por la biomasa se ha convertido en un campo de interés cada vez mayor en los procesos de biosorción.

En este sentido, la biosorción de cromo hexavalente utilizando musgo de turba (Sharma y Forster (1993)), mazorcas de maíz (Bosinco y col. (1996)) y otros tipos de biomasa (Sharma y Forster (1994)) ha sido estudiada con resultados prometedores. Todos estos estudios 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. Tendencias similares en la retirada y/o reducción de Cr (VI) fueron observadas por Huang y Wu (1977) estudiando la adsorción de cromo hexavalente sobre carbón activo. Tobin y Roux (1998) también indican los efectos significativos de la precipitación en la biosorción de Cr (III) por *Muccor meihi*, a valores de pH iniciales comprendidos entre 5,5 y 7,0.

1.7.1.3. *Influencia de la fuerza iónica*

La influencia de la fuerza iónica sobre la biosorción no fue establecida hasta que Schiewer y Volesky (1997) estudiaron sistemáticamente el efecto de la fuerza iónica sobre la biosorción de cationes tales como Zn, Cd, Cu y Na. El incremento en la fuerza iónica hacía descender la biosorción debido al incremento de la carga electrostática. Niu y Volesky (2003) estudian la retirada de complejos aniónicos metálicos ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$, CrO_4^{-2} , SeO_4^{-2} y 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 por lo 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.

Los iones tales como cationes del metal y especies inorgánicas del anión presentes en la solución acuosa (en formas libres o complejas) exhiben a menudo una tendencia hacia la unión preferencial en los grupos funcionales ionizables (Tien (1994)).

Los iones se pueden unir a la superficie cargada formando complejos con vinculación covalente o complejos con atracción electrostática. Estos últimos están fuertemente influenciados por la fuerza iónica. La disminución significativa en la retirada de CrO_4^{-2} al aumentar la fuerza iónica indica que la biosorción de esta especie aniónica del metal implica la atracción electrostática.

Yun y col. (2001) utilizaron un modelo basado en la ecuación de Langmuir para describir el efecto de la fuerza iónica en el biosorción de iones cromato y vanadato a valores de pH específicos.

1.7.1.4. *Presencia de otros iones*

La presencia de otros iones en disolución hace que estos puedan competir con el metal de interés por los sitios de unión, pudiendo disminuir la retención del mismo.

Generalmente, en la biosorción de cationes, los iones de metales ligeros se unen menos fuertemente que los iones de metales 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 polarizabilidad, e interaccionando más fuertemente con los grupos iónicos en la matriz y participando menos en la formación de complejos con el co-ión. La afinidad establecida es como sigue (Helfferich (1995)): $\text{SO}_4^{-2} > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{-2} > \text{Br}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

1.7.1.5. *Sitios de unión*

En el estudio de las características de los 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 hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, fosfodiéster (Crist y col. (1981); Hunt (1986) y Greene y col. (1987)). 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.

En biosorción, la mayoría de los sitios de unión son ácidos. Muchos grupos (hidroxilo, carboxilo, sulfhidrilo, sulfonato, fosfonato) son neutros cuando se protonan y se cargan negativamente cuando se desprotonan. Cuando el pH de la solución sobrepasa su pK_a los grupos se hacen mucho más disponibles para la atracción del catión. Los grupos amina, imina e imidazol, por el contrario, 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.

Se ha confirmado que la biosorción de cationes por *Sargassum* involucra intercambio iónico (Schiewer (1996)). En el caso de metales pesados, la unión se da por adsorción química a través de la formación de enlaces covalentes (Figueira y col. (1997)). Sin embargo, en el caso de cationes metálicos más alcalinos, la unión es electrostática.

El mecanismo de biosorción de aniones, ha sido especialmente estudiado en los últimos años (Volesky y col. (2001)). En este sentido, Kratochvil (1997) ha propuesto un

mecanismo de sorción de los iones cromato por *Sargassum*, por el que parte del cromato aniónico es enlazado mediante unión ácida,



y parte del cromato es reducido a Cr (III) por *Sargassum*, uniéndose a los grupos ácidos de éste.

Sin embargo, los mecanismos de biosorción de aniones se determinan no sólo por los grupos funcionales presentes en el sorbente sino también por las características de los solutos aniónicos del metal, por lo que la especiación del metal en solución y los grupos funcionales del biosorbente son fundamentales para establecer los mecanismos de unión del metal (Volesky y col. (2001) y Davis y col. 2003)).

Park y col. (2005b) proponen los mecanismos para la biosorción de Cr (III) y Cr (VI) que se muestran en las Figuras 1.4 y 1.5, respectivamente. Para la biosorción de Cr (VI), los autores proponen dos mecanismos en los que interviene el biosorbente: biosorción de Cr (VI) y reducción de éste a Cr (III).

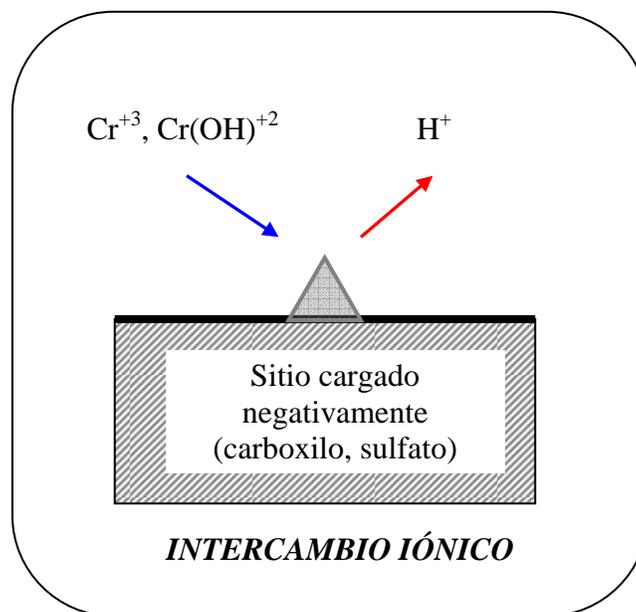
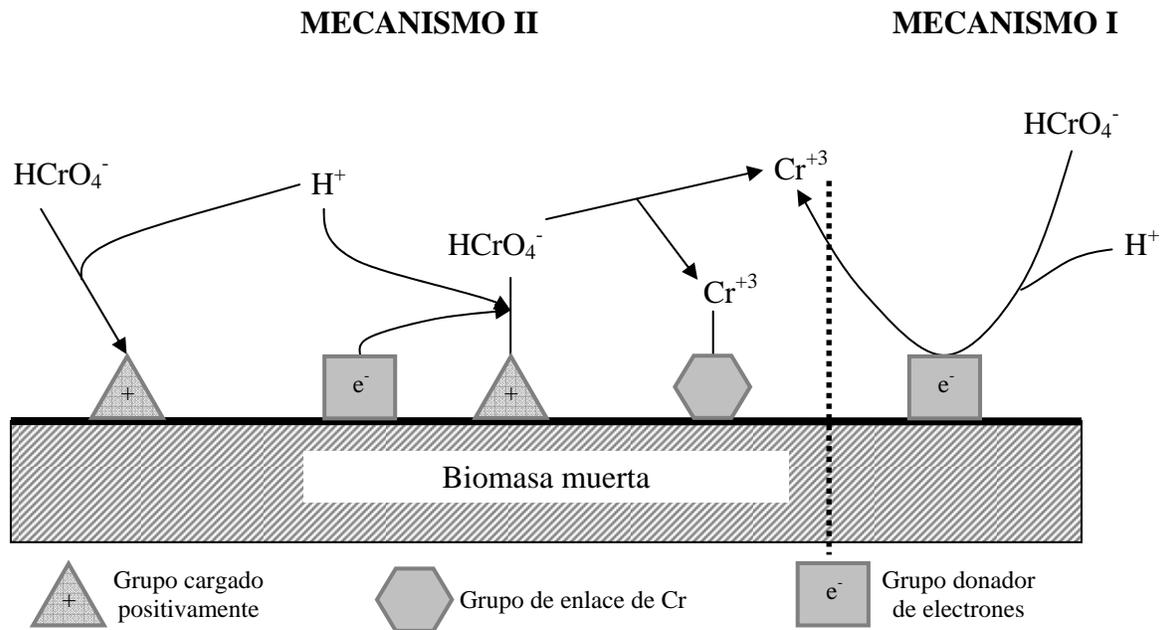


Figura 1.4



que, en general, difieren bastante entre sí. A continuación se resumen algunas particularidades de ambos tipos de contacto.

1.7.2.1. *Contacto discontinuo (tanque agitado)*

El biosorbente granulado o, en este caso de forma más eficiente, pulverizado, se pone en contacto con la disolución que contiene el metal, manteniéndolo en suspensión mediante agitación en un grado tal que asegure la homogeneidad y la buena transferencia de materia entre las fases sólida y líquida. Para conseguir una buena mezcla en la suspensión se ha de cuidar la geometría del tanque y la agitación, con el objeto de evitar la aparición de efectos indeseables que puedan dañar las partículas sólidas del biosorbente. Por ejemplo, el tanque puede ser equipado con baffles para prevenir la formación de vórtices en la suspensión. El tiempo necesario para retirar el metal deseado dependerá de la cinética del proceso de retención del metal.

Una vez que el metal es retenido por el biosorbente, ha de ser retirado de la suspensión mediante un sistema de separación sólido-líquido, lo que, en algunos casos, puede ser problemático, convirtiéndose en una desventaja para este tipo de proceso de biosorción. La siguiente lista presenta, en orden ascendente de costes, algunas de las operaciones más frecuentemente usadas: decantación, flotación, filtración y centrifugación.

El proceso de separación sólido-líquido da como resultado un flujo de agua clara purificada y la recuperación del biosorbente sólido, que aún puede ser deshidratado mediante filtración o exprimido para retirar más agua. El biosorbente cargado de metal puede ser regenerado mediante una serie de operaciones de desorción o bien incinerado o apropiadamente depositado. En cualquier caso, el tratamiento al que posteriormente se somete al biosorbente dependerá de factores como el coste del propio biosorbente y de las operaciones de desorción, el valor económico del metal recuperado y su toxicidad, etc.

- **Equilibrio del proceso**

Generalmente, la biosorción del metal pesado ha sido evaluada mediante la utilización de isothermas que describen el equilibrio del proceso. 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) y Holan y Volesky (1994)). Aunque ambos modelos son empíricos, las constantes del modelo de Langmuir son más fácilmente interpretables. 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.

Para la biosorción de metales pesados, la retención aumenta inicialmente de una manera lineal con la concentración en el equilibrio; esta retención está limitada por el número de sitios activos y, por tanto, llega a alcanzarse una meseta, fenómeno que es reproducido de manera satisfactoria por la isoterma de Langmuir.

Por otra parte, es bien conocido que los protones desempeñan un papel crucial en la biosorción (Marinsky (1987); Crist y col. (1988) y 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 isothermas variando los valores de pH (Xue y Sigg (1990); Huang y col. (1991) y 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 isothermas 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). Utilizaron un modelo de isoterma para la biosorción de cadmio, cobre y cinc, en el cual la concentración de protones representaba una variable independiente. Sin embargo, el modelo de Schiewer-Volesky no tenía en cuenta 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 parecería apropiado desarrollar un modelo que pueda describir

de forma cuantitativa la biosorción de las diversas especies hidrolizadas del metal en la solución.

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

- **Mecanismo y 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.

Hay cuatro tipos de mecanismos de control de la velocidad: transferencia total externa (o difusión en la película), difusión en los poros, difusión superficial y reacciones químicas intrínsecas. Puesto que la difusión en la fase líquida se puede acelerar fácilmente por la agitación, no se considera la etapa controlante de la velocidad. Los modelos basados en considerar la transferencia total como la etapa controlante de la velocidad también han sido utilizados por algunos investigadores. Lo y Leckie (1993) adaptaron un modelo de dos etapas para determinar el coeficiente de difusión interno para los iones de cadmio y de cinc en óxidos de aluminio porosos. Las hipótesis del modelo incluyen una etapa inicial rápida y una etapa secundaria mucho más lenta que controla el proceso y estaba basado en una ecuación empírica. Los valores calculados del coeficiente de difusión del cadmio eran más bajos que la difusividad molecular de los iones de cadmio en agua, de uno a dos órdenes de magnitud, por lo que no eran considerados razonables.

Apel y Torma (1993) estudiaron la difusión de los iones Cd^{+2} , Ba^{+2} y UO_2^{-2} en granos de Ca-Alginato. Aunque admitieron que la velocidad del proceso estaba controlada por la difusión intraparticular, no utilizaron ecuaciones de difusión. En lugar de ello, utilizaron una ecuación hiperbólica de la velocidad de la reacción enzimática en las condiciones de estado estacionario. De esta manera, interpretaban los datos experimentales adecuadamente pero no era compatible con la suposición del control de la difusión intraparticular.

Furnas (1932), Goldstein (1953a y 1953b) y Klinkenberg (1954) proporcionaron una solución para un sistema en el cual la difusión externa y superficial controlaba la velocidad del proceso.

Tsezos y col. (1988) aplicaron 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 fueron obtenidos simultáneamente por regresión a partir de datos experimentales de concentración frente al tiempo. Conviene indicar que puede existir más de una combinación de valores de los parámetros que cumplan los criterios de la regresión.

En cualquier caso, en bibliografía existen diferentes modelos ampliamente utilizados para analizar la cinética de los procesos de biosorción (primer orden o de Lagergren, segundo orden, pseudo-segundo orden, Elovich, difusión intraparticular, etc.), muchos de los cuales destacan por la sencillez en su aplicación y su fácil interpretación.

1.7.2.2. *Columna de lecho fijo*

El sistema de lecho fijo consiste en una columna donde el biosorbente granulado se deposita en su interior como un lecho, que normalmente no se mueve; el líquido atraviesa la columna en sentido ascendente o descendente. El granulado del biosorbente ha de tener un tamaño adecuado para evitar una presión excesiva a lo largo de la columna, si bien hay que tener en cuenta que partículas demasiado grandes provocan un descenso en la superficie útil

del biosorbente, haciendo que la difusión intraparticular se vea limitada. En el caso de flujo descendente, en la parte superior del lecho se encuentra la mayor concentración en el líquido por lo que el biosorbente se satura primero ahí. La parte inferior de la columna, relativamente más descargada, retiene el metal residual de la solución con baja concentración. Cuando el lecho entero queda saturado, la columna deja de estar en servicio para la retención y el biosorbente puede ser regenerado “in situ” o por separado. La carga de trabajo puede ser compartida entre dos o más columnas como usualmente se hace en otros procesos de sorción, donde una columna está en el ciclo de retención mientras que la otra u otras son regeneradas o rellenadas.

La columna también puede operar en serie para llevar un mejor control sobre el rendimiento del biosorbente o en paralelo para incrementar la capacidad del sistema, pudiendo ser usadas tantas columnas como sea necesario para optimizar el diseño del proceso completo.

Una importante desventaja de los sistemas de lecho fijo es su sensibilidad a las materias en suspensión en el flujo. Estos materiales se depositan en la parte superior del lecho o en su interior, operando como un filtro. El trabajo del lecho se ve entorpecido por los depósitos sólidos, generando una gran presión de flujo que puede provocar que quede fuera de servicio o incluso su rotura. El único remedio efectivo para este problema es un pretratamiento para eliminar los sólidos en suspensión o el uso de sistemas de lecho fluidizado.

- **Modelado de columnas de lecho fijo**

La opción de biosorción más comúnmente utilizada para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales es el sistema de columna de lecho fijo (Stenzel (1993)). En general, la eliminación de iones metálicos por biomasa es similar al intercambio iónico (Trujillo y col. (1991)).

El diseño y optimización de una columna de lecho fijo requiere del conocimiento de la relación existente entre el equilibrio y la transferencia de materia en el interior de las

partículas de sorbente, además de las propiedades del flujo del fluido en la columna. Los modelos matemáticos, basados en el principio de conservación de la materia, desempeñan un papel fundamental en el cambio de escala, es decir, en el paso de laboratorio a un uso industrial. Estos modelos pueden ayudar no solamente a analizar e interpretar datos experimentales, sino también a predecir la respuesta de los sistemas cuando cambian las condiciones de operación (Kratochvil (1997)).

El análisis del funcionamiento de una columna de biosorción se ha realizado, por su simplicidad, por medio del modelo convencional de Bohart-Adams (Muraleedharan y col. (1994); Volesky y Prasetyo (1994) y Jansson-Charrier y col. (1995)). Este modelo fue desarrollado para la adsorción en carbón activo granulado (GAC) (Bohart y Adams (1920)), y asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad residual del GAC y a la concentración de la especie que se adsorbe. El funcionamiento de las columnas a escala piloto es analizado representando el tiempo de servicio frente a la altura de lecho para varias velocidades de flujo y longitudes de columna. Aunque el modelo proporciona un acercamiento simple y comprensivo al funcionamiento y evaluación de pruebas a escala piloto, su validez se limita a la gama de condiciones usadas durante las pruebas experimentales (Faust y Aly (1987)). Además, el modelo no puede predecir el efecto sobre el funcionamiento de la columna de parámetros fundamentales como el pH, formas iónicas del biosorbente, composición y concentración de la alimentación. Por tanto, el modelo de Bohart-Adams no resulta totalmente eficaz para interpretar los resultados obtenidos en columnas de biosorción, aunque la metodología de las pruebas experimentales y de la evaluación experimental que este modelo utiliza, sigue siendo útil y ampliamente utilizada para el dimensionado de las columnas de biosorción.

Existen otros modelos muy utilizados en bibliografía como son el modelo de Thomas y el modelo de Yoon y Nelson, que están basados en consideraciones similares al modelo de Bohart-Adams y que, al igual que éste, presentan algunas limitaciones en cuanto a su aplicación para la interpretación del comportamiento de una columna de biosorción.

Un modelo que ha sido frecuentemente utilizado en farmacología y que está siendo aplicado en la actualidad para describir los procesos de biosorción en columna, es el modelo Dosis-Respuesta. En este modelo, la dosis representaría el tiempo o volumen de líquido que circula por la columna y la respuesta estaría relacionada con la concentración de metal que permanece en disolución. El modelo Dosis-Respuesta permite una buena interpretación de los resultados experimentales y minimiza algunos de los problemas encontrados en la aplicación de otros modelos como el de Bohart-Adams o el de Thomas.

Un modelo más completo de columna que incluye las limitaciones de la transferencia total fue desarrollado para el intercambio iónico por Tan y Spinner (1994). En principio, este modelo puede predecir las curvas de ruptura para toda especie que sea eliminada por el biosorbente así como las curvas de elución obtenidas durante la regeneración. Sin embargo, para la resolución de las ecuaciones del modelo, es necesario un complejo programa informático. Por otra parte, se requiere un conocimiento de los valores de los coeficientes de transferencia total para toda especie iónica presente en el sistema. Los valores de estos coeficientes pueden ser estimados, o ser determinados ajustando el modelo a los datos experimentales (Yang y Volesky (1996)). La ventaja principal del modelo es que puede simular y predecir el funcionamiento de una columna bajo varias condiciones incluyendo diversas velocidades de flujo, composiciones de la alimentación, tamaños de la columna, porosidades del lecho y formas iónicas del biosorbente. Por tanto, este modelo puede utilizarse para el dimensionado del proceso de biosorción, seleccionando las condiciones de funcionamiento de las pruebas piloto y simulando el funcionamiento del diseño final basado en los resultados de dichas pruebas.

1.8. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La actividad industrial y minera arroja al ambiente metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo, muy perjudiciales para la salud humana y para la mayoría de las formas de vida. Las aguas residuales no tratadas provenientes de diferentes procesos industriales llegan a los ríos, mientras que los depósitos de residuos pueden

contaminar el suelo, llegando incluso a las aguas subterráneas, por lo que a través de estas vías, los metales se acumulan en las plantas y tejidos orgánicos. Además, los metales originados en las fuentes de emisión generadas por el hombre, se encuentran en la atmósfera como material suspendido que respiramos.

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados pueden provocar síntomas de intoxicación. En general, los metales pesados pueden llegar al cuerpo humano a través de los alimentos, el agua, el aire e incluso a través de la piel cuando se desarrollan actividades relacionadas con la agricultura, industrias farmacéuticas, diversos procesos de fabricación, etc.

Estudios recientes se han ocupado de la repercusión negativa de los metales pesados en la situación de los ecosistemas y en la salud del ser humano. Hoy día, se conoce mucho más sobre los efectos de estos elementos, cuya exposición está relacionada con problemas de salud como retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer y otras diversas enfermedades.

Por tanto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los ecosistemas y, sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales en sus vertidos hasta unos niveles que no generen problemas de toxicidad.

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados (precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, etc.), resultan en ocasiones costosos e ineficaces, especialmente cuando la concentración de metales es muy baja. Frente a estas tecnologías, el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de disoluciones diluidas tiene el potencial para conseguir mejores resultados y a un menor costo. La biosorción es una de las tecnologías más prometedoras para la retirada de metales tóxicos de las aguas residuales ya que, entre otras ventajas, es un proceso generalmente rápido y resulta eficaz para el tratamiento de grandes volúmenes de

efluentes con bajas concentraciones de metales. Además, la posibilidad de emplear biomasa muerta o productos derivados de ella como materiales biosorbentes, la convierten en la alternativa con mayor potencial para afrontar la problemática que supone el control de los vertidos de metales de cara al futuro.

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.

En la presente Tesis Doctoral el objetivo fundamental ha sido caracterizar el proceso de biosorción de cromo utilizando hueso de aceituna como material biosorbente y sentar las bases para su posterior aplicación a la depuración de efluentes industriales que contengan este metal. Además, conviene resaltar que el biosorbente seleccionado (hueso de aceituna) es un residuo obtenido en la producción de aceite de oliva, por lo que resulta de especial interés tanto desde el punto de vista económico como medioambiental, si se tiene en cuenta la elevada cantidad que se genera cada año en Andalucía, una de las zonas más importantes del mundo en la obtención de aceite de oliva, y que, actualmente, es un residuo de escaso o nulo valor económico.

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

1. Caracterizar el hueso de aceituna para su aplicación como biosorbente de metales pesados, utilizando diversas técnicas como análisis de IR o 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 cromo en sus dos estados de oxidación más estables (Cr^{+3} y Cr^{+6}) mediante un sistema discontinuo, tanto para disoluciones de Cr (III) y Cr (VI) por separado como para disoluciones con mezclas de ambos, con objeto de analizar la influencia sobre el proceso de biosorción de las variables más importantes, así como el estudio del equilibrio y la cinética del proceso, lo que permitirá elegir las condiciones óptimas de operación.
3. Estudiar la biosorción de Cr (III) y Cr (VI) 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 han sido 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.
4. Finalmente, los resultados obtenidos en esta investigación sirven de base para el desarrollo de un sistema que permita su aplicación a la eliminación de cromo presente en efluentes industriales, así como su extrapolación al estudio de la biosorción de otros metales pesados.

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

- Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna -

2.1- MATERIALES

- Sólido sorbente: en todos los experimentos se ha utilizado hueso de aceituna procedente de la Cooperativa Nuestra Señora del Castillo, situada en Vilches, provincia de Jaén.

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 (orujo muy húmedo).

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



Hueso de aceituna tal y como sale de la criba-separadora

- Agua desionizada por ósmosis inversa.
- Nitrato de cromo 9-hidrato [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] (p.a.) de Panreac.
- Dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (p.a.) de Panreac.
- 1,5-Difenilcarbocida ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) (p.a.) de Panreac.
- Hidróxido sódico (NaOH) (p.a.) análisis de Panreac.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (p.a.) de Panreac.

- Ácido clorhídrico (HCl) (p.a.) de Panreac.
- Ftalato ácido de potasio ($C_6H_4COOHCOOK$) (p.a.) de Panreac.
- Carbonato sódico anhidro (Na_2CO_3) (p.a.) de Panreac.
- Solución estándar de cromo de 1000 mg/L para absorción atómica de Panreac.

2.2- INSTRUMENTACIÓN

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Perkin–Elmer, modelo 3100.
- Lámpara de cátodo hueco (monocátodo) para determinación de cromo, marca Cathodeon.
- Espectrofotómetro marca Bausch & Lomb, modelo Spectronic 2000.
- Analizador elemental Fison´s Instruments, modelo EA 1108 CHNS.
- Espectrofotómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier marca Nicolet 20SBX.
- Baño termostático marca Selecta, modelo Ultraterm.
- pH-metro marca Crison, modelo Basic 20, con electrodo de pH modelo 52.01.
- Agitador magnético marca Selecta, modelo MC8.
- Balanza de precisión marca Mettler, modelo AJ-150.
- Estufa de desecación de hasta 250°C marca Raypa.
- Reactor encamisado de vidrio de 150 mL de volumen.
- Centrífuga vertical marca Industrias Hermi, con doce posiciones.
- Molino de martillos marca Culatti.

- Tamizadora y juego de tamices A.S.T.M. marca C.I.S.A.
- Columna de relleno encamisada marca Afora, modelo V62255, de 23 cm de altura y 1,5 cm de diámetro interno.
- Bomba peristáltica de flujo variable marca Dinko, modelo D-21V.
- Micropipeta automática marca Nichiryo, modelo 5000, de 20 a 200 μL .
- Micropipetas automáticas marca Boeco de 100 a 1000 μL y de 1 a 5 mL.
- Células de precisión de cristal de cuarzo, marca Yema, modelo 100.600-QG.
- Material de laboratorio.

2.3- METODOLOGÍA

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

- Experimentos de biosorción en discontinuo (tanque agitado), tanto de Cr (III) y Cr (VI) por separado, como de mezclas de ambos.
- Experimentos de biosorción en continuo (columna de relleno) de Cr (III) y Cr (VI), en sistemas con una sola columna y con dos columnas en serie.

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

2.3.1. Caracterización del hueso de aceituna

2.3.1.1. *Determinación de la humedad*

El contenido en agua del hueso de aceituna se determinó secando las muestras en una estufa de desecación a 60°C (temperatura recomendada ya que a temperaturas

superiores se podría producir la degradación de las muestras) (Santos y Duarte (1998)). Para ello, se ha tomado una muestra de hueso de 100 g y se ha secado en la estufa de desecación hasta pesada constante. El porcentaje de humedad del hueso se determina por diferencia de peso.

2.3.1.3. *Titulaciones potenciométricas*

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.

Para realizar los experimentos, se han preparado mezclas con 50 mL de agua desionizada y libre de CO₂ (mediante burbujeo con nitrógeno durante media hora antes de empezar el experimento y utilizando el agua previamente hervida), y una concentración de hueso de aceituna de 10 g/L. A continuación se añade un volumen conocido de HCl 0,1 M (solución contrastada con carbonato sódico anhidro) para bajar el pH inicial de la disolución (de 5 a 2 aproximadamente) y se titulan con una disolución de NaOH 0,1 M (solución contrastada con ftalato ácido de potasio).

Las medidas potenciométricas se realizaron 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 5 min.

El procedimiento de titulación tiene lugar añadiendo incrementos de titulante comprendidos entre 50 y 500 μL a la disolución (intentando evitar grandes aumentos de pH), y registrando el pH usando un electrodo de cristal; la mezcla se mantiene bajo una corriente de nitrógeno para evitar la disolución del dióxido de carbono en la solución (Martín Lara (2006)).

Con esta forma de operar, se obtienen aproximadamente 30 puntos experimentales por cada curva de titulación, con una duración total de unas 2 horas. Los experimentos se realizan en el rango de pH de 2 a 11, ya que por encima de 10,5 se considera que los grupos -OH están totalmente neutralizados.

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

2.3.1.4. Análisis granulométrico

Para realizar el estudio granulométrico del hueso de aceituna, se toman 100 g de muestra que previamente ha sido secada y triturada en un molino de martillos 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 2.1.

Tabla 2.1

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

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.

2.3.2. Biosorción en discontinuo

Para la ejecución de los experimentos en discontinuo se ha contado con una instalación consistente en un baño termostatzado, un agitador magnético, un reactor encamisado de 150 mL de capacidad y un pH-metro, conectados tal y como se muestra en la Figura 2.1.

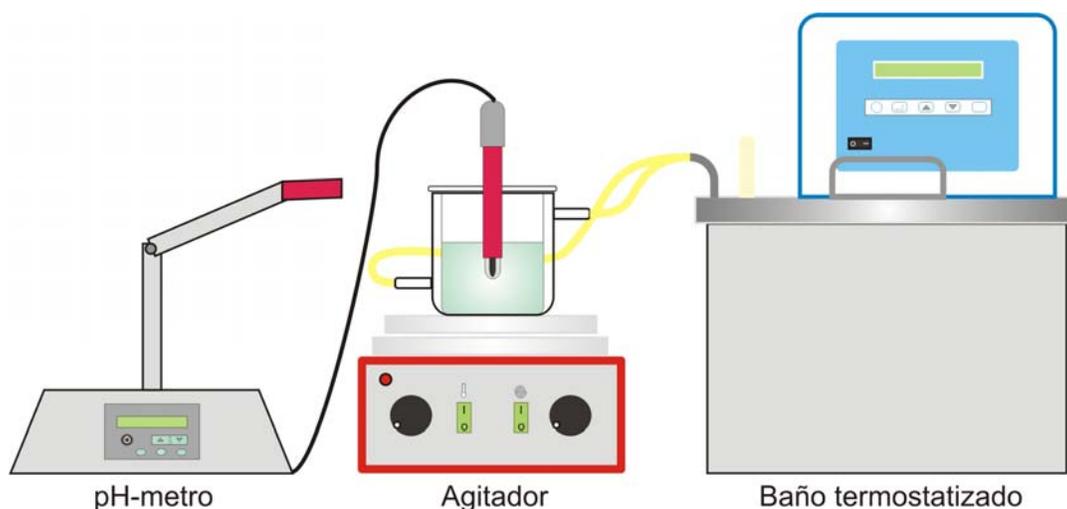


Figura 2.1

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 hueso.

Finalmente se analiza la fase líquida, siempre junto con una muestra de la disolución de metal original, para determinar la concentración de metal y por tanto, obtener el porcentaje del mismo que ha sido retirado por el hueso de aceituna.

A continuación se detallan los diferentes experimentos que se han realizado en esta instalación.

2.3.2.1. Biosorción de Cr (III)

Para la realización de los experimentos de biosorción de Cr (III) se han utilizado disoluciones de nitrato de cromo 9-hidrato en agua desionizada, con la concentración de Cr (III) deseada. La metodología seguida y la instalación utilizada es la indicada anteriormente (Figura 2.1).

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 de contacto. En la Tabla 2.2 se resumen las series de experimentos realizadas junto con los valores utilizados para cada una de las variables de operación.

Tabla 2.2

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cr (III)], mg/L	[Biosorbente], g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	3 a 11	<1	10	0	120	25
2	3 a 11	<1	10	10	120	25
3	4 y 5	8/4; 4/1; 1/0,710; 0,710/0,500; 0,500/0,355; 0,355/0,250; <0,250	10	10	120	25
4	4 y 5	<1	10	2 a 30	120	25
5	4	<1	10	14	1 a 660	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 Cr (III) y temperatura. Para ello, se ha diseñado una serie de experimentos que combinan los principales parámetros de referencia que permitan obtener la información deseada. En la Tabla 2.3 se resumen las condiciones de trabajo seleccionadas para este estudio cinético.

Tabla 2.3

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cr (III)], mg/L	[Biosorbente], g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	3, 4 y 5	<1	10	10	120	25
2	4	<1	10 a 220	14	120	25
3	4	<1	10	14	120	25, 60 y 80

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 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 Cr (III) 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 isotermas del proceso, así como, el cálculo de los parámetros termodinámicos fundamentales. En la Tabla 2.4 se resumen las condiciones de operación seleccionadas en cada serie de experimentos.

Tabla 2.4

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cr (III)], mg/L	[Biosorbente], g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	4	<1	10 a 220	14	120	25
2	4	<1	10 a 220	14	120	60
3	4	<1	10 a 220	14	120	80

2.3.2.2. Biosorción de Cr (VI)

Para la realización de los experimentos de biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna se han utilizado disoluciones de dicromato potásico en agua desionizada, con la concentración de Cr (VI) deseada. La metodología seguida y la instalación utilizada es la descrita anteriormente (Figura 2.1). Hay que tener en cuenta que, en determinadas condiciones, se puede producir la reducción de Cr (VI) a Cr (III), por lo que todas las muestras tomadas han sido analizadas para la determinación del contenido en ambas especies.

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

- **Influencia de las variables operacionales:**

En el estudio del proceso de biosorción de Cr (VI) se ha determinado, en primer lugar, la influencia de dos variables de operación: pH y tiempo de contacto. El resto de las variables se han fijado de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de biosorción de Cr (III). En la Tabla 2.5 se recogen las series de experimentos realizadas junto con las condiciones de operación seleccionadas.

Tabla 2.5

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cr (VI)], mg/L	[Biosorbente], g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	1 a 11	<1	10	0	120	25
2	1 a 4	<1	10	14	120	25
3	2	<1	10	14	1 a 660	25

- **Estudio cinético:**

Al igual que para Cr (III), el objetivo de esta serie de experimentos ha sido caracterizar la cinética del proceso de biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna, atendiendo, en este caso, a la influencia de dos variables de operación: el pH y la temperatura. En la Tabla 2.6 se resumen las series de experimentos realizadas.

Tabla 2.6

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cr (VI)], mg/L	[Biosorbente], g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	1 a 4	<1	10	14	300	25
2	2	<1	10	14	300	25, 60 y 80

- **Estudio de equilibrio:**

Siguiendo un esquema similar al desarrollado en la biosorción de Cr (III), los experimentos para el estudio del equilibrio del proceso de biosorción de Cr (VI) se han realizado a tres temperaturas y manteniendo constantes el resto de las variables operacionales, tal y como se recoge en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cr (III)], mg/L	[Biosorbente], g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	2	<1	10 a 220	14	300	25
2	2	<1	10 a 220	14	300	60
3	2	<1	10 a 220	14	300	80

2.3.2.3. Biosorción de mezclas Cr (III)/Cr (VI)

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

Así mismo, se han realizado experimentos de biosorción en dos etapas, de forma que permita variar el pH en cada una de dichas etapas, con objeto de establecer unas condiciones que hagan que durante el proceso se retire la mayor cantidad posible, tanto de Cr (III) como de Cr (VI). La forma de operar ha sido la siguiente: primero se ha ajustado el pH a 1 y tras un tiempo de contacto de 120 min, se ha tomado una muestra; a continuación se ha ajustado de nuevo el pH de la disolución a 4 y se ha continuado con el experimento otros 120 minutos más, tomando otra muestra al finalizar el ensayo.

La metodología y la instalación experimental utilizada ha sido la descrita anteriormente (Figura 2.1). En la Tablas 2.8 y 2.9 se resumen las series de experimentos y las condiciones de operación seleccionadas.

Tabla 2.8

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cr (III)]/[Cr (VI)], mg/L	[Biosorbente], g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	1 a 4	<1	5/15	14	120	25
2	1 a 4	<1	10/10	14	120	25
3	1 a 4	<1	15/5	14	120	25

Tabla 2.9

Serie	pH 1ª Etapa/2ª Etapa	Tamaño de partícula, mm	[Cr (III)]/[Cr (VI)], mg/L	[Biosorbente], g/L	Tiempo contacto, min 1ª Etapa/2ª Etapa	T, °C
1	1/4	<1	5/15	14	120/120	25
2	1/4	<1	10/10	14	120/120	25
3	1/4	<1	15/5	14	120/120	25

2.3.3. Biosorción en continuo (una sola columna)

Para realizar los experimentos en continuo con una sola columna, se ha diseñado una instalación con un tanque de 10 L de capacidad, una bomba peristáltica, una columna de relleno encamisada de 23 cm de altura y 1,5 cm de diámetro interno, un baño termostatzado y un pH-metro. El esquema de esta instalación se muestra en la Figura 2.2.

Los experimentos se han realizado introduciendo en el tanque el volumen necesario de disolución previamente preparada y a la que se le ha ajustado el pH al valor deseado. Posteriormente, la columna se rellena con una cantidad de biosorbente determinada y se pone en marcha el baño termostatzado. Por medio de la bomba peristáltica se fija el caudal de alimentación y se introduce la disolución en la columna en sentido ascendente. Las muestras se recogen por la parte superior de la columna, a continuación se centrifugan y se filtran para eliminar el hueso que pudieran haber arrastrado. Finalmente se analiza la fase líquida para determinar la concentración de metal y por tanto, obtener el porcentaje del mismo que ha sido retirado por el hueso de aceituna.

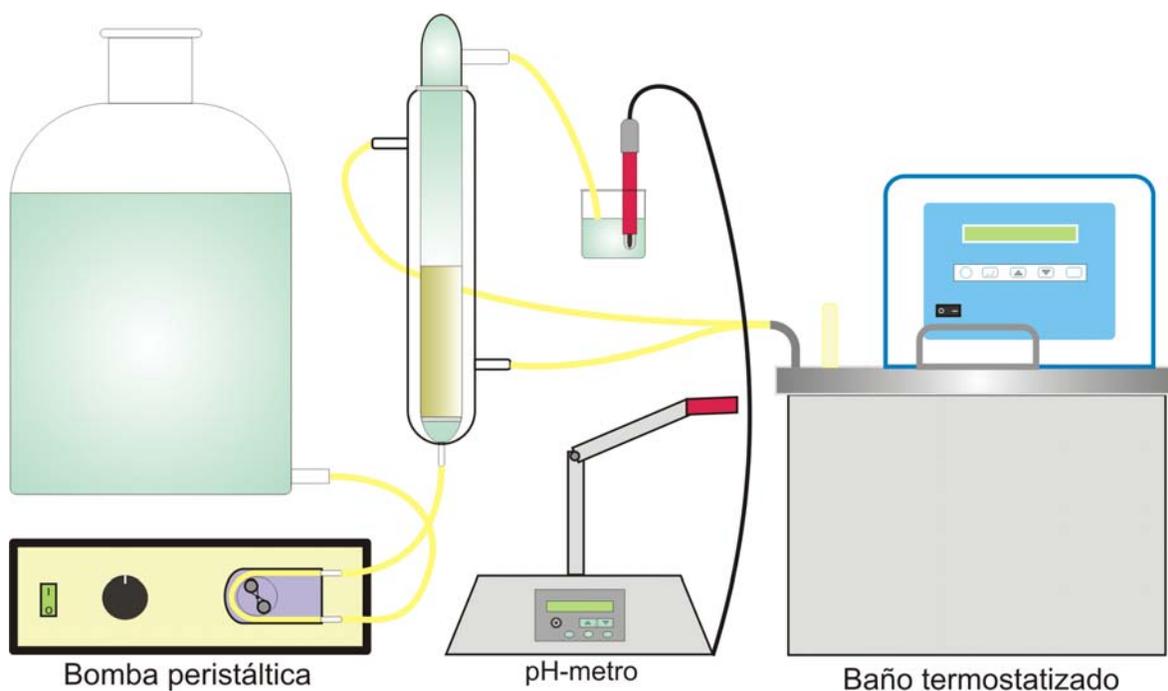


Figura 2.2

A continuación se detallan los experimentos realizados en esta instalación.

2.3.3.1. Biosorción de Cr (III)

Para la realización de los experimentos de biosorción de Cr (III) en continuo, se han utilizado disoluciones de nitrato de cromo 9-hidrato en agua desionizada, con la concentración de Cr (III) deseada. La forma de operar y la instalación experimental utilizada ha sido la descrita anteriormente (Figura 2.2).

Una vez fijados los valores de los parámetros operacionales de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de la biosorción de Cr (III) en discontinuo, se han realizado una serie de experimentos con el objetivo de determinar la influencia del caudal de alimentación y de la altura de relleno, que son los dos parámetros fundamentales en las operaciones de biosorción en columna. En la Tabla 2.10 se resumen las series de experimentos realizadas y las condiciones de operación seleccionadas en cada caso.

Tabla 2.10

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cr (III)], mg/L	Biosorbente/altura, g/cm	Tiempo de contacto, min	Caudal, mL/min	T, °C
1	4	<1	10, 25 y 50	10/8,9	120	2	25
2	4	<1	10, 25 y 50	10/8,9	120	4	25
3	4	<1	10, 25 y 50	10/8,9	120	6	25
4	4	<1	10, 25 y 50	5/4,4	120	2	25
5	4	<1	10, 25 y 50	15/13,4	120	2	25

Con objeto de modelar el comportamiento de la columna para la biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna, se han realizado una serie de experimentos que permitan obtener las curvas de ruptura empleando las condiciones que se describen a continuación.

A partir de los estudios de la influencia del caudal de alimentación y de la altura de relleno se han fijado, para posteriores experimentos, los siguientes parámetros: caudal de alimentación de 2 mL/min; altura de relleno de 13,4 cm (15 gr de hueso); pH igual a 4; y temperatura de trabajo de 25°C, fijada usando el baño termostaticado.

Las concentraciones de las disoluciones de nitrato de cromo 9-hidrato que se han usado han sido las siguientes: 10, 25, 50, 75 y 100 mg/L.

Los experimentos han tenido una duración de 660 min, poniendo en marcha el cronómetro una vez que la disolución ha salido de la columna de relleno y realizando la toma de muestras con una periodicidad previamente establecida. Así mismo, se ha realizado un seguimiento del pH y del caudal para comprobar que las condiciones previas establecidas se mantenían y de esta forma, asegurar la correcta realización del experimento.

2.3.3.2. Biosorción de Cr (VI)

Para el estudio de la biosorción de Cr (VI) en continuo, se han utilizado disoluciones de dicromato potásico a las concentraciones establecidas de Cr (VI) (en este caso, 10 y 25 mg/L), de las que se han depositado en el tanque las cantidades necesarias

para realizar el experimento, ajustando previamente el pH a 2 y fijando la temperatura a 25°C usando el baño termostatzado. La columna se rellena con 15 gr de hueso triturado (13,4 cm de altura de relleno) con un tamaño de partícula inferior a 1 mm y se conecta la bomba peristáltica que impulsa la disolución a través de la columna con un caudal de 2 mL/min, de acuerdo con la instalación descrita en la Figura 2.2.

La duración del experimento ha sido de 2125 min, poniendo en marcha el cronómetro una vez que la disolución ha salido de la columna de relleno. Se han tomado muestras continuas con una periodicidad establecida.

Se ha hecho un seguimiento del pH y del caudal para comprobar que las condiciones previas establecidas se mantenían y así, asegurar la correcta realización del experimento.

Como ya se ha indicado anteriormente, el análisis de las muestras se efectúa para determinar las concentraciones de Cr (VI) y Cr (III), debido a que, en determinadas condiciones, se puede producir la reducción de Cr (VI) a Cr (III) y, por tanto, la presencia de ambas especies en la disolución.

Finalmente, se ha realizado el modelado de la columna de biosorción para Cr (VI) mediante la obtención de las curvas de ruptura, para lo cual se han realizado experimentos en condiciones similares a las utilizadas en la biosorción de Cr (III) (apartado 2.3.3.1).

2.3.4. Biosorción en continuo (dos columnas en serie)

Para realizar los experimentos en continuo utilizando dos columnas en serie, se ha utilizado un instalación similar a la descrita en la Figura 2.2, pero introduciendo un segundo tanque y una segunda columna de las mismas dimensiones que la primera. La instalación se muestra en la Figura 2.3.

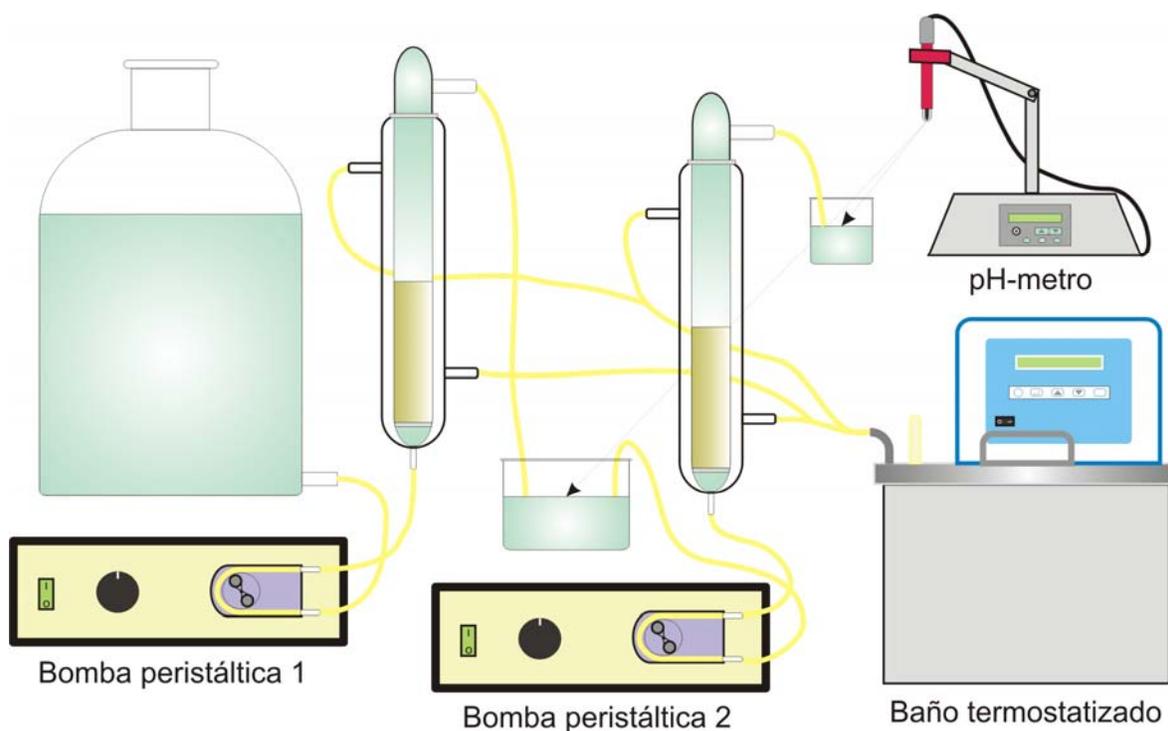


Figura 2.3

La metodología de ejecución de estos experimentos es similar a la indicada en la Figura 2.2, pero operando con las dos columnas en serie, es decir, la disolución previamente preparada y a la que se le ha ajustado el pH al valor deseado, que se encuentra en el tanque, pasa a través de la primera columna; a la salida de dicha columna, la disolución se recoge en otro tanque que alimenta a la segunda columna. En los casos en que se precise, el pH de la disolución se ajusta de nuevo en el segundo tanque. La utilización de las dos bombas peristálticas garantiza la circulación de la disolución. Las muestras se recogen en la parte superior de las dos columnas. El baño termostático mantiene constante la temperatura en ambas columnas.

A continuación se describe la metodología seguida y las condiciones experimentales que se han utilizado para la realización de los experimentos de biosorción de Cr (VI) en dos etapas, utilizando la instalación experimental de la Figura 2.3.

2.3.4.1. *Biosorción de Cr (VI) en dos etapas*

Se parte de una disolución con una concentración de Cr (VI) de 10 mg/L, de la que se han depositado en el tanque las cantidades necesarias para realizar el experimento, ajustando previamente el pH a 2 y manteniendo constante la temperatura en 25°C mediante el baño termostatzado.

La columna se rellena con 15 gr de hueso triturado (13,4 cm de altura de relleno) con un tamaño de partícula inferior a 1 mm. A continuación, se hace ascender la disolución a través de la primera columna por medio de una bomba peristáltica que proporciona un caudal constante de 2 mL/min.

Esta primera etapa tiene una duración de 180 min, poniendo en marcha el cronómetro una vez que la disolución ha salido de la columna de relleno. Se han tomado muestras continuas con una periodicidad establecida.

El efluente de la primera columna es recogido en un segundo tanque, donde se vuelve a ajustar el pH al valor deseado (se han realizado experimentos a valores de pH de 2, 3 y 4), haciendo pasar de nuevo la disolución por la segunda columna, con otra bomba peristáltica que mantiene el mismo caudal que en la primera (2 mL/min). Esta segunda etapa tiene una duración de 120 min.

Se ha realizado un seguimiento del pH y del caudal a la salida de ambas columnas, para comprobar que las condiciones previas establecidas se mantenían y así, asegurar la correcta realización del experimento.

Las muestras recogidas a la salida de las dos columnas se centrifugan y filtran para eliminar los restos de hueso que hayan podido ser arrastrados y se analizan para determinar el contenido de Cr (VI) y Cr (III) en las mismas.

2.4- TÉCNICA ANALÍTICA

2.4.1. Análisis elemental del hueso de aceituna

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

Para ello, se pesan 2 mg de muestra, se envuelven en una lámina de estaño y se queman en un horno a 1.000°C. El estaño al oxidarse hace subir la temperatura a 1.800°C. Posteriormente, los productos de esta reacción se han tratado con óxido de wolframio para oxidar completamente la muestra. A continuación, los gases obtenidos se hacen pasar a través de finos alambres de cobre para obtener N₂, CO₂, H₂O y SO₂. Los gases resultantes se hacen circular por una columna cromatográfica para separarlos, generando una señal en un detector de conductividad térmica (TCD), información que se ha procesado en un ordenador para obtener los resultados definitivos.

2.4.2. Análisis infrarrojo

Un espectro infrarrojo (IR) muestra bandas a diferentes longitudes 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 suficiente o 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, lo que hace 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. De esta manera, se puede relacionar cada tipo de enlace con una longitud de onda determinada.

Para comprobar la existencia de grupos funcionales se lleva a cabo un análisis infrarrojo del hueso de aceituna con un espectrofotómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), marca Nicolet, modelo 20SXB. Este dispositivo permite analizar

muestras sólidas en pastillas de KBr u otro soporte sólido. Para ello, se ha tomado una muestra de 1 mg que se mezcla con 100 mg de KBr, siendo todo presionado bajo vacío. La pastilla obtenida, se analiza con el espectrofotómetro en el rango de 4000-400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

2.4.3. Determinación de cromo total

La determinación del contenido en 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 este catión. Se ha utilizado el método lineal midiendo la absorbancia a 357,9 nm.



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 de trabajo del espectrofotómetro, que para el caso del cromo es de 2 a 4 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. En este caso, se ha preparado una recta de calibrado utilizando tres patrones con concentraciones de 1,0; 2,5 y 4,0 mg/L.

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

2.4.4. Determinación de Cr (VI)

El Cr (VI) se ha medido por colorimetría según el método de la 1,5-difenilcarbácida en solución ácida (APHA, AWWA y col. (1992)). Para ello, se ha contado con un espectrofotómetro modelo Spectronic 2000 de Bausch & Lomb.



Espectrofotómetro modelo Spectronic 2000 de Bausch & Lomb

El método de la 1,5-difenilcarbácida se basa en la reacción cuantitativa del Cr (VI) con difenilcarbácida en solución ácida, desarrollándose una coloración rojo violeta.

Para poder hacer el cálculo de la concentración de Cr (VI) de una disolución es necesario, previamente, obtener la recta de calibrado. Para ello, se parte de disoluciones con concentraciones conocidas de Cr (VI) que varían de 0,04 a 0,4 mg/L, a las que se ajusta el pH a $1,0 \pm 0,3$ usando H_2SO_4 . Se toman 100 mL de disolución y se añaden 2 mL de la solución de difenilcarbácida, mezclándolo y dejándolo reposar de 5 a 10 min para permitir el total desarrollo de color. Posteriormente, se pasa una cantidad apropiada de muestra a una célula de absorción de 1 cm y se mide su absorbancia a 540 nm, utilizando agua desionizada como referencia. A modo de ejemplo en la Figura 2.4 se muestra una de las rectas de calibrado utilizadas para la determinación de Cr (VI).

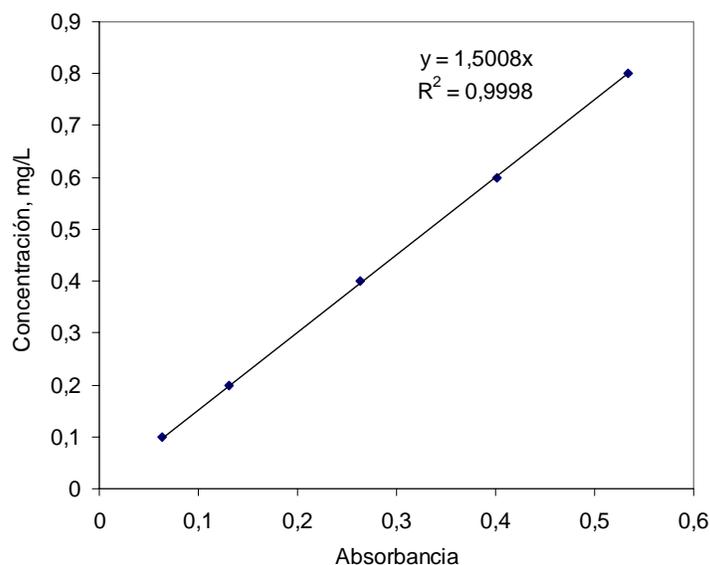


Figura 2.4

Las mediciones de las muestras se realizan de la misma forma, teniendo que hacer las diluciones pertinentes para que la concentración de Cr (VI) se encuentre dentro del rango de la recta de calibrado obtenida. A partir del valor de absorbancia medido y de la recta de calibrado, y aplicando el correspondiente factor de dilución, se obtiene el valor de concentración de Cr (VI).

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

2.4.5. Determinación de Cr (III)

En las muestras que sólo contienen Cr (III), éste se determina mediante espectrofotometría de absorción atómica, tal y como se ha indicado para el análisis del cromo total (Apartado 2.4.3).

En las muestras que contienen Cr (III) y Cr (VI), se determina la concentración de cromo total (Cr (III) + Cr (VI)) mediante espectrofotometría de absorción atómica y la

concentración de Cr (VI) por colorimetría, siguiendo el método indicado en el Apartado 2.4.4., obteniéndose, por tanto, el Cr (III) por diferencia entre ambas concentraciones.

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

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

- Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna -

3.1- CARACTERIZACIÓN DEL HUESO DE ACEITUNA

Tabla 3.1 Titulación potenciométrica del hueso de aceituna

Condiciones de trabajo:
 [Hueso]: 10 g/L [NaOH] inicial: 0,104
 Temp. de trabajo: 25°C [HCl] inicial: 0,090
 Velocidad de agitación: 300 r.p.m. Tiempo entre adiciones de titulante: 5 min
 Burbujeo de nitrógeno

Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición
0,00	2,29	2,90	9,37
0,50	2,40	2,95	9,52
1,00	2,55	3,00	9,64
1,50	2,75	3,10	9,85
2,00	3,08	3,20	9,98
2,25	3,69	3,30	10,10
2,50	4,75	3,40	10,21
2,55	5,10	3,50	10,31
2,60	5,75	3,75	10,50
2,65	6,92	4,00	10,63
2,70	7,98	4,50	10,86
2,75	8,51	5,00	10,98
2,80	8,92	5,50	11,08
2,85	9,15		

Tabla 3.2 Distribución por fracciones de tamaño del hueso de aceituna

Condiciones de trabajo:
 Masa de hueso triturada: 100 g

Fracción de tamaño, mm	Masa de hueso, g
X > 1,00	4,497
0,710 < X ≤ 1,00	45,596
0,500 < X ≤ 0,710	23,719
0,355 < X ≤ 0,500	6,197
0,250 < X ≤ 0,355	4,071
X < 0,250	15,920

3.2- ESTUDIO DE BIOSORCIÓN EN DISCONTINUO

3.2.1. Biosorción de Cr (III)

Tabla 3.3 Influencia del pH en una disolución de Cr (III)

Condiciones de trabajo:
 [Cr(III)] inicial: 10 mg/L Velocidad de agitación: 900 r.p.m.
 Vol. disolución utilizado: 100 mL Duración del experimento: 120 min.
 Temp. de trabajo: 25°C [biosorbente]: 0 mg/L (en blanco)

pH de trabajo	[Cr(III)] _{final} , mg/L
3	10,00
4	9,26
5	8,58
6	7,18
7	0,50
8	4,01
9	4,77
10	5,81
11	7,63

Tabla 3.4 Influencia del pH en la biosorción de Cr (III)

Condiciones de trabajo:
 [Cr(III)] inicial: 10 mg/L Duración del experimento: 120 min.
 Vol. disolución utilizado: 100 mL Tamaño de hueso < 1mm
 Temp. de trabajo: 25°C [biosorbente]: 10 g/L
 Velocidad de agitación: 900 r.p.m.

pH de trabajo	[Cr(III)] _{final} , mg/L
3	5,20
4	1,40
5	0,90
6	0,98
7	3,08
8	3,70
9	3,30
10	3,70
11	6,20

Tabla 3.5 Evolución del pH de una disolución de Cr (III) sin y con presencia de hueso

Condiciones de trabajo:
 [Cr(III)] inicial: 10 mg/L Velocidad de agitación: 900 r.p.m.
 Vol. disolución utilizado: 100 mL Duración del experimento: 120 min.
 Temp. de trabajo: 25°C Tamaño de hueso < 1mm

pH inicial	pH final (blanco)	pH final (con hueso)
3	3,03	3,40
4	4,00	4,78
5	5,12	5,14
6	5,86	6,32
7	7,63	6,73
8	8,23	6,82
9	8,46	6,92
10	9,88	7,52
11	10,88	9,71

Tabla 3.6 Influencia del tamaño de partícula del hueso en la biosorción de Cr (III)

Condiciones de trabajo:
 [Cr(III)] inicial: 10 mg/L Duración del experimento: 120 min.
 Vol. disolución utilizado: 100 mL Tamaño de hueso < 1mm
 Temp. de trabajo: 25°C [biosorbente]: 10 g/L
 Velocidad de agitación: 900 r.p.m.

Fracción de tamaño, mm	[Cr(III)] _{final} , mg/L	
	pH 4	pH 5
4,00 < X ≤ 8,00	5,52	5,62
1,00 < X ≤ 4,00	4,65	4,97
0,710 < X ≤ 1,00	4,00	3,99
0,500 < X ≤ 0,710	3,20	3,58
0,355 < X ≤ 0,500	2,14	2,26
0,250 < X ≤ 0,355	1,64	1,72
X < 0,250	1,15	1,32

Tabla 3.7 Influencia de la concentración del biosorbente en la biosorción de Cr (III)

Condiciones de trabajo:
 [Cr(III)] inicial: 10 mg/L Velocidad de agitación: 900 r.p.m.
 Vol. disolución utilizado: 100 mL Duración del experimento: 120 min.
 Temp. de trabajo: 25°C Tamaño de hueso < 1mm

[biosorbente], g/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	
	pH 4	pH 5
2	7,01	6,62
4	5,98	5,35
6	4,86	4,24
8	4,01	4,01
10	3,70	3,60
12	3,00	2,90
14	2,06	2,00
18	1,91	1,75
20	1,77	1,49
22	1,27	1,25
26	1,49	1,30
30	1,38	1,20

Tabla 3.8 Influencia del tiempo de contacto en la biosorción de Cr (III)

Condiciones de trabajo:
 [Cr(III)] inicial: 10 mg/L Duración del experimento: 630 min.
 Vol. disolución utilizado: 100 mL pH inicial: 4
 Temp. de trabajo: 25°C Tamaño de hueso < 1mm
 Velocidad de agitación: 900 r.p.m. [biosorbente]: 14 g/L

Tiempo contacto, min.	[Cr(III)] _{final} , mg/L	Tiempo contacto, min.	[Cr(III)] _{final} , mg/L	Tiempo contacto, min.	[Cr(III)] _{final} , mg/L
5	3,00	150	1,05	390	0,90
15	1,70	180	1,00	420	1,05
30	1,40	210	1,05	450	0,95
45	1,20	240	0,80	480	0,85
60	1,25	270	0,90	510	0,85
75	1,20	300	1,00	570	0,90
90	1,00	330	0,85	600	0,70
120	1,05	360	0,95	630	0,75

Tabla 3.9 Cinética de biosorción de Cr (III): Influencia del pH

Condiciones de trabajo:
 [Cr(III)] inicial: 10 mg/L Duración del experimento: 120 min.
 Vol. disolución utilizado: 100 mL Tamaño de hueso < 1mm
 Temp. de trabajo: 25°C [biosorbente]: 10 g/L
 Velocidad de agitación: 900 r.p.m.

Tiempo contacto, min	[Cr(III)] _{final} , mg/L		
	pH 3	pH 4	pH 5
1	9,03	2,34	2,35
2	8,63	2,06	1,66
3	6,91	1,95	1,58
6	6,62	1,89	1,57
9	6,01	1,87	1,54
12	6,19	1,78	1,54
15	6,18	1,74	1,48
30	6,00	1,69	1,47
45	5,76	1,58	1,29
60	5,60	1,38	1,18
120	5,40	1,39	0,95

Tabla 3.10 Cinética de biosorción de Cr (III): Influencia de la concentración del metal

Condiciones de trabajo:
 Vol. disolución utilizado: 100 mL pH inicial: 4
 Temp. de trabajo: 25°C Tamaño de hueso < 1mm
 Velocidad de agitación: 900 r.p.m. [biosorbente]: 14 g/L
 Duración del experimento: 120 min.

Tiempo contacto, min	[Cr(III)] _{final} , mg/L					
	10 ^(*)	20 ^(*)	60 ^(*)	100 ^(*)	140 ^(*)	220 ^(*)
1	3,40	7,85	40,40	71,50	102,60	173,51
2	3,15	7,45	38,00	70,50	102,00	172,00
3	2,70	6,55	36,90	69,00	101,40	170,50
6	2,40	6,20	36,30	68,25	100,60	169,00
9	2,10	5,55	36,80	65,50	100,00	167,70
12	2,00	5,55	36,70	64,75	99,00	164,00
15	1,70	4,85	36,60	64,00	98,00	166,60
30	1,55	4,15	36,50	58,00	99,00	165,00
45	1,45	4,00	36,10	62,50	99,80	163,60
60	1,40	4,85	36,10	62,00	99,40	163,00
120	1,35	4,35	36,00	62,30	99,00	163,00

^(*) Concentración inicial de Cr (III), mg/L

Tabla 3.11 Cinética de biosorción de Cr (III): Influencia de la temperatura

Condiciones de trabajo:
 [Cr(III)] inicial: 10 mg/L Duración del experimento: 120 min.
 Vol. disolución utilizado: 100 mL Tamaño de hueso < 1mm
 Temp. de trabajo: 25°C [biosorbente]: 14 g/L
 Velocidad de agitación: 900 r.p.m.

Tiempo contacto, min	[Cr(III)] _{final} , mg/L		
	25°C	60°C	80°C
1	3,40	2,60	2,90
2	3,15	2,50	2,70
3	2,70	2,20	2,40
6	2,40	2,10	2,10
9	2,10	2,00	1,95
12	2,00	1,90	1,90
15	1,70	1,85	1,85
30	1,55	1,80	1,75
45	1,45	1,70	1,80
60	1,40	1,65	1,75
120	1,35	1,60	1,70

Tabla 3.12 Equilibrio de biosorción de Cr (III)

Condiciones de trabajo:
 Vol. disolución utilizado: 100 mL pH inicial: 4
 Velocidad de agitación: 900 r.p.m. Tamaño de hueso < 1mm
 Duración del experimento: 120 min. [biosorbente]: 14 g/L

[Cr(III)] _{inicial} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L		
	25°C	60°C	80°C
10	1,35	1,60	1,85
20	4,85	3,95	4,05
40	18,90	11,50	7,50
60	36,10	22,60	10,40
80	43,00	29,40	16,25
100	61,00	50,00	32,75
140	89,40	82,00	55,00
180	119,00	110,50	86,50
220	159,50	149,00	120,50

3.2.2. Biosorción de Cr (VI)**Tabla 3.13 Influencia del pH en una disolución de Cr (VI)**

Condiciones de trabajo:

[Cr(VI)] inicial: 10 mg/L

Vol. disolución utilizado: 100 mL

Temp. de trabajo: 25°C

Velocidad de agitación: 900 r.p.m.

Duración del experimento: 300 min.

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

pH inicial	[Cr total] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L
1	8,75	8,30
2	8,85	8,69
3	9,00	9,16
4	9,20	10,00
5	9,40	10,00
6	9,20	9,50
7	9,60	9,70
8	9,20	10,00
9	9,20	9,70
10	8,80	9,25
11	8,80	9,76

Tabla 3.14 Influencia del pH en la biosorción de Cr (VI)

Condiciones de trabajo:

[Cr(VI)] inicial: 10 mg/L

Vol. disolución utilizado: 100 mL

Temp. de trabajo: 25°C

Velocidad de agitación: 900 r.p.m.

Duración del experimento: 300 min.

Tamaño de hueso < 1mm

[biosorbente]: 14 g/L

pH inicial	[Cr total] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L
1	4,60	0,00	4,60
1,5	4,80	0,10	4,70
2	5,70	2,00	3,70
3	8,65	8,55	0,10
4	9,75	9,61	0,14

Tabla 3.15 Evolución del pH en la biosorción de Cr (VI)

Condiciones de trabajo:
 [Cr(VI)] inicial: 10 mg/L
 Vol. disolución utilizado: 100 mL
 Temp. de trabajo: 25°C
 Velocidad de agitación: 900 r.p.m.

Duración del experimento: 300 min.
 Tamaño de hueso < 1mm
 [biosorbente]: 14 g/L

pH inicial	pH final
1	1,15
1,5	1,52
2	1,90
3	4,27
4	5,31

Tabla 3.16 Influencia del tiempo de contacto en la biosorción de Cr (VI)

Condiciones de trabajo:
 [Cr(VI)] inicial: 10 mg/L
 Vol. disolución utilizado: 100 mL
 Temp. de trabajo: 25°C
 Velocidad de agitación: 900 r.p.m.

Duración del experimento: 600 min.
 pH inicial: 2
 Tamaño de hueso < 1mm
 [biosorbente]: 14 g/L

Tiempo contacto, min	[Cr total] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L
1	8,50	7,54	0,96
5	8,45	7,28	1,17
10	8,15	7,02	1,13
20	7,75	6,50	1,25
30	7,25	5,80	1,45
60	7,00	5,15	1,85
90	6,80	4,12	2,68
120	6,40	3,61	2,79
180	6,20	2,74	3,46
240	6,00	2,27	3,73
300	5,70	2,00	3,70
360	5,65	1,90	3,75
420	5,60	1,95	3,65
480	5,70	1,90	3,80
540	5,60	2,00	3,60
600	5,65	1,90	3,75

Tabla 3.17 Cinética de biosorción de Cr (VI): Influencia del pH

Condiciones de trabajo:

[Cr(VI)] inicial: 10 mg/L

Vol. disolución utilizado: 100 mL

Temp. de trabajo: 25°C

Velocidad de agitación: 900 r.p.m.

Duración del experimento: 300 min.

Tamaño de hueso < 1mm

[biosorbente]: 14 g/L

Tiempo contacto, min	pH 1			pH 1,5			pH 2		
	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L
1	6,90	2,61	4,29	7,80	6,58	1,22	8,50	7,54	0,96
5	6,75	2,40	4,35	7,60	5,12	2,48	8,45	7,28	1,17
10	6,20	2,19	4,01	6,70	4,60	2,10	8,15	7,02	1,13
20	6,15	1,36	4,79	6,25	4,39	1,86	7,75	6,50	1,25
30	5,80	0,73	5,07	5,55	3,97	1,58	7,25	5,80	1,45
60	5,70	0,00	5,70	5,20	2,92	2,28	7,00	5,15	1,85
90	4,85	0,00	4,85	5,05	2,30	2,75	6,80	4,12	2,68
120	5,00	0,00	5,00	4,70	2,19	2,51	6,40	3,61	2,79
180	5,15	0,00	5,15	4,50	1,36	3,14	6,20	2,74	3,46
240	5,00	0,00	5,00	4,70	0,73	3,97	6,00	2,27	3,73
300	5,05	0,00	5,05	4,80	0,10	4,70	5,70	2,00	3,70

Tabla 3.17 (Continuación) Cinética de biosorción de Cr (VI): Influencia del pH

Condiciones de trabajo:

[Cr(VI)] inicial: 10 mg/L

Vol. disolución utilizado: 100 mL

Temp. de trabajo: 25°C

Velocidad de agitación: 900 r.p.m.

Duración del experimento: 300 min.

Tamaño de hueso < 1mm

[biosorbente]: 14 g/L

Tiempo contacto, min	pH 3			pH 4		
	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L
1	9,20	9,19	0,01	9,70	9,61	0,09
5	9,20	9,09	0,11	9,65	9,82	-0,17
10	9,20	9,11	0,09	9,55	9,51	0,04
20	9,35	8,98	0,37	9,55	9,69	-0,14
30	9,30	9,51	-0,21	9,50	9,72	-0,22
60	9,30	8,77	0,53	9,60	9,61	-0,01
90	8,55	8,40	0,15	9,55	9,61	-0,06
120	8,65	8,30	0,35	9,65	9,51	0,14
180	8,60	8,40	0,20	9,75	9,72	0,03
240	8,50	8,30	0,20	9,75	9,82	-0,07
300	8,65	8,55	0,10	9,75	9,61	0,14

Tabla 3.18 Cinética de biosorción de Cr (VI): Influencia de la temperatura

Condiciones de trabajo:
 [Cr(VI)] inicial: 10 mg/L pH inicial: 2
 Vol. disolución utilizado: 100 mL Tamaño de hueso < 1mm
 Velocidad de agitación: 900 r.p.m. [biosorbente]: 14 g/L
 Duración del experimento: 300 min.

Tiempo contacto, min	25°C			60°C			80°C		
	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L
1	8,50	7,54	0,96	6,65	3,42	3,23	6,05	2,83	3,23
5	8,45	7,28	1,17	6,20	2,85	3,36	6,00	2,47	3,53
10	8,15	7,02	1,13	5,55	1,18	4,37	5,70	2,07	3,63
20	7,75	6,50	1,25	5,30	0,86	4,44	5,00	1,13	3,87
30	7,25	5,80	1,45	5,35	0,43	4,92	4,55	0,91	3,64
60	7,00	5,15	1,85	4,90	0,38	4,52	4,15	0,27	3,88
90	6,80	4,12	2,68	4,70	0,26	4,45	3,75	0,11	3,64
120	6,40	3,61	2,79	4,85	0,11	4,74	3,60	0,00	3,60
180	6,20	2,74	3,46	4,40	0,00	4,40	3,40	0,10	3,30
240	6,00	2,27	3,73	4,15	0,15	4,00	3,40	0,11	3,29
300	5,70	2,00	3,70	4,05	0,00	4,05	3,20	0,00	3,20

Tabla 3.19 Equilibrio de biosorción de Cr (VI)

Condiciones de trabajo:

Vol. disolución utilizado: 100 mL pH inicial: 2

Velocidad de agitación: 900 r.p.m. Tamaño de hueso < 1mm

Duración del experimento: 300 min. [biosorbente]: 14 g/L

[Cr(VI)] _{inicial} , mg/L	25°C			60°C			80°C		
	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L
10	5,70	2,00	3,70	4,10	0,00	4,10	3,20	0,00	3,20
20	11,35	2,96	8,39	9,95	0,02	9,93	7,45	0,00	7,45
40	25,60	20,65	4,95	20,60	9,38	11,22	15,40	0,00	15,40
60	43,60	40,02	3,58	37,60	27,69	9,91	32,00	8,95	23,05
80	60,60	60,29	0,31	54,60	48,00	6,60	42,80	27,18	15,62
100	80,00	80,64	-0,64	73,60	70,56	3,04	61,00	41,00	20,00
140	119,40	120,10	-0,70	112,40	109,24	3,16	100,00	75,00	25,00
180	156,00	157,00	-1,00	151,60	148,79	2,81	135,60	109,00	26,60
220	193,50	195,00	-1,50	187,60	185,70	1,90	173,30	149,33	23,97

3.2.3. Biosorción de mezclas Cr (III)/Cr (VI)**Tabla 3.20 Influencia del pH en la biosorción de mezclas de Cr(III)/Cr(VI)**

Condiciones de trabajo:

Vol. disolución utilizado: 100 mL Tamaño de hueso < 1mm

Velocidad de agitación: 900 r.p.m. [biosorbente]: 14 g/L

Duración del experimento: 120 min.

pH inicial	Mezcla 1 5 mg/L Cr(III) / 15 mg/L Cr(VI)			Mezcla 2 10 mg/L Cr(III) / 10 mg/L Cr(VI)			Mezcla 3 15 mg/L Cr(III) / 5 mg/L Cr(VI)		
	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L
1	12,10	3,38	8,72	13,90	2,84	11,06	14,70	0,06	14,64
2	15,50	9,17	6,33	15,20	6,02	9,18	13,60	1,60	12,00
3	16,50	14,64	1,86	14,00	8,96	5,04	11,20	4,27	6,93
4	15,50	14,34	1,16	10,40	8,90	1,60	8,70	4,60	4,10

Tabla 3.21 Influencia de la variación del pH en la biosorción de mezclas de Cr(III)/Cr(VI)

Condiciones de trabajo:

Vol. disolución utilizado: 100 mL Duración del experimento: 240 min.

Temp. de trabajo: 25°C Tamaño de hueso < 1mm

Velocidad de agitación: 900 r.p.m. [biosorbente]: 14 g/L

Tiempo contacto, min	Mezcla 0 0 mg/L Cr(III) / 20 mg/L Cr(VI)			Mezcla 1 5 mg/L Cr(III) / 15 mg/L Cr(VI)			Mezcla 2 10 mg/L Cr(III) / 10 mg/L Cr(VI)			Mezcla 3 15 mg/L Cr(III) / 5 mg/L Cr(VI)		
	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L	[Cr(total)] _{final} , mg/L	[Cr(VI)] _{final} , mg/L	[Cr(III)] _{final} , mg/L
120	16,11	9,40	6,71	14,00	2,77	11,23	14,90	1,28	13,62	14,80	0,05	14,75
240	12,90	7,08	5,82	10,90	2,88	8,02	8,50	1,21	7,29	8,20	0,02	8,18

3.3- ESTUDIOS DE BIOSORCIÓN EN COLUMNA

3.3.1 Biosorción de Cr (III)

Tabla 3.22 Influencia del caudal de alimentación en la biosorción en continuo de Cr (III)

Condiciones de trabajo:
 Duración del experimento: 120 min. Tamaño de hueso < 1mm
 Temp. de trabajo: 25°C Altura de relleno: 8,9 cm (=10 g)
 pH inicial: 4

Tiempo contacto, min	[Cr (III)] _{inicial} = 10 mg/L			[Cr (III)] _{inicial} = 25 mg/L			[Cr (III)] _{inicial} = 50 mg/L		
	Q = 2 mL/min	Q = 4 mL/min	Q = 6 mL/min	Q = 2 mL/min	Q = 4 mL/min	Q = 6 mL/min	Q = 2 mL/min	Q = 4 mL/min	Q = 6 mL/min
	[Cr (III)] _{salida} , mg/L			[Cr (III)] _{salida} , mg/L			[Cr (III)] _{salida} , mg/L		
0	0,02	0,70	0,36	0,00	1,05	2,50	8,80	22,80	23,60
5	0,06	1,54	2,24	5,13	6,27	8,20	10,60	24,80	27,87
10	0,14	2,72	3,36	8,53	10,33	14,73	14,38	29,33	30,70
15	0,20	3,29	3,86	11,07	14,93	16,60	18,93	30,67	34,00
20	0,28	3,96	4,46	12,40	15,93	17,67	20,07	31,30	36,53
25	0,48	4,25	5,18	12,53	17,73	18,93	20,80	32,27	34,40
30	0,86	4,56	5,66	13,53	17,73	21,20	22,13	32,93	37,73
35	1,34	4,70	6,08	14,87	18,73	21,47	23,33	34,53	37,60
40	2,06	5,02	6,76	14,93	19,20	22,07	23,47	35,87	40,67
45	2,60	5,42	7,14	15,07	19,80	22,00	25,47	35,87	40,93
50	2,86	5,52	7,24	15,33	19,33	22,20	25,87	34,40	39,20
55	3,12	5,60	7,32	15,47	19,33	23,20	26,27	34,70	41,20
60	3,22	6,14	7,56	17,07	19,73	23,00	28,67	37,33	41,30
75	4,06	6,12	8,08	17,20	19,40	23,13	29,60	37,87	41,20
90	4,28	6,40	8,09	17,40	19,47	21,80	30,53	37,87	40,67
105	4,62	6,42	8,10	17,40	20,87	23,30	32,67	39,47	42,13
120	5,24	6,48	8,14	18,07	19,53	23,13	36,80	39,60	42,80

Tabla 3.23 Influencia de la altura de relleno en la biosorción en continuo de Cr (III)

Condiciones de trabajo:

Duración del experimento: 120 min. Tamaño de hueso < 1mm

Temp. de trabajo: 25°C

Caudal de alimentación (Q): 2 mL/min

pH inicial: 4

Tiempo contacto, min	[Cr (III)] _{inicial} = 10 mg/L			[Cr (III)] _{inicial} = 25 mg/L			[Cr (III)] _{inicial} = 50 mg/L		
	Z = 4,4 cm	Z = 8,9 cm	Z = 13,4 cm	Z = 4,4 cm	Z = 8,9 cm	Z = 13,4 cm	Z = 4,4 cm	Z = 8,9 cm	Z = 13,4 cm
	[Cr (III)] _{salida} , mg/L			[Cr (III)] _{salida} , mg/L			[Cr (III)] _{salida} , mg/L		
0	0,96	0,02	0,00	11,07	0,00	0,00	20,93	8,80	2,07
5	1,38	0,06	0,00	13,20	5,13	0,00	24,00	10,60	7,87
10	1,98	0,14	0,00	13,73	8,53	1,80	28,13	14,38	10,67
15	2,50	0,20	0,02	15,20	11,07	2,80	30,80	18,93	15,60
20	3,22	0,28	0,06	15,87	12,40	4,80	30,93	20,07	18,40
25	3,26	0,48	0,12	16,87	12,53	5,13	31,87	20,80	20,80
30	4,38	0,86	0,22	17,20	13,53	6,40	32,00	22,13	22,67
35	4,48	1,34	0,28	17,67	14,87	7,67	32,13	23,33	22,93
40	4,66	2,06	0,48	17,73	14,93	9,13	33,00	23,47	23,33
45	4,92	2,60	0,62	18,40	15,07	10,20	34,53	25,47	25,07
50	5,12	2,86	0,86	18,60	15,33	10,47	35,47	25,87	25,37
55	5,22	3,12	1,02	18,80	15,47	10,60	34,73	26,27	25,48
60	5,68	3,22	1,44	18,47	17,07	10,67	34,53	28,67	25,00
75	5,82	4,06	1,82	19,33	17,20	10,67	36,27	29,60	25,80
90	6,28	4,28	2,46	18,80	17,40	10,97	37,07	30,53	26,40
105	6,38	4,62	3,08	19,93	17,40	12,53	38,13	32,67	27,07
120	6,60	5,44	3,50	19,60	18,07	12,47	38,00	36,80	29,47

Tabla 3.24 Curvas de ruptura en la biosorción en continuo de Cr (III)

Condiciones de trabajo:

Duración del experimento: 660 min.

Temp. de trabajo: 25°C

pH inicial: 4

Tamaño de hueso < 1mm

Altura de relleno: 13,4 cm (=15 g)

Caudal de alimentación (Q): 2 mL/min

Tiempo contacto, min	[Cr(III)] _{salida} , mg/L					Tiempo contacto, min	[Cr(III)] _{salida} , mg/L				
	10 (*)	25 (*)	50 (*)	75 (*)	100 (*)		10 (*)	25 (*)	50 (*)	75 (*)	100 (*)
0	0,00	0,00	2,07	2,65	5,00	180	4,22	16,72	32,40	61,25	81,25
5	0,00	0,00	7,87	8,63	13,25	195	4,27	16,83	32,67	60,80	84,00
10	0,00	0,58	10,67	18,25	22,75	210	4,54	16,92	33,20	60,65	85,25
15	0,02	1,15	15,60	25,80	28,30	225	4,96	17,00	33,80	61,45	85,75
20	0,06	2,67	18,40	31,85	32,80	240	5,27	17,17	34,06	61,85	86,75
25	0,12	3,83	20,80	32,62	36,50	270	5,67	17,25	34,97	62,20	87,00
30	0,22	6,16	22,67	33,45	42,50	300	6,06	18,05	35,73	61,47	86,75
35	0,28	7,42	22,93	35,40	46,50	330	6,25	18,95	35,80	61,85	86,95
40	0,48	8,58	23,33	36,25	48,40	360	6,42	19,00	36,15	62,10	87,15
45	0,62	8,75	24,07	37,63	52,20	390	6,55	19,10	36,37	62,35	87,65
50	0,86	9,83	24,37	38,45	56,70	420	6,70	19,18	36,67	62,63	88,30
55	1,02	10,08	25,00	40,62	64,25	450	7,20	19,27	36,80	61,80	89,05
60	1,44	10,53	25,48	43,66	69,25	480	7,28	19,83	37,63	63,05	88,75
75	1,82	10,83	25,80	46,81	72,75	510	7,56	20,17	38,67	62,45	88,25
90	2,46	11,58	26,80	52,43	75,25	540	7,78	20,85	38,93	62,82	88,80
105	3,08	12,57	27,07	55,45	75,75	570	8,20	21,15	39,26	63,25	89,25
120	3,20	13,75	29,47	57,30	76,75	600	8,42	21,31	40,80	63,40	88,75
135	3,52	15,25	30,27	58,25	77,75	630	8,50	21,54	41,60	63,63	89,15
150	3,96	15,95	30,53	59,22	78,25	660	8,52	21,60	42,26	63,81	89,50
165	4,06	16,25	31,20	60,83	80,00						

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

Tabla 3.25 Evolución del pH en la biosorción en continuo de Cr (III)

Condiciones de trabajo:

Duración del experimento: 660 min. Tamaño de hueso < 1mm

Temp. de trabajo: 25°C

Altura de relleno: 13,4 cm (=15 g)

pH inicial: 4

Caudal de alimentación (Q): 2 mL/min

Tiempo contacto, min	pH final				
	10 ^(*)	25 ^(*)	50 ^(*)	75 ^(*)	100 ^(*)
0	4,78	4,86	4,76	4,67	4,68
30	5,06	5,07	4,75	4,65	4,73
60	5,19	5,21	4,65	4,63	4,66
90	5,20	5,33	4,53	4,37	4,50
120	5,21	5,31	4,47	4,33	4,42
150	5,22	5,26	4,35	4,29	4,30
180	5,22	5,18	4,34	4,17	4,21
210	5,15	5,06	4,30	4,16	4,17
240	5,05	4,82	4,25	4,09	4,16
270	4,87	4,71	4,23	4,05	4,15
300	4,80	4,54	4,21	4,02	4,15
330	4,77	4,30	4,20	4,04	4,16
360	4,78	4,22	4,18	4,01	4,15
390	4,76	4,18	4,17	3,98	4,15
420	4,73	4,16	4,15	4,05	4,14
450	4,70	4,15	4,14	3,97	4,12
480	4,66	4,13	4,14	4,03	4,10
510	4,61	4,11	4,12	4,01	4,06
540	4,59	4,10	4,15	3,98	3,99
570	4,52	4,10	4,12	4,10	3,98
600	4,46	4,11	4,13	4,08	4,06
660	4,35	4,11	4,13	4,03	4,05

^(*) Concentración inicial de Cr (III), mg/L

3.3.2. Biosorción de Cr (VI)**Tabla 3.26 Curvas de ruptura en la biosorción en continuo de Cr (VI)**

Condiciones de trabajo:

[Cr(VI)] inicial: 10 mg/L

Duración del experimento: 600 min.

Temp. de trabajo: 25°C

pH inicial: 2

Tamaño de hueso < 1mm

Altura de relleno: 13,4 cm (=15 g)

Caudal de alimentación (Q): 2 mL/min

Tiempo contacto, min	[Cr(total)] _{salida} , mg/L	[Cr(VI)] _{salida} , mg/L	[Cr(III)] _{salida} , mg/L	Tiempo contacto, min	[Cr(total)] _{salida} , mg/L	[Cr(VI)] _{salida} , mg/L	[Cr(III)] _{salida} , mg/L
0	2,80	0,00	2,80	150	5,91	0,00	5,91
5	3,04	0,00	3,04	165	6,04	0,00	6,04
10	3,36	0,00	3,36	180	6,12	0,00	6,12
15	3,52	0,00	3,52	195	6,29	0,00	6,29
20	3,72	0,00	3,72	210	6,41	0,00	6,41
25	4,04	0,00	4,04	225	6,68	0,24	6,44
30	4,12	0,00	4,12	240	6,83	0,92	5,91
35	4,38	0,00	4,38	270	7,13	0,99	6,14
40	4,58	0,00	4,58	300	7,38	1,82	5,56
45	4,72	0,00	4,72	330	7,44	1,93	5,51
50	4,88	0,00	4,88	390	7,84	2,50	5,34
55	5,04	0,00	5,04	420	8,02	3,02	5,00
60	5,06	0,00	5,06	450	8,16	2,89	5,27
75	5,22	0,00	5,22	480	8,32	2,76	5,56
90	5,39	0,00	5,39	510	8,42	3,49	4,93
105	5,62	0,00	5,62	540	8,52	3,25	5,28
120	5,75	0,00	5,75	570	8,68	3,40	5,28
135	5,87	0,00	5,87	600	8,75	3,66	5,09

Tabla 3.27 Influencia del tiempo de contacto en la biosorción en continuo de Cr (VI)

Condiciones de trabajo: Temp. de trabajo: 25°C Tamaño de hueso < 1mm Caudal de alimentación
 Duración del experimento: 2.125 min. pH inicial: 2 Altura de relleno: 13,4 cm (=15 g) (Q): 2 mL/min

Tiempo contacto, min	[Cr(VI)] _{inicial} = 10 mg/L			Tiempo contacto, min	[Cr(VI)] _{inicial} = 25 mg/L		
	[Cr(total)] _{salida} , mg/L	[Cr(VI)] _{salida} , mg/L	[Cr(III)] _{salida} , mg/L		[Cr(total)] _{salida} , mg/L	[Cr(VI)] _{salida} , mg/L	[Cr(III)] _{salida} , mg/L
0	2,66	0,10	2,56	0	8,58	0,00	8,58
15	2,96	0,08	2,89	15	11,83	0,09	11,74
30	3,04	0,00	3,04	30	12,50	0,14	12,36
45	3,44	0,00	3,44	45	14,33	0,19	14,14
60	3,74	0,00	3,74	60	15,42	0,30	15,13
90	3,90	0,03	3,88	90	16,67	0,46	16,21
120	4,32	0,08	4,25	120	18,08	0,66	17,42
150	4,78	0,00	4,78	150	18,42	2,49	15,93
180	4,98	0,03	4,96	180	18,92	3,10	15,83
240	5,16	0,05	5,11	240	19,25	6,33	12,92
360	5,54	0,30	5,24	360	19,88	8,58	11,30
420	5,92	0,83	5,10	420	20,35	9,55	10,80
490	6,14	1,68	4,46	490	20,72	10,27	10,45
540	6,68	2,33	4,35	540	21,30	11,25	10,05
650	7,28	2,85	4,43	650	21,85	12,62	9,24
775	7,63	3,55	4,08	775	22,15	13,45	8,70
925	8,02	3,95	4,07	925	22,87	14,18	8,69
1.075	8,35	4,55	3,80	1.075	23,45	15,03	8,43
1.225	8,65	5,15	3,50	1.225	24,06	15,77	8,29
1.375	9,01	5,84	3,17	1.375	24,57	16,63	7,94
1.525	9,27	6,35	2,92	1.525	25,00	17,55	7,46
1.675	9,54	7,18	2,36	1.675	24,95	18,40	6,55
1.825	9,61	7,68	1,93	1.825	25,00	19,18	5,82
1.975	9,75	8,03	1,72	1.975	25,01	19,76	5,25
2.125	9,80	8,84	0,96	2.125	25,00	20,63	4,37

Tabla 3.28 Evolución del pH en la biosorción en continuo de Cr (VI)

Condiciones de trabajo:

Duración del experimento: 2.125 min.

Temp. de trabajo: 25°C

pH inicial: 2

Tamaño de hueso < 1mm

Altura de relleno: 13,4 cm (=15 g)

Caudal de alimentación (Q): 2 mL/min

Tiempo contacto, min	pH final		Tiempo contacto, min	pH final	
	10 (*)	25 (*)		10 (*)	25 (*)
0	4,27	4,28	540	2,09	2,26
15	4,15	3,47	650	2,09	2,25
30	3,04	3,17	775	2,08	2,25
45	2,75	2,82	925	2,09	2,21
60	2,43	2,65	1.075	2,08	2,22
90	2,36	2,53	1.225	2,08	2,20
120	2,24	2,42	1.375	2,09	2,18
150	2,21	2,38	1.525	2,08	2,13
180	2,18	2,34	1.675	2,07	2,12
240	2,12	2,34	1.825	2,09	2,12
360	2,13	2,32	1.975	2,08	2,11
420	2,13	2,32	2.125	2,08	2,10
490	2,13	2,28			

(*) Concentración inicial de Cr (VI), mg/L

Tabla 3.29 Biosorción de Cr (VI) en dos etapas (I)

Condiciones de trabajo:

[Cr(VI)] inicial: 10 mg/L

Duración del experimento: 300 min.

(180 min. la 1ª etapa y 120 min. la 2ª)

Temp. de trabajo: 25°C

pH inicial 1ª etapa: 2

pH inicial 2ª etapa: 2

Tamaño de hueso < 1mm

Altura de relleno: 13,4 cm (=15 g)

Caudal de alimentación (Q): 2 mL/min

1ª ETAPA				2ª ETAPA			
Tiempo contacto, min	[Cr(total)] _{salida} , mg/L	[Cr(VI)] _{salida} , mg/L	[Cr(III)] _{salida} , mg/L	Tiempo contacto, min	[Cr(total)] _{salida} , mg/L	[Cr(VI)] _{salida} , mg/L	[Cr(III)] _{salida} , mg/L
0	2,54	0,05	2,49	185	3,44	0,10	3,34
5	2,78	0,08	2,71	190	3,46	0,00	3,46
10	3,04	0,10	2,94	195	3,56	0,00	3,56
15	3,20	0,00	3,20	200	3,46	0,05	3,41
20	3,34	0,05	3,29	205	3,58	0,18	3,41
25	3,48	0,00	3,48	210	3,54	0,05	3,49
30	3,62	0,00	3,62	215	3,62	0,05	3,57
35	3,69	0,00	3,69	220	3,66	0,00	3,66
40	3,71	0,00	3,71	225	3,62	0,00	3,62
45	3,82	0,03	3,80	230	3,62	0,05	3,57
50	3,94	0,00	3,94	235	3,54	0,05	3,49
55	3,98	0,03	3,96	240	3,48	0,00	3,48
60	4,02	0,03	4,00	255	3,56	0,00	3,56
75	4,12	0,00	4,12	270	3,56	0,00	3,56
90	4,18	0,00	4,18	285	3,62	0,00	3,62
105	4,22	0,00	4,22	300	3,66	0,03	3,64
135	4,36	0,00	4,36				
150	4,54	0,00	4,54				
165	4,70	0,00	4,70				
180	4,82	0,00	4,82				

Tabla 3.30 Biosorción de Cr (VI) en dos etapas (II)

Condiciones de trabajo:

[Cr(VI)] inicial: 10 mg/L

Duración del experimento: 300 min.
(180 min. la 1ª etapa y 120 min. la 2ª)

Temp. de trabajo: 25°C

pH inicial 1ª etapa: 2

pH inicial 2ª etapa: 3

Tamaño de hueso < 1mm

Altura de relleno: 13,4 cm (=15 g)

Caudal de alimentación (Q): 2 mL/min

1ª ETAPA				2ª ETAPA			
Tiempo contacto, min	[Cr(total)] _{salida} , mg/L	[Cr(VI)] _{salida} , mg/L	[Cr(III)] _{salida} , mg/L	Tiempo contacto, min	[Cr(total)] _{salida} , mg/L	[Cr(VI)] _{salida} , mg/L	[Cr(III)] _{salida} , mg/L
0	2,45	0,00	2,45	185	2,26	0,03	2,23
5	2,72	0,00	2,72	190	2,30	0,03	2,27
10	2,98	0,00	2,98	195	2,32	0,03	2,30
15	3,21	0,00	3,21	200	2,36	0,02	2,34
20	3,30	0,00	3,30	205	2,38	0,02	2,36
25	3,45	0,00	3,45	210	2,42	0,03	2,39
30	3,58	0,00	3,58	215	2,44	0,02	2,42
35	3,66	0,00	3,66	220	2,50	0,03	2,48
40	3,70	0,00	3,70	225	2,46	0,03	2,43
45	3,84	0,00	3,84	230	2,52	0,02	2,50
50	3,92	0,00	3,92	235	2,48	0,04	2,44
55	3,96	0,00	3,96	240	2,50	0,03	2,47
60	4,05	0,00	4,05	255	2,44	0,03	2,42
75	4,15	0,00	4,15	270	2,52	0,02	2,50
90	4,20	0,00	4,20	285	2,48	0,03	2,46
105	4,25	0,00	4,25	300	2,50	0,02	2,48
120	4,38	0,00	4,38				
135	4,56	0,00	4,56				
150	4,68	0,00	4,68				
165	4,78	0,00	4,78				
180	4,80	0,00	4,80				

Tabla 3.31 Biosorción de Cr (VI) en dos etapas (III)

Condiciones de trabajo:

[Cr(VI)] inicial: 10 mg/L

Duración del experimento: 300 min.

(180 min. la 1ª etapa y 120 min. la 2ª)

Temp. de trabajo: 25°C

pH inicial 1ª etapa: 2

pH inicial 2ª etapa: 4

Tamaño de hueso < 1mm

Altura de relleno: 13,4 cm (=15 g)

Caudal de alimentación (Q): 2 mL/min

1ª ETAPA				2ª ETAPA			
Tiempo contacto, min	[Cr(total)] _{salida} , mg/L	[Cr(VI)] _{salida} , mg/L	[Cr(III)] _{salida} , mg/L	Tiempo contacto, min	[Cr(total)] _{salida} , mg/L	[Cr(VI)] _{salida} , mg/L	[Cr(III)] _{salida} , mg/L
0	2,26	0,30	1,96	185	2,08	0,05	2,03
5	2,62	0,03	2,59	190	2,13	0,00	2,13
10	2,74	0,02	2,73	195	2,18	0,00	2,18
15	2,82	0,02	2,81	200	2,21	0,05	2,16
20	3,04	0,01	3,03	205	2,20	0,03	2,18
25	3,18	0,05	3,13	210	2,24	0,02	2,22
30	3,24	0,00	3,24	215	2,26	0,02	2,25
35	3,36	0,00	3,36	220	2,22	0,01	2,21
40	3,50	0,00	3,50	225	2,30	0,02	2,28
45	3,56	0,00	3,56	230	2,30	0,03	2,28
50	3,62	0,05	3,57	235	2,30	0,02	2,29
55	3,74	0,10	3,64	240	2,24	0,01	2,23
60	3,82	0,00	3,82	255	2,26	0,00	2,26
75	3,90	0,08	3,83	270	2,28	0,00	2,28
90	3,94	0,00	3,94	285	2,22	0,00	2,22
105	4,02	0,00	4,02	300	2,26	0,00	2,26
120	4,18	0,00	4,18				
135	4,24	0,00	4,24				
150	4,36	0,03	4,34				
165	4,48	0,00	4,48				
180	4,56	0,00	4,56				

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna -

4.1- CARACTERIZACIÓN DEL HUESO DE ACEITUNA

4.1.1. Análisis elemental y determinación de la humedad y el contenido en aceite de las muestras sólidas

En la Tabla 4.1 se recogen los resultados del análisis elemental y la determinación de la humedad y el contenido en aceite del hueso de aceituna.

Tabla 4.1

Material	% Humedad	% Aceite (Base seca)	Análisis elemental			
			% C	% H	% N	% S
Hueso	5,43	Despreciable	52,34	7,11	0,03	< 0,1

De los resultados obtenidos de este análisis elemental destaca el bajo contenido de nitrógeno y el porcentaje prácticamente despreciable de azufre, en el hueso de aceituna. Así mismo, con respecto a la humedad y al contenido en aceite, los datos resultantes confirman los indicados por la empresa que ha suministrado el hueso: inferior al 10% de humedad y práctica ausencia de grasa.

4.1.2. Espectro de infrarrojos

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es una técnica analítica que puede ser aplicada para determinar la identidad y estados de protonación de grupos funcionales orgánicos (Yee (2004)). Cada tipo de grupo funcional tiene un único modo de vibración molecular correspondiente a frecuencias específicas de luz infrarroja. La composición y estructura de grupos funcionales puede ser determinada analizando la posición, el ancho y la intensidad de absorción. En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestra el espectro de infrarrojos del hueso de aceituna y una zona ampliada del mismo para longitudes de onda comprendidas entre 2000

cm^{-1} y 800 cm^{-1} , respectivamente. En la Tabla 4.2 se recogen todos los picos encontrados, junto con su posición e intensidad de vibración.

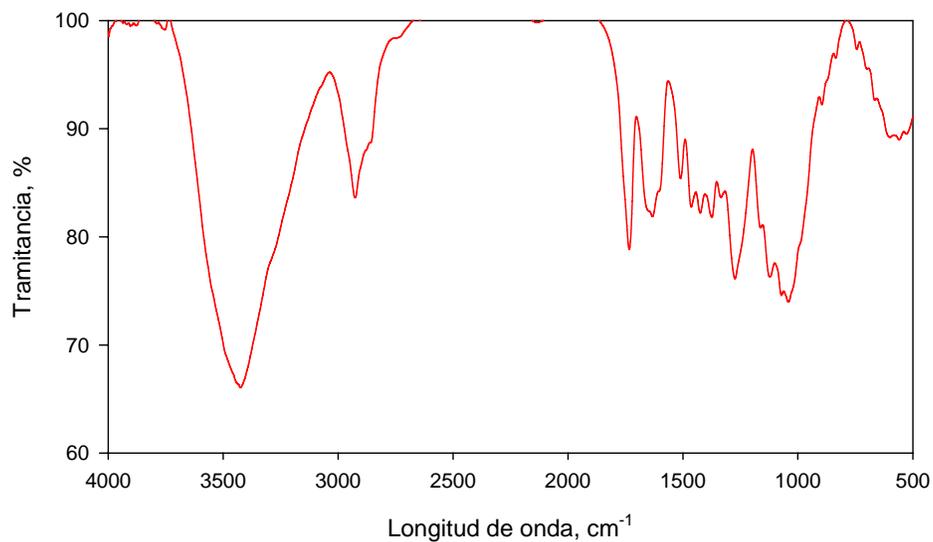


Figura 4.1

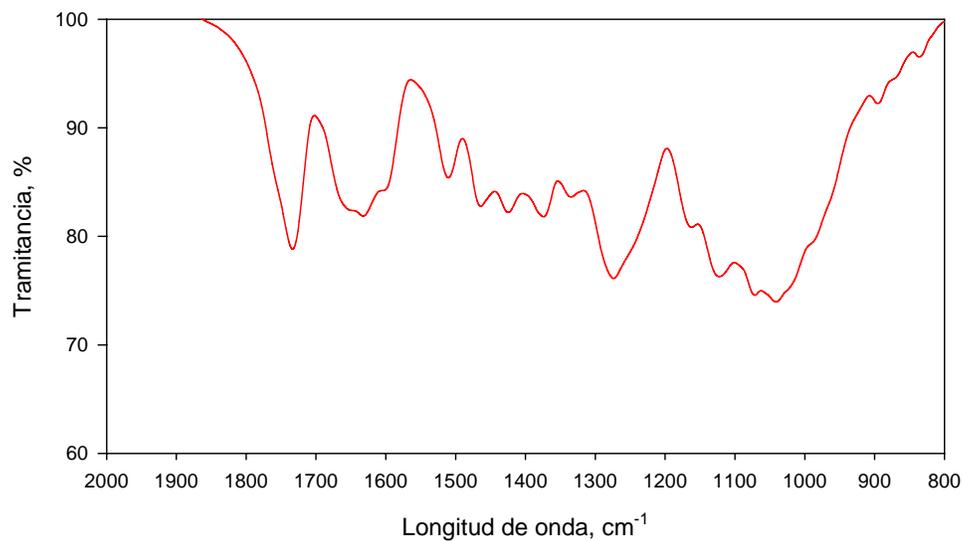


Figura 4.2

Como se puede observar, el espectro IR es complejo, lo que refleja la naturaleza compleja del biosorbente. A pesar de ello, se puede realizar un estudio sistemático de ciertas regiones del espectro con objeto de obtener indicios sobre la presencia o ausencia de cierto grupo de frecuencia y de esta manera, poder asignar los grupos funcionales o enlaces existentes.

Tabla 4.2

Pico	Posición, cm^{-1}	Intensidad, %	Pico	Posición, cm^{-1}	Intensidad, %
1	528,3	89,507	10	1334,7	83,627
2	559,0	88,994	11	1374,0	81,809
3	599,8	89,197	12	1424,6	82,205
4	895,3	92,236	13	1464,0	82,756
5	1041,0	73,952	14	1510,4	85,385
6	1071,6	74,576	15	1632,3	81,865
7	1122,2	76,287	16	1733,5	78,823
8	1162,1	80,836	17	2925,6	83,607
9	1273,9	76,122	18	3424,4	66,046

A continuación se consideran brevemente algunas regiones importantes (Skoog y West (1987):

- **Región de vibración por extensión del hidrógeno (3700 a 2700 cm^{-1})**

Corresponde a las vibraciones por extensión entre un átomo de hidrógeno y algún otro átomo.

La forma ancha del pico a $3424,4$ es típica, y corresponde al enlace $-\text{OH}$, con posible traslapo del grupo $-\text{NH}$, hecho confirmado con los picos $1122,2$ y $1162,1$ asignados a la vibración de enlaces $-\text{CO}$ alcohólico y $-\text{CN}$, respectivamente (Shriner y col. (1997) y Deng y Ting (2005a y 2005b)).

El pico a $2925,6$ es característico de vibraciones de los enlaces $-\text{CH}$ alifáticos.

- **Región de triple enlace (2700 a 1850 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.

- **Región de doble enlace (1950 a 1550 cm^{-1})**

Las vibraciones del grupo carbonilo se caracterizan por absorción en toda esta región.

El pico a 1733,5 se asigna a un grupo carbonilo de éster ya que aparece un fuerte pico a 1273,9 correspondiente a la vibración por extensión C-O-R de dicho grupo (Skoog y West (1987); Chen y col. (2002); Min y col. (2004); Deng y Ting (2005b) y Naja y col. (2005)). No podría corresponder a un aldehído, pues no aparece el pico correspondiente a valores entre 2745 y 2710.

Los picos a 1632,5 (fuerte y asimétrico) y a 1424,6 (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 (Bai y Abraham (2002); Selatnia y col. (2004); Ahalya y col. (2005); Fine y col. (2005); Naja y col. (2005); Park y col. (2005b) y Lodeiro y col. (2006)). La anchura de la banda también puede estar influenciada por la presencia de uniones $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ situadas en la gama de 1690 a 1600.

- **Región de “huella digital” (1500 a 700 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 complejos sistemas de interacción vibracional. (Min y col. (2004) y Andrade y col. (2005)).

En esta zona estarían algunos grupos inorgánicos como sulfato, fosfato y carbonatos y la ya comentada unión -C-O-R

El pico a 1510,4 puede ser debido a la presencia de anillos aromáticos o anillos con enlaces -C=C (Tarley y Arruda (2004) y Gibert y col. (2005)).

Los picos 1374,0 y 1334,7 son difíciles de asignar y podrían corresponder a grupos -COO⁻, -CH₃ o -OH, también a -CN de amidas II o incluso a la deformación de enlaces -CH (Deng y col. (2003); Krishnan y Anirudhan (2003); Gibert y col. (2005) y Naja y col. (2005)).

Las frecuencias de 1071,6 y 1041,0 pueden tener su origen en enlaces -CO alcohólico y uniones -CN (Pagnanelli y col. (2000); Bai y Abraham (2002); Chen y col. (2002); Deng y Ting (2005a); Bilba y col. (2006) y Lodeiro y col. (2006)).

Los picos a 1464,0, 895,3 y 699,8 pueden asignarse a enlaces -CH_n alifáticos o aromáticos (Deng y col (2003); Deng y Ting (2005a) y Bilba y col. (2006).

Los picos a 559,0 y 528,3 se asignan a frecuencias de rotación de los enlaces -C=O (Deng y col. (2003)).

4.1.3. Titulaciones potenciométricas

El objetivo de estas titulaciones, como ya se ha indicado anteriormente, es el estudio de las propiedades ácido-base del biosorbente utilizado y la determinación de los valores del pK y las concentraciones de cada grupo activo.

En la Figura 4.3 se recogen los resultados experimentales obtenidos en la titulación potenciométrica de hueso en las condiciones experimentales indicadas en el Apartado de Técnica Experimental.

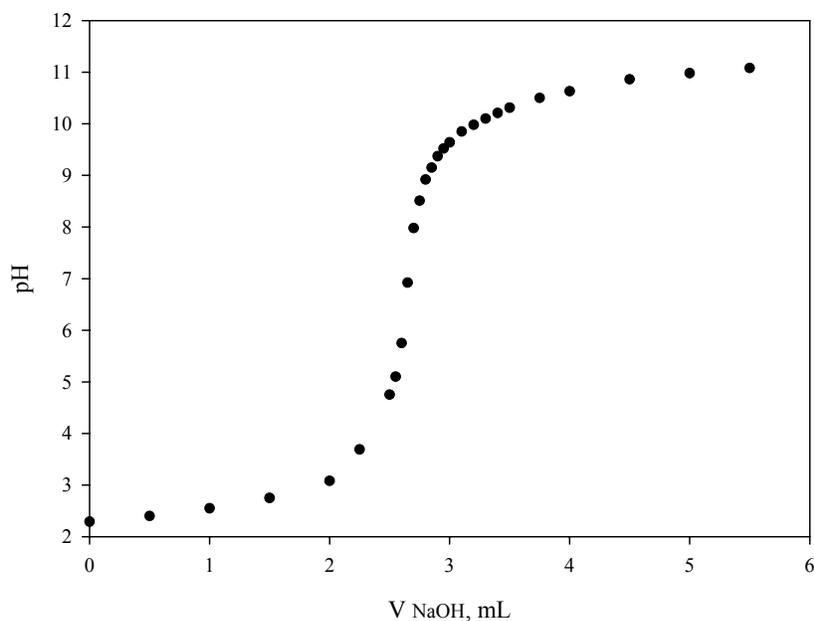


Figura 4.3

Para evaluar cuantitativamente las propiedades de los grupos funcionales, se pueden considerar sitios funcionales sobre el biosorbente. Teniendo en cuenta un cierto grupo (B_jH), su reacción con un protón y su constante de equilibrio relacionada (K_j) se podrían definir como sigue (Deng y Ting (2005a); Pagnanelli y col. (2000) y Yun y col. (2001)):



$$K_j = \frac{[B_j^-][H^+]}{[B_jH]} \quad (4.2)$$

La concentración total ($[B_j]_T$) de grupos funcionales es igual a la suma de las configuraciones ionizada y protonada,

$$[B_j]_T = [B_jH] + [B_j^-] \quad (4.3)$$

Por otra parte, el grupo protonado se puede expresar mediante la ecuación 4.2 como,

$$[B_jH] = \frac{[B_j^-][H^+]}{K_j} \quad (4.4)$$

por lo que, combinando estas ecuaciones, se obtendría la siguiente expresión para la concentración total de grupos funcionales,

$$[B_j]_T = [B_j^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_j} \right) \quad (4.5)$$

Además, la concentración de grupo ionizado se puede expresar como una función de la concentración total del sitio funcional y de la concentración de protones

$$[B_j^-] = \frac{[B_j]_T}{1 + [H^+]/K_j} \quad (4.6)$$

En los experimentos de titulación se debe satisfacer la condición de electronegatividad, es decir,

$$[Na^+]_{añadida} + [H^+] = \sum_{j=1}^N [B_j^-] + [OH^-] + [Cl^-]_{añadida} \quad (4.7)$$

donde el término sumatorio representa la suma de las concentraciones de todos los tipos (N posibles) de grupos ionizados.

Combinando estas ecuaciones y teniendo en cuenta que la concentración de Na^+ añadida es igual a $V_b C_b/V_T$ y la de Cl^- es igual a $V_a C_a/V_T$, se obtendrá finalmente,

$$Q_H = \frac{(V_b C_b - V_a C_a)/V_t + [H^+] - K_w/[H^+]}{X} 1000 = \sum_{j=1}^N \frac{b_j}{1 + [H^+]/K_j} \quad (4.8)$$

donde

b_j y X representan la cantidad del grupo funcional específico por unidad de masa, mmol/g, y la concentración de biosorbente, g/L, respectivamente

V_a y V_b son los volúmenes de ácido y base, L

C_a y C_b son las concentraciones de ácido y base, M

V_T es el volumen total de la suspensión después de cada adición de titulante ($V_T = V_{\text{inicial}} + V_a + V_b$), L

K_w es la constante de disociación del agua, 10^{-14} M^2

Q_H representa, por tanto, la concentración de carga negativa en el sólido, mmol/g

Como se observa, la ecuación anterior presenta dos parámetros para cada tipo de grupo funcional (b_j y K_j), siendo los modelos de dos o tres tipos de grupos funcionales los más utilizados en bibliografía (Pagnanelli y col. (2000); Reddad y col. (2002a); Pagnanelli y col. (2003b) y 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, usando el programa Statgraphics.

En la Tabla 4.3 se recogen los valores de los parámetros junto con algunos parámetros relativos al método de ajuste.

Tabla 4.3

Grupo	b_j , mmol/g	pK_j	$\Sigma (Q_{H \text{ exp}} - Q_{H \text{ cal}})^2$	r^2
1	0,014 " 0,001	6,57 " 0,07	0,000085	0,999
2	0,026 " 0,002	8,59 " 0,09		
3	0,298 " 0,001	10,55 " 0,06		

El grupo carboxilo presenta valores de pK entre 3,4 y 7,3 y el grupo hidroxilo (o fenólico) entre 9,5 y 10,5; para los valores intermedios e incluso solapados, existen una

gran variedad de grupos funcionales como fosfato, amino o también fenólico (Schiewer y Volesky (1995); Fein y col. (1997); Daughney y col. (1998); Pagnanelli y col. (2000); Yun y col. (2001); Reddad y col. (2002a); Pagnanelli y col. (2003b); Yee y col. (2004); Deng y Ting (2005a); Duc y col. (2005); Kufelnicki y col. (2005) y Mainelli y col. (2005)).

En esta tabla se observa que la cantidad de grupos activos totales es de 0,338 mmol/g, valor similar a los obtenidos por otros investigadores: Pagnanelli y col. (2003a) obtienen 0,410 mmol/g para cultivos de *Arthrobacter sp.*; Reddad y col. (2002a) obtienen 0,575 mmol/g para pulpa de remolacha azucarera; Yee y col. (2004) obtienen 0,183 mmol/g para filamentos de la bacteria *Calothrix*. En la tabla también se puede observar que el tercer grupo (grupo hidroxilo o fenólico) representa casi el 90% del total de grupos activos encontrados mediante el ajuste.

En la Figura 4.4 se han representado los valores experimentales y calculados de Q_H , donde se pone de manifiesto la bondad del ajuste.

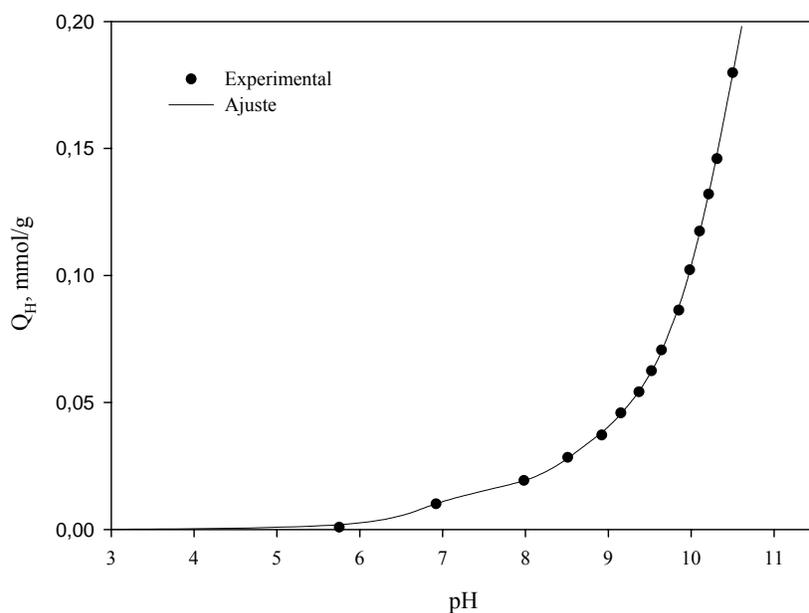


Figura 4.4

4.1.4. Análisis granulométrico

Se ha realizado un estudio granulométrico del hueso con objeto de determinar la distribución de tamaños después de su trituración. Para ello, se ha procedido a la trituración del hueso, cuyo tamaño inicial, como se ha indicado en la Técnica Experimental, estaba comprendido entre 4 y 8 mm, y su posterior separación por tamaños, determinando la distribución de cada uno de ellos con respecto a la masa total. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.5

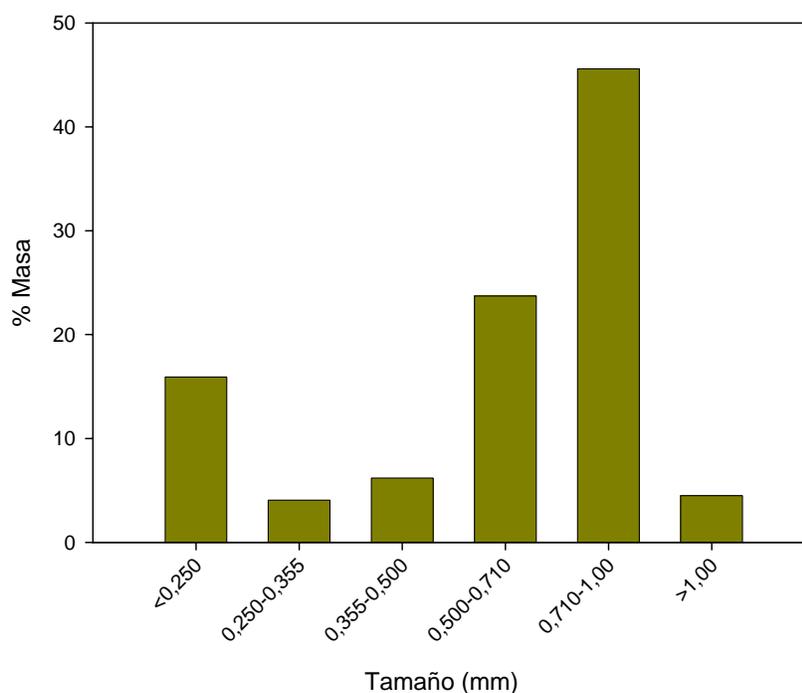


Figura 4.5

Se puede observar que las fracciones 0,500-0,710 mm y 0,710-1,00 mm representan conjuntamente casi un 70% del total; el resto de tamaños, excepto el <0,250 mm, se encuentran por debajo del 5%. Esto indica que el tamaño del hueso, después de su trituración, está comprendido mayoritariamente entre 0,500 y 1,00 mm y con una fracción de finos (<0,250 mm) del 17% aproximadamente.

4.2- ESTUDIO DE BIOSORCIÓN EN DISCONTINUO

4.2.1. Biosorción de Cr (III)

4.2.1.1. *Influencia del pH*

El pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de metales presentes en medios acuosos mediante el uso de sólidos biosorbentes. Según numerosos autores, la variación en el pH puede cambiar las características y disponibilidad de los iones metálicos en disolución, así como, modificar el estado químico de los grupos funcionales que son responsables de la biosorción (Kappor y Viraraghanvan (1997) y Nasruddin (2002)); así mismo, la mayor parte de las investigaciones realizadas sobre biosorción de metales pesados indican que la influencia del pH es debida al hecho de que los iones H^+ son fuertes competidores de los iones del sorbato correspondiente (Sung y col. (1998); Benguella y Benaissa (2002); Pagnanelli y col. (2003a) y Ruiz-Núñez (2004)).

Para analizar el efecto del pH en la biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna, en primer lugar se procedió a realizar unos experimentos en ausencia de biosorbente. Para ello y de acuerdo con estudios previos (Ruiz-Núñez (2004)), se seleccionó una concentración inicial de cromo de 10 mg/L, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura constante de 25°C. En la Figura 4.6 se muestran las concentraciones finales de Cr (III), C_f , obtenidas para un margen de pH de 3 a 11.

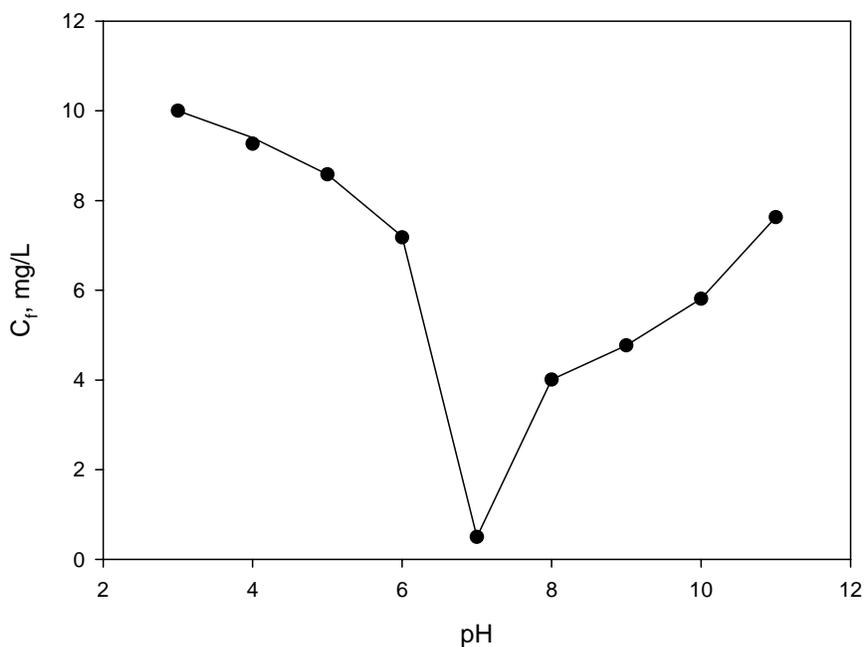
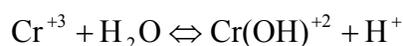


Figura 4.6

Se observa como la concentración final presente en disolución va disminuyendo a medida que aumenta el pH hasta alcanzar un mínimo a pH 7, incrementándose de nuevo a medida que el pH sigue elevándose. Esto indica que el cromo precipita en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a valores de pH 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 5, ya que para pHs superiores ocurriría un proceso combinado de biosorción-microprecipitación con predominio, en algunos casos, de éste último.

En este sentido, es bien conocido que el Cr^{+3} en agua puede sufrir reacciones de hidrólisis y/o complejación cuya extensión depende principalmente de la concentración total de Cr (III), del pH y del tipo de aniones presentes en la disolución. La hidrólisis simple del Cr^{+3} se puede escribir de la siguiente forma,



Esta reacción genera Cr(OH)^{+2} y protones que contribuyen a incrementar la acidez de las disoluciones de Cr (III). Si el Cr^{+3} es retenido por la biomasa, la reacción transcurre hacia la izquierda, consumiendo protones y por tanto, aumentando el pH del medio; sin embargo, si el biosorbente retiene Cr(OH)^{+2} , la reacción tiene lugar hacia la derecha, liberando protones, con lo que aumenta la acidez del medio. Así mismo, el pH de la disolución puede también modificarse debido a la liberación o retención de protones por parte del biosorbente.

Por otro lado, es importante conocer las especies que van a predominar en disolución en función del pH. De acuerdo con numerosos autores (Kratochvil y col (1998) y Dean y Tobin (1999)) y tal y como se indicaba en la Introducción, en disoluciones acuosas de $\text{Cr(NO}_3)_3$, las especies que aparecen son las siguientes:

- A valores de pH inferiores a 3 la especie predominante es Cr^{+3}
- A pH próximo a 4 existe aproximadamente la misma proporción de Cr^{+3} y de Cr(OH)^{+2}
- A valores de pH próximos a la neutralidad, el cromo se encuentra precipitado como Cr(OH)_3
- A pH básico (>7) la especie predominante es el Cr(OH)_2^+ .

Una vez conocido el comportamiento del Cr (III) en disolución, se realizaron experimentos para comprobar el efecto del pH en la biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna, utilizando una concentración inicial de cromo de 10 mg/L, una concentración de hueso de 10 g/L con un tamaño de partícula <1 mm, un tiempo de contacto de 120 min y variando el pH de 3 a 11; todos los experimentos se han realizado manteniendo la temperatura constante en 25°C. En la Figura 4.7 se ha representado el porcentaje de cromo retirado en función del pH.

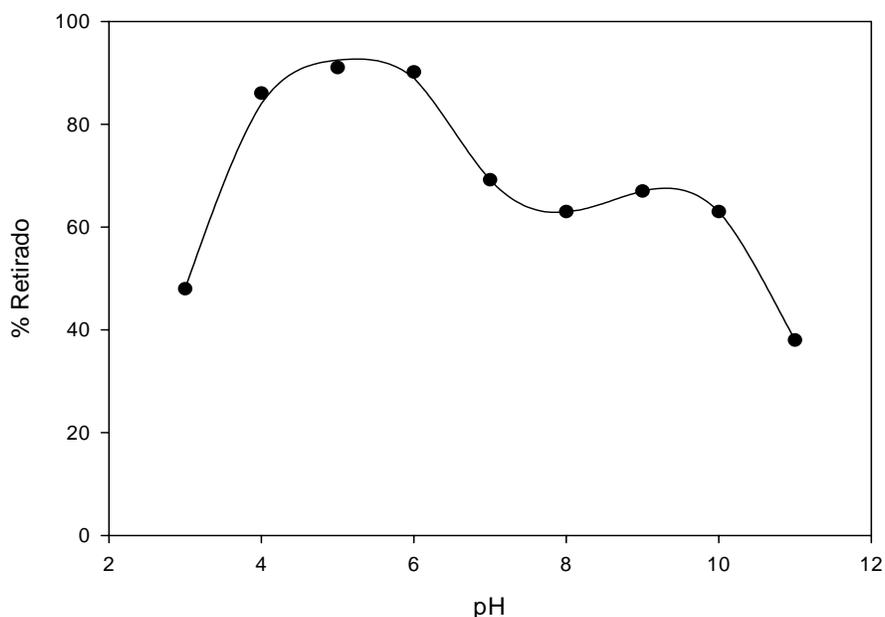


Figura 4.7

Se observa como el porcentaje de cromo retirado es máximo a pH comprendido entre 4 y 6 alcanzándose valores próximos al 90%; sin embargo, a pH 3 el porcentaje de cromo retirado se encuentra por debajo del 50%. Estos resultados podrían indicar que la retención de los iones de cromo por el hueso es debida principalmente a la atracción iónica entre los iones del metal y los grupos funcionales del biosorbente. En este sentido, a bajos valores de pH hay una competencia entre los iones H^+ y los iones del metal, mientras que a pHs elevados la retención puede disminuir debido a la competencia entre la formación de especies hidratadas del metal y los lugares activos del biosorbente, la modificación en la carga superficial del sólido y/o la precipitación de la sal correspondiente (Alves y col. (1993); Lee y col. (1995); Kratochvil y col. (1998); Lee y col. (1998); Pagnanelli y col. (2003a); Baytak y Türker (2005) y Oliveira y col. (2005)).

Finalmente, también se realizó un seguimiento del pH durante los 120 minutos de duración del experimento, tanto en los ensayos en blanco (sin hueso) como en los ensayos de biosorción. Los resultados se muestran en la Figura 4.8.

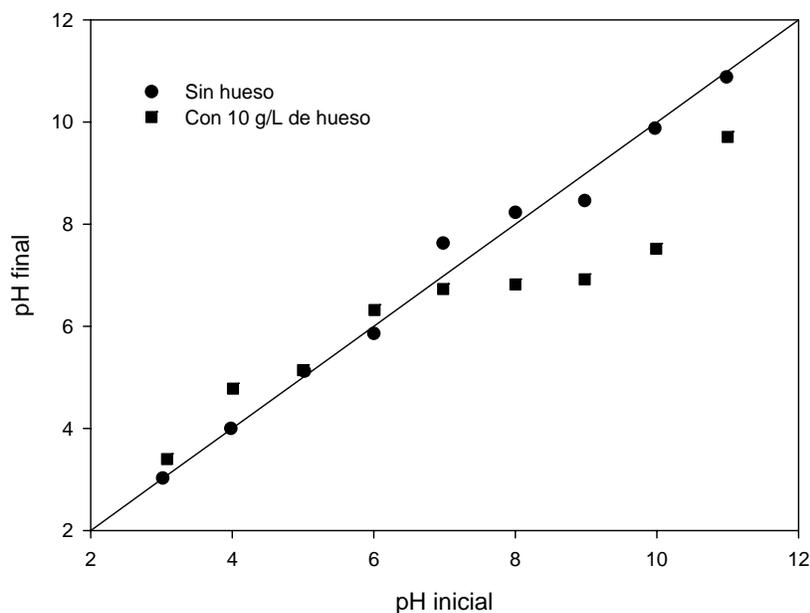


Figura 4.8

Se observa como en los experimentos sin hueso el pH se mantiene prácticamente constante, existiendo una pequeña dispersión a valores de pH comprendidos entre 6 y 8, donde, como se ha indicado en la Figura 4.6, se produce la mayor precipitación del hidróxido de cromo. Sin embargo, en los experimentos de biosorción, a valores de pH comprendidos entre 3 y 6, el pH final es ligeramente superior al inicial lo que puede estar justificado por la retención de iones H^+ por parte del biosorbente. A partir de pH 6, se observa claramente una disminución del pH a medida que transcurre el tiempo de contacto lo que podría estar relacionado, tal y como se ha indicado anteriormente, con la formación de especies hidratadas y la retención de las mismas por el hueso con la consiguiente liberación de iones H^+ .

4.2.1.2. Influencia del tamaño de partícula del hueso

En los procesos de biosorción, la capacidad del sólido para la retención de metales y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, son dos parámetros que están relacionados,

en la mayoría de las ocasiones, con el tamaño de partícula del biosorbente que se emplee. Muchos investigadores han demostrado que la mayor parte de los metales son retenidos de forma más efectiva cuando disminuye el tamaño de partícula del sólido sorbente, principalmente si la biosorción se atribuye a procesos de adsorción en la superficie de la partícula, fundamentalmente aquellos relacionados con el intercambio iónico o la formación de complejos en dicha superficie (Jansson-Charrier y col. (1996); Singh y Tiwari (1997); Benguella y Benaissa (2002) y Tarley y Arruda (2004)).

Para analizar el efecto del tamaño de partícula del hueso de aceituna en la biosorción de Cr (III) se han realizado experimentos con una concentración inicial de cromo de 10 mg/L, una concentración de hueso de 10 g/L y 120 min de tiempo de contacto; así mismo, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio del pH, se han realizado los experimentos a pHs 4 y 5. En la Figura 4.9 se ha representado el porcentaje de cromo retenido para cada una de las fracciones obtenidas en el análisis granulométrico (Figura 4.5), así como para el hueso sin triturar (con un tamaño comprendido entre 4 y 8 mm).

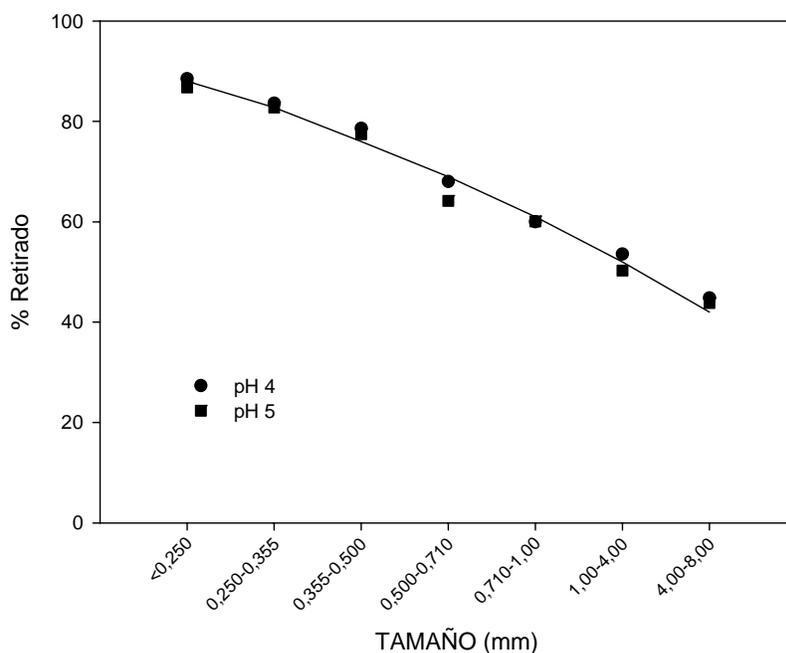


Figura 4.9

Se observa como a medida que aumenta el tamaño de partícula, disminuye de forma apreciable el porcentaje de cromo retirado, pasando de valores por encima del 80% para las fracciones <0,250 mm y 0,250-0,355 mm, a valores próximos al 50% para partículas mayores de 1 mm, siendo los resultados prácticamente coincidentes para los dos valores de pH estudiados. Estos resultados eran de esperar ya que al incrementarse el tamaño de partícula se produce una disminución en el área superficial y en el número de lugares activos, lo que conlleva una reducción en el porcentaje de cromo retenido (Machado y col. (2002)).

Por otra parte, si se tiene en cuenta que en el análisis granulométrico (Figura 4.5) se encontró que, después de la trituración del hueso, las fracciones superiores a 1 mm sólo representaban un 5% del total, parece lógico pensar, sobre todo desde el punto de vista de su aplicación industrial, que la separación por tamaños no representa un beneficio importante para el proceso de biosorción y sí un coste adicional en la utilización del hueso como biosorbente. Por ello, se decidió utilizar el hueso triturado con un tamaño <1 mm, sin realizar su posterior separación por fracciones.

4.2.1.3. *Influencia de la concentración de hueso*

Con objeto de determinar la cantidad de hueso necesaria para alcanzar la máxima eliminación de cromo, se han realizado experimentos con las mismas condiciones especificadas anteriormente, variando la concentración de hueso de 2 g/L a 30 g/L. Los resultados se muestran en la Figura 4.10.

Se observa como, a medida que aumenta la concentración de hueso, se eleva el porcentaje de Cr (III) retirado hasta alcanzar un valor prácticamente constante y próximo al 85% para concentraciones superiores a 20 g/L. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por numerosos autores; Gode y Pehlivan (2005) encuentran un aumento en la retención de Cr (III) del 40% al 85% al elevar la concentración de sólido sorbente de 0,5 a 4,5 g/L; Tewari y col (2005) señalan un aumento en la retención de cromo del 50% al 80%

cuando la concentración de sorbente se incrementa de 2 g/L a 10 g/L y Namasivayan y Höll (2004) indican un aumento en la retención de Cr (III) del 50% en un rango de concentraciones de sorbente de 5 a 40 g/L.

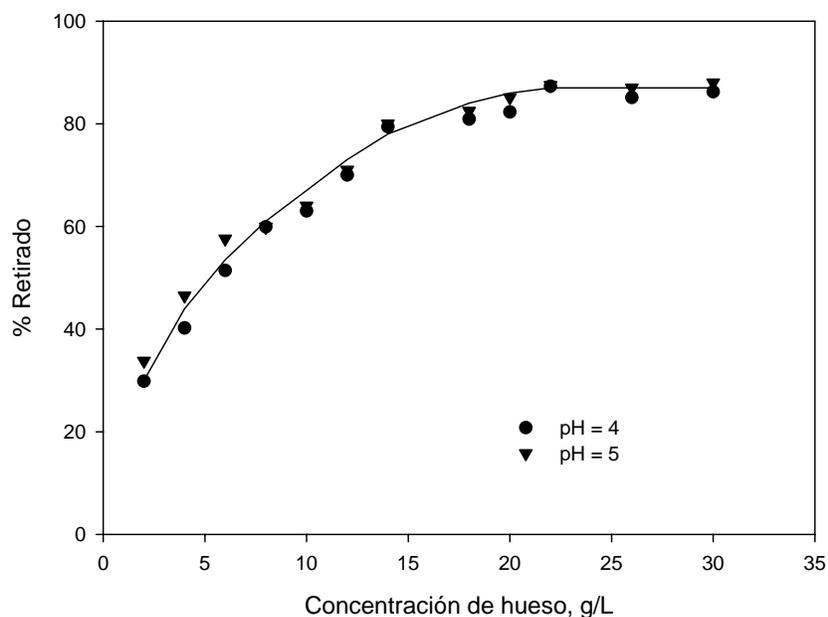


Figura 4.10

De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó una concentración de hueso de 14 g/L, ya que a partir de este valor, el porcentaje de Cr (III) retirado aumenta solo ligeramente con la cantidad de hueso presente.

4.2.1.4. *Influencia del tiempo de contacto*

La evaluación del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción de metales pesados, es fundamental para determinar la eficiencia en la recuperación del metal y puede contribuir a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso (Nasruddin (2002) y Lee y col. (2004)).

Para ello, se han realizado experimentos variando el tiempo de contacto desde 5 hasta 630 minutos, manteniendo el resto de los parámetros en los valores indicados anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.11.

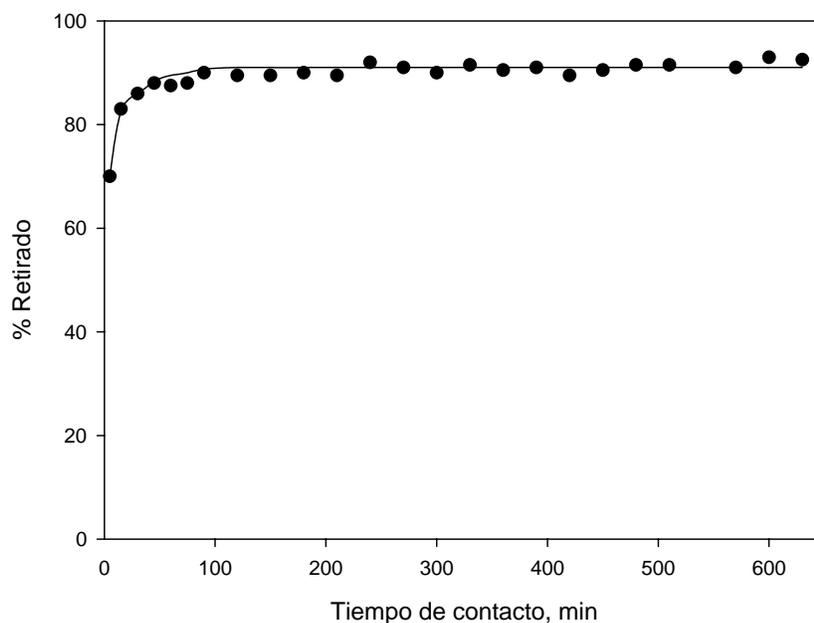


Figura 4.11

Se observa como la retención de cromo se produce de forma muy rápida en los primeros 5 minutos, seguida de una retención más gradual hasta alcanzar el equilibrio antes de los 60 minutos de tiempo de contacto, momento a partir del cual el porcentaje de cromo retirado permanece constante. Diversos autores han encontrado un comportamiento similar en la biosorción de Cr (III) con diferentes sólidos sorbentes; Lee y col. (1995) indican que la máxima retención de cromo con musgo se produce a los 30 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 y Ferraz y col. (2004) indican que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es superior a los 60 minutos en la biosorción de cromo con *Saccharomyces cerevisiae*.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se confirma que un tiempo de contacto de 120 minutos es suficiente para asegurar que se alcance el equilibrio con las condiciones experimentales que se han marcado.

4.2.1.5. *Estudio cinético*

El estudio cinético del proceso de biosorción permite determinar la velocidad a la que los contaminantes son retirados del medio acuoso. En este sentido, han sido propuestos numerosos modelos cinéticos capaces de describir el mecanismo por el que transcurre el proceso de biosorción. Este mecanismo es, en la mayor parte de los casos, complejo y puede involucrar reacciones químicas entre grupos funcionales del sorbente y los iones metálicos, reacciones de intercambio iónico y/o formación de complejos; además, hay que tener en cuenta los procesos de transferencia de materia tales como el transporte de especies en el seno de la fase líquida, difusión desde la fase líquida hasta la superficie del sólido y difusión en el interior de los macroporos o microporos (Ho y col. (2001)). Por otra parte, tal y como se ha determinado anteriormente, la mayoría de los procesos de biosorción tienen lugar en dos fases: una inicial en la que el proceso se produce de forma rápida y una segunda fase en la que la velocidad disminuye hasta alcanzar el equilibrio (Lee y col. (1995); Namasivayam y col. (1996); Orumwense (1996) y Ho y col. (2001)).

Para estudiar la cinética de biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna como sólido sorbente, se han seleccionado tres de los principales 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 los parámetros más importantes que afectan a la velocidad del proceso como son el pH, la concentración inicial de cromo y la temperatura.

A continuación se describen los tres modelos que van a ser usados en este trabajo.

1. Ecuación de pseudo-primer orden

La ecuación de pseudo-primer orden (Lagergren, 1898), es expresada generalmente de la siguiente forma

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4.9)$$

donde

q_e y q_t son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t , respectivamente, mg/g

k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, min^{-1}

Integrando esta expresión entre las condiciones límite $t = 0, q_t = 0$ y $t = t, q_t = q_t$, se obtiene

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2,303} t \quad (4.10)$$

Representando los valores de $\log((q_e - q_t)/q_e)$ frente a t , a partir de la pendiente se puede obtener el valor de la constante de velocidad k_1 .

2. Ecuación de segundo orden

La cinética de segundo orden puede ser expresada mediante la siguiente ecuación (Ho y Mckay (2000))

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4.11)$$

donde

k_2 es la constante de velocidad de segundo orden, $\text{g/mg}\cdot\text{min}$

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite $t = 0$, $q_t = 0$ y $t = t$, $q_t = q_t$, se obtiene

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4.12)$$

Representando $1/(q_e - q_t)$ frente a t , se puede obtener a partir de la pendiente el valor de la constante k_2 .

3. Ecuación de pseudo-segundo orden

La cinética de pseudo-segundo orden es una forma modificada de la ecuación de segundo orden que puede ser obtenida a partir de la misma expresión (Ho y Mckay (2000))

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2} (q_e - q_t)^2 \quad (4.13)$$

donde

k_{s2} es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g/mg·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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.14)$$

donde

$h = k_{s2} \cdot q_e^2$ es la velocidad de sorción inicial, mg/g·min

Representando t/q_t frente a t , se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de q_e y k_{s2} , respectivamente.

Como se ha comentado anteriormente, en primer lugar se ha analizado el efecto del pH en la cinética del proceso. Para ello, se han realizado experimentos con una concentración inicial de Cr (III) de 10 mg/L, un tiempo total de contacto de 120 min y tres

valores de pH (3, 4 y 5). En la Figura 4.12 se representan los valores de q_t (mg retenidos/g de sorbente) en función del tiempo. Estos valores de q_t se han obtenido mediante el siguiente balance de materia

$$q_t = \frac{(C_i - C_f) V}{m} \quad (4.15)$$

donde

C_i y C_f son las concentraciones inicial y final de cromo en disolución, respectivamente, mg/L

V es el volumen de disolución, L

m es el peso de biosorbente empleado, g

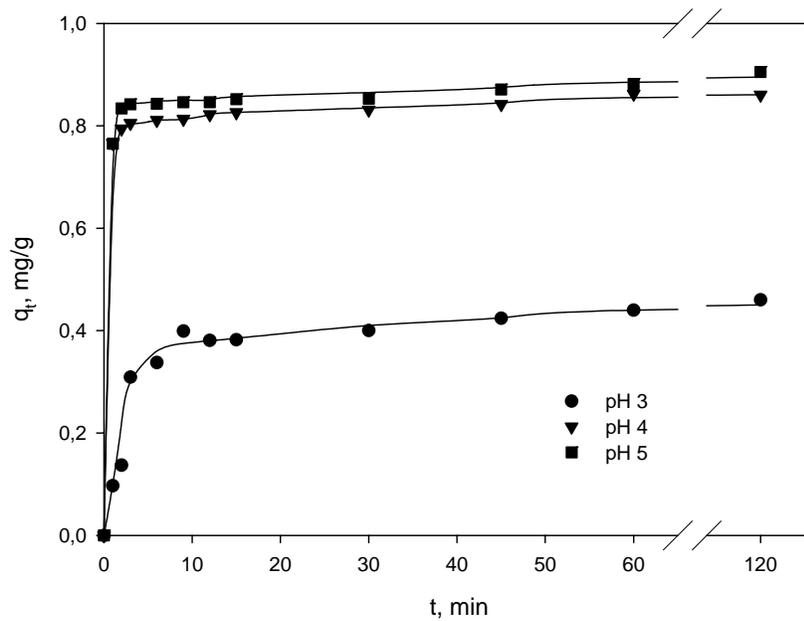


Figura 4.12

Se observa, tal y como se ha venido comprobando en el estudio del pH, que la capacidad de eliminación de cromo que tiene el hueso de aceituna es considerablemente inferior a pH 3, mientras que a los pHs 4 y 5 los valores obtenidos son muy similares. A continuación, se han ajustado los resultados experimentales a los tres modelos cinéticos considerados: pseudo-primer orden, segundo orden y pseudo-segundo orden. Los valores de los parámetros para cada uno de los modelos se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4

pH	Pseudo-primer orden		Segundo orden		Pseudo-segundo orden			
	k_1, min^{-1}	r^2	$k_2, \text{g/mg}\cdot\text{min}$	r^2	$q_e, \text{mg/g}$	$h, \text{mg/g}\cdot\text{min}$	$k_{s2}, \text{g/mg}\cdot\text{min}$	r^2
3	0,0159	0,66	0,175	0,93	0,468	0,142	0,647	0,99
4	0,0287	0,85	0,777	0,95	0,863	1,803	2,424	0,99
5	0,0221	0,93	0,349	0,89	0,903	1,246	1,528	0,99

Se observa como el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce los resultados experimentales con un valor de $r^2 = 0,99$ en todos los casos. Así mismo, tal y como se ha puesto de manifiesto en la Figura 4.12, la capacidad máxima de sorción, q_e , aumenta de forma importante al elevar el pH del medio de 3 a 4 (0,468 mg/g y 0,863 mg/g, respectivamente), mientras que de pH 4 a pH 5 el incremento de q_e es poco significativo. Con respecto a la velocidad del proceso de sorción inicial, h , ésta presenta un valor máximo de 1,803 mg/g·min a pH 4, lo que indica que a este valor de pH, el proceso de biosorción se produce de forma más rápida, como también se comprueba analizando los valores de la constante cinética, k_{s2} .

A continuación, se analizó el efecto de la concentración inicial de Cr (III), para lo cual se realizaron experimentos variando dicha concentración de 10 a 220 mg/L. De acuerdo con los resultados anteriores, se eligió un valor de pH igual a 4, manteniéndose constante la temperatura en 25°C. Los resultados se recogen en la Figura 4.13. También se ha realizado el ajuste mediante los tres modelos cinéticos considerados, encontrándose de

nuevo que el modelo de pseudo-segundo orden es el que reproduce con mayor exactitud los resultados experimentales, y obteniéndose los valores de los parámetros que se muestran en la Tabla 4.5.

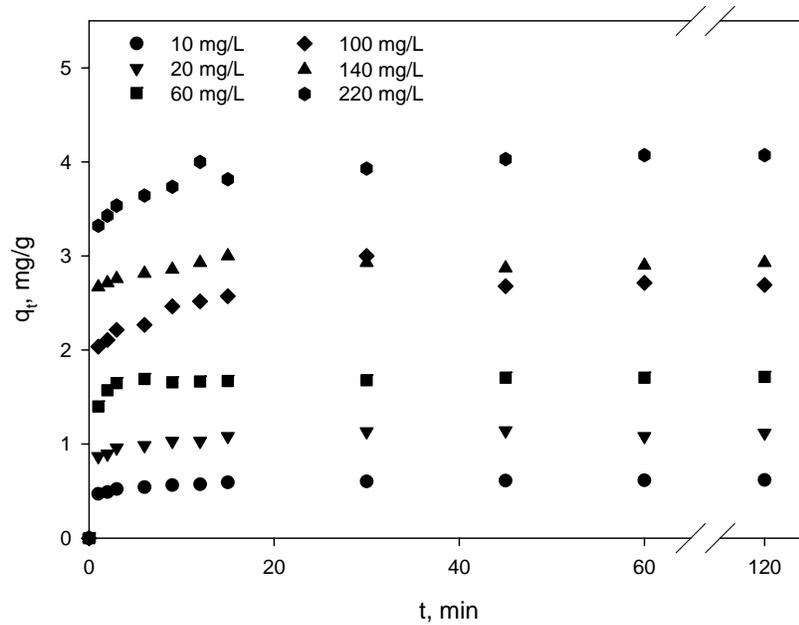


Figura 4.13

Tabla 4.5

	Concentración inicial de Cr (III), mg/L					
	10	20	60	100	140	220
q_e , mg/g	0,622	1,121	1,717	2,720	2,984	3,907
h , mg/g·min	0,862	2,106	4,975	6,612	6,617	6,586
k_{s2} , g/mg·min	2,229	1,675	1,685	0,894	0,743	0,431
r^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Se observa como la capacidad máxima de retención de Cr (III) por el hueso de aceituna aumenta a medida que se eleva la concentración inicial de cromo, pasando de 0,622 mg/g a 3,907 mg/g en el rango de concentraciones analizado, aunque, en todos los casos, el equilibrio se alcanza durante los primeros 40 minutos de tiempo de contacto. De la misma forma, la velocidad inicial del proceso, h , aumenta de 0,862 mg/g·min hasta 6,612 g/mg·min cuando la concentración inicial de cromo se eleva de 10 mg/L a 100 mg/L, para permanecer prácticamente constante con el resto de las concentraciones; sin embargo, la constante cinética del proceso disminuye a medida que se incrementa la concentración inicial de cromo, pasando de un valor de 2,229 g/mg·min a 10 mg/L, a un valor de 0,431 g/mg·min a 220 mg/L.

Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores; así, Namasivayan y Höll (2004) encuentran, en la biosorción de Cr (III) con *Miscanthus sinensis*, que la constante de pseudo-segundo orden varía de 6,661 a 0,684 g/mg·min cuando la concentración inicial de cromo se eleva de 10 a 40 mg/L, mientras que el valor de q_e aumenta de 0,41 a 1,26 mg/g en este mismo rango de concentraciones; Fiol y col. (2005) indican que la capacidad máxima de retención de Cr (III) con tallos de uva aumenta de 3,9 a 17,5 mg/g al elevar la concentración inicial de cromo de 50 a 200 mg/L, mientras la constante de pseudo-segundo orden disminuye desde $3,27 \cdot 10^{-2}$ hasta $1,44 \cdot 10^{-3}$ g/mg·min; Lee y col. (1995) indican que, en la eliminación de Cr (III) usando musgo como material sorbente, la constante de pseudo-primer orden disminuye de $40,58 \cdot 10^{-3}$ a $18,89 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, cuando la concentración de cromo aumenta de 5 a 20 mg/L.

Finalmente se comprobó el efecto de la temperatura en la cinética del proceso; para ello, se realizaron experimentos a 25°C, 60°C y 80°C, manteniendo constante la concentración inicial de cromo en 10 mg/L y un valor de pH igual a 4. Los resultados se muestran en la Figura 4.14, y en la Tabla 4.6 se recogen los valores obtenidos para los parámetros del modelo de pseudo-segundo orden, que es el que mejor reproduce los resultados experimentales.

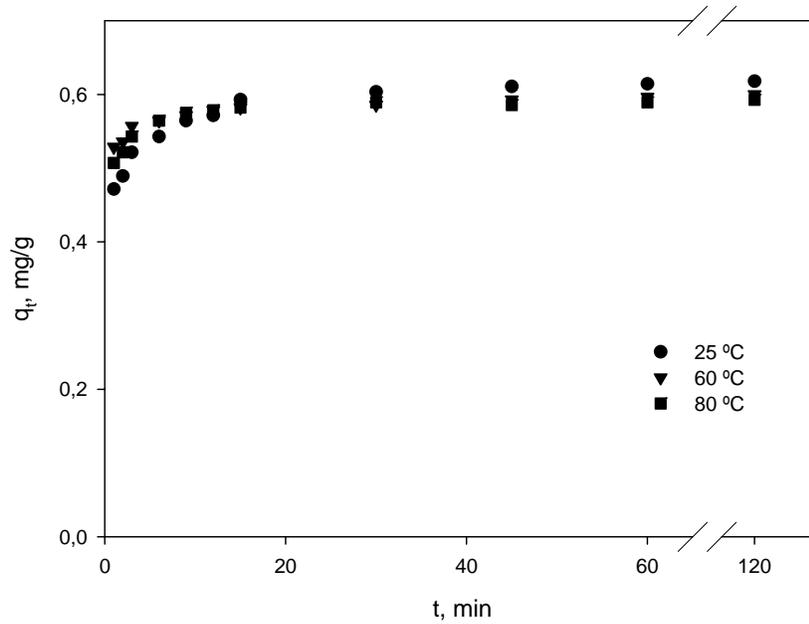


Figura 4.14

Tabla 4.6

	Temperatura de trabajo, °C		
	25	60	80
q_e, mg/g	0,622	0,601	0,594
h, mg/g·min	0,862	1,475	1,949
k_{s2}, g/mg·min	2,229	4,095	5,532
r²	0,99	0,99	0,99

Los resultados obtenidos muestran que la capacidad de sorción máxima, q_e , se mantiene prácticamente constante con la temperatura, lo que está de acuerdo con lo obtenido por otros autores (Aksu (2001); Ho y col. (2001) y Machado y col. (2002)).

Sin embargo, tal y como se había puesto de manifiesto en la Figura 4.14, la velocidad de sorción inicial, h , prácticamente se duplica con el aumento de la temperatura,

pasando de un valor de 0,862 mg/g·min a 25°C, a un valor de 1,949 mg/g·min a 80°C, lo que indica que, aunque la capacidad de sorción máxima se mantenga constante con la temperatura, sí se produce un significativo aumento en la velocidad de sorción. Este hecho se pone de manifiesto, de igual manera, con los valores de la constante de velocidad, k_{s2} , que varían de 2,229 a 5,532 g/mg·min en el intervalo de temperaturas considerado. Este incremento en la constante de velocidad de pseudo-segundo orden con el aumento de la temperatura puede ser descrito por la ecuación de Arrhenius, cuya forma linealizada se representa mediante la siguiente expresión,

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{R T} \quad (4.16)$$

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

T es la temperatura, K

Por tanto, representando $\ln k_{s2}$ frente a $1/T$, a partir de la pendiente se puede obtener el valor de la energía de activación, E_a . Los resultados se muestran en la Figura 4.15, en la que se puede observar un buen ajuste, con un coeficiente de regresión, r^2 , de 0,99.

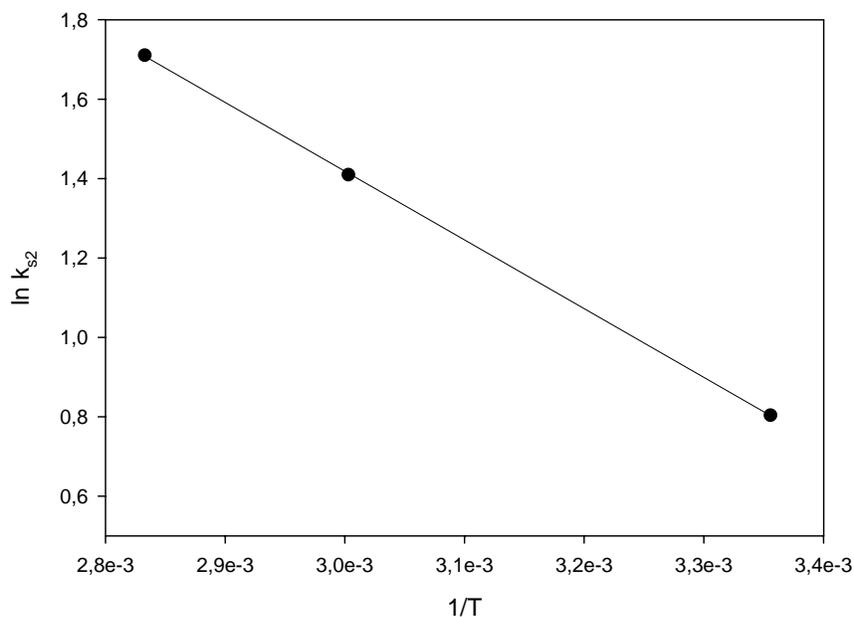


Figura 4.15

Así mismo, el valor de la energía de activación obtenido, 14,40 kJ/mol, está dentro del rango de 5-20 kJ/mol, considerado para procesos en los que predomina la interacción física, lo que se pone de manifiesto no sólo por este valor bajo de la energía de activación sino también por la rapidez del proceso (Glasstone (1941)). Algunos autores llegan a resultados similares; así Lee y col. (1995) estudiando la sorción de Cr (III) con musgo obtienen un valor de E_a de 27,28 kJ/mol; Lyubchik y col. (2004) encuentran un valor de E_a de 60,77 kJ/mol en la eliminación de Cr (III) con carbón activo; Krishnan y Anirudhan (2003), estudiando la sorción de cadmio en carbón activo producido a partir de bagazo de la caña de azúcar, obtienen un valor de E_a de 18,28 kJ/mol y Ho y col. (2001) encuentran un valor de E_a de 37,7 kJ/mol para la biosorción de plomo utilizando turba como material biosorbente.

Por tanto, de los resultados obtenidos se puede concluir que el proceso de biosorción se produce de forma rápida, alcanzándose la capacidad máxima de sorción antes

de los 40 minutos de operación, siendo más favorable al aumentar la temperatura, desde el punto de vista de la velocidad del proceso.

4.2.1.6. *Equilibrio de biosorción*

Como ya se ha comentado 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. Este equilibrio de biosorción 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)).

Aunque son numerosos los modelos que aparecen en bibliografía para el estudio del equilibrio en los sistemas de biosorción (Volesky (2003)), los más ampliamente utilizados son el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich. En este trabajo se han utilizado estos dos modelos, así como el modelo de Redlich-Peterson, que incorpora características de los dos primeros, para describir el equilibrio de biosorción de cromo utilizando hueso de aceituna como sólido sorbente.

Para el estudio de equilibrio se han realizado experimentos variando la concentración inicial de Cr (III) de 10 a 220 mg/L y a tres temperaturas: 25°C, 60°C y 80°C; el tiempo de contacto se mantuvo en 120 min y el pH en 4. En la Figura 4.16 se ha representado la capacidad de retención de cromo, q_e , frente a la concentración de equilibrio de cromo en la fase líquida, C_e .

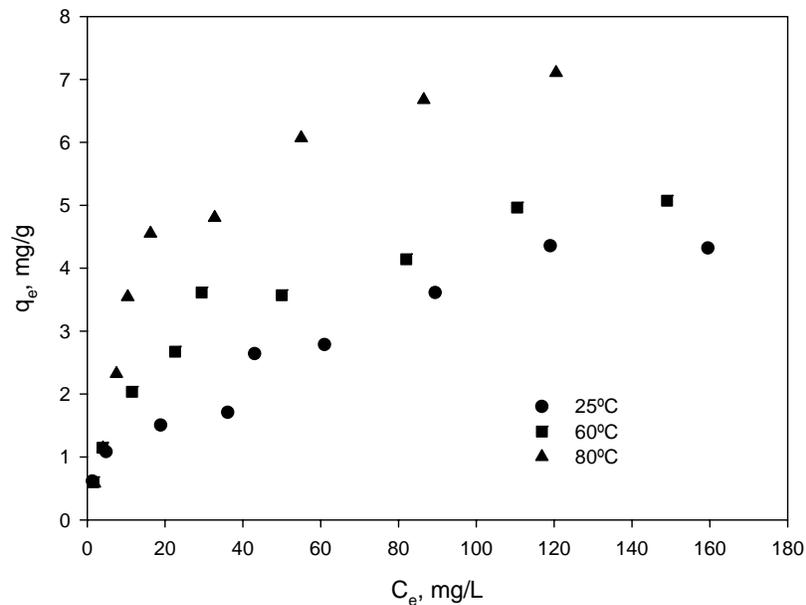


Figura 4.16

Se observa como a 25°C y 60°C, a medida que aumenta la concentración inicial de cromo se eleva la capacidad de sorción del hueso hasta alcanzar un valor prácticamente constante a concentraciones superiores a 100 mg/L, lo que indica que a partir de esa concentración se alcanza el equilibrio para estas dos temperaturas. Sin embargo, a 80°C la capacidad de sorción aumenta de forma continua pasando de un valor de 0,582 mg/g a una concentración inicial de cromo de 10 mg/L a 7,107 mg/g a una concentración de 220 mg/L.

Por otra parte, si se comparan las tres temperaturas se pone de manifiesto un aumento importante en q_e al pasar de 25°C a 80°C, especialmente cuando la concentración de cromo es elevada.

A continuación estos resultados experimentales se han ajustado a las tres isoterms de sorción indicadas anteriormente.

• Isoterma 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

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (4.17)$$

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.18)$$

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 .

En la Figura 4.17 se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir para las tres temperaturas ensayadas y en la Tabla 4.7 los valores obtenidos para los parámetros de este modelo.

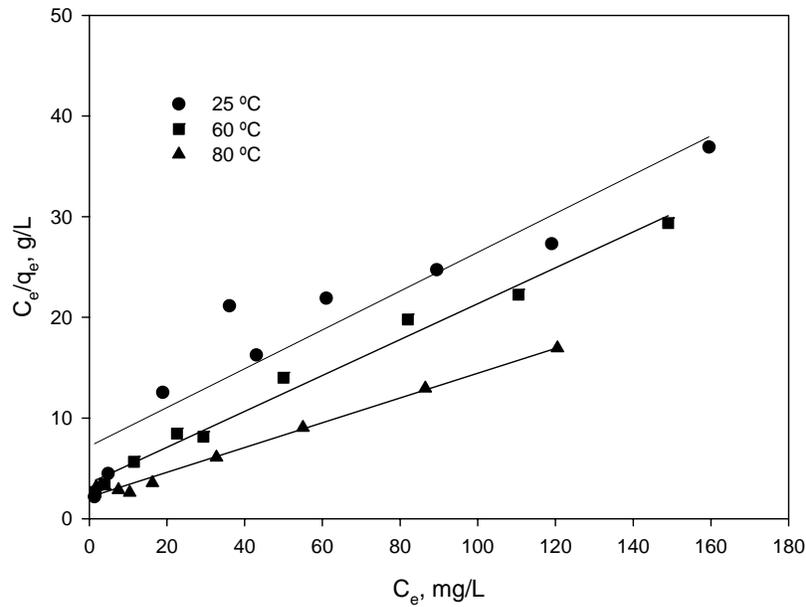


Figura 4.17

Tabla 4.7

T, °C	q_m , mg/g	b, L/mg	r^2
25	5,185	0,0268	0,89
60	5,607	0,0507	0,98
80	8,121	0,0574	0,99

El modelo de Langmuir reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, como se pone de manifiesto por los valores de r^2 obtenidos, sobre todo a las temperaturas de 60°C y 80°C. Se observa como a medida que aumenta la temperatura, la capacidad máxima de sorción, q_m , se eleva de forma significativa alcanzando un valor de

8,121 mg/g a 80°C. Así mismo, el valor de b también aumenta con la temperatura, especialmente cuando ésta se eleva de 25°C a 60°C. Estos resultados sugieren que un aumento en la temperatura favorece la retirada de Cr (III); sin embargo, desde el punto de vista de su aplicación industrial, trabajar a temperaturas elevadas supone un coste energético alto por lo que el proceso podría no ser rentable, sobre todo si se compara con otros materiales sorbentes u otros sistemas de eliminación de metales pesados.

Los valores encontrados por otros investigadores para la capacidad máxima de sorción son muy diversos, dependiendo fundamentalmente del tipo de biosorbente empleado y de las condiciones de operación. En la Tabla 4.8 se recogen algunos de los resultados encontrados en bibliografía para la eliminación de Cr (III) usando diferentes sólidos sorbentes.

Tabla 4.8

Biosorbente	q_m , mg/g	Temperatura de trabajo, °C	Referencia
Alga marina <i>Turbinaria ornata</i>	31,6	25°C	Aravindhan y col. (2004)
Caña China	1,85	25°C	Namasivayam y Höll (2004)
Carbón Activo	56,7 50,8	30°C 50°C	Lyubchik y col. (2004)
Lignitos Turcos	0,6	25°C	Gode y Pehlivan (2005)
Polvo de Corcho	6,3	22°C	Machado y col. (2002)
Corteza de Pino	9,0	20°C	Brás y col. (2004)
Hueso de aceituna	5,2	25°C	En el presente trabajo

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden ser expresadas por una constante adimensional llamada factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L , definida por la siguiente expresión

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \quad (4.19)$$

donde

b es la constante de Langmuir

C_i es la concentración inicial de Cr (III), mg/L

La constante R_L indica el tipo de isoterma, de forma que para valores comprendidos entre 0 y 1 la sorción es favorable (McKay y col. (1982); Aravindhan y col. (2004) y Namasivayam y Höll (2004)). En la Figura 4.18 se han representado los valores de R_L en función de la concentración inicial de cromo y para las tres temperaturas ensayadas. Se observa como dichos valores se encuentran comprendidos entre 0 y 1 para todas las condiciones de operación empleadas lo que indica que la retención de Cr (III) con hueso de aceituna es un proceso favorable.

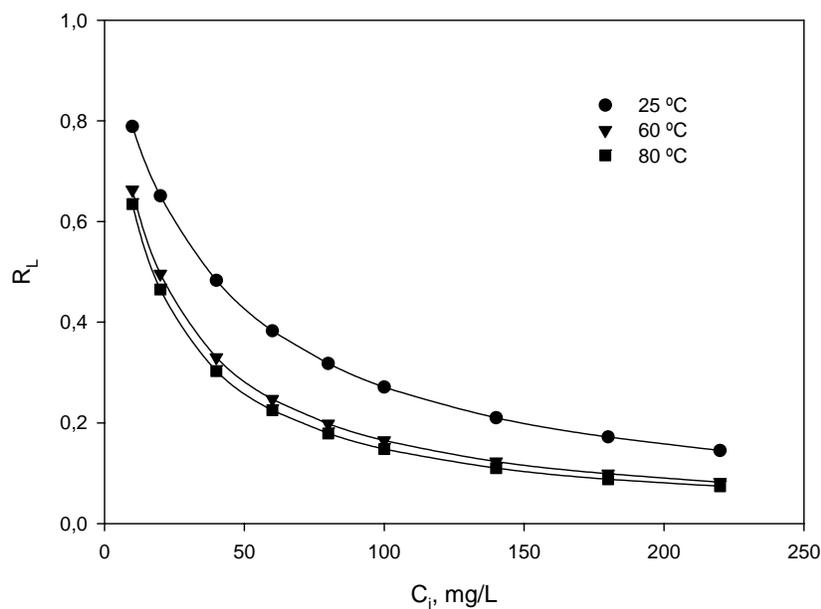


Figura 4.18

• Isoterma 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 equilibrio que puede ser expresada mediante la siguiente ecuación

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.20)$$

donde

q_e y C_e tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir

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

n es una constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato

Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos,

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.21)$$

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 de la isoterma de Freundlich, K_F y n .

Este 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.

En la Figura 4.19 se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich para las tres temperaturas ensayadas y en la Tabla 4.9 los valores obtenidos para los parámetros de este modelo.

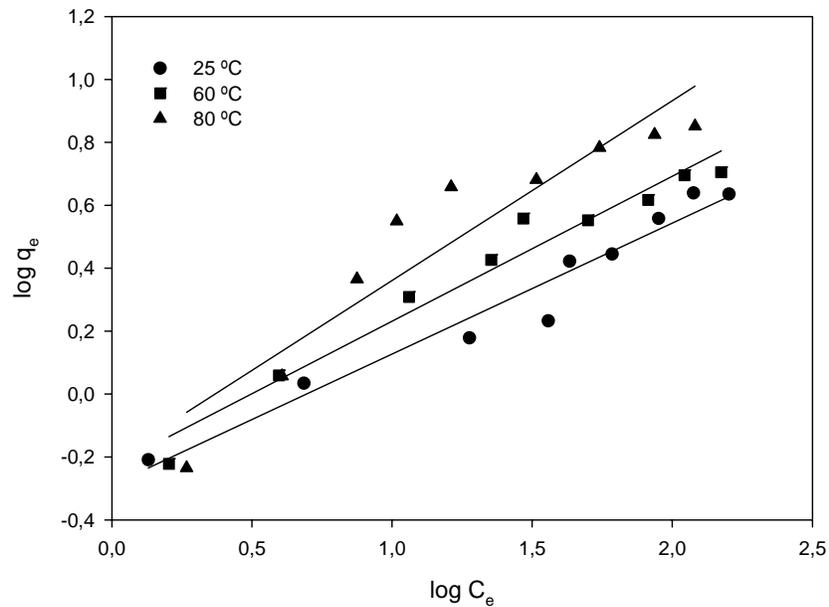


Figura 4.19

Tabla 4.9

T, °C	$K_F, (\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$	n	r^2
25	0,514	2,4	0,96
60	0,589	2,2	0,96
80	0,616	1,7	0,89

Como se pone de manifiesto por los valores de r^2 obtenidos, el modelo de Freundlich también reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, aun siendo inferiores a los hallados con el modelo de Langmuir, lo que está de acuerdo con lo indicado por numerosos investigadores (Aravindhyan y col. (2004); Ibáñez y Umetsu (2004) y Lyubchik y col. (2004)).

Así mismo, se observa que el valor de n es próximo a 2,0, aunque disminuye al aumentar la temperatura, mientras K_F aumenta ligeramente a medida que se eleva la

temperatura; por otra parte, un valor de $1/n$ comprendido entre 0,1 y 1,0 ($1,0 < n < 10,0$), como ocurre en este caso para las tres temperaturas, indica que el proceso de biosorción es favorable (McKay y col. (1982); Lyubchik y col. (2004) y Namasivayam y Höll (2004)).

• Isoterma de Redlich-Peterson

La isoterma de Redlich-Peterson (Redlich y Peterson (1959)), contiene tres parámetros e incorpora las características de las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Esta isoterma tiene una dependencia lineal con la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador, y puede ser expresada de la siguiente forma (Ho y col. (2002)):

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g} \quad (4.22)$$

donde

A y B son dos constantes, L/g y $(L/mg)^g$, respectivamente

g es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1, de forma que cuando $g = 1$ resulta la isoterma de Langmuir,

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e} \quad (4.23)$$

y cuando $g = 0$ resulta la ley de Henry,

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B} \quad (4.24)$$

En la aplicación de este modelo se ha utilizado un método de ajuste mediante regresión no lineal, basada en el algoritmo de Marquard, usando el programa Statgraphics.

En la Tabla 4.10 se recogen los valores de las constantes y los parámetros de ajuste (sumatoria de las desviaciones al cuadrado, s^2 y r^2) obtenidos para este modelo.

Tabla 4.10

T, °C	A	B	g	r ²	s ²
25	0,112	0,034	0,88	0,93	1,076
60	0,291	0,061	0,97	0,97	0,562
80	0,492	0,062	1,0	0,98	1,091

Como puede observarse, el valor de g tiende a la unidad, lo que indica que, teniendo en cuenta los límites que presenta este parámetro, la ecuación tiende a la isoterma de Langmuir, por lo que se podría concluir que los resultados experimentales quedan bien representados por este modelo, tal y como se había puesto de manifiesto anteriormente.

Con objeto de comparar conjuntamente el ajuste de los resultados a los tres modelos utilizados, en las Figuras 4.20, 4.21 y 4.22 se han representado los datos experimentales y los resultados obtenidos de las isotermas, a las tres temperaturas ensayadas. Puede observarse con claridad que, de acuerdo con lo indicado anteriormente, el modelo de Langmuir es el que mejor reproduce los resultados experimentales para las tres temperaturas utilizadas, y que el modelo de Redlich-Peterson resulta prácticamente coincidente con el modelo de Langmuir, especialmente a 60°C y 80°C.

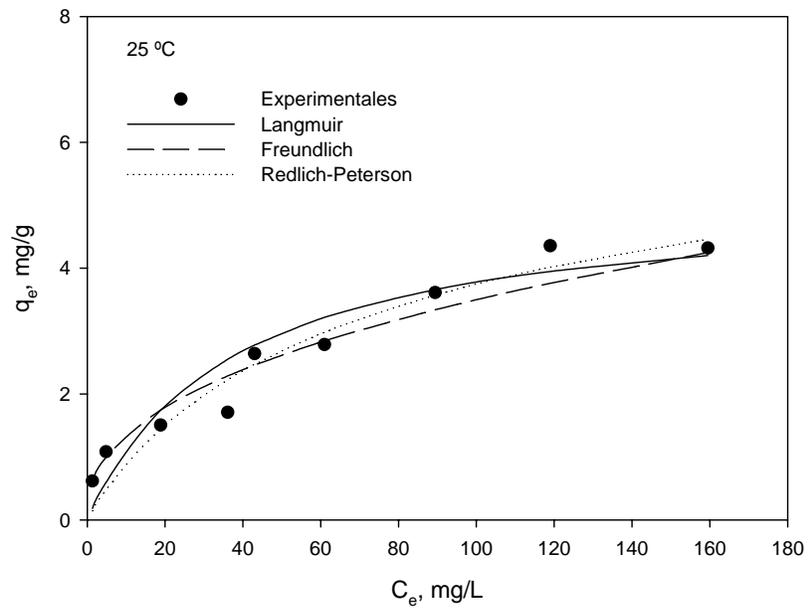


Figura 4.20

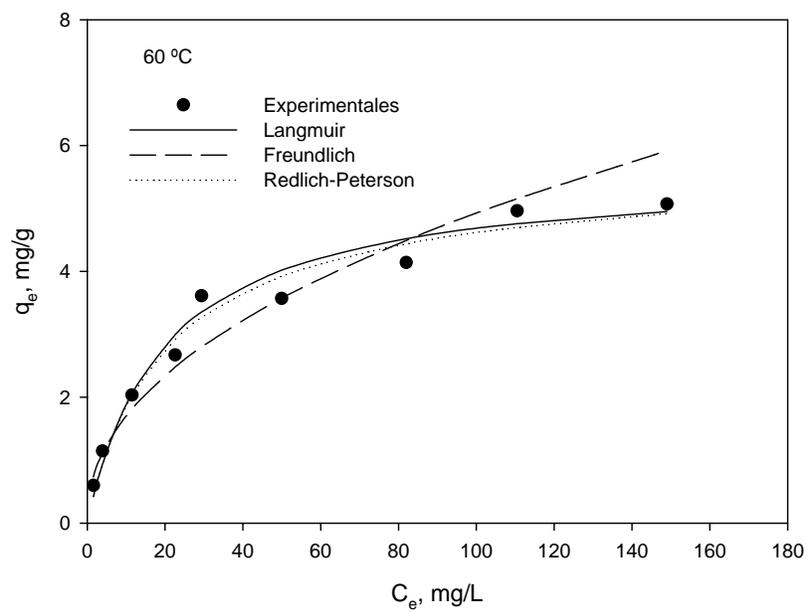


Figura 4.21

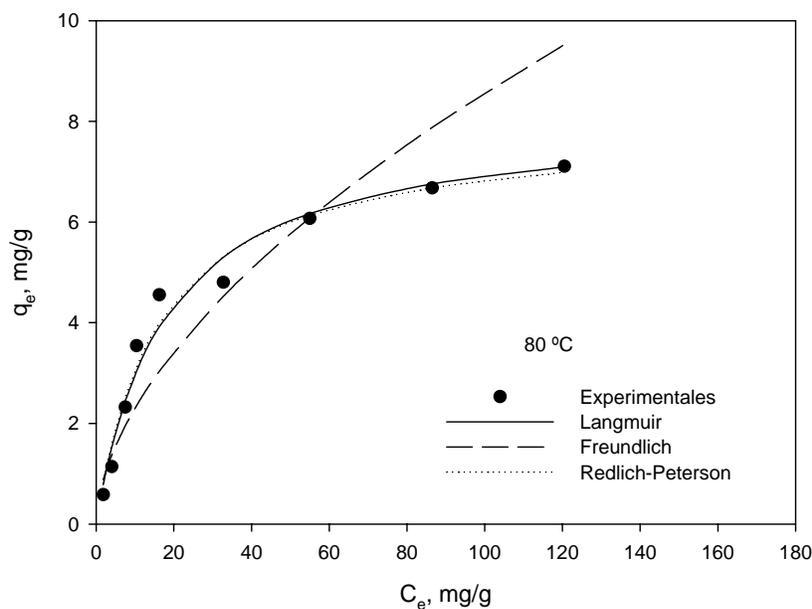


Figura 4.22

• Obtención de parámetros termodinámicos a partir del modelo de Langmuir

Los valores obtenidos para la constante b del modelo de Langmuir, 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) y Krishnan y Anirudhan (2003))

$$\Delta G = -R T \ln b \quad (4.25)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (4.26)$$

donde

R es la constante universal de los gases, $8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol·K

T es la temperatura, K

En la Tabla 4.11 se muestran los resultados para cada uno de los parámetros termodinámicos, calculados a partir de los valores de b obtenidos en la aplicación del modelo de Langmuir.

Tabla 4.11

T, °C	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol
25	-0,831	12,48	44,89
60	-2,682		
80	-3,209		

El valor positivo de la entalpía refleja la naturaleza endotérmica del proceso de biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna; así mismo, los valores negativos de la energía libre indican que este proceso es espontáneo y se favorece al aumentar la temperatura, 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 metales pesados con sólidos sorbentes de diferente naturaleza (Eligwe y col. (1999); Sag y Kutsal (2000); Machado y col. (2002); Kirshan y Anirudhan (2003) y Lyubchik y col. (2004)) e indican que el hueso tiene alta afinidad para los cationes y que el proceso de biosorción es favorable, tal y como se había puesto de manifiesto anteriormente por la naturaleza de las isoterms obtenidas.

4.2.2. Biosorción de Cr (VI)

4.2.2.1. *Influencia del pH*

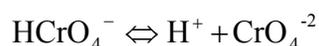
El estado de oxidación del cromo y el pH son dos de los factores que más afectan al proceso de biosorción. Se ha comprobado que el Cr (VI) puede ser fácilmente reducido a Cr (III) en presencia de determinados sólidos sorbentes y en medios ácidos. Aunque son numerosos los estudios realizados sobre la eliminación de cromo de soluciones acuosas

mediante biosorción, pocos de ellos han analizado el efecto conjunto en el proceso de la retención de Cr (VI) por el sólido sorbente y su reducción a Cr (III). Por tanto, se puede decir que el mecanismo para la retención de cromo realmente implicaría dos procesos simultáneos (Selomulya y col. (1999); Park y col. (2005b) y Romero-González y col. (2005)):

- La reducción de Cr (VI) a Cr (III) en presencia del biosorbente y en medio ácido.
- La retención por el biosorbente del Cr (VI) presente inicialmente, así como, del Cr (III) formado en el proceso de reducción.

La mayor parte de los investigadores encuentran que la biosorción de Cr (III) ocurre a valores de pH comprendidos entre 4 y 6, siendo en algunos casos despreciable a valores de pH inferiores a 4, lo que ya se ha puesto de manifiesto en este trabajo (Apartado 4.2.1) para la retención de Cr (III) con hueso de aceituna. Sin embargo, la retención de Cr (VI) tiende a disminuir a medida que aumenta el pH, obteniéndose los mejores resultados a valores de pH inferiores a 3. Por tanto, una disminución en el pH podría aumentar la retención de Cr (VI) y favorecer su reducción a Cr (III), pero disminuiría la posibilidad de retención del Cr (III) formado, aunque, hay que tener en cuenta que, atendiendo sólo al pH, es difícil decidir cual es el mecanismo predominante.

Por otra parte, el Cr (VI) es fácilmente hidrolizado en agua. Las especies de Cr (VI) predominantes para concentraciones inferiores a 500 mg/L, son los aniones HCrO_4^- y CrO_4^{2-} . La reacción de equilibrio entre las dos especies es altamente dependiente del pH.



A bajos valores de pH, HCrO_4^- es la especie predominante, mientras CrO_4^{2-} está presente mayoritariamente a valores de pH superiores. Así mismo, otras especies de cromo coexisten en medio ácido ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$), por lo que se puede concluir que una disminución en el pH daría lugar a la formación de diferentes especies oxidadas de cromo (Raji y Anirudhan (1998); Dean y Tobin (1999); Selomulya y col. (1999) y Tewari y col. (2005)).

Si se tiene en cuenta, por tanto, que todas las especies de Cr (VI) están cargadas negativamente, una disminución en el pH origina que la superficie del sorbente se cargue positivamente debido a la protonación de los grupos activos, produciendo una fuerte atracción por los iones de Cr (VI) cargados negativamente. Sin embargo, a medida que se incrementa el pH, la concentración de H^+ disminuye y la carga superficial del sorbente se hace negativa, lo que impediría la retención de las especies de cromo. Este hecho justificaría que se produzca una disminución de la biosorción de Cr (VI) a medida que se eleva el pH del medio (Boddu y col. (2003) y Tewari y col. (2005)).

Para analizar el efecto del pH en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna, en primer lugar se procedió a realizar experimentos en ausencia de biosorbente. Para ello y siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado con el Cr (III), se seleccionó una concentración inicial de cromo de 10 mg/L, una temperatura de 25°C y un tiempo de contacto de 300 min (este tiempo fue determinado mediante estudios previos donde se observó que la biosorción de Cr (VI) se produce de forma más lenta que la obtenida con Cr (III)). La concentración final de cromo total (Cr (VI) + Cr (III)) presente en disolución se ha determinado mediante espectrofotometría de absorción atómica, mientras que la concentración final de Cr (VI) se ha determinado por espectrofotometría de UV usando el método de la 1,5-difenilcarbocida (APHA, AWWA y col. (1992)), obteniéndose, por tanto, la concentración final de Cr (III) por diferencia. En la Figura 4.23 se muestran los resultados para un margen de pH de 1 a 11. Se observa como las concentraciones de Cr total y Cr (VI) son prácticamente coincidentes en todo el margen de pH, con las diferencias propias de utilizar dos técnicas analíticas distintas para su determinación, lo que indica que, en ausencia de hueso, no se produce reducción de Cr (VI) a Cr (III). Así mismo, la concentración final de cromo en disolución es prácticamente igual a la inicial (10 mg/L), por lo que no se produce precipitación como ocurría con el Cr (III).

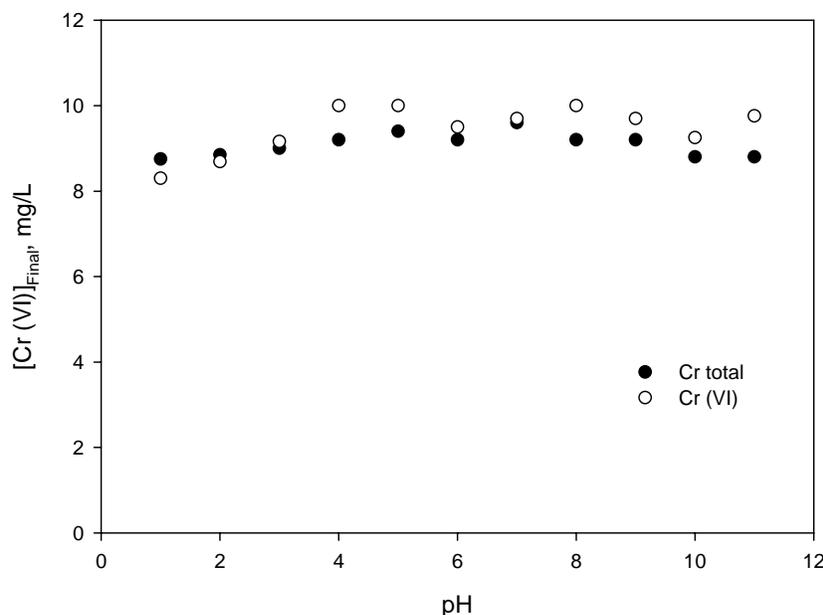


Figura 4.23

Después de analizar el comportamiento del Cr (VI) sin biosorbente, se realizaron experimentos para comprobar el efecto del pH en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna, utilizando una concentración inicial de cromo de 10 mg/L, una concentración de hueso de 14 g/L con un tamaño de partícula <1 mm, una temperatura de 25°C y un tiempo de contacto de 300 min. En la Figura 4.24 se ha representado la concentración final de Cr total, Cr (VI) y Cr (III) en un margen de pH de 1 a 4. Así mismo, y para poner de manifiesto con mayor claridad los resultados obtenidos, en la Figura 4.25 se ha representado el porcentaje de Cr total y Cr (VI) retirado en función del pH.

Se puede observar como el porcentaje de Cr (VI) retirado es superior al 80% cuando el pH es igual o inferior a 2, mientras que al aumentar el pH este porcentaje baja hasta valores inferiores al 15%. Así mismo, el porcentaje de Cr total retirado está próximo al 50% a pH 1, 1,5 y 2, disminuyendo sensiblemente al aumentar el pH, hasta coincidir con el porcentaje de Cr (VI) retirado a pH 3 y 4.

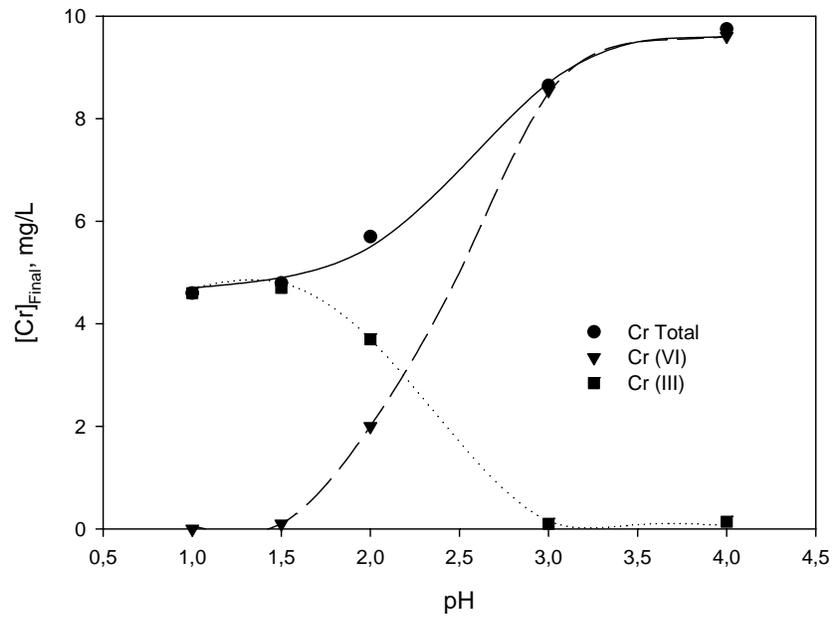


Figura 4.24

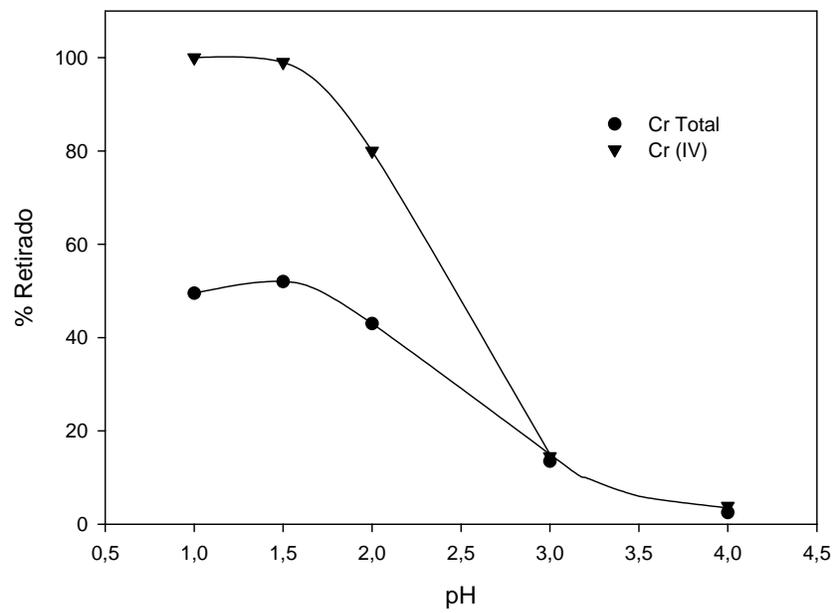
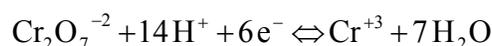
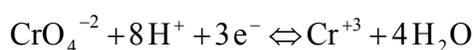
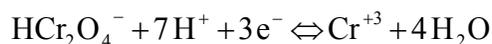


Figura 4.25

Estos resultados ponen de manifiesto que el proceso de biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna es altamente dependiente del pH del medio ya que pasa de retirarse casi en su totalidad, a no retirarse prácticamente nada en un margen de pH muy estrecho. Estos resultados coinciden con los obtenidos por numerosos autores con otros sólidos sorbentes, los cuales justifican, tal y como se ha comentado anteriormente, que el hecho de que la biosorción de Cr (VI) sólo se produzca en medios muy ácidos ($\text{pH} < 2$), se debe a que los grupos activos del biosorbente son protonados adquiriendo carga positiva, pudiendo, por tanto, atraer a las especies de Cr (VI) cargadas negativamente (Gupta y col. (2001); Schmuhl y col. (2001); Uzun y col. (2002) y Boddu y col. (2003)).

Por otra parte, si se tienen en cuenta los resultados obtenidos para la concentración final de Cr total, Cr (VI) y Cr (III), se pone de manifiesto que a pHs inferiores a 2 se produce un efecto combinado de los dos procesos antes descritos: biosorción de Cr (VI) por el hueso de aceituna y reducción del mismo a Cr (III), siendo ambos procesos de igual importancia ya que aproximadamente el 50% del Cr (VI) es retirado y el otro 50% reducido. La reducción del cromo puede tener lugar mediante diversas reacciones, fundamentalmente las siguientes:



Todas estas reacciones vienen influenciadas por la estructura del reactivo, la naturaleza del medio donde transcurre la reacción y su pH, y en todas ellas se produce un consumo de protones por lo que, tal y como se había indicado anteriormente, la reducción de Cr (VI) a Cr (III) se produce en medios marcadamente ácidos (Cabatingan y col. (2001)).

Para comprobar la variación que sufre el pH durante el proceso de biosorción, en la Figura 4.26 se ha representado el pH inicial frente al pH final correspondiente a los experimentos de las Figuras 4.24 y 4.25.

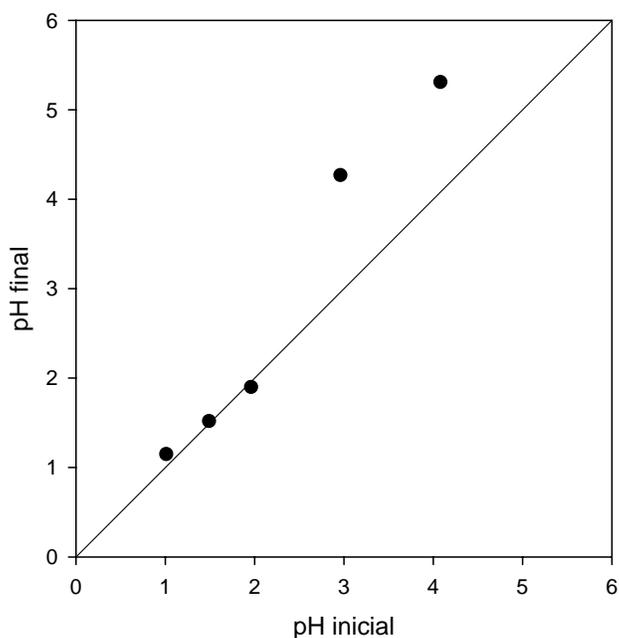


Figura 4.26

Se observa que, cuando el medio es muy ácido ($\text{pH} < 2$), el pH se mantiene prácticamente constante durante todo el experimento, con una ligera tendencia a subir, sobre todo a pH 1; como se había comprobado en los experimentos realizados (Figuras 4.24 y 4.25), a estos valores de pH se produce una retirada de protones del medio, tanto por el propio hueso, como por la reducción del Cr (VI) que también consume protones, lo cual debería producir una elevación del pH, que no se aprecia, ya que al ser el medio muy ácido, la concentración de protones es muy elevada y el efecto resulta ser poco significativo. Sin embargo, a pHs 3 y 4 se observa claramente una elevación del pH durante el ensayo, lo cual podría estar justificado por la retirada de protones del medio por el biosorbente ya que a estos pHs la reducción del cromo es prácticamente despreciable. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por numerosos investigadores, los cuales indican que, aunque

la protonación del sorbente y la reducción del cromo son las causas principales de la modificación del pH del medio, también hay que tener en cuenta los distintos equilibrios dependientes del pH que puede presentar el cromo cuando se encuentra en disolución acuosa y las interacciones con los grupos activos del sólido sorbente (Sharma y Foster (1994); Selomulya y col. (1999); Bai y Abraham (2001); Cabatingan y col. (2001) y Park y col. (2004)).

Teniendo en cuenta los datos obtenidos, se ha seleccionado el pH 2 para el resto de los experimentos ya que, aunque los resultados alcanzados han sido ligeramente inferiores a los encontrados con los pH 1 y 1,5, se evita trabajar con medios extremadamente ácidos y permite poner de manifiesto con mayor claridad el efecto del resto de variables que se van a analizar.

4.2.2.2. *Influencia del tiempo de contacto*

Se ha estudiado el efecto del tiempo de contacto en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna. Para ello, se realizaron experimentos con una concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L, pH 2 y una temperatura de 25°C. En la Figura 4.27 se ha representado el porcentaje retenido de Cr total y de Cr (VI) en función del tiempo de contacto.

Se observa que el porcentaje de Cr (VI) retirado va aumentando con el tiempo de contacto hasta alcanzar un valor máximo aproximadamente del 80% para un tiempo de 300 minutos, a partir del cual se mantiene prácticamente constante. El Cr total, tiene un comportamiento similar aunque el máximo porcentaje retirado está próximo al 40%. Si se comparan ambos resultados se puede concluir que, tal y como se había indicado anteriormente, el Cr (VI) es en parte retirado por el hueso y en parte reducido a Cr (III) y que, a partir de un determinado tiempo de contacto (300 min), los resultados se mantienen constantes, lo que indica que no se producen ninguno de los dos procesos.

Estos resultados son similares a los encontrados por otros autores; así Babel y Kurniawan (2004) indican que el porcentaje de Cr (VI) retirado usando cáscara de coco

como sorbente aumenta del 60% al 87% cuando el tiempo de contacto se eleva de 30 a 180 minutos; Nomanbhay y Palanisamy (2005) encuentran que, en la biosorción de Cr (VI) con “chitosan”, el porcentaje máximo retirado (90%) se alcanza a los 180 minutos de tiempo de contacto y Das y col. (2000) indican que el equilibrio en la biosorción de Cr (VI) con carbón obtenido a partir de estiércol de vaca, se alcanza a los 300 minutos de tiempo de contacto.

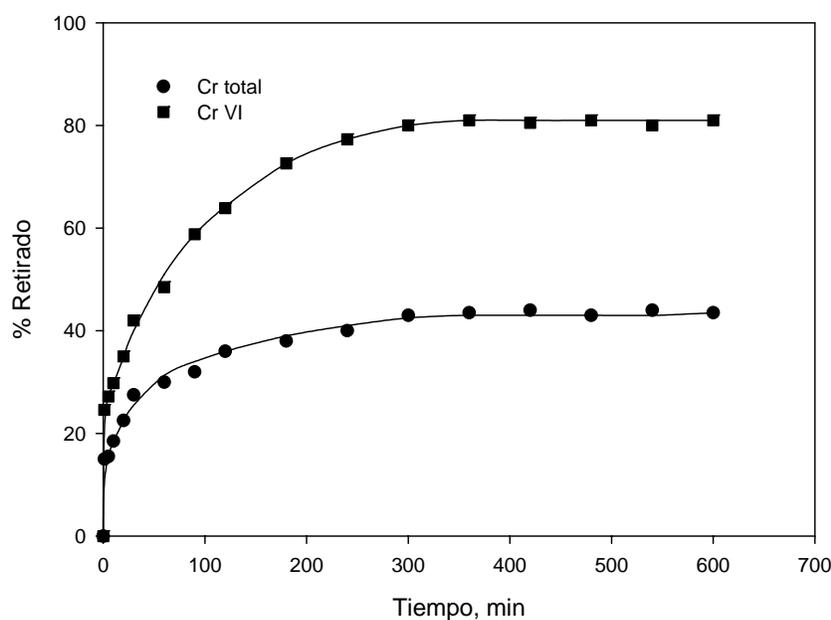


Figura 4.27

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se considera que un tiempo de contacto de 300 minutos es suficiente para asegurar que se alcanza el equilibrio en estas condiciones experimentales.

4.2.2.3. Estudio cinético

Siguiendo un desarrollo similar al realizado para el estudio de la cinética de biosorción de Cr (III), en primer lugar se ha analizado el efecto del pH en la cinética de

biosorción de Cr (VI). Para ello, se han realizado experimentos con una concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L y un tiempo total de contacto de 300 min, ajustando el pH de 1 a 4. En la Figura 4.28 se representan los valores de q_t (mg retenidos/g de sorbente) para el Cr (VI) en función del tiempo. Así mismo, en la Figura 4.29 se muestran los valores de q_t para el Cr total, con objeto de seguir poniendo de manifiesto el efecto del proceso de reducción de Cr (VI) a Cr (III).

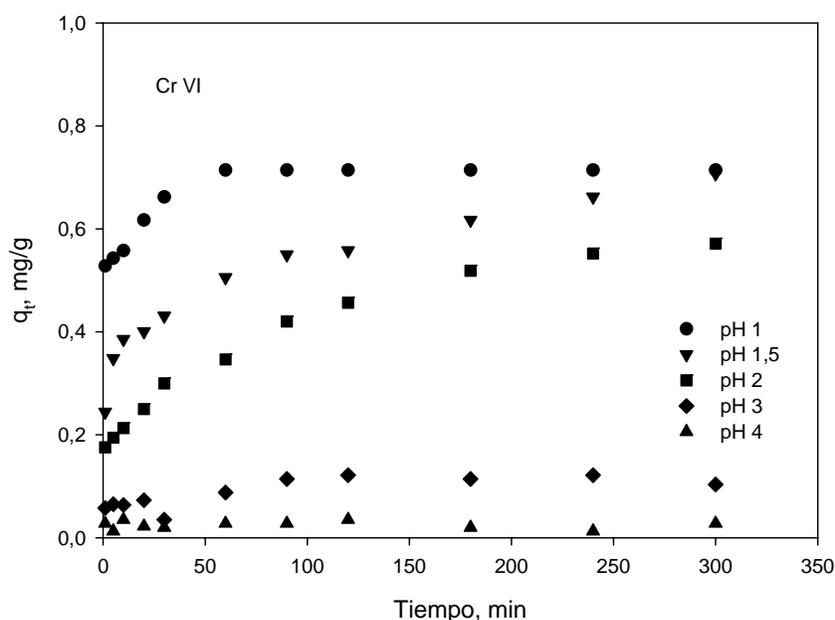


Figura 4.28

Se observa, tal y como se ha venido comprobando en el estudio del pH, que la capacidad de eliminación de Cr (VI) que tiene el hueso de aceituna disminuye con el aumento del pH, siendo este descenso mucho más acusado a $\text{pH} > 2$. Con respecto al Cr total, el comportamiento es similar aunque con valores de q_t sensiblemente inferiores, lo que pone de nuevo de manifiesto el efecto de la reducción de Cr (VI) a Cr (III) a valores de pH inferiores a 2. A continuación se han ajustado estos resultados a los tres modelos cinéticos considerados: primer orden, segundo orden y pseudo-segundo orden (ecuaciones 4.10, 4.12 y 4.14). En la Tabla 4.12 se recogen los parámetros de ajuste para el modelo de

pseudo-segundo orden que es el que mejor reproduce los resultados experimentales. Los valores a pH 3 y 4 no se han considerado ya que la capacidad de sorción, a estos valores de pH, es prácticamente despreciable.

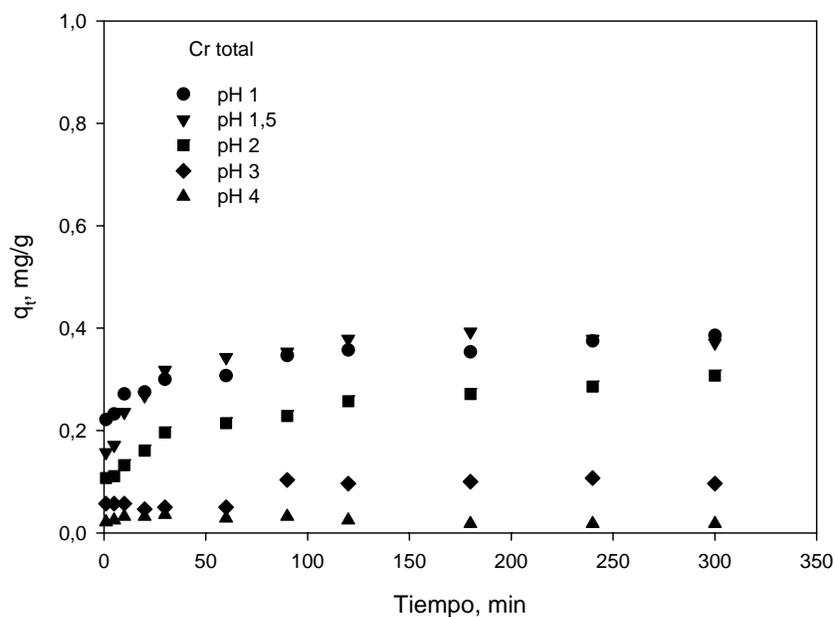


Figura 4.29

Tabla 4.12

pH	Cr (VI)				Cr total			
	Pseudo-segundo orden				Pseudo-segundo orden			
	q_e , mg/g	h , mg/g·min	k_{s2} , g/mg·min	r^2	q_e , mg/g	h , mg/g·min	k_{s2} , g/mg·min	r^2
1	0,741	0,228	0,416	0,99	0,385	0,051	0,347	0,99
1,5	0,704	0,046	0,093	0,99	0,371	0,042	0,304	0,99
2	0,596	0,025	0,070	0,98	0,301	0,018	0,189	0,99

Se observa como a pH 1 se obtiene la máxima capacidad de retención de Cr (VI), $q_e = 0,741$ mg/g y la máxima velocidad de sorción inicial, $h = 0,228$ mg/g·min, disminuyendo ambas al elevar el pH del medio. Con respecto a los parámetros del modelo

para Cr total, tanto la velocidad del proceso como la máxima capacidad de biosorción, disminuyen al aumentar el pH, siendo ésta última aproximadamente la mitad de la obtenida para el Cr (VI), lo que indica que, en la eliminación de este elemento se sigue produciendo el efecto combinado de biosorción-reducción, contribuyendo ambos de una manera similar.

Esta disminución en la capacidad de sorción y en la velocidad del proceso cuando aumenta el pH del medio es indicada por la mayor parte de los investigadores aunque, en algunos casos, con valores de q_e superiores a los encontrados en este trabajo, especialmente cuando el biosorbente utilizado es carbón activo preparado a partir de diferentes tipos de biomasa residual (Hamadi y col. (2001) y Demirbas y col. (2004)).

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para el Cr (III) (Tabla 4.4) se observa como la máxima capacidad de retención de Cr (III), 0,903 mg/g a pH 5, es superior a la obtenida para el Cr (VI), lo que indica que el hueso de aceituna presenta una mayor afinidad por el Cr (III). Así mismo, la velocidad de sorción inicial, 1,246 mg/g·min a pH 5, es muy superior a la obtenida para el Cr (VI), lo que indica que el proceso de retención de Cr (VI) por el hueso de aceituna se produce de forma mas lenta, lo que también se pone de manifiesto si se compara el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, por encima de 60 minutos para Cr (III) y de 200 minutos para Cr (VI).

A continuación se comprobó el efecto de la temperatura en la cinética del proceso. Para ello, se realizaron experimentos a 25°C, 60°C y 80°C, manteniendo constante la concentración inicial de Cr (VI) en 10 mg/L y un pH igual a 2. En las Figuras 4.30 y 4.31 se muestran los resultados encontrados para Cr (VI) y Cr total, respectivamente. Igualmente, en la Tabla 4.13 se recogen los valores obtenidos para los parámetros del modelo de pseudo-segundo orden, que es el que mejor reproduce los resultados experimentales.

Puede observarse como existe un importante aumento en la capacidad de retención de Cr (VI) y en la constante cinética cuando la temperatura se eleva de 25 a 60°C; sin embargo, al aumentar la temperatura a 80°C el cambio que se produce en ambos parámetros es poco significativo.

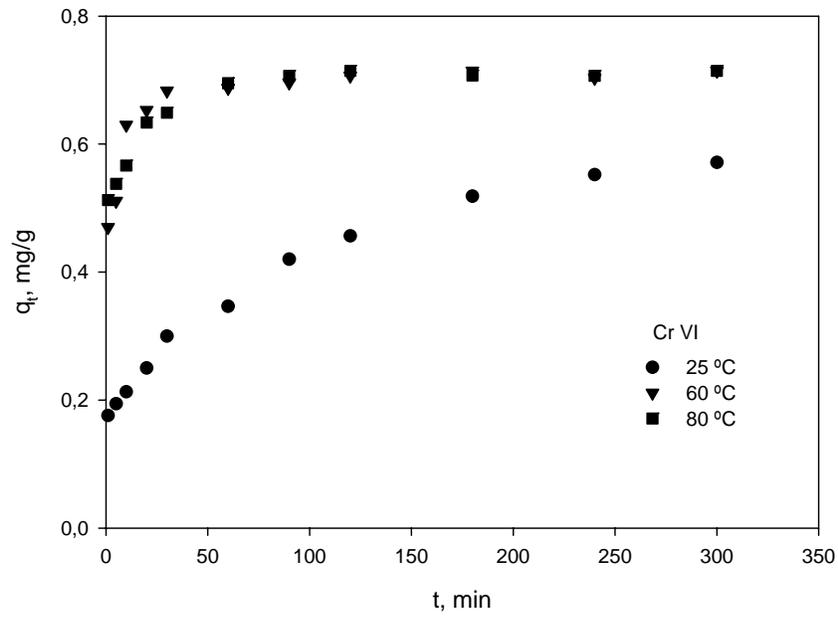


Figura 4.30

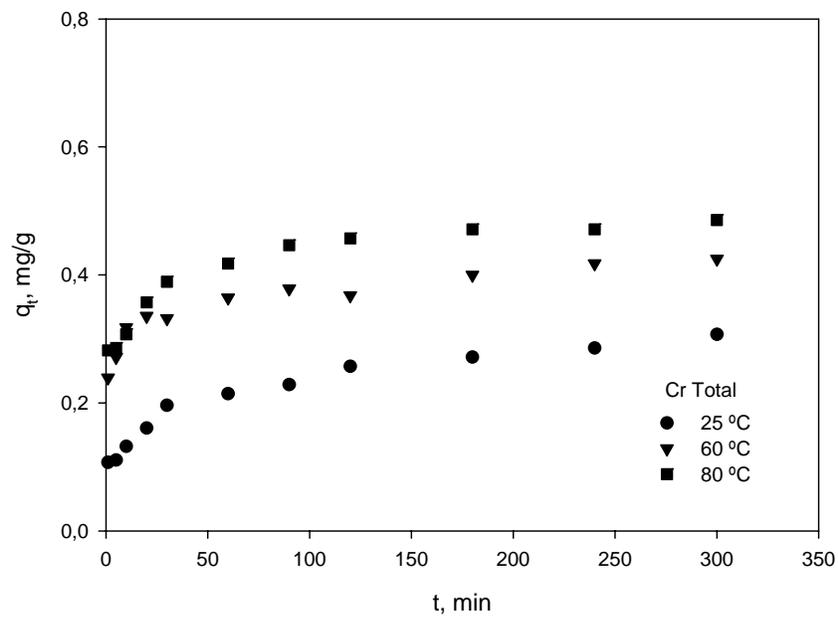


Figura 4.31

Tabla 4.13

T, °C	Cr (VI) Pseudo-segundo orden				Cr total Pseudo-segundo orden			
	q _e , mg/g	h, mg/g·min	k _{s2} , g/mg·min	r ²	q _e , mg/g	h, mg/g·min	k _{s2} , g/mg·min	r ²
25	0,596	0,025	0,070	0,98	0,288	0,023	0,276	0,99
60	0,730	0,272	0,501	0,99	0,425	0,062	0,341	0,99
80	0,717	0,381	0,471	0,99	0,489	0,087	0,366	0,99

El comportamiento observado para el cromo total es similar aunque, de nuevo, con valores de q_e inferiores a los encontrados para el Cr (VI) lo que pone de manifiesto que se sigue produciendo, en las condiciones ensayadas, tanto la biosorción del cromo por el hueso de aceituna como la reducción de Cr (VI) a Cr (III).

Estos resultados indican que una elevación de la temperatura favorece la biosorción de cromo hasta un determinado valor a partir del cual el efecto en el proceso es de escasa importancia. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para el Cr (III) (Tabla 4.6) se encuentran dos diferencias significativas: que la capacidad de retención de Cr (III) por el hueso de aceituna permanece prácticamente constante con el aumento de la temperatura y que la constante cinética de pseudo-segundo orden tiene un valor muy superior al encontrado para el Cr (VI) lo que indica que el proceso de retención de Cr (III) se produce de forma más rápida, tal y como ya se había comentado anteriormente.

Los valores de la constante de velocidad de pseudo-segundo orden encontrados para la biosorción de Cr (VI) a las tres temperaturas ensayadas, se han ajustado mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación 4.16), (Figura 4.32), obteniéndose un valor de $r^2 = 0,97$ y de la energía de activación $E_a = 39,05$ kJ/mol; este valor es superior al encontrado para el Cr (III), 14,40 kJ/mol, y se encuentra fuera del rango considerado para procesos en los que predomina la interacción de tipo físico, lo que también concuerda con que el proceso de retención de Cr (VI) se produzca de forma más lenta.

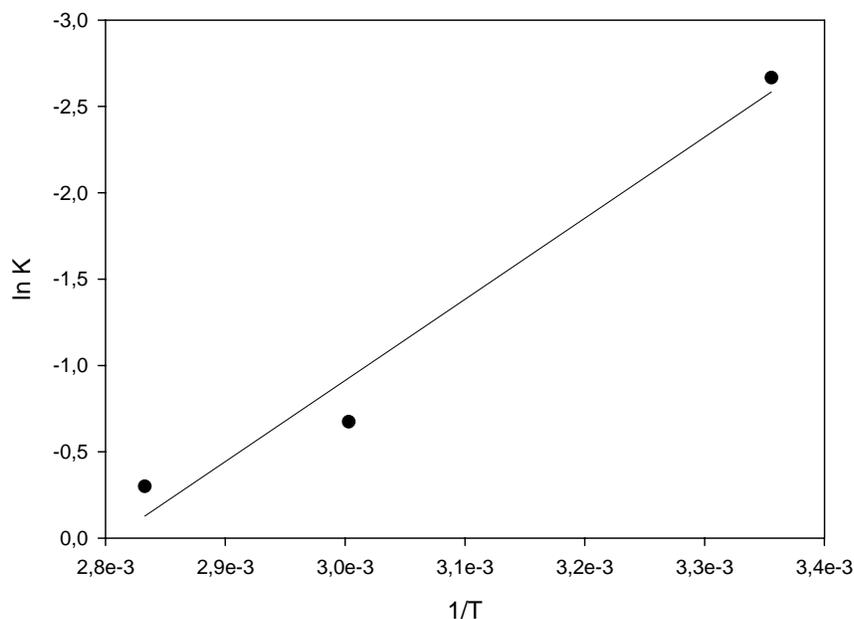


Figura 4.32

4.2.2.4. Influencia de la concentración inicial de Cr (VI). Equilibrio de biosorción

Para analizar el efecto de la concentración inicial de Cr (VI) en el proceso de biosorción se realizaron experimentos variando dicha concentración de 10 a 220 mg/L, para tres temperaturas: 25°C, 60°C y 80°C; se ha mantenido un tiempo de contacto de 300 min y un pH igual a 2. En la Figura 4.33 se ha representado la concentración final en disolución de Cr (VI) y Cr (III) en función de la concentración inicial de Cr (VI) y de la temperatura, con objeto de ver con más claridad el efecto de estos dos parámetros sobre la retención de Cr (VI) por el hueso y la reducción a Cr (III).

Puede observarse como la temperatura favorece tanto el proceso de biosorción como el proceso de reducción, es decir, para una concentración inicial de Cr (VI) determinada, a medida que se incrementa la temperatura disminuye la concentración final de Cr (VI) que permanece en disolución y también aumenta la concentración de Cr (III), siendo el efecto más acusado cuando la temperatura se eleva de 60°C a 80°C. Así mismo, a la temperatura de 80°C se observa como un aumento en la concentración inicial de Cr (VI) también

produce un aumento de la reducción de éste a Cr (III), efecto que no se observa a temperaturas inferiores, aunque hay que tener en cuenta que las concentraciones de Cr (III) en disolución son muy bajas (sobre todo a 25°C) y en algunos casos podrían estar dentro del rango de error propio de los sistemas de análisis empleados.

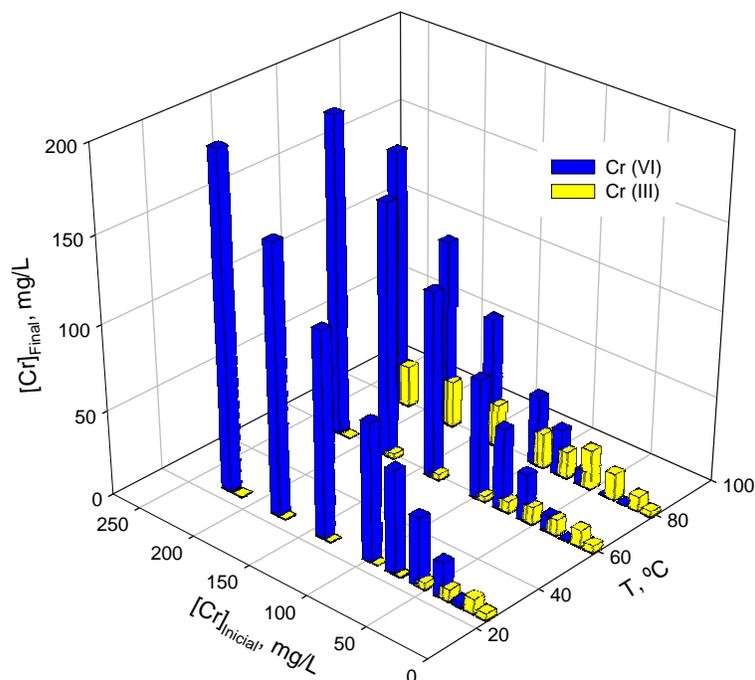


Figura 4.33

Con objeto de estudiar el equilibrio de biosorción para Cr (VI), en las Figuras 4.34 y 4.35 se han representado los valores de la capacidad de retención de cromo, q_e , frente a la concentración de equilibrio de cromo en la fase líquida, C_e , para Cr total y para Cr (VI), respectivamente. Estos resultados se han ajustado a los tres modelos considerados anteriormente (Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson) cuyas ecuaciones se resumen en la Tabla 4.14. Así mismo, los resultados obtenidos para los parámetros de cada uno de los modelos se muestran en las Tablas 4.15 y 4.16 para Cr total y Cr (VI), respectivamente.

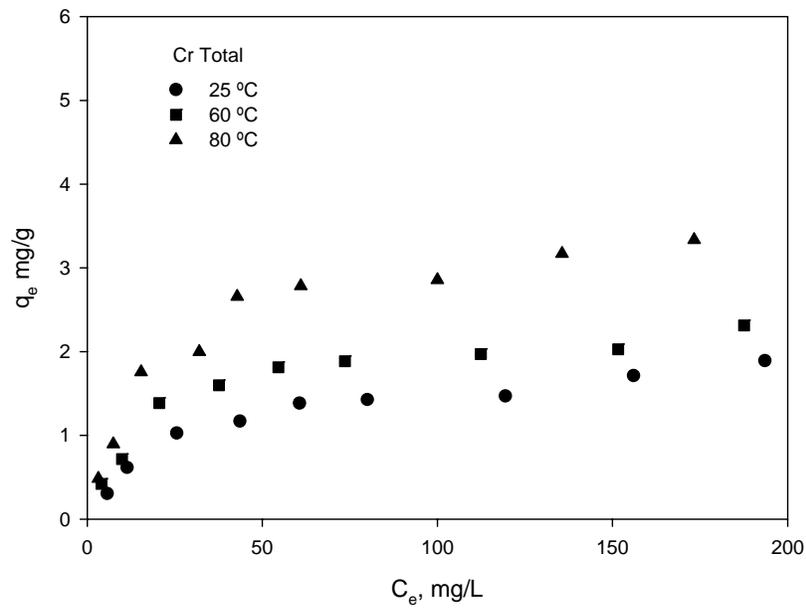


Figura 4.34

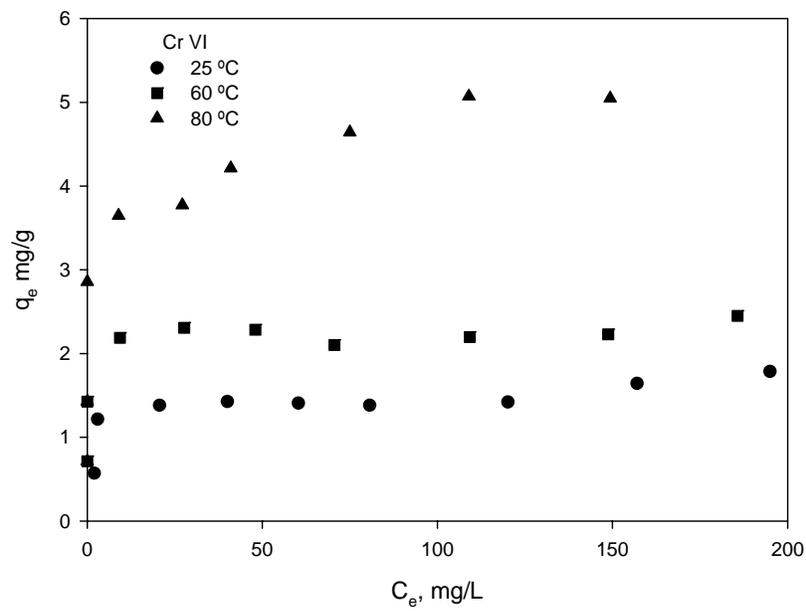


Figura 4.35

Tabla 4.14

Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}$

Tabla 4.15

Cromo total											
T, °C	Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson				
	q _m	b	r ²	K _F	n	r ²	A	B	g	r ²	s ²
25	2,168	0,0288	0,98	0,182	2,16	0,92	0,073	0,039	0,98	0,98	0,054
60	2,446	0,0469	0,99	0,293	2,39	0,90	0,123	0,057	0,97	0,99	0,145
80	3,666	0,0480	0,99	0,370	2,15	0,91	0,189	0,060	0,97	0,99	0,186

Tabla 4.16

Cromo (VI)											
T, °C	Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson				
	q _m	b	r ²	K _F	n	r ²	A	B	g	r ²	s ²
25	1,728	0,112	0,98	0,735	6,20	0,70	0,302	0,184	0,99	0,99	0,532
60	2,348	0,489	0,99	1,817	11,83	0,90	1,116	0,493	0,99	0,99	0,690
80	4,824	0,472	0,99	2,612	7,54	0,91	1,940	0,560	0,92	0,97	0,807

Puede observarse que, tanto para el Cr total como para el Cr (VI), el modelo de Langmuir es el que mejor reproduce los resultados experimentales para todas las temperaturas ensayadas, lo que también queda confirmado por el ajuste con el modelo de Redlich-Peterson en el que el valor de g obtenido tiende claramente a la unidad y por tanto, teniendo en cuenta el límite que representa este parámetro, a la isoterma de Langmuir.

Por otra parte, de los resultados obtenidos para el Cr (VI) se concluye que la capacidad de sorción máxima, q_m , se eleva a medida que aumenta la temperatura, pasando de un valor de 1,728 mg/g a 25°C a 4,824 mg/g a 80°C. Igualmente, el parámetro b también aumenta con la temperatura, pasando de 0,112 L/mg a 0,472 L/mg, cuando la temperatura se eleva de 25°C a 80°C. Este efecto de la temperatura también se había puesto de manifiesto en los resultados obtenidos para Cr (III) (Apartado 4.2.1.6), aunque con valores de la capacidad de sorción máxima más elevados, llegando a 8,121 mg/g a 80°C.

Estos resultados sugieren, tal y como ya se había indicado anteriormente, que un aumento en la temperatura favorece la retención de Cr (VI) por el hueso de aceituna, aunque hay que tener en cuenta que también se produce una mayor reducción de Cr (VI) a Cr (III), por lo que el efecto de la temperatura en el Cr total es menos acusado ya que, en este caso, q_m aumenta de 2,168 mg/g a 25°C a 3,666 mg/g a 80°C.

Existen pocos estudios en bibliografía en los que se analice de forma simultánea el efecto de la biosorción de Cr (VI) y su reducción a Cr (III) ya que, la mayor parte de los investigadores, indican un valor de capacidad de sorción máxima sin tener en cuenta que parte del Cr (VI) retirado por el biosorbente realmente permanece en disolución como Cr (III). En la Tabla 4.17 se recogen algunos de los resultados encontrados en bibliografía para la capacidad máxima de biosorción de Cr (VI) empleando distintos materiales sorbentes.

Tabla 4.17

Biosorbente	q_m , mg/g	Referencia
Serrín pirolizado	1,93 (25°C) / 2,29 (40°C)	Hamadi y col. (2001)
Musgo saturado con cobre	7,1 (30°C)	Lee y col. (1995)
Carbón activo de estiércol de vaca	10,1 (30°C)	Das y col. (2000)
Carbón de cáscara de coco	2,18 (30°C)	Babel y Kurniawan (2004)
Alga marina "Sargassum"	9,0 (25°C)	Kratochvil y col. (1998)
<i>Mucor hiemalis</i>	47,4 (27°C) / 53,5 (50°C)	Tewari y col. (2005)
Carbón activo de serrín del árbol del coco	3,46 (30°C)	Selvi y col. (2001)
<i>Chryseomonas luteola</i>	3,0 (30°C)	Ozdemir y Baysal (2004)
Biopolímeros de alginato	0,83 (30°C)	Bajpai y col. (2004)
Hueso de aceituna	1,73 (25°C) / 4,82 (80°C)	En el presente trabajo

Con objeto de comparar conjuntamente el ajuste de los resultados a los tres modelos utilizados, en las Figuras 4.36 y 4.37 se han representado los datos experimentales y los resultados obtenidos de las isotermas, a las tres temperaturas ensayadas, para Cr total y Cr (VI), respectivamente.

De la misma forma, a partir del parámetro b del modelo de Langmuir, se ha determinado el factor de separación o parámetro de equilibrio para Cr (VI), R_L (ecuación 4.19), que indica si el proceso de biosorción resulta favorable en las condiciones ensayadas. En la Figura 4.38 se representan los valores encontrados para R_L en función de la concentración inicial de Cr (VI). Puede observarse como el proceso de biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna es favorable en todas las condiciones ensayadas ya que el parámetro de equilibrio R_L se encuentra comprendido entre 0 y 1, si bien, es más favorable a concentraciones iniciales de cromo más bajas, ya que, al aumentar dicha concentración, R_L tiende a 0 y el proceso tiende a ser irreversible (McKay y col. (1982); Aravindhan y col. (2004) y Namasivayam y col. (2004)).

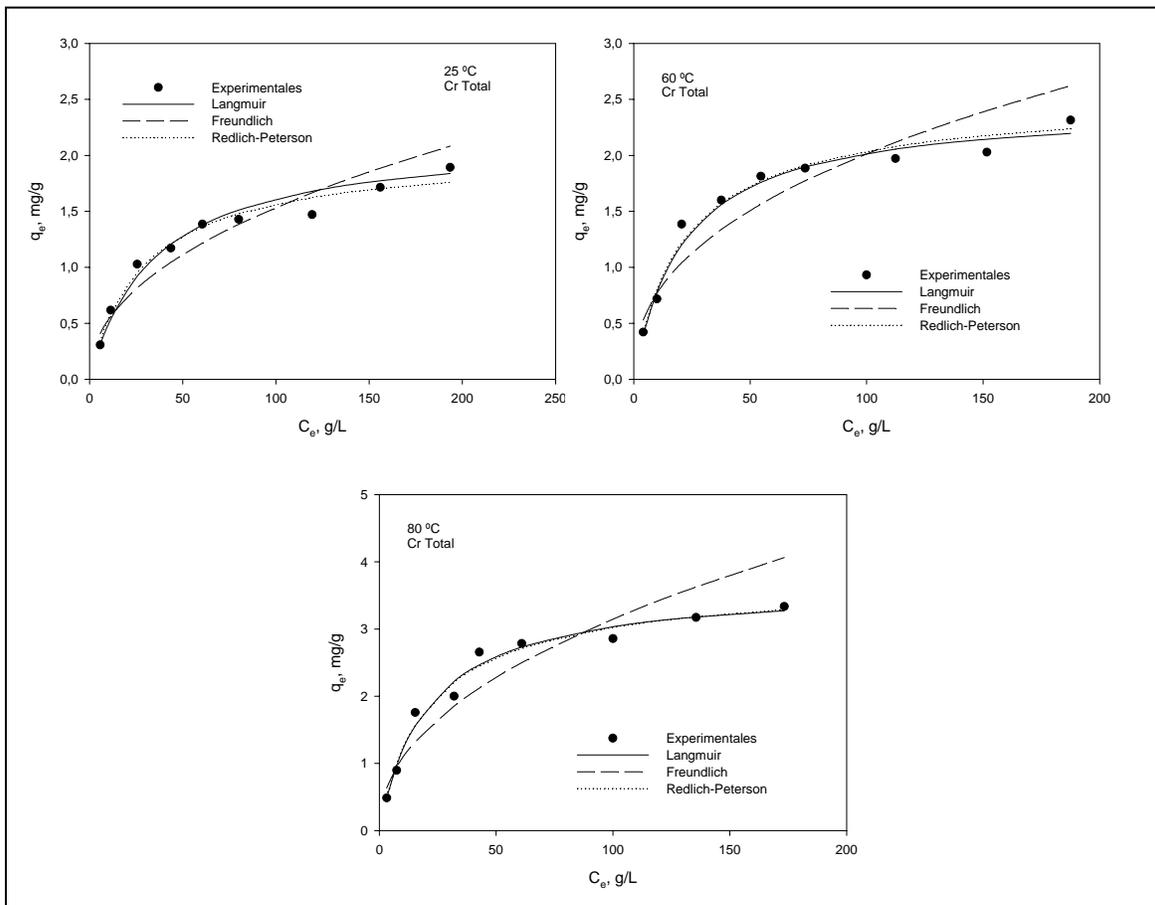


Figura 4.36

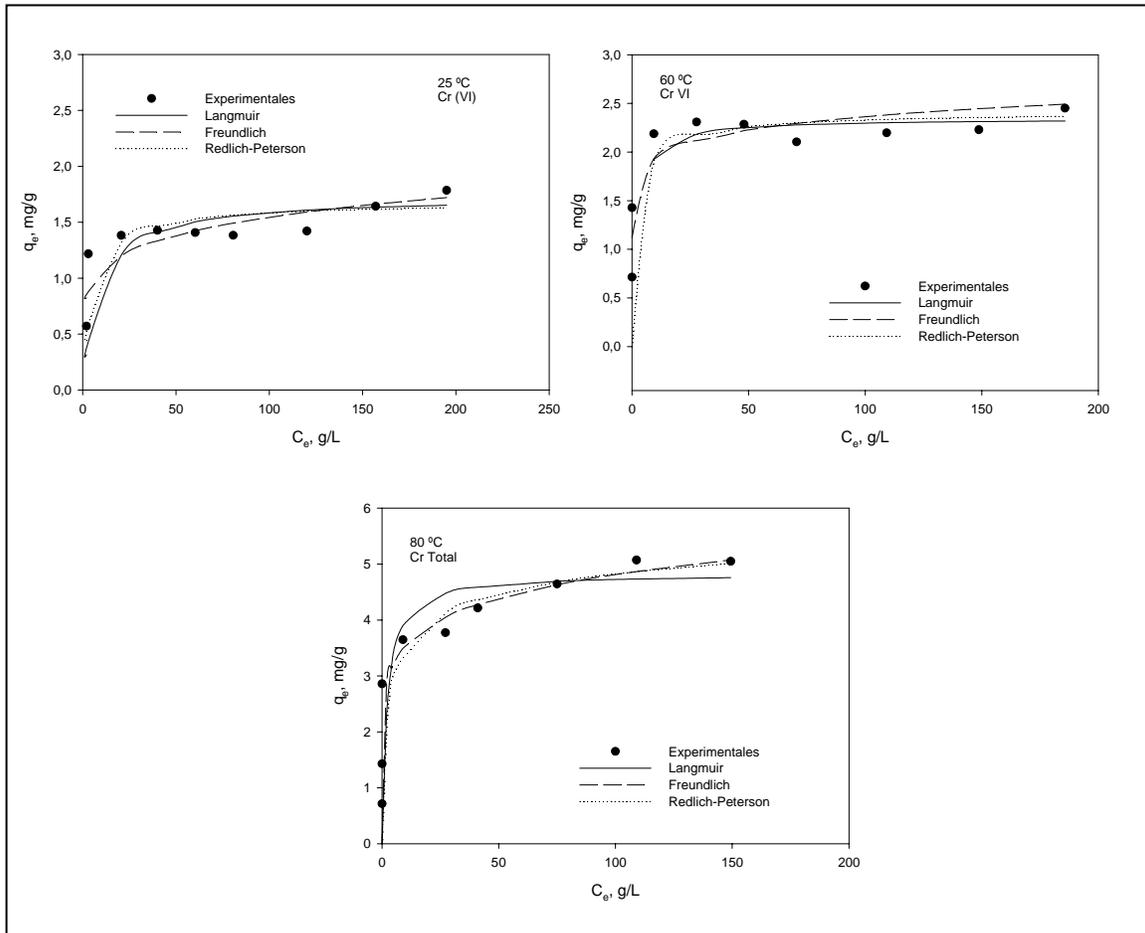


Figura 4.37

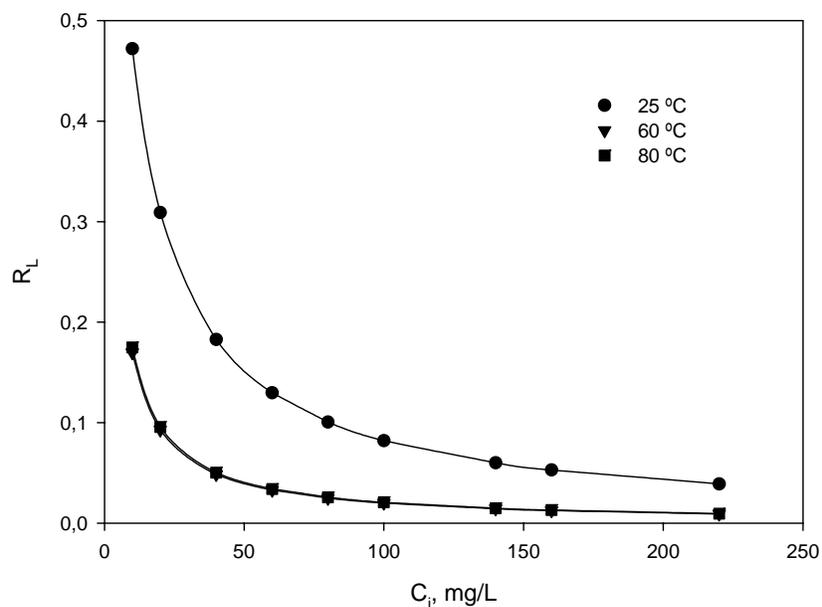


Figura 4.38

• Obtención de parámetros termodinámicos a partir del modelo de Langmuir

A partir de los valores obtenidos para la constante b del modelo de Langmuir, se han determinado los cambios de entalpía, H , energía libre, G , y entropía, S , de acuerdo con las ecuaciones 4.25 y 4.26. En la Tabla 4.18 se recogen los resultados encontrados para Cr (VI).

Tabla 4.18

T, °C	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol
25	-4,359	24,67	98,29
60	-8,953		
80	-9,388		

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para Cr (III), se pone de manifiesto que para el Cr (VI) el proceso también es endotérmico, ya que la entalpía

presenta un valor positivo, aunque superior al obtenido para Cr (III), y que se obtienen valores negativos de la energía libre, ΔG , lo que indica la naturaleza espontánea del proceso y que éste se favorece al aumentar la temperatura. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores para la eliminación de metales pesados con sólidos sorbentes de diferente naturaleza. De esta forma, Das y col. (2000) encuentran un valor de $\Delta H = 9,39$ kJ/mol y valores de ΔG que varían de $-23,50$ kJ/mol a $-27,02$ kJ/mol para un rango de temperaturas de 30°C a 60°C , para la biosorción de Cr (VI) con carbón activo obtenido a partir de estiércol de vaca; Tewari y col. (2005) en el estudio de biosorción de Cr (VI) con *Mucor hiemalis*, indican un valor de $\Delta H = 19,6$ kJ/mol y una variación de ΔG desde $-18,4$ kJ/mol a $-21,3$ kJ/mol cuando la temperatura se eleva de 27°C a 50°C y Hamadi y col. (2001) encuentran que ΔG varía de $-12,33$ kJ/mol a $-13,86$ kJ/mol en un rango de temperaturas de 22°C a 38°C , durante la biosorción de Cr (VI) con carbón activo obtenido a partir de caucho.

4.2.3. Biosorción de mezclas Cr (III)/Cr (VI)

Una vez efectuado el estudio de biosorción de Cr (III) y Cr (VI) por separado, se procedió a analizar el efecto de la presencia de ambos en la disolución inicial, para lo cual se han realizado experimentos con mezclas Cr (III)/Cr (VI) en distintas proporciones y se ha analizado, fundamentalmente, el efecto del pH ya que, como se ha visto en los resultados anteriores, es el parámetro que más afecta a la retención de cromo, independientemente del estado de oxidación en que se encuentre.

En primer lugar, se hicieron experimentos con tres mezclas Cr (III)/Cr (VI): 5/15 mg/L, 10/10 mg/L y 15/5 mg/L, variando el pH de 1 a 4. El resto de parámetros se han ajustado de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, es decir, una concentración de hueso de 14 g/L, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura de 25°C . La concentración final de Cr total se ha determinado mediante espectrofotometría de absorción atómica, mientras que la concentración final de Cr (VI) se ha determinado mediante espectrofotometría de UV, obteniéndose la concentración final de Cr (III) por diferencia.

En las Figuras 4.39, 4.40 y 4.41 se ha representado la concentración de cromo final retirado en función del pH para cada una de las mezclas ensayadas.

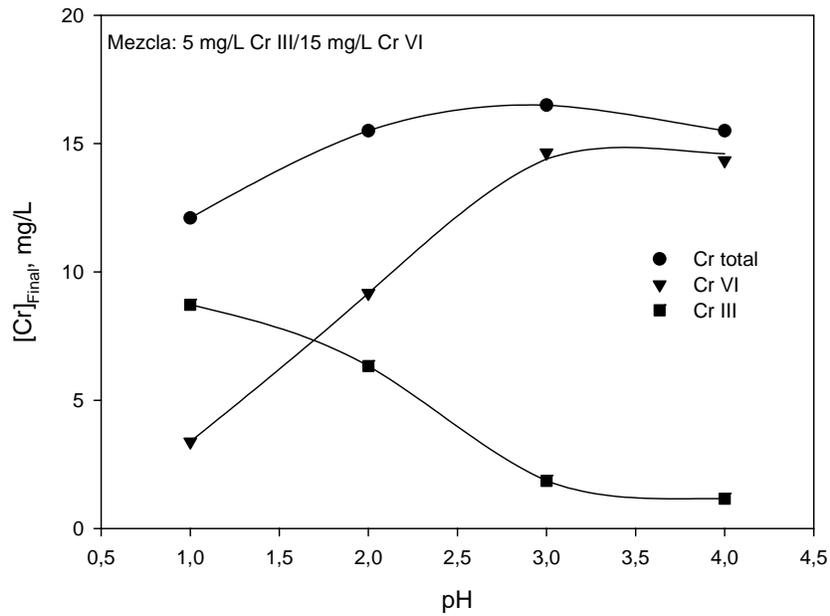


Figura 4.39

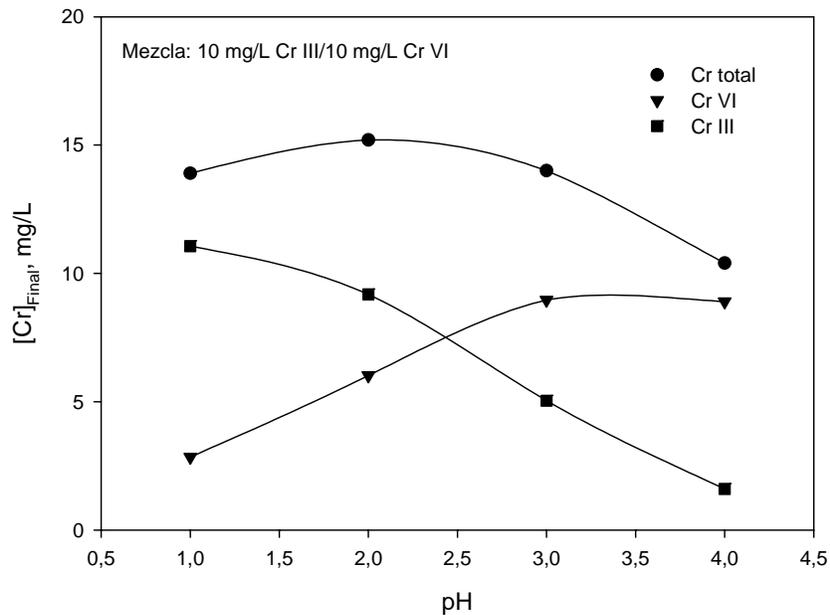


Figura 4.40

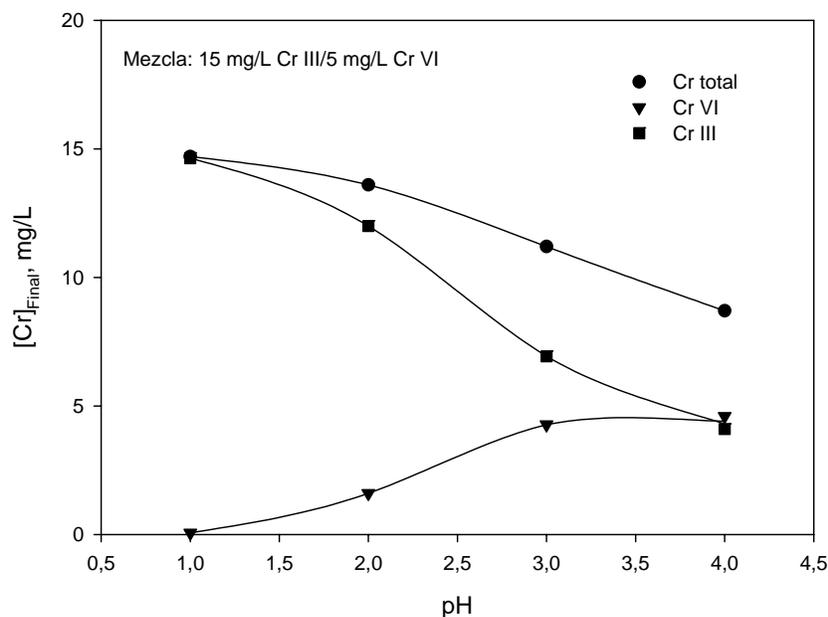


Figura 4.41

Se observa que, para la mezcla 1 (5 mg/L Cr (III)/15 mg/L Cr (VI)) (Figura 4.39), a medida que aumenta el pH, se incrementa de forma importante el Cr (VI) que permanece en disolución mientras que, por el contrario, disminuye el Cr (III). Si se comparan los valores extremos, a pH 1 quedan en disolución 3,4 mg/L de Cr (VI), lo que se traduce en una retirada del 77,3%, mientras que hay en disolución 8,7 mg/L de Cr (III), lo que indica que no sólo no se ha retirado nada sino que, además, hay una mayor concentración de Cr (III) como consecuencia de la reducción del Cr (VI). A pH 4 el efecto es el contrario, ya que quedan en disolución 14,3 mg/L de Cr (VI), lo que implica que no se ha retirado nada y 1,1 mg/L de Cr (III) (retirada del 78%), considerando que a este valor de pH, no se produce reducción de Cr (VI) a Cr (III). En las otras dos mezclas ensayadas, el comportamiento es similar, si bien proporcional a la cantidad de Cr (III) y Cr (VI) que hay inicialmente en el medio.

Si se comparan los resultados obtenidos para el Cr total, se observa que a medida que aumenta la proporción de Cr (III) en la mezcla y se eleva el pH del medio, disminuye de forma apreciable el Cr total que permanece en disolución, es decir, aumenta el

porcentaje total retirado, lo que significa que el hueso de aceituna tiene mayor capacidad de retención de Cr (III) que de Cr (VI), tal y como ya se había puesto de manifiesto en los estudios de ambos por separado.

También se efectuó un seguimiento del pH durante el tiempo de operación con objeto de ver las posibles modificaciones que se producen en el mismo y compararlo con lo obtenido en los experimentos por separado. Los resultados se recogen en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19

pH inicial / pH final		
Mezcla 1 5 mg/L Cr (III) / 15 mg/L Cr (VI)	Mezcla 2 10 mg/L Cr (III) / 10 mg/L Cr (VI)	Mezcla 3 15 mg/L Cr (III) / 5 mg/L Cr (VI)
1,03 / 1,02	0,99 / 0,92	1,04 / 1,06
2,04 / 2,24	2,08 / 2,21	2,01 / 2,16
3,01 / 4,42	3,03 / 3,89	3,05 / 4,08
4,07 / 5,09	3,95 / 5,03	3,96 / 4,90

Los resultados son muy similares a los obtenidos en los experimentos de biosorción de Cr (VI) (Figura 4.26), existiendo, en todos los casos, una tendencia a la elevación del pH durante el tiempo de operación, sobre todo a pH 3 y 4, lo que se justifica principalmente por la retirada de H⁺ del medio por el biosorbente.

En función de estos resultados, se puede decir que el hecho de que Cr (III) y Cr (VI) estén presentes inicialmente en la disolución no parece modificar su comportamiento en la biosorción con hueso de aceituna con respecto a lo obtenido en el análisis por separado, siendo el pH el parámetro determinante en todo el proceso. Park y col. (2004) llegan a la misma conclusión en sus trabajos con biomasa de *Ecklonia*.

Posteriormente y teniendo en cuenta el estudio realizado, se procedió a efectuar una serie de experimentos con el objetivo de determinar si una variación en el pH durante el proceso, permitiría retirar una cantidad mayor de cromo. Para ello, se operó de la siguiente

forma: se parte inicialmente de una mezcla Cr (III)/Cr (VI) en las mismas proporciones consideradas anteriormente con un pH inicial igual a 1; se dejan transcurrir 120 min de tiempo de operación y a continuación se eleva el pH a 4, manteniendo el experimento en funcionamiento otros 120 min más. Al finalizar el ensayo, se ha analizado el cromo total y el Cr (VI), obteniéndose los resultados que se muestran en la Figura 4.42, donde también se ha incluido un experimento en el que la disolución inicial sólo contiene Cr (VI).

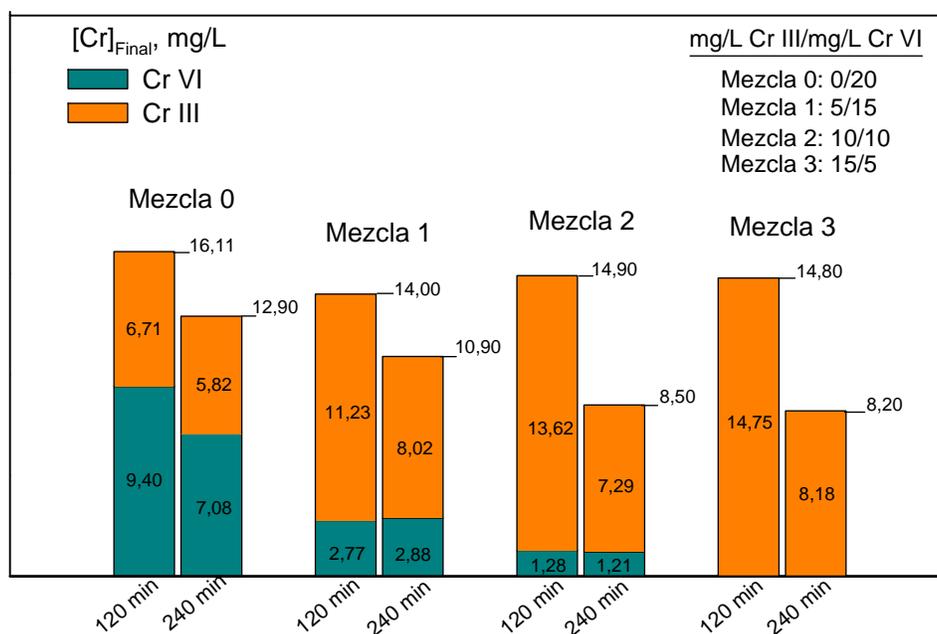


Figura 4.42

En la mezcla 0, en la que no hay inicialmente Cr (III), se observa que, en los primeros 120 min (pH 1), se produce retención de Cr (VI) por el hueso y reducción a Cr (III), ya que aparecen en disolución 6,71 mg/L de éste; en los 120 min restantes (pH 4), se produce una ligera disminución tanto en el Cr (VI) como en el Cr (III) formado, de manera que al final del experimento se ha retirado un 65% de Cr (VI) (incluyendo biosorción y reducción) y un 35,5% de Cr total.

En las mezclas 1, 2 y 3, se produce un resultado similar en la primera etapa del experimento (pH 1) ya que se observa tanto biosorción como reducción del Cr (VI), excepto en la mezcla 3 en la que la concentración inicial de Cr (VI) es muy baja (5 mg/L) y no se aprecia el proceso de reducción. Sin embargo al elevar el pH a 4 (segunda etapa del experimento) se produce una mayor retención de Cr (III) llegando, en la mezcla 4, a retenerse el 100% del Cr (VI) y el 45,5% del Cr (III) presente inicialmente en la disolución.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos anteriormente (Figuras 4.39, 4.40 y 4.41) se deduce que a pH 1 el comportamiento es similar, mientras que al elevar el pH a 4 se produce una menor biosorción de Cr (III) en los experimentos en dos etapas, lo que podría estar justificado por el hecho de que al bajar inicialmente el pH a 1 se produce la protonación del hueso, provocando un cambio en la carga superficial, lo que permite retener el Cr (VI) presente en forma aniónica. Sin embargo, al elevar el pH a 4 en la segunda etapa del experimento, no se consigue un cambio en las propiedades superficiales del sorbente por lo que disminuye la retención de Cr (III).

Una vez completado este análisis, se concluye que las condiciones óptimas de operación deberán ser elegidas en cada caso particular dependiendo de la concentración inicial que haya de ambos y del fin que se pretenda conseguir, teniendo en cuenta la toxicidad y los niveles de vertido permitidos.

4.3- ESTUDIOS DE BIOSORCIÓN EN COLUMNA

La mayor parte de los estudios sobre biosorción que aparecen en bibliografía se han realizado en sistemas que trabajan en discontinuo. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, los procesos de biosorción a gran escala se llevan a cabo de un modo continuo, generalmente en columnas de lecho fijo (Vijayaraghavan y col. (2005)). En estos sistemas, la concentración en la fase líquida y en la fase sólida varía tanto en el espacio como en el tiempo, por lo que el diseño y optimización de columnas de lecho fijo tiene especial dificultad si no se cuenta con un modelo de aproximación cuantitativo. En este sentido, el comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo es descrito en términos de perfil “concentración de efluente-tiempo”, es decir, lo que se conoce como curva de ruptura (*breakthrough*).

Una curva de ruptura típica es la que se muestra en la Figura 4.43 y representa la relación entre las concentraciones de contaminante a la salida y a la entrada de la columna frente al tiempo o al volumen circulado. La zona de transferencia de materia es la superficie del lecho en la que ocurre la sorción. El fluido entra en la columna y circula a través de un lecho que no contiene soluto de forma que, cuando entra en contacto con el sorbente, el soluto es rápidamente retenido durante el primer contacto. Este fluido abandona la columna prácticamente libre de iones metálicos. Cuando el volumen de fluido comienza a atravesar la columna, empieza a definirse una zona de transferencia de materia que varía desde el 0% de la concentración inicial (correspondiente al sorbente sin soluto) hasta el 100% de la concentración inicial (correspondiente a la saturación total). De esta forma, cuando el metal ya no puede ser retenido completamente, comienza a aparecer en el fluido que abandona la columna. En el momento en que la concentración de metal en el efluente alcanza un determinado valor, generalmente relacionado con el límite de vertido permitido para ese metal, se llega al llamado punto de ruptura y se corresponde con un tiempo llamado tiempo de servicio o de ruptura, t_r , que permite determinar el volumen de efluente tratado. A partir de este punto, la representación muestra la evolución de la concentración durante el tiempo de funcionamiento de la columna, lo que se corresponde con la llamada curva de ruptura.

Cuando, en la zona de transferencia, el sorbente de la columna queda totalmente saturado, las concentraciones de entrada y salida del efluente de la columna son iguales. Desde un punto de vista práctico, el tiempo al que ocurre la saturación, t_s , se establece cuando la concentración en el efluente es superior a un valor comprendido entre el 90% y el 95% de la concentración inicial.

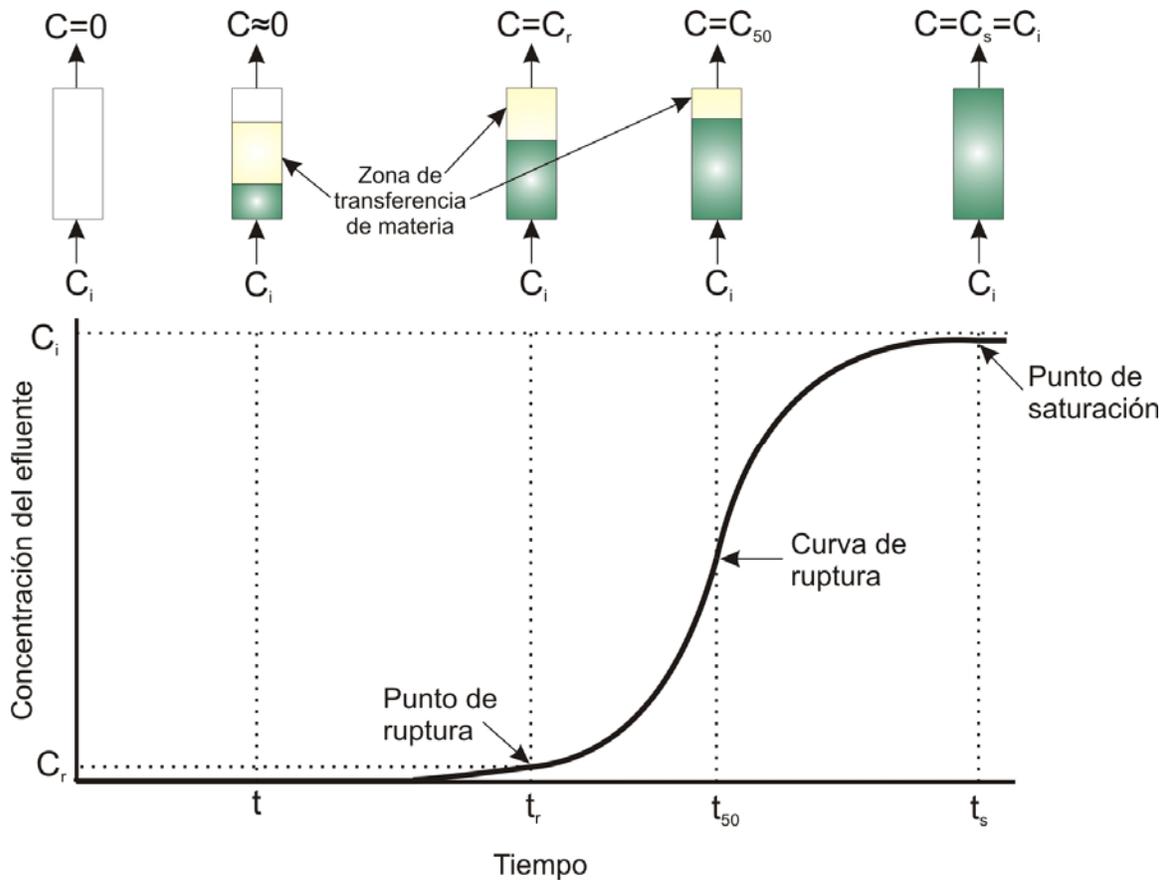


Figura 4.43

Para describir la curva de ruptura, existen numerosos modelos en bibliografía que pueden ser, desde modelos simples semiempíricos de pocos parámetros y fáciles de resolver matemáticamente, hasta modelos rigurosos que consideran dispersión axial en la dirección de flujo, resistencia a la difusión en la película, difusión intraparticular, la cual puede incluir difusión en la superficie y en los poros, etc., que generalmente requieren soluciones numéricas complicadas (Chu (2003)).

En este trabajo se ha estudiado la biosorción de Cr (III) y Cr (VI) por separado, utilizando una columna de lecho fijo descrita en el Apartado 2.3.3, y se han aplicado varios modelos que permiten describir la curva de ruptura y determinar los principales parámetros que definen el comportamiento de dicho proceso de biosorción.

4.3.1. Modelos matemáticos

Como se ha comentado anteriormente, el funcionamiento de las columnas de lecho fijo se describe mediante el concepto de curva de ruptura. El tiempo de operación y la forma de la curva son características muy importantes para determinar la respuesta de una columna de biosorción. La curva de ruptura muestra el comportamiento de una columna de lecho fijo desde el punto de vista de la cantidad de metal que es posible retener y, usualmente, es expresada en términos de una concentración normalizada definida como el cociente entre las concentraciones de metal en el líquido a la salida y a la entrada de la columna (C/C_i), en función del tiempo o del volumen de efluente, para una altura de lecho fija. El volumen de efluente, V_{ef} (mL), puede ser calculado mediante la siguiente ecuación,

$$V_{ef} = Qt_{total} \quad (4.27)$$

donde

t_{total} es el tiempo total, min

Q es el caudal que circula por la columna, mL/min

El área bajo la curva de ruptura, entre los límites apropiados, representa la cantidad total de metal retenido (o capacidad máxima de la columna), q_{total} , en mg, para una determinada concentración de la alimentación y puede determinarse por integración,

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_R dt \quad (4.28)$$

donde

C_R es la concentración de metal retenido, mg/L

La cantidad total de metal que pasa por la columna, m_{total} , en mg, puede ser calculada mediante la siguiente expresión,

$$m_{total} = \frac{C_i Q t_{total}}{1000} \quad (4.29)$$

y, por tanto, el porcentaje total de metal retenido durante la operación de la columna se obtendría como,

$$\% \text{ Retenido} = \frac{q_{total}}{m_{total}} \cdot 100 \quad (4.30)$$

Al igual que ocurre en los procesos que transcurren en discontinuo, los estudios de equilibrio en columna requieren del conocimiento de la capacidad de biosorción, q_e (mg de metal sorbido/g de sorbente), y la concentración de metal que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio, C_e (mg/L), y pueden ser determinados por las siguientes expresiones,

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad (4.31)$$

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{ef}} \cdot 1000 \quad (4.32)$$

donde

m representa la masa de sorbente utilizada en la columna, g

Como se ha comentado anteriormente, el diseño de una columna de biosorción requiere, fundamentalmente, conocer el perfil concentración-tiempo. Desarrollar un modelo que describa dicho perfil es, en la mayor parte de los casos, difícil ya que la concentración de metal en el líquido que se desplaza a través del lecho va cambiando y, por tanto, el proceso no opera en estado estacionario. Las ecuaciones fundamentales para una columna

de lecho fijo dependen del mecanismo responsable del proceso (transferencia de materia desde el líquido a la superficie del sólido, difusión y/o reacción en la superficie del sólido) e incluyen, balances de materia entre el sólido y el fluido y para el soluto retenido, velocidad del proceso, etc. Todas estas ecuaciones suelen ser complejas y requieren de un método numérico riguroso para su resolución, por lo que han sido desarrollados varios modelos más simples que pueden predecir el comportamiento del proceso de biosorción en columna.

A continuación se describen los modelos que se han seleccionado para este trabajo, atendiendo, fundamentalmente, a las condiciones de aplicación de cada uno de ellos y a su utilización para el estudio de los procesos de biosorción en columna por la mayoría de los investigadores.

4.3.1.1. *Modelo de Adams-Bohart*

La ecuación fundamental que describe la relación entre C/C_i y t en un sistema continuo fue establecida por Adams y Bohart en 1920 y, aunque originalmente fue aplicada a un sistema gas-sólido, ha sido ampliamente utilizada para describir y cuantificar otro tipo de sistemas. Este modelo supone que la velocidad de sorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y a la concentración de la especie retenida y es usado para describir la parte inicial de la curva de ruptura. La velocidad de transferencia de materia obedece a las siguientes ecuaciones,

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -k_{AB} N C \quad (4.33)$$

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = -\frac{k_{AB}}{v} N C \quad (4.34)$$

donde

k_{AB} es la constante cinética, L/mg·min

N es la capacidad de sorción volumétrica, mg/L

C es la concentración de soluto en la fase líquida, mg/L

v es la velocidad de flujo lineal, cm/min

Z es la altura de relleno en la columna, cm

Si se denomina N_0 a la capacidad de sorción volumétrica máxima y C_i a la concentración inicial de metal en solución, se pueden definir los siguientes parámetros adimensionales,

$$N' = \frac{N}{N_0}; \quad C' = \frac{C}{C_i}; \quad Z' = \frac{k_{AB} N_0 Z}{v} \quad \text{y} \quad t' = k_{AB} C_i t \quad (4.35)$$

y sus derivadas que serán las siguientes,

$$\partial N' = \frac{\partial N}{N_0}; \quad \partial C' = \frac{\partial C}{C_i}; \quad \partial Z' = \frac{k_{AB} N_0}{v} \partial Z \quad \text{y} \quad \partial t' = k_{AB} C_i \partial t \quad (4.36)$$

Introduciendo esos parámetros en las ecuaciones 4.33 y 4.34 se obtienen las siguientes,

$$\frac{\partial N'}{\partial t'} = -N'C' \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial C'}{\partial Z'} = -N'C' \quad (4.38)$$

Si se resuelve el sistema de ecuaciones aplicando las siguientes condiciones límite,

$$t' = 0 \rightarrow C' = 1$$

$$Z' = 0 \rightarrow N' = 1$$

se obtiene la siguiente expresión,

$$C' = \frac{e^{t'}}{e^{Z'} - 1 + e^{t'}} \quad (4.39)$$

Si se realiza en el cambio de variables especificado con la ecuación 4.35 se llega a la siguiente ecuación,

$$\frac{C}{C_i} = \frac{e^{k_{AB}C_i t}}{e^{\frac{k_{AB}N_0 Z}{v}} - 1 + e^{k_{AB}C_i t}} \quad (4.40)$$

Teniendo en cuenta en esta expresión que el término $e^{k_{AB}N_0 Z/v}$, es usualmente mucho mayor que la unidad, y que este modelo se va a aplicar para describir la parte inicial de la curva de ruptura, es decir, para valores de C inferiores a $0,15C_i$, se puede simplificar obteniendo la siguiente ecuación,

$$\frac{C}{C_i} = e^{k_{AB}C_i t - \frac{k_{AB}N_0 Z}{v}} \quad (4.41)$$

que se puede linealizar fácilmente tomando logaritmos, obteniendo la siguiente expresión:

$$\ln \frac{C}{C_i} = k_{AB} C_i t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{v} \quad (4.42)$$

Representando $\ln C/C_i$ frente a t se pueden obtener, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, los valores correspondientes a los parámetros del modelo, k_{AB} y N_0 .

4.3.1.2. Modelo de Thomas

El modelo de Thomas (Thomas (1944)) es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento del proceso de biosorción en columnas de lecho fijo. Su principal limitación es que su derivación está basada en una cinética de segundo orden y considera que la sorción no está limitada por la reacción química sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase. Esta discrepancia puede conducir a errores cuando este método es utilizado para modelar procesos de biosorción en determinadas condiciones (Aksu y Gönen (2004)).

Con un desarrollo similar al realizado en el modelo de Adams-Bohart, se puede obtener la siguiente expresión que representa el modelo de Thomas (Cooney (1999)),

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q_0 m - C_i V_{ef})\right)} \quad (4.43)$$

donde

k_{Th} es la constante de velocidad de Thomas, mL/min·mg

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

A partir de esta ecuación se puede obtener la siguiente forma linealizada,

$$\ln\left(\frac{C_i}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - \frac{k_{Th} C_i}{1000Q} V_{ef} \quad (4.44)$$

Si se representa $\ln(C_i/C - 1)$ frente a V_{ef} ó frente a t para un caudal determinado, de la pendiente y la ordenada en el origen se obtienen los valores de los parámetros del modelo, k_{Th} y q_0 .

4.3.1.3. Modelo BDST (*Bed Depth Service Time*)

El modelo BDST predice la relación entre la altura de relleno, Z , y el tiempo de servicio ó ruptura, t_r , para una columna de lecho fijo. El desarrollo original de este modelo fue llevado a cabo por Bohart y Adams en 1920, para la adsorción de clorina en carbón activo, y por Thomas en 1944, estudiando la adsorción de iones mediante zeolitas. Este modelo se basa en admitir que la difusión intraparticular y la transferencia de materia externa son despreciables, y que la cinética del proceso está controlada por la reacción química superficial entre el soluto y el adsorbente. A partir del estudio realizado por estos investigadores, Hutchins (1973) propone la siguiente relación lineal (conocida como Bed Depth Service Time) entre la altura de relleno y el tiempo de ruptura,

$$t_r = \frac{N_0}{C_i v} Z - \frac{1}{K_a C_i} \ln \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) \quad (4.45)$$

donde

N_0 es la capacidad de sorción máxima del lecho, mg/L

v es la velocidad lineal, cm/min

K_a es la constante de velocidad, L/mg·min

El tiempo de ruptura, t_r , tal y como se ha mencionado anteriormente, es el necesario para que se alcance una determinada concentración de metal en el efluente, C , generalmente relacionada con el límite de vertido permitido, y es elegida en cada caso particular dependiendo del tipo de metal que se estudia, o bien, como un valor que suele oscilar entre 1 y 2 mg/L (Volesky y col. (2003)).

De acuerdo con la ecuación 4.45, si se representa el tiempo frente a la altura de relleno, de la pendiente y la ordenada en el origen se pueden obtener los valores de N_0 y K_a . Una vez obtenidos los parámetros del modelo, se puede utilizar para predecir el comportamiento del sistema con otros caudales y otras concentraciones iniciales de metal, sin necesidad de realizar experimentación adicional.

4.3.1.4. *Modelo de Yoon y Nelson*

Yoon y Nelson (1984) desarrollaron un modelo relativamente simple dirigido a la adsorción de vapores o gases en carbón activo. Este modelo asume que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que no se adsorba sobre el adsorbente. El modelo de Yoon y Nelson, además de ser menos complejo que otros, no requiere datos relativos a las características del adsorbato, el tipo de adsorbente o las propiedades físicas del lecho.

Cuando una corriente con un adsorbato fluye a través de un lecho fijo de adsorbente, algunas de las moléculas de aquel se unen en los puntos activos y otras pasan a través del lecho. Si la corriente pasa continuamente, llegará un momento en el que todos los puntos activos del adsorbente se saturen con las moléculas del adsorbato.

Si se denomina Q a la probabilidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente y P a la probabilidad de que no se adsorba,

$$P = 1 - Q = \frac{C}{C_i} \quad (4.46)$$

y el modelo quedaría representado por la siguiente ecuación,

$$-\frac{dQ}{dt} \propto QP \quad (4.47)$$

Las razones para esta suposición se basan en la observación de que la velocidad de cambio en la concentración de efluente, dC/dt , es proporcional a C y al número de puntos activos en un momento determinado, puesto que la velocidad de adsorción es proporcional a la velocidad de colisiones moleculares con sitios no ocupados.

Introduciendo la constante de proporcionalidad, k_{YN} (min^{-1}), y teniendo en cuenta la ecuación 4.47, se obtiene,

$$-\frac{dQ}{dt} = k_{YN} Q(1 - Q) \quad (4.48)$$

Integrando esta expresión y considerando que la constante es independiente del tiempo se llega a la siguiente expresión,

$$\ln \frac{Q}{1 - Q} = k_{YN} (\tau - t) \quad (4.49)$$

donde

τ es el tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial

En este punto se cumple que $Q = \frac{1}{2}$, y por lo tanto que $P = \frac{1}{2}$. La ecuación anterior también se puede expresar de la siguiente forma:

$$\ln \frac{P}{1-P} = -k_{YN} (\tau - t) \quad (4.50)$$

Sustituyendo P por su valor, ecuación 4.46, y reordenando la expresión,

$$P = \frac{C_i}{C} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad (4.51)$$

o en su forma linealizada,

$$\ln \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) = k_{YN} \tau - k_{YN} t \quad (4.52)$$

que permiten obtener los parámetros del modelo.

Finalmente, hay que indicar que la ecuación del modelo de Yoon y Nelson es matemáticamente análoga a la ecuación que representa el modelo de Thomas (ecuación 4.44).

4.3.1.5. Modelo Dosis-Respuesta

Este modelo, que ha sido comúnmente utilizado en farmacología para describir diferentes tipos de procesos, está siendo empleado en la actualidad para los describir los procesos de biosorción en columna (Yan y col. (2001) y Senthilkumar y col. (2006)).

La ecuación general que representa este modelo es la siguiente,

$$Y = b_0 - \frac{b_0}{1 + \left(\frac{X}{b_2} \right)^{b_1}} \quad (4.53)$$

donde X e Y representan la dosis y la respuesta en términos de porcentaje de la máxima respuesta posible, respectivamente. El parámetro b_0 es la respuesta esperada cuando se alcanza la saturación, b_1 representa la pendiente de la función y b_2 indica la concentración a la cual se produce la mitad de la respuesta máxima.

Cuando se considera la aplicación de la ecuación 4.53 al estudio de biosorción en columna, Y representaría la relación de concentraciones, C/C_i , y X el tiempo o volumen de líquido que circula por la columna. Por tanto, el parámetro b_0 es igual a la unidad, ya que el máximo valor de C/C_i es 1 cuando el tiempo o el volumen tiende a ∞ . Con estas consideraciones, la ecuación 4.53 se puede reescribir de la siguiente forma,

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{ef}}{b}\right)^a} \quad (4.54)$$

Cuando la retención alcanzada es del 50% la ecuación 4.54 puede escribirse como,

$$0,5 = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{ef(50\%)}}{b}\right)^a} \quad (4.55)$$

y por tanto,

$$\left(\frac{V_{ef(50\%)}}{b}\right)^a = 1 \quad (4.56)$$

Como $b \neq 0$, $V_{ef(50\%)} / b = 1$ y $b = V_{ef(50\%)}$

De acuerdo con el modelo de Thomas (ecuación 4.44), puede determinarse que $V_{ef(50\%)} = q_0 m / C_i$, y, por tanto el modelo de Dosis-Respuesta quedaría representado por la siguiente ecuación,

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i V_{ef}}{q_0 m} \right)^a} \quad (4.57)$$

que se puede linealizar de la siguiente forma,

$$\ln \left(\frac{C}{C_i - C} \right) = a \ln V_{ef} - a \ln \left(\frac{q_0 m}{C_i} \right) \quad (4.58)$$

Representando $\ln (C/C_i - C)$ frente al volumen o al tiempo, se pueden obtener los valores de los parámetros del modelo, a y q_0 , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen.

4.3.2. Biosorción de Cr (III)

4.3.2.1. *Influencia del caudal de alimentación*

Para estudiar la biosorción de Cr (III) en una columna de relleno, se ha utilizado el dispositivo experimental descrito en el Apartado 2.3.3 de esta Memoria. En primer lugar, se ha analizado la influencia del caudal de alimentación a la columna, para lo que se han seleccionado las siguientes condiciones experimentales, de acuerdo con lo obtenido en los estudios realizados en discontinuo y los datos consultados en bibliografía: concentración inicial de Cr (III), 10 mg/L; pH, 4; tiempo de contacto, 120 min y masa de hueso de aceituna, 10 g (equivalente a 8,9 cm de altura de relleno). Hay que indicar que, para todos los experimentos que se han realizado en columna, el tiempo cero se ha asignado a la salida de la columna en la toma de muestras, con objeto de que todos los experimentos tuvieran el mismo punto de referencia. Sin embargo, habría que tener en cuenta que el tiempo que tarda el fluido en atravesar inicialmente la columna es distinto y además varía en función del caudal y de la altura de relleno empleados.

En la Figura 4.44 se han representado los resultados obtenidos para tres caudales de alimentación, 2, 4 y 6 mL/min. Se observa como, a medida que disminuye el caudal

aumenta la retención de Cr (III) por el hueso, alcanzándose la saturación en la columna sólo cuando el caudal es 6 mL/min, mientras que con los otros dos caudales, especialmente a 2 mL/min, habría que prolongar el tiempo de contacto para conseguir la saturación. Así mismo, el tiempo de servicio o ruptura, si se considera que se alcanza cuando la concentración en el efluente tiene un valor de 1 mg/L, aumenta a medida que disminuye el caudal, siendo especialmente significativo en el experimento realizado a 2 mL/min, donde se obtiene un valor próximo a 35 min.

Esto indica que, desde el punto de vista de operación de la columna, los mejores resultados se obtienen con un caudal de 2 mL/min ya que se consigue que el tiempo de ruptura sea mayor y, por tanto, se produzca una mayor retención de Cr (III).

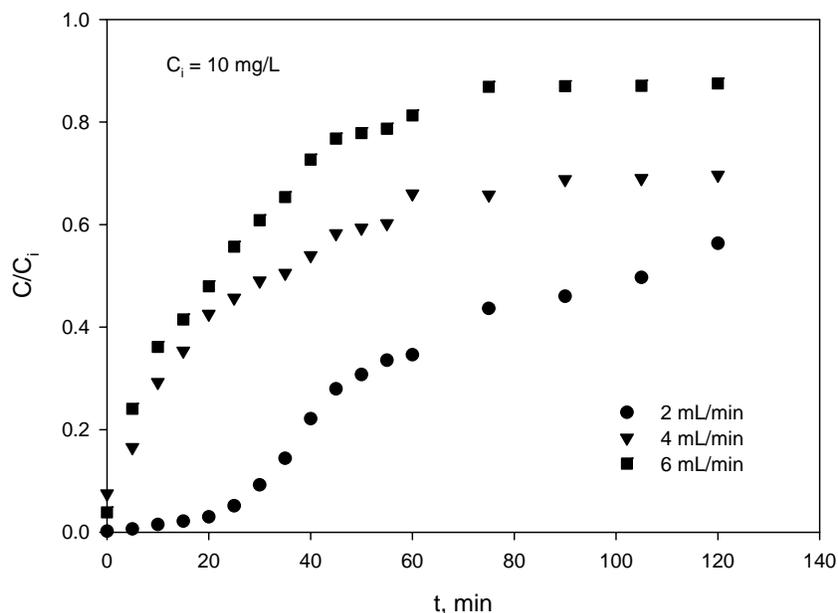


Figura 4.44

Con objeto de verificar y comparar estos resultados, se han realizado experimentos variando la concentración inicial de cromo y manteniendo el resto de condiciones experimentales. En las Figuras 4.45 y 4.46 se han representado, a modo de ejemplo, los

resultados obtenidos cuando la concentración inicial de Cr (III) es 25 mg/L y 50 mg/L, respectivamente.

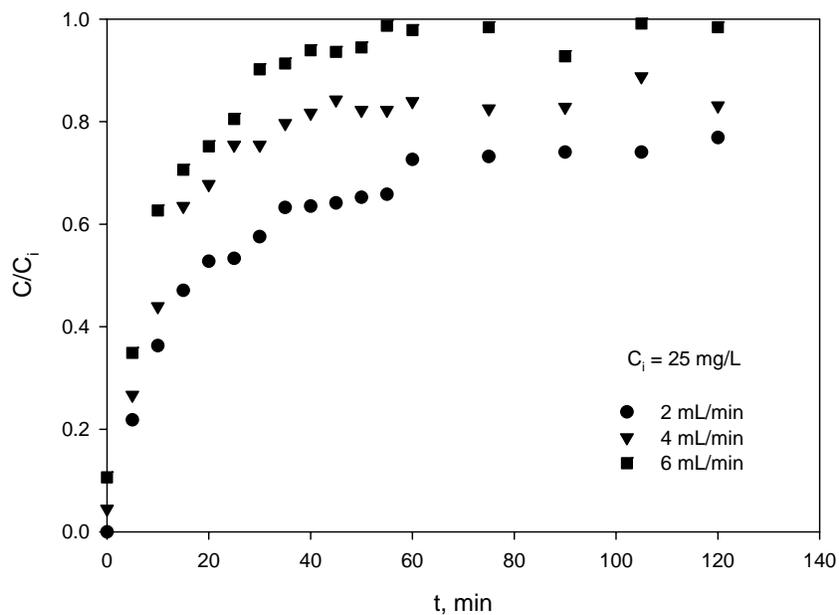


Figura 4.45

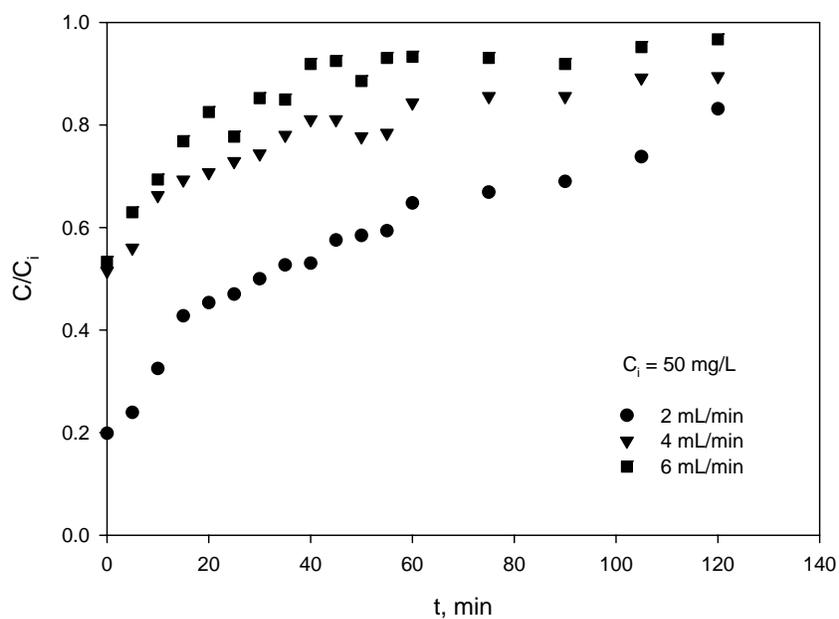


Figura 4.46

Se observa que, al aumentar la concentración inicial de cromo, el comportamiento con respecto a la variación del caudal es similar al obtenido con 10 mg/L (Figura 4.44), aunque, como era de esperar, a medida que se eleva la concentración no se consigue retirar inicialmente todo el cromo presente en la disolución y se alcanza más rápidamente la saturación de la columna. Estos resultados son similares a los encontrados por otros investigadores en sistemas de biosorción en columna para diferentes metales pesados y utilizando distintos materiales sorbentes (Brady y col. (1999); Baytak y Türker (2005) y Vijaraghavan y col. (2005)).

4.3.2.2. *Influencia de la altura de relleno*

La retención de metales en una columna de lecho fijo depende, entre otros factores, de la cantidad de sólido sorbente utilizada, o lo que es lo mismo, de la altura de relleno con la que trabaja la columna. Por ello, se ha analizado el efecto que la cantidad de hueso de aceituna (altura de relleno) tiene en el proceso de biosorción de Cr (III), para lo cual se han realizado experimentos con tres cantidades de hueso, equivalentes a tres alturas de relleno, 5 g (4,4 cm), 10 g (8,9 cm) y 15 g (13,4 cm). De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, se ha seleccionado un caudal de 2 mL/min y tres concentraciones iniciales de Cr (III), 10 mg/L, 25 mg/L y 50 mg/L. Los resultados se muestran en las Figuras 4.47, 4.48 y 4.49.

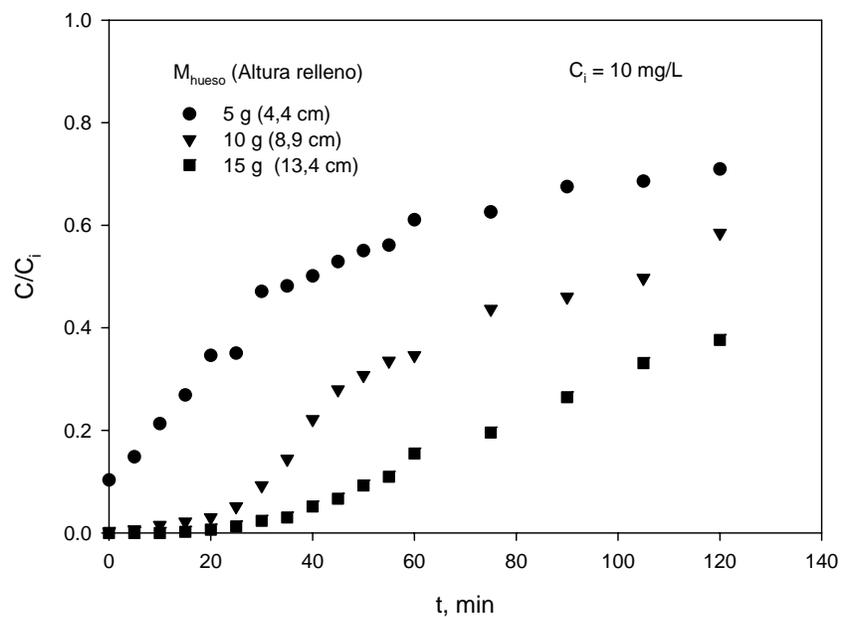


Figura 4.47

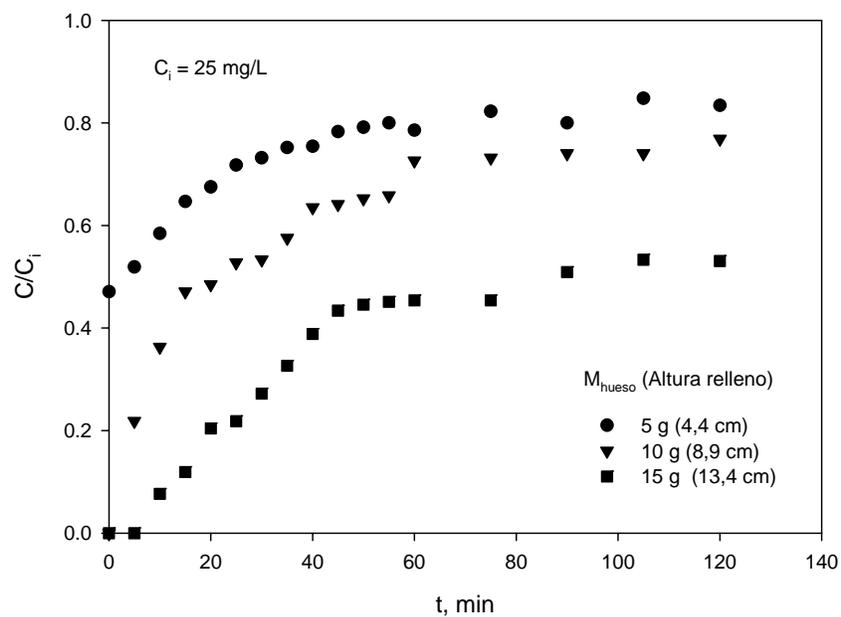


Figura 4.48

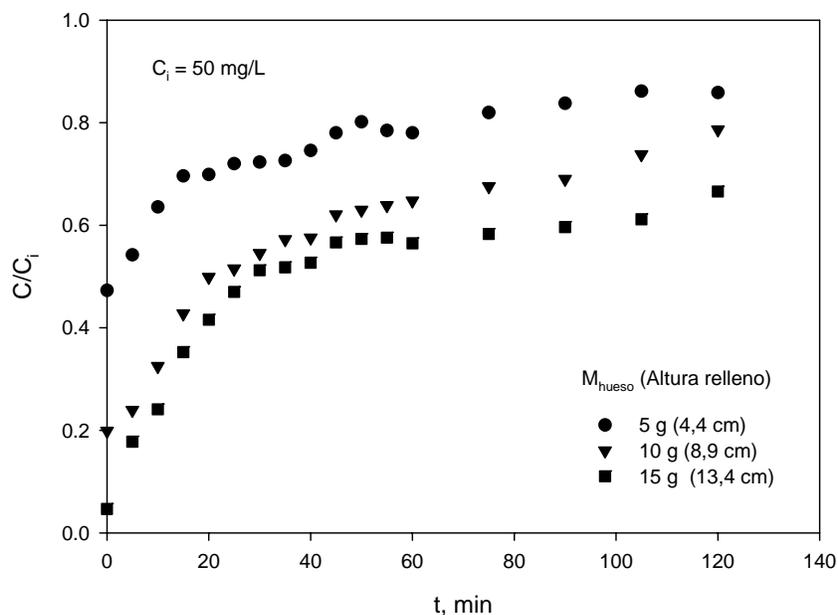


Figura 4.49

Se observa que, para las tres concentraciones utilizadas, a medida que aumenta la altura de lecho se incrementa la cantidad de cromo retirado, lo que también se pone de manifiesto si se observa la variación en el tiempo de servicio, ya que, para una concentración inicial de 10 mg/L y una concentración del efluente de 1 mg/L (Figura 4.47), el tiempo varía aproximadamente de 0,5 min a 55 min cuando la altura de relleno aumenta de 4,4 cm a 13,4 cm. De forma similar, también se observa que el tiempo necesario para alcanzar la saturación de la columna es mayor a medida que aumenta la altura de relleno, necesitándose en algunos casos un tiempo superior a los 120 min empleados.

A partir de los resultados obtenidos para una concentración inicial de cromo de 10 mg/L, se ha relacionado el tiempo de servicio o ruptura con la altura de relleno mediante el modelo BDST (ecuación 4.45). Si se representan los valores del tiempo de ruptura, t_r , frente a la altura de relleno, Z , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen se determinan los parámetros del modelo.

Los resultados obtenidos indican que el modelo BDST reproduce de forma aceptable los datos experimentales ($r^2 = 0,994$), obteniéndose un valor de la capacidad de sorción del lecho, $N_0 = 68,95$ mg/L, y de la constante de velocidad, $K_a = 8,81 \cdot 10^{-3}$ L/mg·min. Sustituyendo los valores de estos parámetros en la ecuación 4.45, se obtiene la siguiente expresión,

$$t_r = \frac{68,95 Z}{C_i v} - \frac{1}{8,81 \cdot 10^{-3} C_i} \ln \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) \quad (4.59)$$

Esta expresión puede ser utilizada para obtener el tiempo de servicio para otras condiciones de operación, es decir, para otros caudales de alimentación y otras concentraciones iniciales de cromo, sin necesidad de realizar experimentación adicional. En este sentido, en la Tabla 4.20 se muestran los valores de t_r experimentales y calculados a partir de la ecuación 4.59 para las tres concentraciones iniciales de cromo utilizadas.

Se observa que la ecuación reproduce mejor los resultados experimentales cuanto más baja es la concentración inicial de cromo y mayor la altura de relleno, lo que por otra parte resulta lógico, si se tiene en cuenta que, para tiempos de ruptura muy cortos, se produce un mayor error experimental.

Tabla 4.20

Z, cm	$C_i = 10$ mg/l		$C_i = 25$ mg/L		$C_i = 50$ mg/L	
	t_r , min Exp.	t_r , min Ec. 4.59	t_r , min Exp.	t_r , min Ec. 4.59	t_r , min Exp.	t_r , min Ec. 4.59
4,4	0,48	1,72	--	3,76	--	--
8,9	33,54	28,99	5,97	7,14	--	1,95
13,4	54,38	56,25	12,78	18,05	2,41	7,40

Por otra parte, en la ecuación 4.45 cuando $C_i/C=2$, es decir, cuando la concentración en el efluente es igual al 50% de la inicial, lo que coincidiría con el punto de inflexión de la

curva de ruptura ya que este modelo considera que la curva es simétrica (Cooney (1999)), el logaritmo es igual a cero y la expresión se reduce a la siguiente,

$$t_{50} = \frac{N_0 Z}{C_i v} \quad (4.60)$$

que corresponde a la ecuación de una línea recta que pasa por el origen de coordenadas. En la Figura 4.50 se muestra el ajuste de los resultados experimentales a la ecuación 4.60 para las tres concentraciones iniciales de cromo utilizadas.

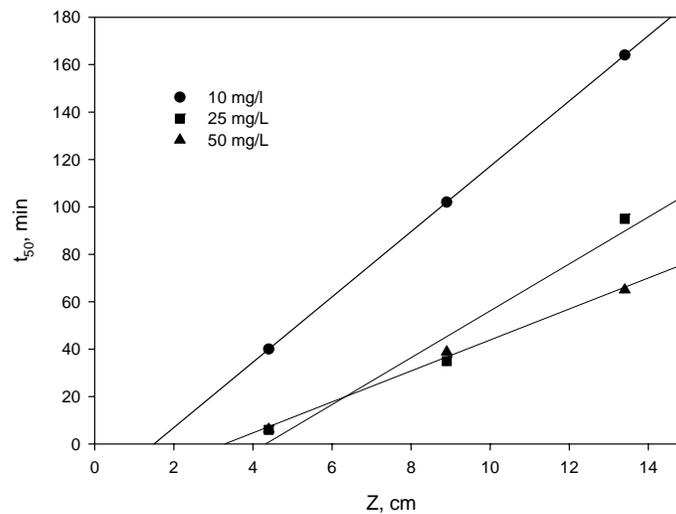


Figura 4.50

Puede observarse que, en ninguno de los casos la línea recta pasa por el origen, existiendo un punto de corte con el eje “x” que correspondería a un valor de Z cuando $t_{50} = 0$. Este valor de altura es denominado “altura de lecho crítica”, e indica la altura de lecho necesaria para que la ruptura sea inmediata ($t_r = 0$), es decir, alcanzar la concentración en el efluente exigida por la legislación correspondiente (Cooney (1999)), y que en este trabajo se ha fijado en 1 mg/L. Los resultados obtenidos muestran que la altura de lecho crítica está comprendida aproximadamente entre 1,5 y 4,2 cm en el margen de concentraciones ensayado, lo que está de acuerdo con lo obtenido por otros investigadores (Sharma y Forster (1995); Low y col. (1999) y Vijayaraghavan y col. (2004)).

4.3.2.3. Curvas de ruptura: ajuste de modelos y determinación de parámetros cinéticos

Con objeto de obtener la curva de ruptura para la biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna, se han realizado experimentos utilizando un tiempo total de funcionamiento de 660 min, lo que permite alcanzar la saturación de la columna, en las condiciones de operación utilizadas. En este sentido, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente, se han elegido los siguientes valores de los parámetros operacionales: caudal = 2 mL/min; pH = 4; masa de hueso = 15 g (equivalente a una altura de relleno de 13,4 cm) y concentraciones iniciales de Cr (III) = 10, 25, 50, 75 y 100 mg/L. Todos los experimentos han sido realizados a una temperatura constante de 25°C. Los resultados obtenidos, se muestran en la Figura 4.51. Puede observarse que, en todos los casos, se alcanza tanto el tiempo de ruptura como el tiempo de saturación, teniendo en cuenta que éste último se ha elegido cuando C/C_i es superior a 0,9, como es usual en este tipo de investigación.

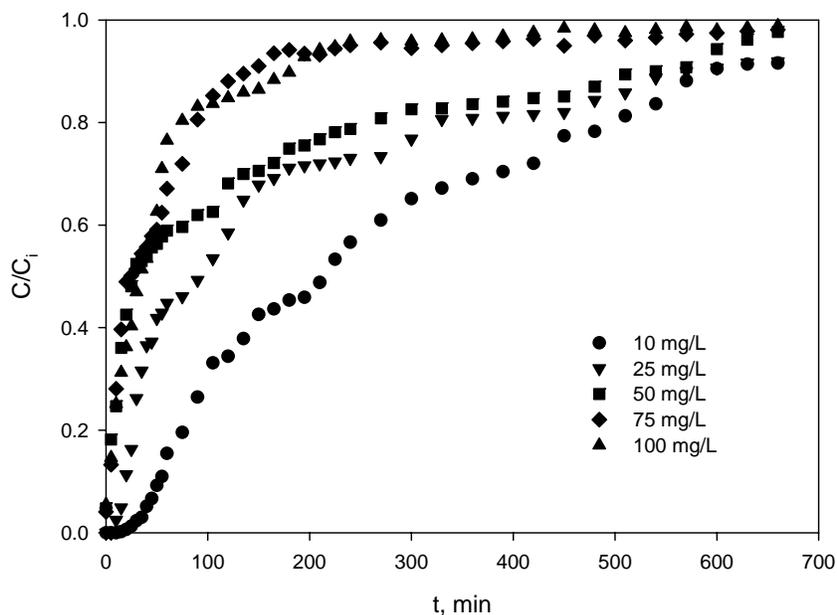


Figura 4.51

A partir de estos resultados se han obtenido los parámetros más significativos de la curva de ruptura: tiempo de ruptura, t_r , cantidad total de metal retenido, q_{total} (ecuación 4.28), cantidad total de metal que pasa por la columna, m_{total} (ecuación 4.29), capacidad de biosorción, q_e (ecuación 4.31) y porcentaje de metal retenido, R (ecuación 4.30); estos cuatro últimos parámetros también se han evaluado cuando se alcanza la saturación en cada caso (q_{ts} , m_{ts} , q_{es} y R_{ts}), es decir, cuando la concentración de salida es igual a $0,9C_i$. Los datos se recogen en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21

C_i , mg/L	t_r , min	q_{total} , mg	m_{total} , mg	q_e , mg/g	R , %	q_{ts} , mg	m_{ts} , mg	q_{es} , mg/g	R_{ts} , %
10	55,0	4,959	12,28	0,331	40,4	4,862	11,16	0,324	43,56
25	13,0	7,889	31,02	0,526	25,4	7,603	26,79	0,507	28,38
50	2,5	12,25	57,09	0,817	21,5	11,03	51,00	0,735	21,64
75	-	11,72	85,87	0,781	13,7	8,235	29,25	0,549	24,73
100	-	12,09	119,5	0,806	10,2	9,414	36,00	0,627	26,15

Se observa que el porcentaje retenido hasta que se alcanza la saturación de la columna, R_{ts} , es significativamente mayor cuando la concentración inicial de cromo es 10 mg/L, a partir de la cual permanece prácticamente constante aunque aumente dicha concentración. Sin embargo, el porcentaje retirado a tiempo total de funcionamiento de la columna, R , va disminuyendo a medida que se eleva la concentración inicial de Cr (III), lo que resulta lógico ya que, cuando la columna se aproxima a la saturación, la retención del metal es muy baja comparada con el volumen de efluente (o la cantidad de metal) que atraviesa la columna, por lo que el porcentaje retenido disminuye considerablemente.

El tiempo de servicio o ruptura, t_r , disminuye de forma importante al aumentar la concentración inicial de Cr (III), tal y como se había puesto de manifiesto en el Apartado 4.3.2.2, no apreciándose dicho tiempo a las concentraciones de 75 mg/L y 100 mg/L (hay que tener en cuenta que el tiempo de ruptura se ha elegido cuando la concentración en el efluente es de 1 mg/L).

La capacidad del sorción del hueso de aceituna, q_e , aumenta al elevarse la concentración inicial de Cr (III) hasta alcanzar un valor próximo a 0,800 mg/g, en el que se mantiene constante aunque continúe aumentando la concentración, siendo por tanto el valor de la máxima capacidad de sorción del hueso en las condiciones experimentales usadas.

Estos resultados experimentales han sido ajustados a cada uno de los modelos desarrollados en el Apartado 4.3.1 con la finalidad de describir el comportamiento de la columna y determinar los parámetros cinéticos correspondientes. En las Figuras 4.52 a 4.56 se recogen los resultados del ajuste para cada una de las concentraciones iniciales de Cr (III) utilizadas, describiéndose, a continuación, la aplicación y los resultados obtenidos para cada uno de los modelos utilizados.

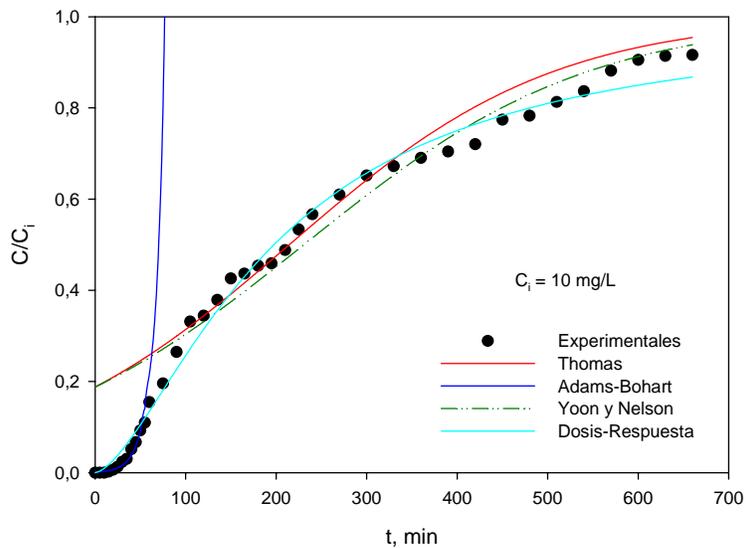


Figura 4.52

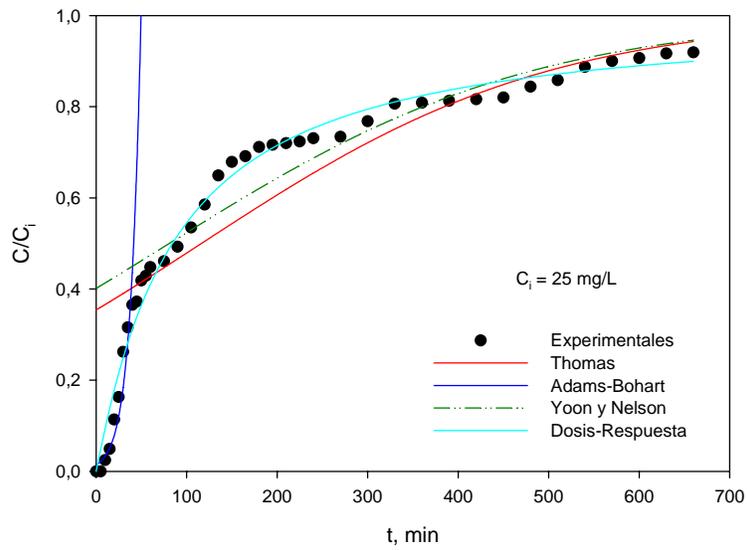


Figura 4.53

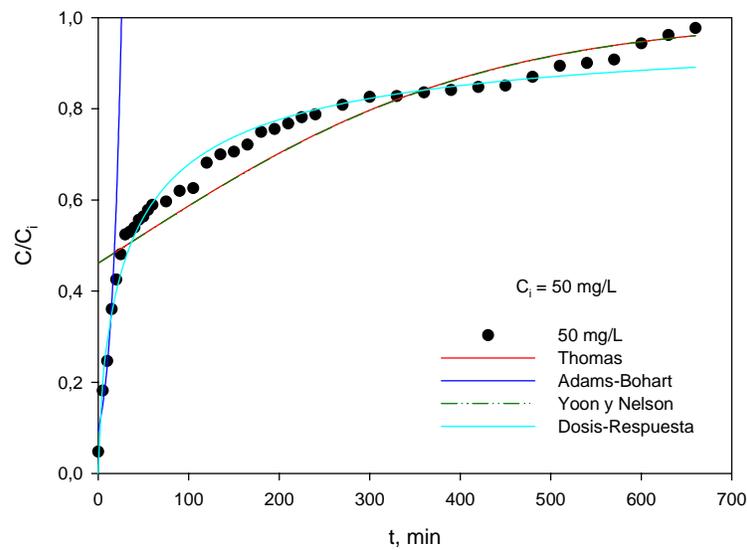


Figura 4.54

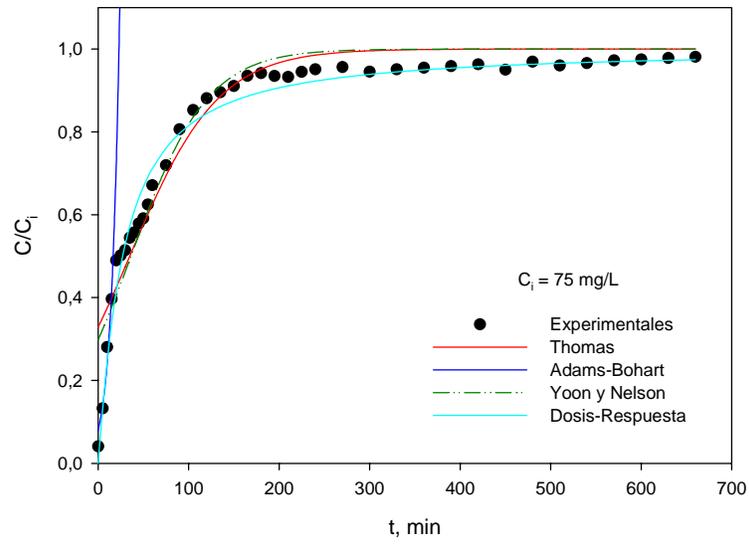


Figura 4.55

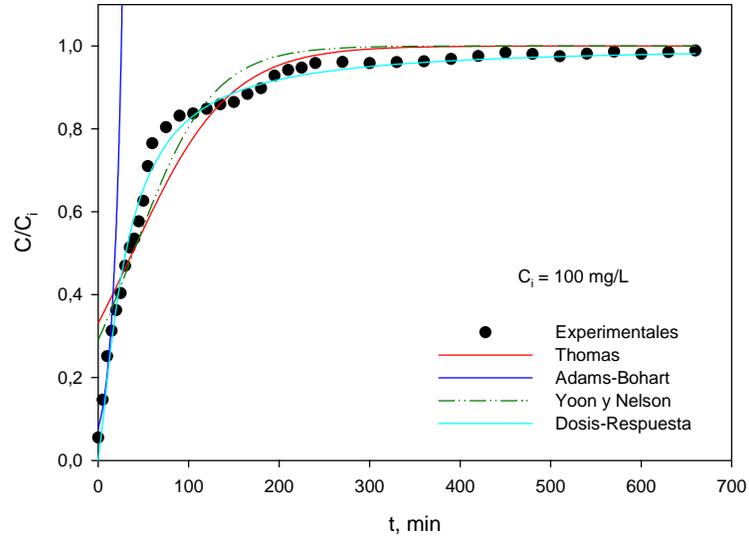


Figura 4.56

• Modelo de Adams-Bohart

Como ya se indicó anteriormente, el modelo de Adams-Bohart es usado para describir la parte inicial de la curva de ruptura, por lo que, de acuerdo con numerosos autores, se utiliza principalmente cuando la concentración en el efluente es inferior a $0,15C_i$ (Sag y Aktay (2001); Aksu y Gönen (2004) y Liao y col. (2004)).

Los datos experimentales se han ajustado al modelo de Adams-Bohart mediante regresión no lineal (ecuación 4.41), utilizando el algoritmo de Marquardt, y mediante regresión lineal (ecuación 4.42), con objeto de comparar los resultados obtenidos por ambos métodos de ajuste. En la Tabla 4.22 se muestran los valores encontrados para los parámetros del modelo, k_{AB} constante cinética (L/mg·min) y N_0 capacidad máxima de sorción volumétrica (mg/L). En la Figura 4.57 se han representado los puntos experimentales y el resultado del ajuste para la parte inicial de la curva de ruptura, con objeto de poner de manifiesto con mayor claridad la aplicación del modelo.

Tabla 4.22

C_i , mg/L	Regresión no lineal			Regresión lineal		
	k_{AB} , L/mg·min	N_0 , mg/L	r^2	k_{AB} , L/mg·min	N_0 , mg/L	r^2
10	$8,26 \cdot 10^{-3}$	65,7	0,98	$8,70 \cdot 10^{-3}$	65,9	0,94
25	$3,65 \cdot 10^{-3}$	99,1	0,94	$3,61 \cdot 10^{-3}$	100,8	0,93
50	$2,11 \cdot 10^{-3}$	94,9	0,93	$2,54 \cdot 10^{-3}$	104,9	0,90
75	$1,69 \cdot 10^{-3}$	127,2	0,95	$2,02 \cdot 10^{-3}$	125,7	0,94
100	$1,11 \cdot 10^{-3}$	197,4	0,92	$1,15 \cdot 10^{-3}$	199,8	0,92

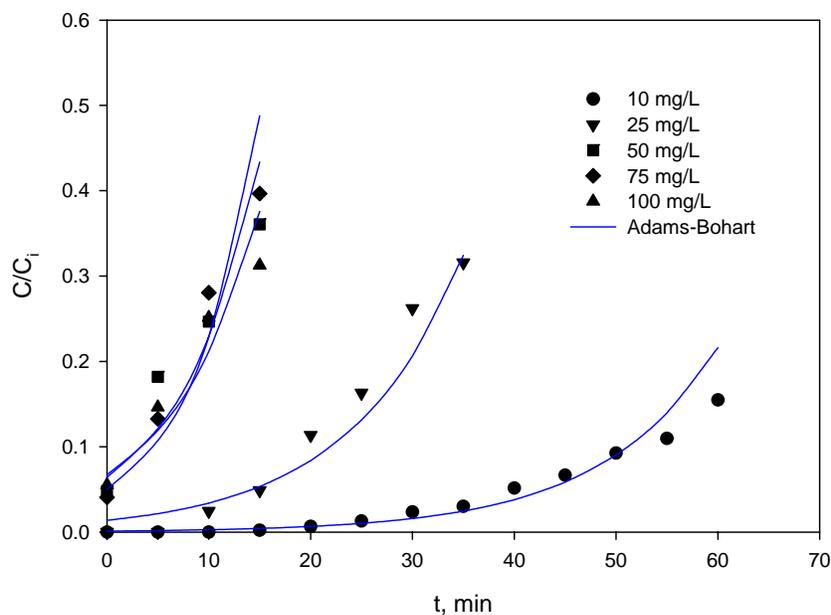


Figura 4.57

El modelo reproduce de forma aceptable la parte inicial de la curva de ruptura para todas las concentraciones utilizadas, como se observa en las Figuras 4.52 a 4.56 y con más detalle en la Figura 4.57, siendo mejor el ajuste mediante regresión no lineal, aunque los valores de los parámetros del modelo son similares en ambos casos. En este sentido, a medida que aumenta la concentración inicial se eleva la capacidad de sorción del lecho pasando de 65,7 mg/L (a 10 mg/L) a 197,4 mg/L (a 100 mg/L). Sin embargo, la constante cinética disminuye a medida que se eleva la concentración inicial pasando de $8,26 \cdot 10^{-3}$ a $1,11 \cdot 10^{-3}$ L/mg·min, en el margen de concentraciones empleado.

Estos resultados están de acuerdo con lo obtenido por otros investigadores estudiando diferentes sistemas soluto-sorbente. En este sentido, Taty-Costodes y col. (2005) encuentran valores de k_{AB} y N_0 que varían de 0,026 a 0,014 L/mg·min y de 328 mg/L a 449 mg/L, respectivamente, para la retención de Pb (II) en columna utilizando como sorbente serrín procedente del árbol *Pinus sylvestris*; Sag y Aktay (2001), estudiando la sorción de Cr (VI) con quitina, indican que la constante k_{AB} disminuye de 1,669 a 0,359

L/mg·min cuando la concentración inicial aumenta de 50 a 265 mg/L, mientras que la capacidad de sorción del lecho aumenta de 535 a 2420 mg/L, en este mismo rango de concentraciones, y Aksu y Gönen (2004) muestran que, para la sorción de fenol con lodos activados, la constante de Adams-Bohart disminuye de 0,0026 a 0,0001 L/mg·min y la capacidad de sorción del lecho aumenta de 498,1 a 3225,9 mg/L cuando la concentración inicial de fenol aumenta de 50 a 500 mg/L.

• Modelo de Thomas

El modelo de Thomas (ecuación 4.43) relaciona la concentración adimensional C/C_i con el volumen de efluente o el tiempo de operación, mediante dos parámetros, la constante de velocidad de Thomas, k_{Th} , y la concentración de soluto en la fase sólida, q_0 . Este modelo se ha aplicado para un margen de concentraciones en el efluente comprendidas entre 1 mg/L y $0,9C_i$ mg/L, es decir, entre el tiempo de ruptura y el tiempo de saturación de la columna, lo que es frecuente en las investigaciones de este tema. El ajuste de los datos experimentales a este modelo se ha realizado por regresión no lineal utilizando el algoritmo de Marquardt, ya que ha proporcionado mejores resultados y permite utilizar todos los puntos de la curva, a pesar de disponer de la forma linealizada del modelo (ecuación 4.44). En la Tabla 4.23 se recogen los resultados obtenidos para cada una de las concentraciones iniciales de Cr (III) utilizadas. También se ha incluido los valores de la cantidad total de cromo retenida por el hueso, q_{total} , en mg (ecuación 4.28), obtenida a partir del ajuste del modelo, con objeto de compararlos con los obtenidos a partir de los datos experimentales (Tabla 4.21).

Tabla 4.23

C_i , mg/L	k_{Th} , mL/mg·min	q_0 , mg/g	r^2	q_{total} , mg
10	0,683	0,286	0,95	4,716
25	0,344	0,362	0,84	7,299
50	0,179	0,330	0,80	10,441
75	0,464	0,317	0,90	6,009
100	0,415	0,451	0,93	7,855

Puede observarse que el modelo de Thomas no reproduce de forma aceptable, en algunos casos, los datos experimentales, obteniéndose valores de r^2 inferiores a 0,90. La concentración de cromo en el hueso, q_0 , varía de 0,286 mg/g a 0,451 mg/g en el rango de concentraciones iniciales empleadas, lo que está de acuerdo con lo obtenido por otros investigadores (Yan y Viraraghavan (2001); Fu y Viraraghavan (2003) y Aksu y Gönen (2004)). Sin embargo, la constante cinética, k_{Th} , tiende a disminuir a medida que aumenta la concentración, aunque este efecto se pone de manifiesto especialmente al pasar de 10 mg/L a 50 mg/L, ya que, para 75 y 100 mg/L aumenta de nuevo, aunque su valor sigue siendo inferior al obtenido con 10 mg/L. Los valores de q_{total} son inferiores a los encontrados a partir de los datos experimentales, especialmente para las concentraciones iniciales de cromo más elevadas, lo que, de nuevo indica, la no reproducibilidad de los resultados mediante este modelo.

• Modelo de Yoon y Nelson

El modelo de Yoon y Nelson (ecuación 4.51) relaciona, al igual que el modelo de Thomas, el parámetro adimensional C/C_i con el tiempo de operación, mediante dos parámetros, k_{YN} y τ , correspondientes a la constante cinética y al tiempo requerido para retener el 50% del sorbato inicial, respectivamente.

Este modelo se ha aplicado para un margen de concentraciones en el efluente comprendidas entre 1 mg/L y $0,9C_i$ mg/L, es decir, entre el tiempo de ruptura y el tiempo de saturación de la columna, al igual que se realizó en la aplicación de la ecuación de Thomas. En la Tabla 4.24 se recogen los resultados encontrados de los dos parámetros del modelo, mediante regresión no lineal, para cada una de las concentraciones iniciales de cromo utilizadas. También se han incluido en la tabla los valores de τ hallados experimentalmente con objeto de comprobar la validez del modelo.

Tabla 4.24

C_i , mg/L	k_{YN} , min^{-1}	τ_{cal} , min	τ_{exp} , min^{-1}	r^2
10	$6,35 \cdot 10^{-3}$	230,7	230	0,95
25	$8,09 \cdot 10^{-3}$	115,7	90	0,84
50	$7,51 \cdot 10^{-3}$	56,9	50	0,80
75	$3,02 \cdot 10^{-2}$	36,6	45	0,90
100	$3,75 \cdot 10^{-2}$	37,4	40	0,93

Se observa que los resultados experimentales, no se reproducen de manera aceptable mediante el modelo de Yoon y Nelson, especialmente a las concentraciones iniciales de Cr (III) de 25 y 50 mg/L. No obstante, los valores de τ calculados son bastante aproximados a los encontrados experimentalmente, lo que indica que, a pesar de no haber obtenido un buen ajuste, los parámetros del modelo son del orden de magnitud de los obtenidos en los ensayos. Así mismo, la constante de Yoon y Nelson, k_{YN} , oscila entre $6,35 \cdot 10^{-3}$ y $3,75 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ cuando la concentración aumenta de 10 a 100 mg/L. El hecho de que la constante de velocidad sea mayor cuando la concentración inicial de cromo es más elevada podría estar relacionado con el aumento de las fuerzas que controlan la transferencia de materia en la fase líquida. Por otra parte, el tiempo necesario para alcanzar el 50% de retención, τ , disminuye de forma importante al elevar la concentración inicial de cromo, debido a que se produce de forma más rápida la saturación de la columna. Estos resultados, tanto en el valor de los parámetros, como en la reproducibilidad de los datos experimentales mediante el modelo de Yoon y Nelson, son similares a los encontrados por otros investigadores trabajando en diferentes sistemas sorbato-sorbente (Aksu y Gönen (2004); Öztürk y Kavak (2004); Aksu y Gönen (2006) y Senthilkumar y col. (2006)).

• Modelo Dosis-Respuesta

Los resultados experimentales se han ajustado al modelo Dosis-Respuesta (ecuación 4.57) mediante regresión no lineal, usando el algoritmo de Marquardt, obteniéndose los valores de los parámetros que se muestran en la Tabla 4.25.

Tabla 4.25

C_i , mg/l	a	b	q_0 , mg/g	r^2
10	1,561	395,3	0,263	0,99
25	1,065	168,7	0,281	0,98
50	0,719	70,87	0,236	0,98
75	1,135	54,16	0,271	0,98
100	1,291	60,99	0,406	0,99

Se observa que el modelo Dosis-Respuesta reproduce razonablemente bien los resultados experimentales para todas las concentraciones ensayadas, tal y como se había puesto de manifiesto en las Figuras 4.52 a 4.56. Por otra parte, el valor de la concentración de cromo en la fase sólida, q_0 , es muy similar al obtenido a partir del modelo de Thomas (Tabla 4.23), siendo prácticamente constante para todas las concentraciones iniciales de cromo, excepto para 100 mg/L que presenta un valor ligeramente superior.

Si se comparan todos los modelos utilizados, se puede concluir que el modelo de Adams-Bohart puede ser empleado para representar la parte inicial de la curva de ruptura, mientras que el modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce dicha curva en su totalidad y para todas las concentraciones iniciales de cromo utilizadas. Diversos investigadores encuentran resultados similares e indican que el modelo de Dosis-Respuesta minimiza los errores resultantes del uso de otros modelos como el de Thomas, especialmente a bajos y altos valores de tiempo de operación de la columna (Yan y col. (2001); Vaughan y col. (2002); Senthilkumar y col. (2006) y Vijayaraghavan y Prabu (2006)).

• Modelo de Langmuir

Con objeto de comparar los resultados obtenidos en la biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna utilizando una columna de relleno (funcionamiento en continuo) o un tanque agitado (funcionamiento en discontinuo), se ha aplicado el modelo de Langmuir con los resultados experimentales obtenidos en la columna y se han comparado con los obtenidos en discontinuo (Apartado 4.2.1.6). De acuerdo con la isoterma de Langmuir (ecuación 4.18), la representación de C_e/q_e (concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida/la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente) frente a C_e , permite obtener la capacidad máxima de sorción, q_m y la constante b que representa la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

A partir de las ecuaciones 4.27 a 4.32, se han obtenido los valores de C_e y q_e para cada uno de los experimentos realizados y se han ajustado mediante la isoterma de Langmuir. Los resultados del ajuste se muestran en la Figura 4.58.

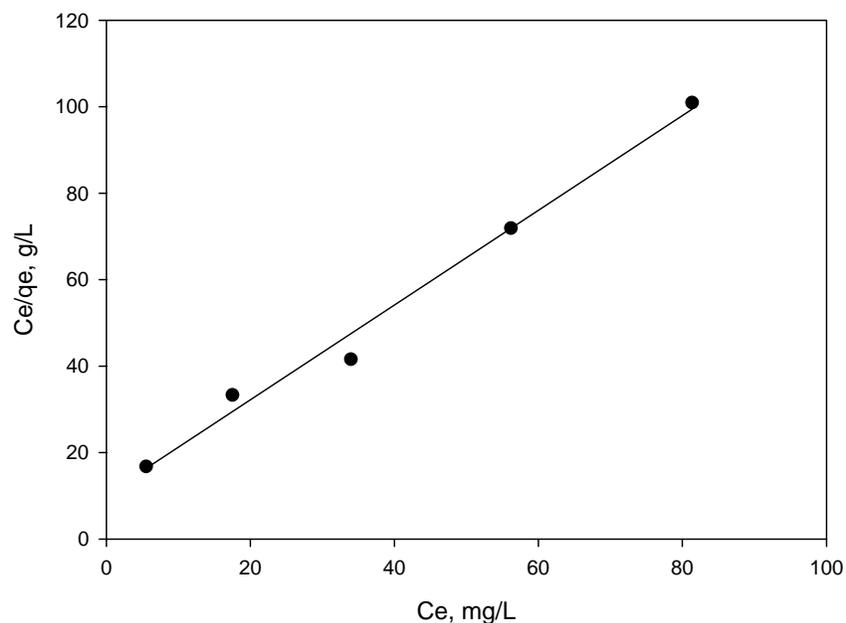


Figura 4.58

Puede observarse que el modelo de Langmuir reproduce bien los resultados experimentales con un valor de $r^2 = 0,98$. La capacidad máxima de sorción obtenida, $q_m = 0,913$ mg/g (próximo al valor experimental, Tabla 4.21), es significativamente inferior a la encontrada para la biosorción de Cr (III) en discontinuo, $q_m = 5,185$ mg/g (Tabla 4.7), mientras que el valor de $b = 0,107$ L/mg es superior al obtenido en discontinuo, $b = 0,0268$ L/mg. Esta diferencia encontrada cuando el proceso de biosorción se realiza de modo discontinuo frente a su realización en continuo podría estar justificada si se tiene en cuenta que en el tanque agitado las partículas se mueven libremente existiendo una mezcla más completa de las partículas del sorbente en la solución del sorbato, lo que proporcionaría una mejor interacción entre los lugares activos del sólido y los iones del metal y, por tanto, dando lugar a una mayor velocidad de transferencia de materia y a una retención de los iones metálicos más elevada (Bai y Abraham (2005) y Deepa y col. (2006)).

4.3.2.4. Evolución del pH

Finalmente, se ha realizado un seguimiento del pH en los experimentos de biosorción de Cr (III) en columna, con objeto de ver su evolución y comparar los resultados con los obtenidos en los experimentos realizados en discontinuo. En la Figura 4.59 se ha representado la variación del pH con el tiempo de contacto.

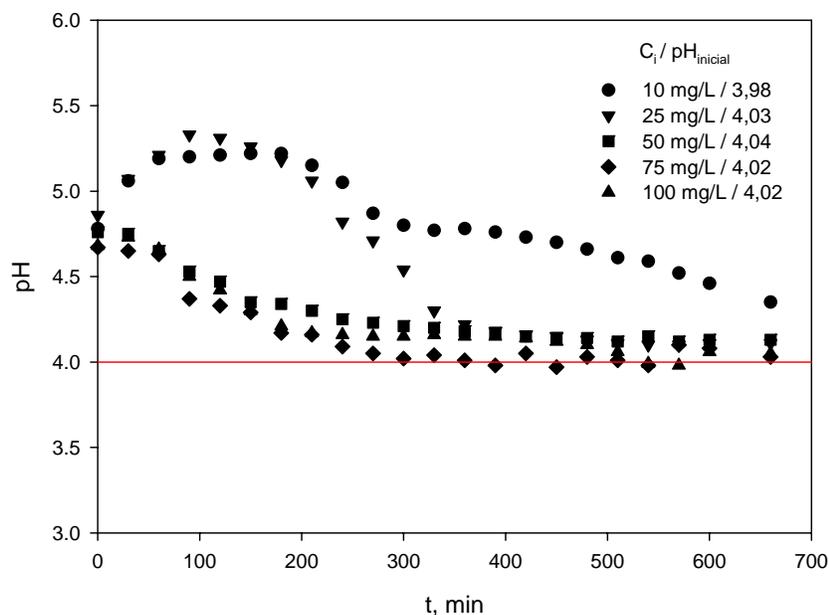


Figura 4.59

Se observa como el pH aumenta al comienzo de la operación, disminuyendo posteriormente a medida que transcurre el tiempo hasta llegar a alcanzar prácticamente el valor inicial ($\text{pH} = 4$), siendo el efecto más acusado a medida que la concentración inicial de Cr (III) utilizada es menor. Esta variación del pH prácticamente coincide con la evolución que sufre la retención de cromo, es decir, en la fase inicial de la curva de ruptura, cuando la retención de cromo es más elevada, es cuando se produce un aumento del pH, para posteriormente ir disminuyendo al mismo tiempo que se produce la disminución en la retención del metal.

Estos resultados son similares a los encontrados en el estudio del pH en los experimentos de biosorción de Cr (III) en discontinuo (Figura 4.8), y puede estar justificado por la posible retención de H^+ por el hueso, con el consiguiente aumento del pH del medio. A medida que el hueso se satura, va disminuyendo la posibilidad de retención y el pH tiende a mantener su valor inicial.

4.3.3. Biosorción de Cr (VI)

Con objeto de estudiar la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna mediante contacto continuo en una columna de relleno, se han realizado experimentos para lo cual, de acuerdo con lo obtenido en el estudio de biosorción de Cr (VI) en discontinuo (Apartado 4.2.2) y con los resultados del estudio de biosorción de Cr (III) en columna (Apartado 4.3.2), se han seleccionado los siguientes valores de los parámetros operacionales: concentración inicial de Cr (VI) = 10 mg/L; pH = 2; masa de hueso = 15 g (equivalente a una altura de relleno de 13,4 cm); caudal = 2 mL/min y tiempo de contacto 600 min. El tiempo cero se ha asignado a la salida de la columna y para cada una de las muestras tomadas se ha realizado análisis para la determinación del Cr total, mediante espectrofotometría de absorción atómica, del Cr (VI), por espectrofotometría de UV usando el método de la 1,5-difenilcarbocida, obteniendo, por tanto, la concentración de Cr (III) por diferencia. En la Figura 4.60 se ha representado la concentración de cromo en disolución frente al tiempo de operación.

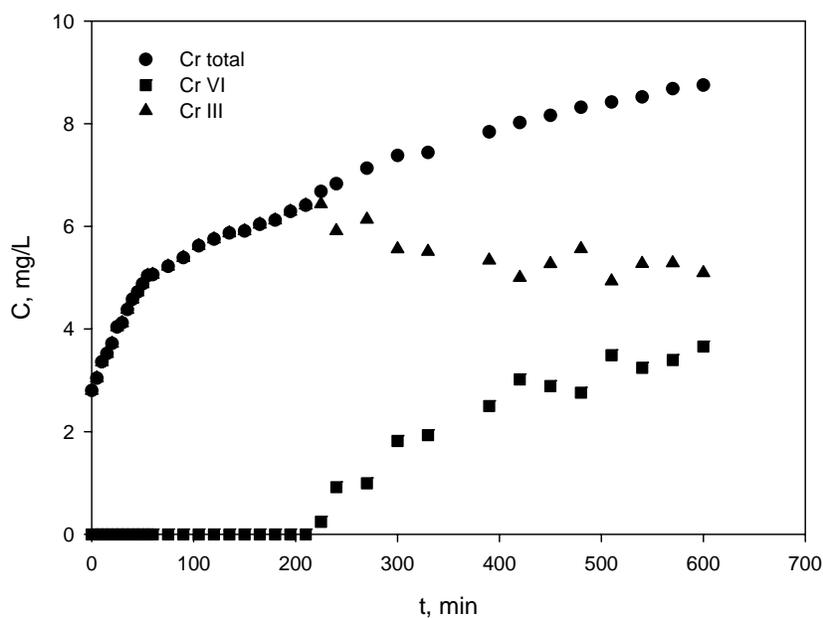


Figura 4.60

Se observa que, inicialmente, no aparece Cr (VI) en el efluente, lo que indica que es retenido por el hueso y, además, se produce su reducción a Cr (III), ya que éste aparece en disolución. A medida que transcurre el tiempo, aumenta la concentración de Cr (III), aunque aún no aparece Cr (VI) en el efluente, por lo que, aunque se sigue reteniendo Cr (VI), se favorece la reducción del mismo a Cr (III). Sin embargo, a partir de aproximadamente 200 minutos de tiempo de funcionamiento, comienza a aparecer Cr (VI) en el efluente, lo que indica, como ya se explicó anteriormente, que se entra en la zona de transferencia de materia en la que el hueso empieza a saturarse, de forma que aumenta la concentración de Cr (VI) y al mismo tiempo se produce una disminución en la concentración de Cr (III). Este hecho se justifica, de acuerdo con lo comentado en el Apartado 4.2.2, teniendo en cuenta que el proceso de reducción de Cr (VI) a Cr (III) se produce solamente en presencia del biosorbente, por lo que, a medida que transcurre la operación, el hueso de aceituna se va saturando y, por tanto, no puede contribuir a dicho proceso.

Por otra parte, observando la evolución de la concentración de Cr total, se pone de manifiesto (tal y como ocurría en los ensayos en discontinuo) que el proceso de reducción es muy importante ya que llega a suponer, en algunos casos, hasta el 50% del Cr (VI) que se elimina.

Así mismo, en la Figura 4.60 se observa que no se ha alcanzado la saturación, por lo que se decidió realizar un experimento en las mismas condiciones anteriormente indicadas, pero con un tiempo total de funcionamiento de 2125 minutos. También se realizó un experimento con una concentración inicial de Cr (VI) de 25 mg/L, con objeto de comprobar el efecto del aumento de dicha concentración, aunque ya se habían analizado en los ensayos en discontinuo y en el estudio de la biosorción de Cr (III) en continuo. Igualmente, se efectuó un seguimiento del pH durante todo el experimento, al ser uno de los parámetros que más influyen tanto en el proceso de biosorción como en el de reducción, como ya se comentó en el Apartado 4.2.2. En las Figuras 4.61 y 4.62 se recogen los resultados

obtenidos para ambas concentraciones iniciales (10 y 25 mg/L respectivamente) y en la Figura 4.63 se ha representado la evolución del pH.

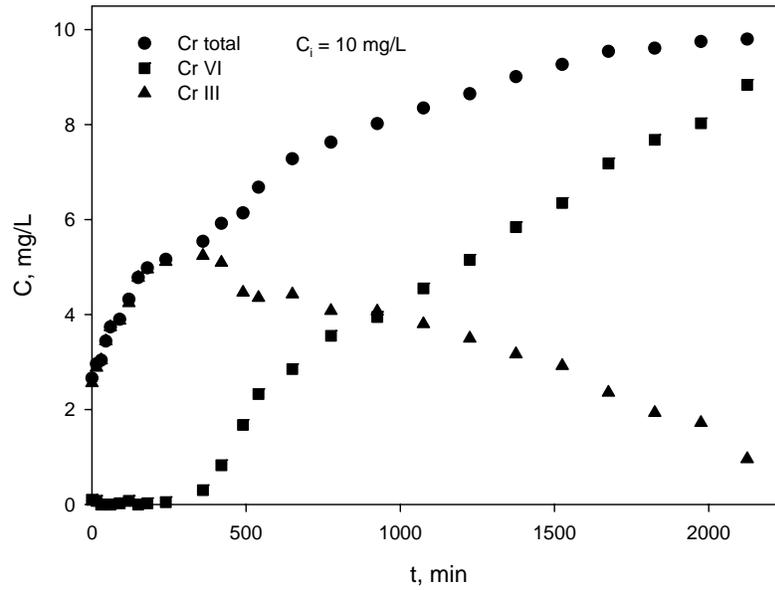


Figura 4.61

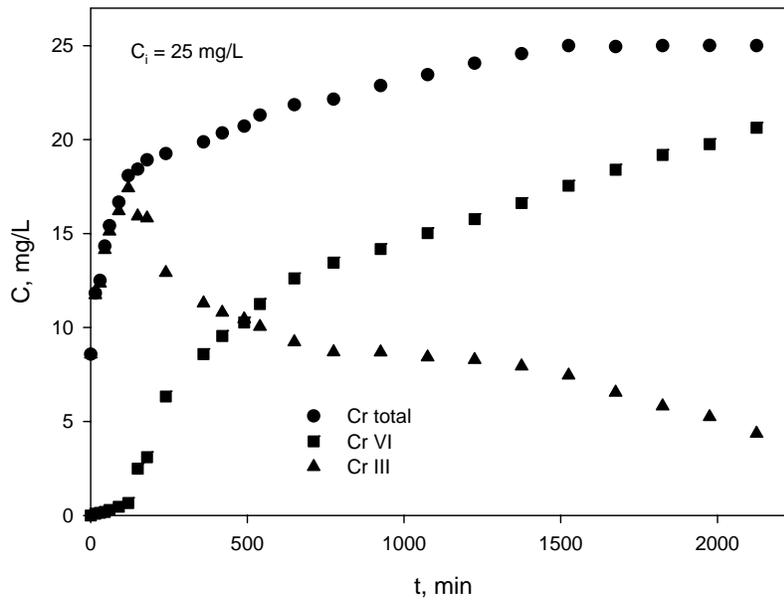


Figura 4.62

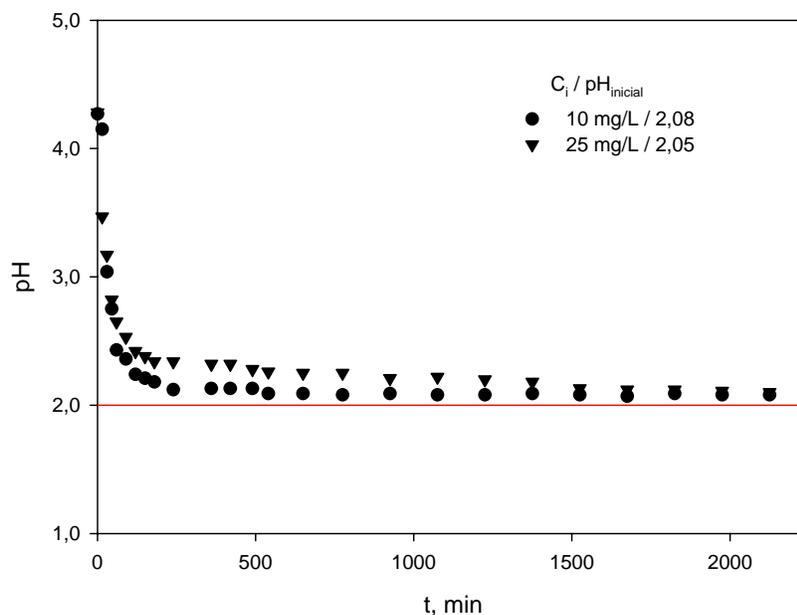


Figura 4.63

Se observa que, para las dos concentraciones iniciales de cromo, se alcanza la saturación, siendo similar en ambos casos la evolución en la concentración, es decir, a medida que transcurre el tiempo, la concentración de Cr (VI) aumenta y la concentración de Cr (III) disminuye hasta ser prácticamente despreciable (lo que indica que no tiene lugar la reducción) y la concentración de Cr (VI) tiende a coincidir con la concentración total y, por tanto, con la inicial.

Si se comparan los resultados obtenidos para las dos concentraciones, se pone de manifiesto que, tanto el tiempo de ruptura como el tiempo necesario para alcanzar la saturación, resultan inferiores cuando se aumenta la concentración inicial de Cr (VI), lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de biosorción de Cr (III) en columna (Figura 4.51).

Con respecto a la evolución del pH (Figura 4.63), se observa con claridad que en los primeros instantes de operación es mucho más elevado que el pH ajustado para el experimento ($\text{pH} = 2$), llegando a valores próximos a 4,0, para disminuir de forma rápida

hasta alcanzar un valor cercano a 2,2, aproximadamente a los 250 minutos de funcionamiento, a partir del cual el pH disminuye lentamente hasta llegar al valor inicial. Esta elevación del pH está relacionada con el consumo de H^+ que se produce tanto por las posibles reacciones de reducción de Cr (VI) a Cr (III) que tengan lugar, como por la protonación de los grupos activos del sorbente, tal y como se explicó en el estudio de la influencia del pH en la biosorción de Cr (VI) en discontinuo (Apartado 4.2.2.1).

Con objeto de obtener los parámetros más significativos de la curva de ruptura para Cr (VI) y Cr total, en la Figuras 4.64 y 4.65 se han representado los valores de C/C_i frente al tiempo para las dos concentraciones iniciales de cromo ensayadas, 10 y 25 mg/L, respectivamente. En la Tabla 4.26 se recogen los resultados encontrados para dichos parámetros determinados experimentalmente y a partir de las ecuaciones 4.28 a 4.31. También se ha determinado la capacidad de reducción del hueso (lo que permite poner de manifiesto con mayor claridad la contribución de este proceso en la eliminación del Cr (VI)) mediante la siguiente expresión (Romero-González y col. (2005)),

$$q_{eR} = \frac{q_R}{m} \quad (4.61)$$

donde

q_{eR} es la capacidad de reducción del hueso, mg/g

q_R es la cantidad de Cr (III) que ha aparecido como consecuencia de la reducción, mg, y viene determinado por la siguiente expresión,

$$q_R = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{CrIII} dt \quad (4.62)$$

donde

C_{CrIII} es la concentración de Cr (III) que hay en disolución a cada valor del tiempo, mg/g

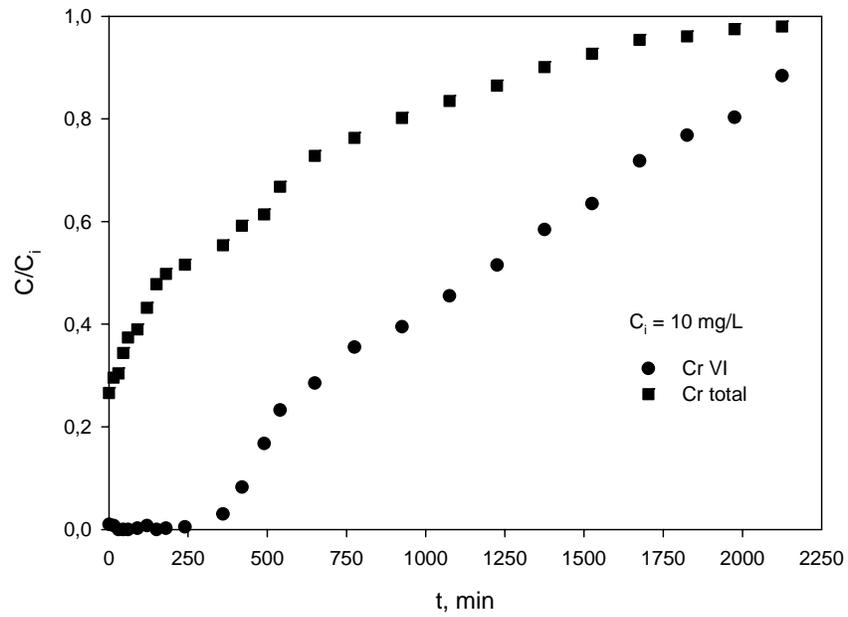


Figura 4.64

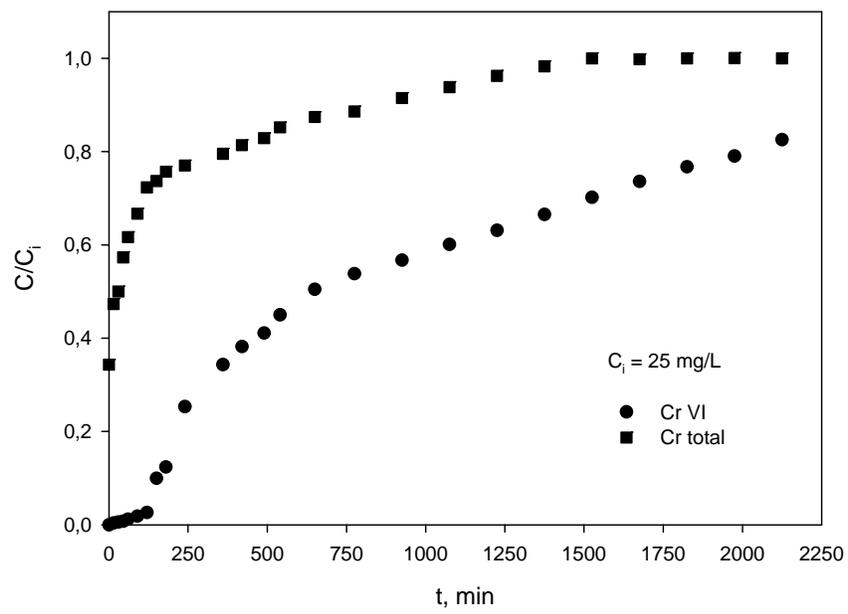


Figura 4.65

Tabla 4.26

Cr (VI)							
C_i, mg/L	t_r, min	q_{total}, mg	m_{total}, mg	q_e, mg/g	R, %	q_R, mg	q_{eR}, mg/g
10	462	24,15	42,50	1,610	56,82	14,81	0,987
25	126	48,06	106,2	3,204	45,23	37,72	2,515
Cr total							
C_i, mg/L	t_r, min	q_{total}, mg	m_{total}, mg	q_e, mg/g	R, %	q_R, mg	q_{eR}, mg/g
10	-	9,34	42,50	0,623	21,98	-	-
25	-	10,34	106,2	0,689	9,73	-	-

Se observa que, para Cr (VI), el tiempo de ruptura disminuye sensiblemente al aumentar la concentración inicial; sin embargo, la cantidad total de Cr (VI) retenida y, por tanto, la capacidad de sorción, prácticamente se duplican al elevar la concentración inicial, pasando de 1,610 mg/g para una concentración de 10 mg/L a 3,204 mg/g para 25 mg/L. El porcentaje de recuperación disminuye ligeramente al aumentar la concentración inicial, ya que la cantidad total de Cr (VI) que pasa a través de la columna, m_{total} , se eleva considerablemente al aumentar dicha concentración.

Por otra parte, los valores encontrados para la capacidad de reducción muestran que dicho proceso contribuye de forma importante a la eliminación del Cr (VI) presente inicialmente en la disolución, ya que su valor a 10 mg/L es de 0,987 mg/g, frente a 1,610 mg/g que representa la capacidad de sorción del hueso y a 25 mg/L es de 2,515 mg/g, frente a una capacidad de sorción de 3,204 mg/g. Este hecho también se comprueba si se observan los datos para Cr total, ya que, la capacidad de retención total (0,623 y 0,689 mg/g a 10 y 25 mg/L, respectivamente) representa la capacidad de sorción de Cr (VI) menos la capacidad de reducción.

Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por otros investigadores. Sharma y Forster ((1995), usando una turba comercial, indican que el proceso de biosorción en columna de Cr (VI) es un fenómeno complejo, donde la sorción y la reacción de

reducción tienen la misma importancia y que la reacción parece ocurrir sólo en el exterior de la superficie del sólido, mientras la retención de Cr (VI) puede ocurrir en el exterior y en la superficie interna de los microporos. Romero-González y col. (2005) indican que la biomasa de *Agave lechuguilla* presenta la misma capacidad de sorción y de reducción de Cr (VI) y sugieren que la reducción tiene lugar en la superficie externa de la biomasa. Park y col. (2005a) proponen un nuevo modelo para la eliminación de Cr (VI) con *A. niger* que está formado por dos mecanismos: uno de los mecanismos es reducción directa de Cr (VI) a Cr (III) por contacto con la biomasa y el segundo mecanismo consiste en la unión del Cr (VI) con grupos funcionales de la superficie del sólido cargados positivamente, la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por grupos adyacentes que tengan un valor del potencial de reducción menor que el del Cr (VI) y la liberación del Cr (III) formado por repulsión electrostática entre los grupos funcionales positivamente cargados y el catión Cr^{+3} .

De esta forma, en el proceso de biosorción de Cr (VI), hay que tener en cuenta que la capacidad de biosorción del mismo incluye ambos efectos (biosorción-reducción) y por tanto los resultados pueden no ser equivalentes a los obtenidos con otros metales pesados.

Si se comparan estos resultados con los encontrados en la biosorción de Cr (III) en continuo (Tabla 4.21), se pone de manifiesto que el hueso de aceituna presenta una mayor capacidad de retención de Cr (VI) ya que, para una concentración inicial de 10 mg/L, la capacidad de sorción es de 1,610 mg/g, frente a una capacidad de sorción de 0,331 mg/g obtenida para el Cr (III). Este hecho también se observa si se compara el tiempo de ruptura (462 min para Cr (VI) y 55 min para Cr (III)) que es considerablemente superior en la biosorción de Cr (VI).

Igualmente, la capacidad de biosorción del hueso de aceituna encontrada en los experimentos realizados en discontinuo (Apartado 4.2.2) es inferior a la obtenida en continuo, sobre todo en lo que se refiere al Cr (VI) aunque hay que tener en cuenta que, en discontinuo, la contribución de la reducción de Cr (VI) a Cr (III) es bastante inferior. Este hecho puede justificarse si se considera que, en los experimentos en discontinuo, el proceso

de biosorción se produce de forma rápida y, por tanto, disminuye la disponibilidad de lugares activos en el sorbente para que tenga lugar la reducción.

Por otra parte, diversos autores explican las posibles causas por las que la capacidad de sorción en los procesos realizados en columna puede ser superior a la obtenida cuando se realizan en discontinuo. Akinbiyi (2000) indica que los procesos de biosorción están impulsados por la concentración de sorbato en la disolución y, en las operaciones en discontinuo, ésta disminuye a medida que el experimento progresa mientras que en las operaciones en columna el sorbente está continuamente en contacto con una disolución que tiene una concentración de sorbato prácticamente constante. Cussler (1997) indica que la disposición en columna puede ser similar a un reactor de flujo pistón, capaz de conseguir mejores rendimientos que cualquier tanque agitado en las mismas condiciones; además, la disposición en columna al ser más compacta, permite una transferencia de materia más rápida.

Otros autores proponen una justificación adicional basada en la hipótesis de que en la columna sea posible la existencia de sorción en multicapa, mientras que en discontinuo la propia agitación impide este fenómeno (McKay y Bino (1985)). Además, hay que tener en cuenta el/los mecanismos por los que tiene lugar el proceso de biosorción, que en la mayor parte de los casos no están claramente definidos, por lo que el comportamiento y los resultados del proceso cuando se produce de forma discontinua o continua pueden ser diferentes, y tienen que ser estudiados y analizados de manera individual (Rivero Martínez (2002)).

4.3.3.1. *Curvas de ruptura: ajuste de modelos y determinación de parámetros cinéticos*

Los resultados experimentales obtenidos en la biosorción de Cr (VI) en columna han sido ajustados a cada uno de los modelos desarrollados en el Apartado 4.3.1 y se han determinado los parámetros cinéticos correspondientes.

Las condiciones que se han utilizado para el ajuste de cada uno de los modelos han sido las mismas empleadas en la biosorción de Cr (III) (Apartado 4.2.3) y se resumen a continuación:

- Todos los modelos han sido ajustados mediante regresión lineal y regresión no lineal (utilizando el algoritmo de Marquardt), obteniéndose, en este último caso, mejores resultados por lo que ha sido el método seleccionado para la determinación de los parámetros de cada modelo.

- Modelo de Adams-Bohart: se utiliza para describir la parte inicial de la curva de ruptura, por lo que se ha aplicado cuando la concentración en el efluente es inferior a $0,15C_i$.

- Modelo de Thomas: este modelo se ha aplicado para un margen de concentraciones en el efluente comprendidas entre 1 mg/L y $0,9C_i$ mg/L, es decir, entre el tiempo de ruptura y el tiempo de saturación de la columna.

- Modelo de Yoon y Nelson: este modelo que, como ya se comentó anteriormente, es equivalente al modelo de Thomas, también se ha aplicado para un margen de concentraciones en el efluente comprendidas entre el tiempo de ruptura y el tiempo de saturación de la columna.

- Modelo de Dosis-Respuesta: este modelo ha sido aplicado a toda la curva de ruptura.

En las Figuras 4.66 y 4.67 se muestran los resultados del ajuste para las dos concentraciones iniciales de Cr (VI) utilizadas (10 y 25 mg/L, respectivamente) y en la Tabla 4.27 se recogen los valores de los parámetros para cada uno de los modelos empleados.

A continuación se comentan los resultados obtenidos de la aplicación de los distintos modelos a la biosorción de Cr (VI) en columna.

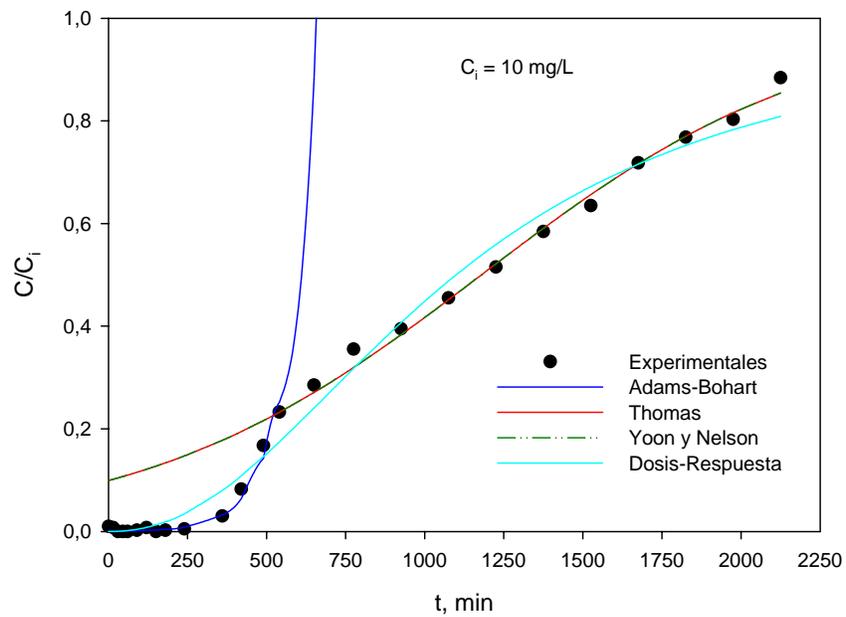


Figura 4.66

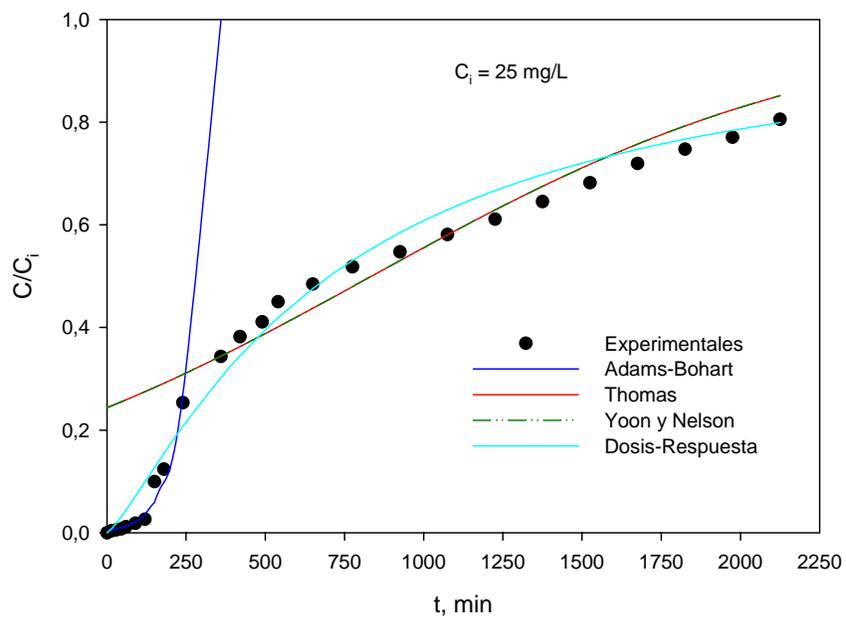


Figura 4.67

Tabla 4.27

Modelo de Adams-Bohart				
C_i, mg/L	k_{AB}, L/mg·min	N₀, mg/L	r²	
10	1,14·10 ⁻³	561,4	0,99	
25	6,75·10 ⁻⁴	674,3	0,97	
Modelo de Thomas				
C_i, mg/L	k_{Th}, mL/mg·min	q₀, mg/g	r²	
10	0,187	1,573	0,99	
25	0,0542	2,786	0,93	
Modelo de Yoon y Nelson				
C_i, mg/L	k_{YN}, min⁻¹	τ_{cal}, min	τ_{exp}, min⁻¹	r²
10	1,87·10 ⁻³	1179,2	1187	0,99
25	1,35·10 ⁻³	835,8	650	0,93
Modelo de Dosis-Respuesta				
C_i, mg/l	A	b	q₀, mg/g	r²
10	2,187	2198,4	1,466	0,99
25	1,248	1405,9	2,343	0,99

• Modelo de Adams-Bohart

Se observa que el modelo de Adams-Bohart reproduce la parte inicial de la curva de ruptura para las dos concentraciones utilizadas. La capacidad de sorción volumétrica del lecho, N_0 , aumenta al elevar la concentración inicial de Cr (VI) pasando de 561,4 mg/L a 674,3 mg/L; sin embargo, la constante cinética, k_{AB} , disminuye al elevar la concentración pasando de $1,14 \cdot 10^{-3}$ L/mg·min a $6,75 \cdot 10^{-4}$ L/mg·min para 10 mg/L y 25 mg/L, respectivamente. Estos resultados siguen la misma tendencia que los encontrados en la biosorción de Cr (III) (Tabla 4.22) aunque con valores de N_0 muy superiores, lo que ya se había puesto de manifiesto al determinar la capacidad de sorción del biosorbente para Cr (VI) a partir de los resultados experimentales (Tabla 4.26).

• **Modelo de Thomas**

El modelo de Thomas reproduce de forma aceptable los resultados experimentales para las dos concentraciones empleadas. Los valores encontrados para la concentración de cromo en el hueso, q_0 , son similares a los resultados obtenidos para la capacidad de sorción del hueso, q_e (Tabla 4.26), lo que confirma, en este caso, la reproducibilidad de los datos experimentales mediante este modelo. Por otra parte, la constante de Thomas disminuye al aumentar la concentración inicial de Cr (VI) lo que coincide con los resultados obtenidos en la biosorción de Cr (III) en columna (Tabla 4.23).

• **Modelo de Yoon y Nelson**

El modelo de Yoon y Nelson es equivalente al modelo de Thomas, por tanto, los resultados obtenidos con respecto al ajuste de los datos experimentales han sido similares. La constante cinética, k_{YN} , disminuye ligeramente al elevar la concentración de Cr (VI), siendo del mismo orden de magnitud de los valores obtenidos para Cr (III) (Tabla 4.24). El tiempo necesario para alcanzar el 50% de retención, τ , disminuye con el aumento de la concentración, lo que resulta lógico ya que, como se había observado en las Figuras 4.65 y 4.66, al aumentar la concentración, el proceso de saturación de la columna se produce de forma más rápida. Estos resultados son parecidos a los obtenidos con Cr (III), aunque con valores de τ mucho más elevados para Cr (VI) que para Cr (III). Además, también se observa como los valores de τ determinados a partir del modelo de Yoon y Nelson y los obtenidos experimentalmente son similares, especialmente para la concentración de 10 mg/L, en la que se ha obtenido un mejor ajuste.

• **Modelo Dosis-Respuesta**

Se observa que el modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce los resultados experimentales para las dos concentraciones ensayadas, lo que coincide con lo obtenido en la biosorción de Cr (III). Además, hay que tener en cuenta que este modelo se aplica a toda la curva de ruptura, tal y como puede apreciarse en las Figuras 4.66 y 4.67.

Los valores de q_0 obtenidos son similares a los encontrados con el modelo de Thomas y, a su vez, del orden de magnitud de los valores de la capacidad de sorción del hueso determinados a partir de los datos experimentales (Tabla 4.26), especialmente para la concentración de 10 mg/L.

Comparando todos los modelos utilizados se puede concluir que, el modelo de Adams-Bohart puede ser empleado para representar la parte inicial de la curva de ruptura, y el modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce la curva en su totalidad. Así mismo, los modelos de Thomas y de Yoon y Nelson reproducen de forma aceptable la curva, dentro del margen de concentraciones en que se han empleado.

4.3.3.2. Biosorción de Cr (VI) en dos etapas

Como se ha visto en el apartado anterior, es posible eliminar totalmente el Cr (VI) presente en la disolución, pero aparece Cr (III) procedente del proceso de reducción que, en las condiciones de operación de la columna, no es retenido por el sorbente y, por tanto, permanece en el efluente. Por ello, teniendo en cuenta que el pH es el factor más determinante en la biosorción de cromo, se realizaron experimentos con dos columnas, según el esquema de la instalación mostrado en el Apartado 2.3.4, en las que se operó de la siguiente forma: en la primera columna se pretende eliminar el Cr (VI), para lo cual se fija un $\text{pH} = 2$ y se mantiene un tiempo de funcionamiento de 180 min; la disolución que abandona la primera columna se introduce en un tanque agitado, donde se ajusta de nuevo el pH y se lleva a la segunda columna que opera durante 120 minutos más. En esta segunda columna se pretende eliminar el Cr (III) formado en el proceso de reducción de la primera columna por lo que, el pH de la disolución que entra a la segunda columna, se fija de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de biosorción en discontinuo y en continuo de Cr (III). En este sentido se han realizado tres experimentos con los siguientes valores de pH: $\text{pH } 1^{\text{a}} \text{ columna} = 2/\text{pH } 2^{\text{a}} \text{ columna} = 2$; $\text{pH } 1^{\text{a}} \text{ columna} = 2/\text{pH } 2^{\text{a}} \text{ columna} = 3$; $\text{pH } 1^{\text{a}} \text{ columna} = 2/\text{pH } 2^{\text{a}} \text{ columna} = 4$. Los resultados se muestran en las Figuras 4.68, 4.69 y 4.70.

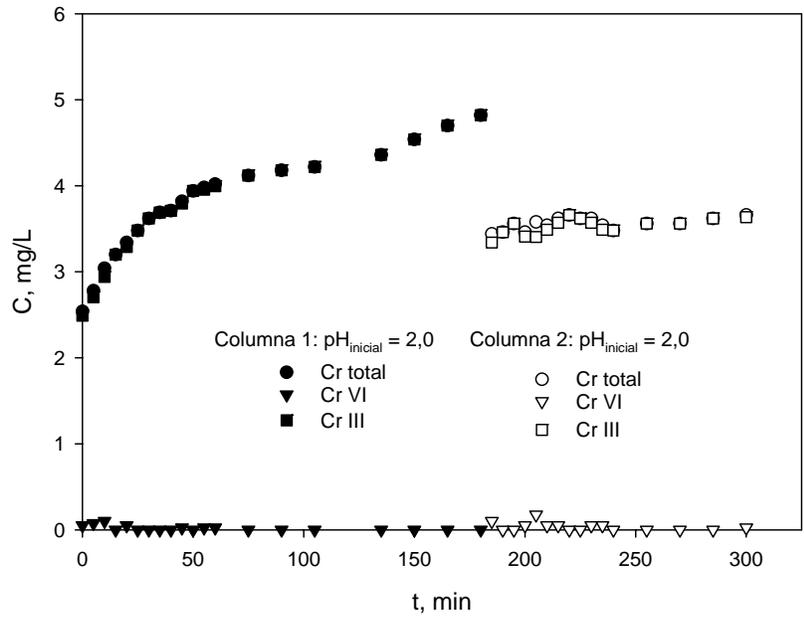


Figura 4.68

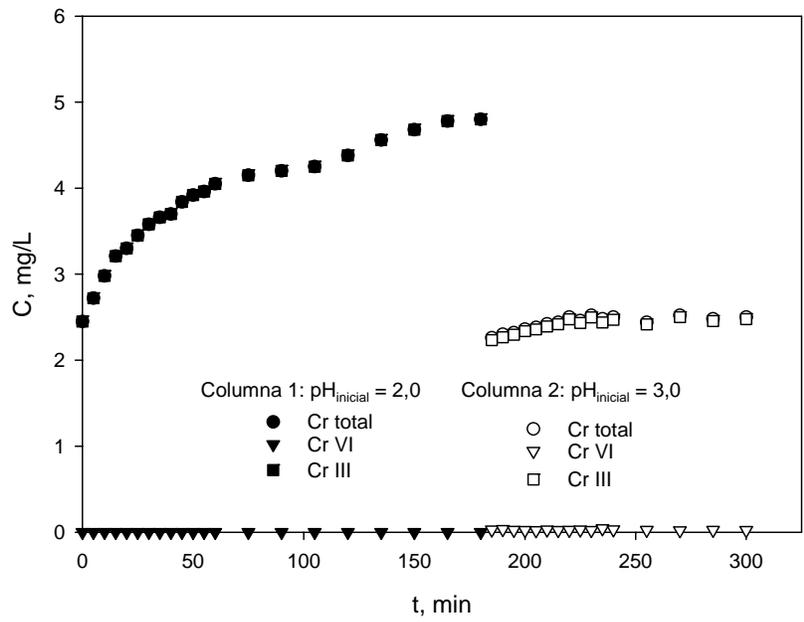


Figura 4.69

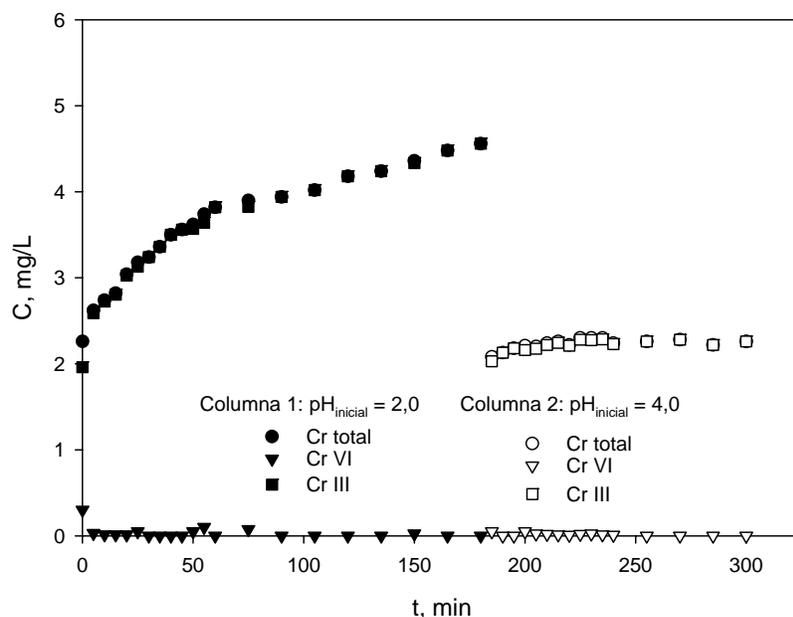


Figura 4.70

Puede observarse que, en la primera columna, se produce una eliminación total del Cr (VI) por el efecto combinado de dos procesos, biosorción por el hueso de aceituna y reducción de Cr (VI) a Cr (III), tal y como se había puesto de manifiesto anteriormente. Sin embargo, en la segunda columna y tras el ajuste de nuevo del pH, se observa como se produce una retención del Cr (III) formado en la primera columna y que esta retención, se favorece a medida que aumenta el pH de la disolución, siendo los mejores resultados los obtenidos a pH = 4 (Figura 4.70). Estos resultados están de acuerdo con lo obtenido en el estudio de la influencia del pH en la eliminación de Cr (III) en discontinuo (Apartado 4.2.1.1), donde se obtuvo que la máxima retención de cromo por el hueso de aceituna se produce en el margen de pH comprendido entre 4 y 6.

No obstante, se observa que no se consigue una eliminación total del cromo, de forma que la disolución que abandona la segunda columna no contiene Cr (VI), pero tiene una concentración de Cr (III) próxima a 2 mg/L. El hecho de que no sea posible retener

todo el Cr (III) podría estar relacionado con la forma en que éste se encuentra en disolución, ya que, como se ha visto anteriormente, la especie de cromo presente en el medio depende de muchos factores, entre otros y fundamentalmente del pH del medio, aunque también hay que tener en cuenta que este Cr (III) procede de una reacción de reducción de Cr (VI) y no de un reactivo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$), como ocurría en la biosorción de Cr (III), por lo que las condiciones necesarias para su eliminación pueden ser diferentes. Resultados similares se obtuvieron en la biosorción de mezclas Cr (III)/Cr (VI) (Apartado 4.2.3).

Desde un punto de vista práctico, el uso de este sistema de doble columna y con las condiciones de operación adecuadas, permitiría eliminar totalmente el Cr (VI) presente en la disolución y dejaría un efluente con un contenido muy bajo de Cr (III) que, de acuerdo con la legislación vigente, podría estar por debajo del límite de vertido permitido para esta especie. No obstante, sería necesario realizar un estudio más amplio en este sentido, que permitiera fijar el modo más óptimo de operación, incluyendo la posible regeneración del hueso de aceituna y un cambio de escala para determinar su posible aplicación industrial.

5. CONCLUSIONES

- Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna -

1. El hueso de aceituna presenta una humedad baja (<10%) y ausencia de grasa. Así mismo, mediante análisis de IR y estudios potenciométricos se han podido identificar varios de los grupos funcionales presentes en el hueso, algunos de los cuales como el grupo carboxilo, son considerados por la mayoría de los investigadores, responsables del proceso de biosorción, y se ha determinado que la concentración de grupos activos total en el hueso es de 0,338 mmol/g. Por otra parte, el estudio granulométrico indica que el 70% del hueso se sitúa en una franja de tamaños de 0,500 a 1,00 mm, con una fracción de finos (<0,250 mm) que supone el 17% del total.
2. El pH óptimo para la biosorción de Cr (III) en discontinuo se encuentra comprendido entre 4 y 6. Para valores de pH inferiores se produce una competencia entre los iones Cr^{+3} y H^+ por los lugares activos, lo que hace disminuir la retención de Cr (III), mientras que a pHs superiores a 6 se produce la precipitación del Cr (III) en forma de hidróxido.
3. El proceso de biosorción de Cr (III) en discontinuo se ve favorecido con el aumento de la concentración inicial de cromo en disolución hasta alcanzar un valor constante del porcentaje de retención próximo al 85% para concentraciones superiores a 20 g/L. Por otra parte, el porcentaje de Cr (III) retenido aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula, pasando de un 80% para las fracciones <0,250 mm a un 50% para las fracciones >1 mm. Estos resultados, conjuntamente con los obtenidos en el estudio granulométrico y teniendo en cuenta el coste que implica las operaciones de trituración y separación por tamaños, han permitido elegir un tamaño de partícula <1mm como el adecuado para llevar a cabo los experimentos de biosorción.
4. La biosorción de Cr (III) en discontinuo se produce de forma rápida, alcanzándose la capacidad máxima de sorción antes de los 40 minutos de operación. El modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce la cinética del proceso para todas las condiciones ensayadas. Un aumento de la temperatura de trabajo eleva considerablemente la velocidad de sorción inicial, pasando de un valor de 0,862 mg/g-min a 25°C a un valor de 1,949 mg/g-min a 80°C, aunque no produce

prácticamente ninguna modificación en la capacidad de sorción máxima del hueso. Así mismo, el valor de la energía de activación obtenido (14,40 kJ/mol), está dentro del rango considerado para procesos en los que predomina la interacción de tipo físico.

5. El modelo de Langmuir es el que mejor reproduce el equilibrio de la biosorción de Cr (III) en discontinuo para las tres temperaturas ensayadas, obteniendo una capacidad de sorción máxima que varía de 5,185 mg/g a 25°C a 8,121 mg/g a 80 °C. Los valores de los parámetros termodinámicos obtenidos indican que el proceso de biosorción es de naturaleza endotérmica y se ve favorecido por un aumento en la temperatura y en la concentración inicial de Cr (III).
6. La eliminación de Cr (VI) en discontinuo se produce por un efecto combinado de biosorción por el hueso de aceituna y de reducción del Cr (VI) a Cr (III). La biosorción de Cr (VI) es altamente dependiente del pH del medio, obteniéndose los mejores resultados en medios muy ácidos ($\text{pH} < 2$), lo que puede ser debido a que los grupos activos del biosorbente son protonados adquiriendo carga positiva y pudiendo, de esta forma, retener el Cr (VI) que se encuentra en el medio en forma de especies cargadas negativamente.
7. El porcentaje de cromo retirado aumenta con el tiempo de contacto, alcanzándose un valor máximo del 80% de retención de Cr (VI) y 40% de retención de Cr total a los 300 minutos de operación. El modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce la cinética del proceso de biosorción de Cr (VI) en discontinuo para todas las condiciones ensayadas. Los resultados obtenidos indican que un aumento de la temperatura eleva la capacidad de sorción de Cr (VI) del hueso. Así mismo, la energía de activación obtenida (39,05 kJ/mol), superior a la encontrada para Cr (III), indica que en el proceso de biosorción de Cr (VI) podría tener lugar alguna interacción de tipo químico, lo que también concuerda con que la operación se desarrolle de forma más lenta.
8. El modelo de Langmuir es el que mejor reproduce el equilibrio de biosorción de Cr (VI) en discontinuo, concluyendo que para todas las concentraciones ensayadas, el aumento de la temperatura favorece tanto la biosorción de Cr (VI) por el hueso como su

reducción a Cr (III). Los valores de los parámetros termodinámicos obtenidos indican la naturaleza espontánea y endotérmica del proceso y que éste es favorable para todas las condiciones estudiadas.

9. Los experimentos de biosorción en discontinuo realizados con mezclas de Cr (III) y Cr (VI) indican que la presencia de ambas especies inicialmente en la disolución no parece modificar su comportamiento durante el proceso con respecto a lo obtenido en el estudio realizado por separado, siendo el pH el parámetro determinante de toda la operación. En este sentido, a medida que se eleva el pH del medio y aumenta la proporción de Cr (III) en la mezcla inicial, aumenta el porcentaje de Cr total retirado. En los experimentos realizados en dos etapas con modificación del pH, los mejores resultados se obtuvieron con la mezcla 15 g Cr (III) / 5 g Cr (VI), ya que se retira todo el Cr (VI) y el 60% del Cr total. También, se observa una retención menor de Cr (III) que puede ser debida al cambio de propiedades superficiales del hueso al someterlo a un pH muy ácido.
10. Los resultados experimentales obtenidos en la biosorción de Cr (III) en continuo con hueso de aceituna, indican que el tiempo de ruptura (t_r) y de saturación (t_s) aumentan con la disminución del caudal de alimentación, lo que permite una mayor retención de Cr (III). Este mismo efecto se consigue con el aumento de la altura de relleno. Así mismo, se observa que un incremento en la concentración de Cr (III) en el flujo de entrada a la columna produce que la saturación del hueso se alcance de forma más rápida, mientras que la capacidad de retención se eleva hasta alcanzar un valor constante próximo a 0,800 mg/g, siendo por tanto el valor de la máxima capacidad de sorción del hueso en las condiciones experimentales usadas..
11. Mediante el modelo BDST, que relaciona el tiempo de ruptura con la altura de relleno, se ha obtenido una expresión que permite ser utilizada para otras condiciones de operación sin necesidad de realizar experimentación adicional. Además, este modelo permite el cálculo de la altura de lecho crítica, lo que resulta muy útil para el diseño de otros experimentos o instalaciones de biosorción de cromo en continuo.

12. El estudio de las curvas de ruptura permite describir el funcionamiento de la columna de lecho fijo. Para la biosorción en continuo de Cr (III), se puede concluir que el modelo de Adams-Bohart puede ser empleado para representar la parte inicial de la curva, mientras que el modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce dicha curva de ruptura en su totalidad y para todas las concentraciones iniciales de cromo utilizadas.
13. Comparando los resultados obtenidos para la biosorción de Cr (III) en discontinuo y en continuo a través del modelo de Langmuir, se concluye que la capacidad de retención de Cr (III) del hueso en el proceso continuo ($q_m = 0,913$ mg/g) es sensiblemente inferior a lo obtenido en discontinuo ($q_m = 5,185$ mg/g), lo que podría ser debido a que, en el proceso discontinuo en tanque agitado las partículas se mueven libremente, lo que proporcionaría una mejor interacción entre los lugares activos del sólido y los iones del metal, y, por tanto, daría lugar a una mayor retención de los iones metálicos.
14. Haciendo un análisis de los resultados experimentales obtenidos en la biosorción de Cr (VI) en continuo con hueso de aceituna, se concluye que, al igual que para el proceso en discontinuo, la retirada del Cr (VI) presente en la disolución se debe a un efecto combinado de retención por el hueso de aceituna y de reducción a Cr (III). La saturación de la columna se alcanza aproximadamente a los 2000 minutos de funcionamiento mientras que el tiempo de ruptura se sitúa en 462 minutos, para una concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L, disminuyendo estos tiempos sensiblemente con el aumento de la concentración inicial. Así mismo, la capacidad de retención de Cr (VI) del hueso de aceituna y la capacidad de reducción, aumentan sensiblemente con el aumento de la concentración inicial, pasando de un valor de 1,610 mg/g y 0,987 mg/g respectivamente para una concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L a valores de 3,204 mg/g y 2,515 mg/g a 25 mg/L.
15. El estudio de las curvas de ruptura para la biosorción en continuo de Cr (VI) indica que el modelo de Adams-Bohart reproduce la parte inicial de la curva, mientras que el modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor describe el comportamiento de la columna

en su totalidad. Los modelos de Thomas y de Yoon y Nelson son aceptables si se aplican entre el tiempo de ruptura y el tiempo de saturación de la columna.

16. La capacidad de biosorción de Cr (VI) del hueso de aceituna encontrada en los experimentos realizados en continuo es superior a la obtenida en discontinuo, aunque hay que tener en cuenta que en el proceso discontinuo la contribución de la reducción de Cr (VI) a Cr (III) es bastante inferior, lo que podría estar justificado por la mayor rapidez con que se produce la biosorción y por tanto, la menor disponibilidad de lugares activos en el sorbente para que tenga lugar la reducción. Así mismo, si se comparan los resultados obtenidos en la biosorción de Cr (III) y Cr (VI) en continuo, se concluye que, para las mismas condiciones experimentales, la capacidad de retención del hueso de aceituna para Cr (VI) ($q_e = 1,610$ mg/g) es mayor que para Cr (III) ($q_e = 0,331$ mg/g), lo que también se pone de manifiesto por los valores encontrados para el tiempo de ruptura de la columna, 462 minutos para Cr (VI) y 55 minutos para Cr (III).
17. Mediante un proceso de biosorción utilizando dos columnas en serie y modificando el pH del medio al valor más adecuado en cada una de ellas, se consigue eliminar totalmente el Cr (VI) en la primera columna y la mayor parte del Cr (III) presente en la disolución en la segunda columna, alcanzado un porcentaje de retención de Cr total del 80%. Desde un punto de vista práctico, este sistema de doble columna podría resultar eficaz para la eliminación del cromo presente en un efluente, aunque sería necesario realizar un estudio más amplio que permitiera, entre otros factores, fijar el modo más óptimo de operación, incluyendo la posible regeneración del hueso y/o su destino final cuando no es posible o económicamente viable su reutilización.

6. NOMENCLATURA

- Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna -

A: constante de Redlich-Peterson, L/g

A_0 : constante de Arrhenius

B: constante de Redlich-Peterson, (L/mg)^g

b: constante de Langmuir, L/mg

b_j : cantidad de grupo funcional específico por unidad de masa, mmol/g

C: concentración de soluto en la disolución, mg/L

C_a : concentración de ácido, M

C_b : concentración de base, M

$C_{Cr(III)}$: concentración de Cr (III) en la disolución para cada valor de tiempo, mg/L

C_e : concentración de equilibrio de metal en disolución, mg/L

C_f : concentración final de metal en disolución, mg/L

C_i : concentración inicial de metal en disolución, mg/L

C_R : concentración de metal retenido, mg/L

E_a : energía de activación, kJ/mol

G: energía libre de Gibbs, kJ/mol

g: parámetro de Redlich-Peterson, ($0 < g < 1$)

H: entalpía, kJ/mol

h: velocidad de sorción inicial, mg/g·min

k_1 : constante de velocidad de pseudo-primer orden, min⁻¹

k_2 : constante de velocidad de segundo orden, g/mg·min

K_a : constante de velocidad del modelo BDST, L/mg·min

k_{AB} : constante cinética de Adams-Bohart, L/mg·min

K_F : constante de equilibrio de Freundlich, (mg/g)·(L/mg)^{1/n}

K_j : constante de equilibrio para un grupo funcional j, M

k_{s2} : constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g/mg·min

k_{Th} : constante de velocidad de Thomas, mL/min·mg

k_{YN} : constante de proporcionalidad de Yoon y Nelson, min⁻¹

m: masa de biosorbente, g

m_{total} : cantidad total de metal que pasa por la columna, mg

N: capacidad de sorción volumétrica, mg/L

n: constante de Freundlich

N_0 : capacidad de sorción volumétrica máxima, mg/L

Q: caudal que circula por la columna, mL/min

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

q_e : capacidad de sorción del biosorbente en el equilibrio, mg/g

q_{eR} : capacidad de reducción del biosorbente, mg/g

Q_H : concentración de carga negativa en el sólido, mmol/g

q_m : constante de Langmuir, mg/g

q_R : cantidad de Cr (III) formado por la reducción del Cr (VI), mg

q_t : capacidad de sorción a cualquier valor de tiempo, mg/g

q_{total} : cantidad total de metal retenido o capacidad máxima de la columna, mg

R: porcentaje de metal retenido, %

R_L : factor de separación

R_{ts} : porcentaje de metal retenido al alcanzar la saturación de la columna, %

S: entropía, J/mol

t: tiempo, min

t_r : tiempo de ruptura, min

t_{total} : tiempo total del ensayo, min

V: volumen de disolución, L

V_a : volumen de ácido, L

V_b : volumen de base, L

V_{ef} : volumen de efluente, mL

V_T : volumen total de la suspensión después de cada adición de titulante, L

X: concentración de biosorbente, g/L

Z: altura de relleno en la columna, cm

v: velocidad de flujo lineal, cm/min

τ : tiempo requerido para retener el 50 % del adsorbato inicial, min

7. BIBLIOGRAFÍA

- Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna -

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).

Adams, B.A. y Holmes, E.L.; Adsorptive properties of synthetic resins, *Journal of Society Chemical Industry*, **54**, 1-6 (1935).

Ahalya, N.; Kanamadi, R.D. y Ramachandra, T.V.; Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*), *Electronic Journal of Biotechnology*, **8** (3), 258-264 (2005).

Akinbiyi, A.; Removal of lead from aqueous solutions by adsorption using peat moss, Ph.D. Thesis, University of Regina, Regina, Italy (2000).

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. y Gönen, F.; Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, **39** (5), 599-613 (2004).

Aksu, Z. y Gönen, F.; Binary biosorption of phenol and chromium (VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: prediction of kinetic parameters and breakthrough curves, *Separation and Purification Technology*, **49** (3), 205-216 (2006).

Al-Asheh, S.; Sorption of heavy metals by biological materials, Ph.D. Thesis, University of Ottawa, Ottawa, Canadá (1997).

Alves, M.M.; Beca, C.G.G.; Carvalho, R.G.; Castanheira, J.M.; Pereira, M.C.S. y Vascoucelos, L.A.T.; Chromium removal in tannery wastewaters polishing by *Pinus sylvestris* 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).

Apel, M.L. y Torma, A.E.; Determination of kinetics and diffusion coefficients of metal sorption on Ca-alginate beads, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **71** (4), 652-656 (1993).

APHA; AWWA y WPCJ; Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, Díaz de Santos, Madrid, España (1992).

Aravindhan, R.; Madhan, B.; Rao, J.R. y Nair, B.U.; Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79** (11), 1251-1258 (2004).

Ashmead, H.D.; Graff, D.J. y Ashmead, H.H.; Intestinal absorption of metal ions and chelates, C.C. Thomas Publishers, Springfield, USA (1985).

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).

Avery, S.V. y Tobin, J.M.; Mechanism of adsorption of hard and soft metal-ions to *Saccharomyces cerevisiae* and influence of hard and soft anions, *Applied and Environmental Microbiology*, **59** (9), 2851-2856 (1993).

Babel, S. y Kurniawan, T.A.; Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere*, **54** (7), 951-967 (2004).

Babel, S. y Kurniawant, T.; Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, **97** (1-3), 219-243 (2003).

Baes, C.F.J. y Mesmer, R.E.; The hydrolysis of cations, Wiley-Interscience, New York, USA (1976).

Bai, R.S. y Abraham, T.E.; Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology*, **79** (1), 72-81 (2001).

Bai, R.S. y Abraham, T.E.; Studies on enhancement of Cr (VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*, *Water Research*, **36** (5), 1224-1236 (2002).

Bai, S.R. y Abraham, T.E.; Continuous adsorption and recovery of Cr (VI) in different types of reactors, *Biotechnology Progress*, **21** (6), 1692-1699 (2005).

Bailey, S.E.; Olin, T.J.; Bricka, R.M. y Adrian, D.D.; A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, **33** (11), 2469-2479 (1999).

Bajpai, J.; Shrivastava, R. y Bajpai, A.K.; Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr (VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **236** (1-3), 81-90 (2004).

Banat, F.A. y Al-Asheh, S.; Biosorption of phenol by chicken feathers, *Environmental Engineering and Policy*, **2** (2), 85-90 (2000).

Barisic, D.; Lulic, S. y Miletic, P.; Radium and uranium in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters, *Water Research*, **26** (5), 607-611 (1992).

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, Friberg, L.; Nordberg, G.F. y Vouk, V. (eds.), Elsevier Science Publishers, New York, USA (1986).

Benguella, B. y Benaissa, H.; Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Research*, **36** (10), 2463-2474 (2002).

Bhattacharya, A.K. y Venkobachar, C.; Removal of cadmium (II) by low-cost adsorbents *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, **110** (1), 110-122 (1984).

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).

Boddu, V.M.; Abburi, K.; Talbott, J.L. y Smith, E.D.; Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent, *Environmental Science & Technology*, **37** (19), 4449-4456 (2003).

Bohart, G.S. y Adams, E.Q.; Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine, *Journal of the American Chemical Society*, **42** (3), 523-544 (1920).

Bosinco, S.; Roussy, J.; Guibal, E. y LeCloirec, P.; Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corncob, *Environmental Technology*, **17** (1), 55-62 (1996).

Brady, J.M.; Tobin, J.M. y Roux, J.-C.; Continuous fixed bed biosorption of Cu^{2+} ions: application of a simple two parameters mathematical model, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **1999** (74), 71-77 (1999).

Brás, I.; Lemos, L.T.; Alves, A. y Pereira, M.F.; Application of pine bark as a sorbent for organic pollutants in effluents, *Management of Environmental Quality: an International Journal*, **15** (5), 491-501 (2004).

Brierley, C.L.; Bioremediation of metal-contaminated surfaces and ground waters, *Geomicrobiology Journal*, **8** (3-4), 201-223 (1990).

Cabatingan, L.K.; Agapay, R.C.; Rakels, J.L.L.; Ottens, M. y van der Wielen, L.A.M.; Potencial of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewater, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40** (10), 2302-2309 (2001).

Cañizares-Villanueva, R.O.; Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, *Revista Latinoamericana de Microbiología*, **42** (3), 131-143 (2000).

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).

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 (2002).

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).

Chu, K.H.; Prediction of two-metal biosorption equilibria using a neural network, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, **3** (1), 119-127 (2003).

Cnst, D.R.; Crist, R.H.; Martin, J.R. y Watson, J.; Ion exchange system in proton-metal reactions with algal cell walls, en *Metals-Microorganisms Relationships and Applications, FEMS Symposium Abstracts*, Metz, France, Bauda, P. (ed.), Societé Française de Microbiologie, Paris, France (1993).

Connell, D.W. y Miller, G.J.; Chemistry and ecotoxicology of pollution, John Wiley & Sons, New York, USA (1984).

Cooney, D.O.; Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres, INC., Boca Raton (Florida), USA (1999).

Coupal, B. y Lalancette, J.M.; The treatment of waste waters with peat moss, *Water Research*, **10** (12), 1071-1076 (1976).

Crist, R., H.; Oberholser, K.; Schwartz, D.; Marzoff, J.; Ryder, D. y Cnst, D.R.; Interactions of metals and protons with algae, *Environmental Science & 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 & Technology*, **15** (10), 1212-1217 (1981).

Crist, R.H.; Martin, J.R.; Guptill, P.W. y Eslinger, J.M.; Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons, *Environmental Science & Technology*, **24** (3), 337-342 (1990).

Crist, R.H.; Oberholser, K.; Wong, B. y Crist, D.R.; Amine-algae interactions: cation exchange and possible hydrogen binding, *Environmental Science & Technology*, **26** (8), 1523-1526 (1992).

Cussler, E.L.; Diffusion-mass transfer in fluid systems, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1997).

Darnall, D.W.; Greene, B.; Henzl, M.T.; Hosea, J.M.; McPherson, R.; Sneddon, J. y Alexander, M.D.; Selective recovery of gold and other metal ions from an algal biomass, *Environmental Science & Technology*, **20** (2), 206-208 (1986).

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).

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).

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).

Dechow, F.J.; Separation and purification techniques in biotechnology, Noyes Publication, New Jersey, USA (1989).

- Deepa, K.K.; Sathishkumar, M.; Binupriya, A.R.; Murugesan, G.S.; Swaminathan, K. y Yun, S.E.;** Sorption of Cr (VI) from dilute solutions and wastewater by live and pretreated biomass of *Aspergillus flavus* *Chemosphere*, **62** (5), 833-840 (2006).
- 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 & Technology*, **39** (21), 8490-8496 (2005b).
- Díaz Rengifo, J.A.;** Desarrollo de un sistema integrado para la monitorización "in situ" de metales pesados, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España (2001).
- Doménech, X.;** Química del suelo. El impacto de los contaminantes, Niraguano S.A., Madrid, España (1995).
- Duc, M.; Gaboriaud, F. y Thomas, F.;** Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 2. Evidence from continuous potentiometric titrations, *Journal of Colloid and Interface Science*, **289** (1), 148-156 (2005).
- 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 & Technology*, **22** (1), 45-49 (1999).
- Erlinch, H.L.;** Microbes and metals, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **48** (6), 687-692 (1997).

Esposito, A.; Pagnanelli, F.; Lodi, A.; Solisio, C. y Veglio, F.; Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations, *Hydrometallurgy*, **60** (2), 129-141 (2001).

Faust, S.D. y Aly, O.M.; Adsorption processes for water treatment, Butterworths Publishers, Stoneham, UK (1987).

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).

Ferraz, A.I.; Tavares, M.T. y Teixeira, J.A.; Cr (III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*, *Chemical Engineering Journal*, **105** (1-2), 11-20 (2004).

Figueira, M.M.; Volesky, B. y Ciminelli, V.S.T.; Assessment of interference in the biosorption of a heavy metal, *Biotechnology and Bioengineering*, **54** (4), 344-350 (1997).

Fine, P.; Scagnossi, A.; Chen, Y. y Mingelgrin, U.; Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat, *Environmental Pollution*, **138** (2), 358-367 (2005).

Fiol, N.; Aprofitament de residus vegetals per a la concentració i separació d'ions metàl·lics de solucions aquoses, Tesis Doctoral, Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària, Universitat de Girona, Girona, España (2005).

Fiol, N.; Martínez, M. y Miralles, N.; Biosorption of Cr (VI) using low cost sorbents, *Environmental Chemistry Letters*, **1** (2), 135-139 (2003).

Fiol, N.; Poch, J. y Villaescusa, I.; Grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads for Cr (VI) removal from aqueous solutions, *Separation Science and Technology*, **40** (5), 1013-1028 (2005).

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 & Technology*, **6** (5), 457-458 (1972).

Fu, Y. y Viraraghavan, T.; Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised *Aspergillus niger* fungal biomass, *Water SA*, **29** (4), 465-472 (2003).

Furnas, C.C.; Heat transfer from a gas stream to a bed of broken solids, *U.S. Bureau of Mines Bulletin*, **361**, 88 (1932).

Gallagher, M.J. y Moo-Young, H.; The use of papermill wastes as a sorbent material for heavy metals in aqueous solution, en *Proceedings of International Conference on Solid Waste Technology Management 14th IC.1/1-IC.1/8.*, Philadelphia, USA (1998).

Gardea-Torresdey, J.L.; Gonzalez, J.H.; Tiemann, K.J. y Rodriguez, O.; Biosorption of cadmium, chromium, lead, and zinc by biomass of *Medicago sativa* (alfalfa), en *HSRC/WERC Joint Conference on the Environment*, Albuquerque (New Mexico), USA (1996).

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).

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).

Glasstone, S.; Laidler, K.J. y Eyring, H.; The theory of rate processes, McGraw-Hill, New York, USA (1941).

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).

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).

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).

Gupta, V.K.; Shrivastava, A.K. y Jain, N.; Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species, *Water Research*, **35** (17), 4079-4085 (2001).

Hamadi, N.K.; Chen, X.D.; Farid, M.M. y Lu, M.G.Q.; Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chemical Engineering Journal*, **84** (2), 95-105 (2001).

Helfferich, F.; Ion exchange, Dover Publications Inc., New York, USA (1995).

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

Ho, W. y Sirkar, K.K.; Membrane handbook, Chapman & Hall, New York, USA (1992).

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).

Ho, Y.S. y Mckay, G.; The kinetics of sorption of divalent metal ions onto *Sphagnum* moss peat, *Water Research*, **34** (3), 735-742 (2000).

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.; 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).

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).

Huang, C.P. y Wu, M.B.; The removal of chromium (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon, *Water Research*, **11** (8), 673-379 (1977).

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).

Hutchins, R.A.; New method simplifies design of activated-carbon systems, *Chemical Engineering*, **80** (19), 133-138 (1973).

Hutchins, S.R.; Davidson, M.S.; Brierley, J.A. y Brierley, C.L.; Microorganism in reclamation of metals, *Annual Review of Microbiology*, **40**, 311-336 (1986).

Ibáñez, J.P. y Umetsu, Y.; Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions using protonated dry alginate beads, *Hydrometallurgy*, **72** (3-4), 327-334 (2004).

Jansson-Charrier, M.; Guibal, E.; Roussy, J.; Surjous, R. y LeCloirec, P.; Dynamic removal of uranium by chitosan: influence of operating parameters, *Water Science & Technology*, **34** (10), 169-177 (1996).

Jansson-Charrier, M.; Guibal, E.; Surjous, R. y LeCloirec, P.; Continuous removal of uranium by biosorption onto chitosan: application to an industrial effluent, en *Biohydrometallurgical Processing*, Jerez, C.A.; Vargas, T.; Toledo, H. y Wiertz, J.V. (eds.), Universidad de Chile, Chile (1995).

Kapoor, A. y Viraraghavan, T.; Nitrate removal from drinking water: Review, *Journal of Environmental Engineering - ASCE*, **123** (4), 371-380 (1997).

Kapoor, A. y Viraraghavan, T.; Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode, *Water Research*, **32** (6), 1968-1977 (1998).

Kennish, M.J.; Ecology on estuaries: anthropogenic effects, CRC Pres, INC., Boca Raton (Florida), USA (1992).

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).

Khummongkol, D.; Canterford, G.S. y C., F.; Accumulation of heavy metals in unicellular algae, *Biotechnology and Bioengineering*, **24** (12), 2643-2660 (1982).

Klinkenberg, A.; Heat transfer in cross-flow heat exchanges and packed beds, *Industrial & Engineering Chemistry*, **46** (11), 2285-2289 (1954).

Kratochvil, D.; A study of the metal biosorption process utilizing *Sargassum* seaweed biomass, Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, Canadá (1997).

Kratochvil, D.; Pimentel, P. y Volesky, B.; Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, *Environmental Science & Technology*, **32** (18), 2693-2698 (1998).

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).

Kufelnicki, A.; Lis, S. y Meinrath, G.; Application of cause and effect analysis to potentiometric titration, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **382** (7), 1652-1661 (2005).

Kuyucak, N. y Volesky, B.; Recovery of cobalt by a new biosorbent, *Cim Bulletin*, **81** (910), 95-99 (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).

Lagergren, S.; *Bil. K. Sven. Vetenskapasad. Handl.*, p.24 (1898).

Landford, P.W.; Toxicity reduction in industrial effluents, Van Nostrand, New York, USA (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, C.K.; Low, K.S. y Kek, K.L.; Removal of chromium from aqueous solution, *Bioresource Technology*, **54** (2), 183-189 (1995).

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).

Lee, S.H.; Jung, C.H.; Chung, H.; Lee, M.Y. y Yang, J.W.; Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, *Process Biochemistry*, **33** (2), 205-211 (1998).

Leung, W.C.; Wong, M.F.; Chua, H.; Lo, W.; Yu, P.H.F. y Leung, C.K.; Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater, *Water Science & Technology*, **41** (12), 233-240 (2000).

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).

Liao, X.; Zhang, M. y Shi, B.; Collage-fiber-immobilized tannins and their adsorption of Au (III), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43** (9), 2222-2227 (2004).

Lo, K.S.L. y Leckie, J.O.; Kinetics of adsorption-desorption of Cd and Zn onto Al₂O₃ solution interfaces, *Water Science & Technology*, **28** (7), 39-45 (1993).

Lodeiro, P.; Barriada, J.L.; Herrero, R. y Vicente, M.E.S.d.; 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).

Low, K.; Lee, C. y Ng, A.; Column study on the sorption of Cr (VI) using quaternized rice hulls, *Bioresource Technology*, **68** (2), 205-208 (1999).

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 and Engineering Aspects*, **242** (1-3), 151-158 (2004).

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).

Machado, R.; Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N.; Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77** (12), 1340-1348 (2002).

Mainelli, S.; Pagnanelli, F.; Beolchini, F.; Veglio, F. y Toro, L.; Identification of active sites onto natural matrices by potentiometric titrations, en *ICheaP-7, The Seventh Italian Conference on Chemical & Process Engineering*, Giardini Naxos, Italy (2005).

Maliou, E.; Malamis, M. y Sakellarides, P.O.; Lead and cadmium removal by ion exchange, *Water Science & Technology*, **25** (1), 133-138 (1992).

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).

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).

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, P.J. y Rus, E.;** Operaciones de separación en ingeniería química. Métodos de cálculo, Prentice Hall, Madrid, España (2004).
- Mckay, G. y Bino, M.J.;** Application of two resistance mass transfer models for the adsorption of dyes on peat, *Journal of Separation Process Technology*, **4** (3), 1-7 (1985).
- Mckay, G.; Blair, H.S. y Gardner, J.K.;** Adsorption of dyes on chitin 1. Equilibrium studies, *Journal of Applied Polymer Science*, **27** (8), 3043-3057 (1982).
- 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).
- 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).
- Morrison, R.T.;** Organic chemistry, Allyn & Bacon Inc., Newton, USA (1987).
- Mullen, M.D.; Wolf, D.C.; Ferris, F.G.; Beveridge, T.J.; Flemming, C.A. y Bailey, G.W.;** Bacterial sorption of heavy-metals, *Applied and Environmental Microbiology*, **55** (12), 3143-3149 (1989).
- Muraleedharan, T.R. y C.Venkobachar;** Mechanism of biosorption of copper (II) by *Ganoderma lucidum*, *Biotechnology and Bioengineering*, **35** (3), 320-325 (1990).
- Muraleedharan, T.R.; Philip, L.; Iyengar, L. y Venkobachar, C.;** Application studies of biosorption for monazite processing industry effluents, *Bioresource Technology*, **49** (2), 179-186 (1994).
- Muzzarelli, R.A.A.; Tanfani, F.; Emanuelli, M. y Gentile, S.;** The chelation of cupric ions by chitosan membranes, *Journal of Applied Biochemistry*, **2**, 380-389 (1980).

Muzzarelli, R.A.A. y Tubertini, O.; Chitin and chitosan as chromatographic supports and adsorbents for collection of metal ions from organic and aqueous solutions and seawater, *Talanta*, **16** (12), 1571-1577 (1969).

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).

Namasivayam, C. y Höll, W.H.; Chromium(III) removal in tannery waste waters using chinese reed (*Miscanthus sinensis*), a fast growing plant, *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, **62** (1), 74-80 (2004).

Namasivayam, C.; Muniasamy, K.; Gayatri, M. y Ranganathan, K.; Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel, *Bioresource Technology*, **57** (1), 37-43 (1996).

Nasruddin, A.; Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using tempe, Ph.D. Thesis, University of Sains Malaysia, Malaysia (2002).

Niu, H. y Volesky, B.; Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells, *Hydrometallurgy*, **71** (1-2), 209-215 (2003).

Nomanbhay, S.M. y Palanisamy, K.; Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal *Electronic Journal of Biotechnology*, **8** (1), 43-53 (2005).

Norberg, A.B. y Persson, H.; Accumulation of heavy-metal ions by *Zoogloea ramigera*, *Biotechnology and Bioengineering*, **26** (3), 239-246 (1984).

Norris, P.R. y Kelly, D.P.; Accumulation of cadmium and cobalt by *Saccharomyces cerevisiae*, *Journal of General Microbiology*, **99** (Apr), 317-324 (1977).

Oliveira, E.A.; Montanher, S.F.; Andrade, A.D.; Nobrega, J.A. y Rollemberg, M.C.; Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran, *Process Biochemistry*, **40** (11), 3485-3490 (2005).

Orumwense, F.F.O.; Removal of lead from water by adsorption on a kaolinitic clay, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **65** (4), 363-369 (1996).

Ozdemir, G. y Baysal, S.H.; Chromium and aluminum biosorption on *Chryseomonas luteola* TEM05, *Environmental Biotechnology*, **64** (4), 599-603 (2004).

Öztürk, N. y Kavak, D.; Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated sepiolite using full factorial desing, *Adsorption*, **10** (3), 245-257 (2004).

Pagnanelli, F.; Esposito, A.; Toro, L. y Veglio, F.; Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model, *Water Research*, **37** (3), 627-633 (2003a).

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 (2003b).

Pagnanelli, F.; Papini, M.P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Veglio, F.; Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.: biomass characterization and biosorption modeling, *Environmental Science & Technology*, **34** (13), 2773-2778 (2000).

Park, D.; Yun, Y.S.; Joa, J.H. y Park, J.; Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*, *Water Research*, **39** (4), 533-540 (2005a).

Park, D.; Yun, Y.S. y Park, J.M.; Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass, *Environmental Science & Technology*, **38** (18), 4860-4864 (2004).

Park, D.; Yun, Y.S. y Park, J.M.; Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp., *Chemosphere*, **60** (10), 1356-1364 (2005b).

Prasetyo, I.; Removal of toxic metals from aqueous solutions by biosorption, M. Eng. Thesis, McGill University, Montreal, Canadá (1992).

Raji, C. y Anirudhan, T.S.; Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics, *Water Research*, **32** (12), 3772-3780 (1998).

Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrès, Y. y LeCloirec, P.; Modeling of single and competitive metal adsorption onto a natural polysaccharide, *Environmental Science & Technology*, **36** (10), 2242-2248 (2002a).

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 (2002b).

Redlich, O. y Peterson, D.L.; A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, **63** (6), 1024-1024 (1959).

Remacle, J.; Houba, C. y Ninane, J.; Cadmium fate in bacterial microcosms, *Water Air and Soil Pollution*, **18** (4), 455-465 (1982).

Rivero Martínez, M.J.; Diseño del proceso de purificación de estireno mediante adsorción en alúmina, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, Santander, España (2002).

Roberts, G.A.F.; Chitin chemistry, Macmillan, London, UK (1992).

Romero-González, J.; Cano-Rodríguez, I.; Walton, J.C.; Peralta-Videa, J.R.; Rodríguez, E. y Gardea-Torresdey, J.L.; A model to describe the adsorption and reduction of Cr (VI) from an aqueous solution by *Agave lechuguilla* biomass, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, **4** (3), 261-272 (2005).

Ruiz-Núñez, L.F.; Estudio preliminar de aprovechamiento de hueso de aceituna para biosorción de cadmio, Trabajo de investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2004).

Sag, Y. y Aktay, Y.; Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr (VI) ions by Chitin in packed column reactor, *Process Biochemistry*, **36** (12), 1187-1197 (2001).

Sag, Y. y Kutsal, T.; Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zooglea ramigera* and *Rizhopus arrhizus*, *Biochemical Engineering Journal*, **6** (2), 145-152 (2000).

Santos, E.B.H. y Duarte, A.C.; The influence of pulp and paper mill effluents on the composition of the humic fraction of aquatic organic matter, *Water Research*, **32** (3), 597-608 (1998).

Schiewer, S.; Multi-metal ion exchange in biosorption, Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, Canadá (1996).

Schiewer, S. y Volesky, B.; Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption, *Environmental Science & Technology*, **29** (12), 3049-3058 (1995).

Schiewer, S. y Volesky, B.; Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metal ions and protons, *Environmental Science & Technology*, **31** (7), 1863-1871 (1997).

Schmuhl, R.; Krieg, H.M. y Keizer, K.; Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, **27** (1), 1-8 (2001).

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).

Selomulya, C.; Meeyoo, V. y Amal, R.; Mechanisms of Cr (VI) removal from water by various types of activated carbons, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **74** (2), 111-122 (1999).

Selvi, K.; Pattabhi, S. y Kadirvelu, K.; Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon, *Bioresource Technology*, **80** (1), 87-89 (2001).

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).

Senthilkumar, R.; Vijayaraghavan, K.; Thilakavathi, M.; Iyer, P.V.R. y Velan, M.; Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc (II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, **136** (3), 791-799 (2006).

Sharma, D.C. y Forster, C.F.; Column studies into the adsorption of chromium (VI) using *Sphagnum* moss peat, *Bioresource Technology*, **52** (3), 261-267 (1995).

Sharma, D.C. y Forster, C.F.; Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat, *Water Research*, **27** (7), 1201-1208 (1993).

Sharma, D.C. y Forster, C.F.; The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of leaf mould, *Bioresource Technology*, **49** (1), 31-40 (1994).

Sharma, P.; Kumari, P.; Srivastava, M.M. y Srivastava, S.; Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder, *Bioresource Technology*, **97** (2), 299-305 (2006).

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).

Shumate, H.S.E.; Hancher, C.W.; Strandberg, G.W. y Scott, C.D.; Biological processes for environmental control of effluent streams in the nuclear fuel cycle, en Proceedings of waste management and fuel cycles, Post, R.G. y Wacks, M.E. (eds.), University of Arizona Press, Tucson, USA (1978).

Shumate, H.S.E. y Strandberg, G.W.; Accumulation of metals by microbial cells, en Principles, applications and regulations of biotechnology in industry, agriculture and medicine, Vol. 4, Moo-Young, M.; Robinson, C.N. y Howell, S.A. (eds.), Pergamon Press, New York, USA (1985).

Shuttleworth, K.L. y Unz, R.F.; Sorption of heavy metals to the filamentous bacterium *Thiothrix* strain A1, *Applied and Environmental Microbiology*, **59** (5), 1274-1282 (1993).

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).

Skoog, D.A. y West, D.M.; Análisis Instrumental, Nueva Editorial Interamericana, México D.F., 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).

Srivastava, S. y Thakur I.S.; Biosorption potency of *Aspergillus niger* for removal of chromium (VI), *Current Microbiology*, **53** (3), 232-237 (2006).

Stenzel, M.H.; Remove organic by activated carbon adsorption, *Chemical Engineering Progress*, **89** (4), 36-43 (1993).

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).

Sung, H.L.; Chong, H.J.; Hongsuk, C.; Moo, Y.L. y Ji-Won, Y.; Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, *Process Biochemistry*, **33** (2), 205-211 (1998).

Tan, H.K.S. y Spinner, I.H.; Multicomponent ion exchange column dynamics, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **72** (2), 330-341 (1994).

Tarley, C.R.T. y Arruda, M.A.Z.; 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).

Taty-Costodes, V.C.; Fauduet, H.; Porte, C. y Ho, Y.S.; Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: adsorption on a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, **123** (1-3), 135-144 (2005).

Taylor, J.S. y Jacobs, E.P.; Water treatment membrane process, Chapter 6, McGraw-Hill, New York, USA (1996).

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).

Tewari, N.; Vasuevan, P. y Guha, B.K.; Study on biosorption of Cr (VI), *Biochemical Engineering Journal*, **23** (2), 185-192 (2005).

Thomas, H.C.; Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society*, **66** (10), 1664-1666 (1944).

Tien, C.; Adsorption calculations and modelling, Butterworth-Heinemann, Boston, USA (1994).

Tobin, J.M.; Cooper, D.G. y Neufeld, R.J.; Investigation of the mechanism of metal uptake by denatured *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Technology*, **12** (8), 591-595 (1990).

Tobin, J.M.; Copper, D.G. y R.J., N.; The effects of cation competition on metal adsorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Biotechnology and Bioengineering*, **31** (3), 282-286 (1988).

Tobin, J.M. y Roux, J.C.; Mucor biosorbent for chromium removal from tanning effluent, *Water Research*, **32** (5), 1407-1416 (1998).

Treen-Sears, M.E.; Volesky, B. y Neufeld, R.J.; Ion exchange/complexation of the uranyl ion by *Rhizophus* biosorbent, *Biotechnology and Bioengineering*, **26** (11), 1323-1329 (1984).

Treybal, R.E.; Operaciones de transferencia de masa, McGraw-Hill, México (1980).

Trujillo, E.M.; Jeffers, T.H.; Ferguson, C. y Stevenson, H.Q.; Mathematically modelling the removal of heavy metals from waste water using immobilized biomass, *Environmental Science & Technology*, **25** (9), 1559-1565 (1991).

Tsezos, M.; Biosorption of uranium and thorium, Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, Canadá (1980).

Tsezos, M.; The role of chitin in uranium adsorption by *R-arrhizus*, *Biotechnology and Bioengineering*, **25** (8), 2025-2040 (1983).

Tsezos, M.; Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development, *Hydrometallurgy*, **59** (2-3), 241-243 (2001).

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.; Noh, S.H. y Baird, M.H.I.; A batch reactor mass transfer kinetic model, *Biotechnology and Bioengineering*, **32** (4), 545-553 (1988).

Tsezos, M. y Volesky, B.; Biosorption of uranium and thorium, *Biotechnology and Bioengineering*, **23** (3), 583-604 (1981).

Tsezos, M. y Volesky, B.; The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*, *Biotechnology and Bioengineering*, **24** (2), 385-401 (1982).

Ucun, H.; Bayhan, Y.K.; Kaya, Y.; Cakici, A. y Algur, O.F.; Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, *Bioresource Technology*, **85** (2), 155-158 (2002).

Vaughan, R.L.; Reed, B.E.; Jensen, J.E.; Gang, D.D.; Smith, E.H. y Deng, B.; Physicochemical processes, *Water Environment Research*, **74** (Literature Review), 231-342 (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).

Vieira, R.H.S.F. y Volesky, B.; Biosorption: a solution to pollution?, *International Microbiology*, **3** (1), 17-24 (2000).

Vijayaraghavan, K.; Jegan, J. y Palanivelu, K.; Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column, *Journal of Hazardous Materials*, **113** (1-3), 225-232 (2004).

Vijayaraghavan, K.; Jegan, J.; Palanivelu, K. y Velan, M.; Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*, *Chemical Engineering Journal*, **106** (2), 177-184 (2005).

Vijayaraghavan, K. y Prabu, D.; Potencial of *Sargassum wightii* biomass for copper (II) removal from aqueous solutions: application of the different mathematical models to batch and continuous biosorption data, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (1), 558-564 (2006).

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).

Volesky, B.; Removal and recovery of heavy metals by biosorption, en *Biosorption of heavy metals*, Volesky, B., CRC Press, INC., 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 (2003).

Volesky, B. y Holan, Z.R.; Biosorption of heavy-metals, *Biotechnology Progress*, **11** (3), 235-250 (1995).

Volesky, B. y Prasetyo, L.; Cadmium removal in a biosorption column, *Biotechnology and Bioengineering*, **43** (11), 1010-1015 (1994).

Volesky, B.; Weber, J. y Park, J.M.; Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column, *Water Research*, **37** (2), 297-306 (2003).

Volesky, B.; Yang, J. y Niu, H.; Biosorption of metal cations and anions, en Ion exchange and solvent extraction, Chapter 14, Sengupta, A.K. y Marcus, Y., Marcel Dekker, New York, USA (2001).

Wagner, N.J. y Jula, R.J.; Activated carbon adsorption, en Activated carbon adsorption for wastewater treatment, CRC Pres, INC., Boca Raton (Florida), USA (1981).

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).

Xue, H.B. y Sigg, L.; Binding Cu (II) to algae in a metal buffer, *Water Research*, **24** (9), 1129-1136 (1990).

Yan, G.Y. y Viraraghavan, T.; Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass, *Bioresource Technology*, **78** (3), 243-249 (2001).

Yan, G.Y.; Viraraghavan, T. y Chem, M.; A new model for heavy metal removal in a biosorption column, *Adsorption Science and Technology*, **19** (1), 25-43 (2001).

- Yang, J. y Volesky, B.;** Intraparticle diffusivity of Cd ions in a new biosorbent material, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **66** (4), 355-364 (1996).
- Yee, N.; Benning, L.G.; Phoenix, V.R. y Ferris, F.G.;** Characterization of metal-cyanobacteria sorption reactions: a combined macroscopic and infrared spectroscopic investigation, *Environmental Science & Technology*, **38** (3), 775-782 (2004).
- Yoon, Y.H. y Nelson, J.H.;** Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **45** (8), 509-516 (1984).
- Yun, Y.S.; Niu, H. y Volesky, B.;** The effect of impurities on metal biosorption, en *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development: Part B. Biosorption and Bioremediation*, Ciminelli, V.S.T. y García, J.O. (eds.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2001).
- Zhang, Y. y Banks, C.;** The interaction between Cu, Pb, Zn and Ni in their biosorption onto polyurethane-immobilised *Sphagnum* moss, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **80** (11), 1297-1305 (2005).
- 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, D.; Zhang, L. y Guo, S.;** Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads, *Water Research*, **39** (16), 3755-3762 (2005).
- Zinkus, G.A.; Byers, W.D. y Doerr, W.W.;** Identify appropriate water reclamation technologies, *Chemical Engineering Progress*, **94** (5), 19-31 (1998).
- 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).

