



Universidad de Granada



Grupo Concentración de Sólidos y Biorecuperación (RNM152).
Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias

Programa de Doctorado de Química

Universidad de Granada

**Preparación y aplicación de biosorbentes activados
químicamente para la eliminación de plomo de medios
acuosos.**

Tesis Doctoral

Autora: Alicia Ronda Gálvez

Directores: Gabriel Blázquez García

F. Mónica Calero de Hoces

M. Ángeles Martín Lara

Septiembre 2016

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autora: Alicia Ronda Gálvez
ISBN: 978-84-9125-842-1
URI: <http://hdl.handle.net/10481/43622>



Universidad de Granada



Group of Solids Concentration and Recovery (RNM 152). Department of
Chemical Engineering. Science Faculty

PhD Program of Chemical

University of Granada

**Preparation and use of chemically activated biosorbents to
remove lead from wastewater.**

Doctoral Thesis

Author: Alicia Ronda Gálvez

Supervisors: Gabriel Blázquez García

F. Mónica Calero de Hoces

M. Ángeles Martín Lara

September 2016



Universidad de Granada



Como Director de la Tesis y hasta donde mi conocimiento alcanza el trabajo ha sido realizado por el/la doctorando/a bajo mi dirección y se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones. Así mismo, el trabajo reúne todos los requisitos de contenido, teóricos y metodológicos para ser admitido a trámite, a su lectura y defensa pública, con el fin de obtener el referido Título de Doctor, y por lo tanto AUTORIZO la presentación de la referida Tesis para su defensa y mantenimiento de acuerdo con lo previsto en el Real Decreto 99/2011, de 28 de enero,

As Thesis Supervisor, to the best of my knowledge the work has been undertaken by the doctoral candidate, under my directorship, and authors' citation rights have been duly respected when referring to others' results or publications. The work fulfils all of the requirements necessary, in terms of theoretical and methodological content, for its submission and public defense, with a view to obtaining the Title of Doctor. I therefore AUTHORIZE the presentation of the aforementioned Thesis, to be defended and upheld in accordance with the Royal Decree 99/2011 of 28th January,

Granada 15 de Junio de 2016

Director/es de la Tesis/Thesis Director(s)

Fdo./Signed: Dra. M. Calero de Hoces

Dr. G.I Blázquez García y

Dra. M.A. Martín Lara

SR. COORDINADOR DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUIMICA
COORDINATOR OF THE CHEMISTRY DOCTORAL PROGRAMME

Agradecimientos

Me gustaría agradecer la ayuda y el apoyo de muchas personas, sin las que este trabajo no hubiese sido posible.

El primer lugar, quiero agradecer a mis directores de Tesis, Gabriel Blázquez, Mónica Calero y M. Ángeles Martín-Lara, por toda la ayuda y la formación recibidas, su dedicación, su paciencia y sus consejos. A Mónica, por confiar en mí, cuando prácticamente no me conocía, e iniciarme en el mundo de la investigación, y por todas esas horas que hemos pasado junto al espectrofotómetro. A Gabriel, por su disponibilidad siempre que he necesitado algo. A Marian, por haberme indicado siempre el camino a seguir. Además, al resto del Grupo de Concentración de Sólidos y Biorecuperación. A Antonio, por todos esos cafés y por “aguantar” toda la brasa que le he dado. A Germán, por esos descansos de la tarde, además de enseñarme a poner la cafetera. A M^a Carmen, por todos los momentos que hemos pasado juntas. Quisiera agradecer también a todos los compañeros del Departamento de Ingeniería Química, especialmente a mis compañeros de despacho, por hacer que las horas de trabajo sean más agradables.

Al profesor Paolo Canu, por todo lo que me ha enseñado durante mis estancias en Italia. A todo el grupo de investigación de la Universidad de Padova, y en especial a Micol y Nicola, sin los que nada hubiese sido lo mismo y con los que espero seguir trabajando. Al profesor Alberto Gómez Barea, por su acogida en el grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla, y por brindarme la oportunidad de poder trabajar en su grupo, y ver todo a una mayor escala.

Agradezco a la Universidad de Granada y al Ministerio de Educación, Política Social y Deporte la concesión de las ayudas de sus respectivos programas FPU, que me ha permitido dedicarme a este trabajo.

A mis padres, que saben mejor que nadie que sin su ayuda, este capítulo no se hubiese cerrado, por su apoyo incondicional en todo momento y por ser los responsables de lo que soy hoy. A mi hermana, por toda su ayuda y motivación, y por estar ahí siempre que la necesito.

A la gente que no está, pero que saben que me gustaría compartir con ellos este trabajo.

A todos mis amigos: a los “pimpampum”, con los que empecé esta aventura; a las que me han abandonado para irse fuera, pero que siguen ahí; a las que no tienen ni idea de lo que va a esto, pero siempre me han mostrado su interés, porque todos habéis puesto vuestro granito de arena.

Y por su puesto, a Alex, por ser mi mejor ejemplo a seguir, por todo lo que me ha ayudado y por ser el responsable de que siempre tenga una sonrisa.

Para Alejandro

Resumen

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, provocando un fuerte incremento en el consumo de materias primas y, sobre todo, un aumento en la generación de residuos. Todo ello ha provocado una serie de perturbaciones y problemas ambientales. Dentro de estos problemas existen dos de especial interés: la generación de subproductos derivados de las actividades principales y que necesitan ser eliminados o reutilizados y la generación de efluentes industriales de alto contenido contaminante que tienen que ser depurados para reducir sus niveles de contaminación.

Una de las principales actividades económicas de Andalucía es la agricultura, concretamente la derivada de la industria oleica, tanto el cultivo del olivo como la producción del aceite. Por ello, la reutilización de los residuos generados durante la producción de aceite de oliva es un punto de especial interés en la actualidad. Por otra parte, y dentro de la contaminación de las aguas, la contaminación por metales pesados es una de las más importantes, ya que provocan grandes problemas tanto sobre el medio ambiente como sobre los seres vivos. Los problemas ambientales ocasionados por los vertidos de efluentes industriales contaminados con metales, han dado lugar al desarrollo de un marco normativo cada vez más restrictivo. Por todo ello, se hace necesaria la generación de nuevas tecnologías eficientes y económicamente viables, que permitan reducir los niveles de contaminación de esos efluentes a los límites que marca la legislación, generando el menor impacto posible, y que además fomenten el reciclado y reutilización de materiales sin utilidad aparente.

Las tecnologías de tratamiento de aguas residuales son, en muchos casos, poco efectivas y/o suponen un elevado coste. La biosorción surge, en los últimos años, como una tecnología alternativa y/o complementaria a las ya existentes. Sin embargo, y a pesar de los avances en el conocimiento de esta tecnología y al gran número de publicaciones existentes en este área de investigación, la aplicación industrial y la comercialización es muy limitada todavía. Uno de los principales problemas con los que se presenta la biosorción es la elección de un material biosorbente que presente un bajo coste y una alta capacidad de biosorción, ya que actualmente, los materiales con mayores resultados son las bacterias y los carbones activos, ambos con un elevado coste.

En esta Tesis Doctoral se plantea la activación química de dos biosorbentes muy abundantes en Andalucía, el hueso de aceituna y el ramón o poda del olivo. El aprovechamiento de estos dos sólidos es de especial interés, desde un punto de vista económico y medioambiental, ya que son residuos de escaso o nulo valor económico generados en grandes cantidades en la obtención de aceite de oliva. Un aumento significativo de la capacidad de biosorción de estos dos sólidos, implica un aumento del valor añadido de los mismos, así como la posibilidad de aplicar la biosorción con un biosorbente de bajo coste pero alta eficacia de depuración. El objetivo general de esta Tesis Doctoral es la preparación y aplicación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo de medios acuosos, maximizando su uso mediante la regeneración de los mismos.

Para ello, se ha definido una metodología paso a paso. Primero se estudia el proceso de biosorción de plomo (Pb^{2+}) mediante un sistema discontinuo, analizando el efecto de algunas variables que intervienen en el proceso, así como el efecto de diferentes tratamientos químicos realizados a los biosorbentes. A continuación se realiza un estudio de las variables de manera conjunta y se identifican las más significativas del proceso para la obtención de un modelo matemático que lo represente. Los resultados de este análisis permiten concluir las mejores condiciones de tratamiento para cada uno de los sólidos.

A continuación se caracterizan detalladamente los dos residuos, tanto sin tratar como con los tratamientos en las condiciones elegidas anteriormente. Dicha caracterización abarca tanto las propiedades físicas como las químicas de los biosorbentes, ya que todas ellas están relacionadas con la capacidad de biosorción de un sólido. Se realiza el análisis granulométrico, la determinación de la densidad real y la densidad aparente, la determinación de la superficie específica y el volumen y distribución de poros, el análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido, el análisis elemental, el análisis próximo, la determinación del carbono total (orgánico e inorgánico), la determinación de los grupos con propiedades ácido-base mediante la realización de titulaciones potenciométricas, el análisis infrarrojo y la determinación del porcentaje de pérdida de masa con el tratamiento. La comparación de los resultados obtenidos en cada análisis para el biosorbente sin tratar y después del tratamiento permite conocer el efecto de cada uno de ellos y la importancia de cada una de las propiedades en la capacidad de biosorción de los materiales. Además, los resultados de la pérdida de masa obtenida durante cada tratamiento, permiten evaluarlos tanto en el aumento que se produce en la capacidad de retención como en su aplicación industrial (desde un punto de vista económico).

Seguidamente, se estudia el equilibrio del proceso de los dos residuos sin tratar y tratados químicamente con los agentes y las concentraciones seleccionadas anteriormente. Se ajustaron los resultados experimentales a siete modelos de equilibrio: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Redlich-Peterson, Sips y Toth. Además, se determina la capacidad de biosorción de cada uno de los biosorbentes activados químicamente y se compara con la del residuo sin tratar, obteniendo un valor relativo de capacidad de biosorción, referida a la masa de biosorbente natural y que tiene en cuenta las pérdidas de masa durante el tratamiento. A continuación se estudia la cinética del proceso para cada uno de los biosorbentes sin tratar y tratados químicamente mediante seis modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden, pseudo n-orden, Elovich, difusión intraparticular y difusión doble exponencial. En todo momento, los resultados obtenidos se relacionan con los cambios físico-químicos producidos por los tratamientos en los biosorbentes.

Posteriormente se realiza un estudio de la biosorción de plomo mediante un sistema en continuo (columnas de lecho fijo), analizando las curvas de ruptura obtenidas para cada biosorbente. Los resultados permiten concluir que el mejor tratamiento para el hueso de aceituna es el tratamiento con HNO_3 2 M y el para el ramón el tratamiento con NaOH 1 M. A continuación se estudia la regeneración de los biosorbentes, pero sólo para los tratamientos elegidos. Para ello, en primer lugar se elige el agente desorbente que proporciona un mayor porcentaje de desorción de plomo, de entre siete agentes estudiados. Los resultados indican que el plomo se desorbe más eficazmente de ambos sólidos utilizando HCl , por lo que se ha estudiado la concentración óptima de este agente para el proceso de regeneración. Finalmente, para concluir este trabajo se realiza un proceso regenerativo de ambos biosorbentes mediante cinco ciclos consecutivos de sorción-desorción. Los resultados y el análisis de los datos obtenidos permiten determinar el número de ciclos de uso de cada uno de los sólidos hasta su completa saturación.

Los resultados obtenidos en este trabajo ponen de manifiesto la viabilidad de la activación química de ambos sólidos para la biosorción de plomo de medios acuosos. En concreto, para el hueso de aceituna, con un alto porcentaje de mejora, se pone de manifiesto la clara efectividad del tratamiento químico para incrementar su capacidad de biosorción de plomo. En el caso del ramón, aunque la mejora obtenida es menor, los resultados también avalan la viabilidad de su activación química. Se puede concluir por tanto, que los resultados obtenidos de la capacidad de biosorción, de la regeneración de los biosorbentes y del factor de vida para ambos biosorbentes, indican su posible aplicación industrial para el tratamiento de aguas residuales.

Abstract

The scientific and technological progress from Industrial Revolution has increased the exploitation of natural resources by human, causing a strong increase in the consumption of raw material and an increase in waste generation. The inadequate waste management has caused several disturbances and environmental problems. Mainly two problems of special interest are produced: (1) the generation of sub-products from other activities which have to be properly managed, and (2) the generation of highly contaminated industrial effluents which have to be treated to reduce their pollution levels.

In the case of Andalusia (Southern Spain), agriculture is one of the most important economic activities, specially the olive industry. In this area an average annual amount of 900,000 tons are produced which generates a very amount of waste without no consistently envisaged industrial applications. Thus, considering the large amount of these yearly generated residues, their reuse is a point of special interest nowadays. On the other hand, discharge of industrial effluents with high amount of heavy metals is a severe environmental hazard, as they are extremely toxic for both environment and human health. Thus, governments have established environmental restrictions with regards to the quality of wastewater, forcing industries to remove metals from their effluents before discharging. Hence, it is necessary to search alternative technologies for metal sequestering to cost-effective environmentally acceptable levels, which also encourage the recycling and reuse of waste materials without applications.

Conventional methods for the removal of heavy metals from wastewaters present often an inadequate efficiency and/or prohibitive costs. The biosorption appears as feasible and economical alternative and/or complement with significant advantages in comparison with conventional methods, specially from an economical and environmental points of view. However, although it has been widely studied over recent years by authors, its industrial application and commercialisation are limited nowadays. One of its main disadvantages is the selection of a high efficiency and low cost material as biosorbent, because the solids with highest biosorption capacities are bacteria and activated carbon, and both have high operational costs.

This PhD Thesis proposes the preparation of high efficiency biosorbents by chemically activation of two abundant waste in Andalusia, the olive stone and the olive tree pruning. The utilization of these waste is an economical and environmental concern extremely important, since they are residues of low or non-value abundantly generated by olive industry. Therefore, a significant increase of their biosorption capacities could imply an increase of economic added value to this waste and a improvement of biosorption efficiency. The main objective of this PhD Thesis is the preparation and use of chemically activated biosorbents to remove lead from wastewater, maximizing their use by the regeneration of them.

This is accomplished using a sequential methodology. First, the biosorption process of lead (Pb^{2+}) was studied in a batch system, analyzing the effect of some process parameters and the chemical treatment onto biosorption capacity of both waste. Then, an experimental design was

performed to elucidate the influence of all operational variables jointly in the studied response and to determine which factors have important effects on responses. Results allow obtaining a mathematical model which represents the process and best treatment conditions for each biosorbent.

After that, raw and chemically modified waste were characterized in detail. The description covered changes on chemical, physical, and textural properties, because all them are related with the biosorption capacity of solids. It was performed the particle size distribution, the determination of real and apparent density, the determination of surface area and porosity, the morphologic analysis by scanning electron microscopy, the elemental analysis, the proximate analysis, the determination of total carbon (organic and inorganic one), the determination of acid-base groups by potentiometric titrations, the infrared analysis and the mass loss with treatments. A comparison of results for raw and chemically treated biosorbents allows studying the effect of each treatment and how they increase the removal capacity of solids. Besides, the percentage of loss is critical and has to be accounted from their industrial application (from an economical point of view).

Thereafter, the isotherm study was performed of raw and chemically treated biosorbents. Results were fitted by seven equilibrium isotherm correlations: Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Redlich–Peterson, Sips, and Toth equations. Moreover, the maximum biosorption capacity of each biosorbent was obtained and compared with value for the raw one. A relative value of this parameters was also calculated, which has account the mass loss during treatments. Then, the kinetic of the biosorption of lead ions by raw and treated waste was analyzed according to six different kinetic models: pseudo first, pseudo second, pseudo n-order, Elovich, solid diffusion and double exponential models. The biosorption kinetic data were successfully described with pseudo-nth order and double exponential models for all biosorbents. At all times, results were related with the physical and chemical changes caused by treatments.

Afterwards, the ability of raw and treated biosorbents to remove lead ions from aqueous solution was investigated in a packed bed column (continuous mode). The breakthrough curves and parameters from them were obtained for each biosorbent. Results showed that the best treatment for olive stone was the treatment with 2 M HNO_3 and the treatment with 1 M NaOH for olive tree pruning. Then, the regeneration of chosen biosorbents was studied. First, selecting the optimal eluting agent and later, selecting its concentration. Results indicated that the best one was the 0.3 M HCl. Finally, five biosorption/desorption cycles were performed and the life factor for each biosorbent was determined.

Results from this Thesis highlights the viability of chemical activation of both studied solids to the biosorption of lead from wastewater. In particular, a high effectiveness was showed for the chemical treatment of olive stone, which improved significantly its biosorption capacity of lead. For olive tree pruning, although the improvement percentage was lower, results also guarantee the chemical activation viability. It can be concluded that the results obtained in biosorption capacity, the regeneration of biosorbents and the life factor for both biosorbents indicate the possibility of their industrial application in wastewater treatments.

Índice general

| | |
|--|----------|
| Resumen | VII |
| Abstract | XI |
| Índice general | XIII |
| Índice de figuras | XVII |
| Índice de tablas | XXI |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Antecedentes | 1 |
| 1.2. Problemática de los metales pesados | 1 |
| 1.2.1. Definición de metal pesado | 2 |
| 1.2.2. Presencia de metales pesados en medios acuosos | 4 |
| 1.3. Caracterización del plomo como metal pesado. Toxicidad y aplicaciones | 5 |
| 1.4. Registro de emisiones y fuentes contaminantes en España | 8 |
| 1.4.1. Emisiones de plomo en España | 8 |
| 1.4.2. Emisiones de plomo en Andalucía | 11 |
| 1.5. Legislación aplicable | 11 |
| 1.5.1. Normativa Europea | 12 |
| 1.5.2. Normativa Estatal | 13 |
| 1.5.3. Normativa de la Comunidad Autónoma de Andalucía | 14 |
| 1.5.4. Normativa Local: Granada | 15 |
| 1.6. Tratamientos convencionales para la eliminación de metales pesados | 16 |
| 1.7. La Biosorción como proceso para la eliminación de metales | 20 |
| 1.7.1. Mecanismos involucrados en el proceso de biosorción | 20 |
| 1.7.2. Materiales biosorbentes | 21 |
| 1.7.3. Modificación de los materiales biosorbentes | 24 |
| 1.7.4. Factores que intervienen en la biosorción | 25 |
| 1.8. Objetivos | 28 |
| 1.8.1. Objetivo principal | 28 |
| 1.8.2. Objetivos específicos | 28 |
| 1.9. Estructura de la tesis | 29 |
| 1.10. Publicaciones derivadas de esta tesis | 30 |

| | |
|---|------------|
| 2. Estudio del proceso de biosorción en discontinuo. | 33 |
| 2.1. Introducción | 33 |
| 2.2. Materiales y Métodos | 36 |
| 2.2.1. Materiales Biosorbentes | 36 |
| 2.2.2. Preparación de las disoluciones de plomo | 38 |
| 2.2.3. Instrumentación | 39 |
| 2.2.4. Dispositivo experimental | 40 |
| 2.2.5. Estudio de las principales variables del proceso de manera independiente | 41 |
| 2.2.6. Estudio conjunto de las variables del proceso. Análisis factorial | 45 |
| 2.3. Discusión de resultados | 47 |
| 2.3.1. Estudio de las principales variables del proceso de manera independiente | 47 |
| 2.3.2. Estudio conjunto de las variables del proceso. Análisis factorial | 58 |
| 2.4. Conclusiones | 70 |
| 3. Caracterización físico-química de los biosorbentes | 71 |
| 3.1. Introducción | 71 |
| 3.2. Materiales y métodos | 74 |
| 3.2.1. Análisis de caracterización de los biosorbentes | 75 |
| 3.3. Discusión de resultados | 83 |
| 3.3.1. Análisis granulométrico | 83 |
| 3.3.2. Densidad real y la densidad aparente | 84 |
| 3.3.3. Superficie específica y la porosidad | 85 |
| 3.3.4. Análisis SEM | 86 |
| 3.3.5. Análisis elemental | 88 |
| 3.3.6. Análisis próximo | 89 |
| 3.3.7. Composición estructural: contenido en lignina y holocelulosa | 89 |
| 3.3.8. Titulaciones potenciométricas | 93 |
| 3.3.9. Análisis infrarrojos | 100 |
| 3.3.10. Carbono orgánico total disuelto | 105 |
| 3.3.11. Porcentaje de pérdidas tras los tratamientos | 106 |
| 3.4. Conclusiones | 106 |
| 4. Estudio del equilibrio y la cinética del proceso. | 109 |
| 4.1. Introducción | 109 |
| 4.2. Materiales y métodos | 113 |
| 4.2.1. Estudio del equilibrio de biosorción | 113 |
| 4.2.2. Estudio de la cinética de biosorción | 116 |
| 4.3. Discusión de resultados | 116 |
| 4.3.1. Estudio del equilibrio de biosorción | 116 |
| 4.3.2. Estudio de la cinética de biosorción | 129 |
| 4.3.3. Estudio IR de los sólidos tratados después de la biosorción de plomo | 139 |
| 4.4. Conclusiones | 144 |
| 5. Estudio del proceso de biosorción en continuo. | 147 |
| 5.1. Introducción | 147 |
| 5.2. Materiales y métodos | 149 |
| 5.2.1. Estudio de las curvas de ruptura | 149 |
| 5.2.2. Regeneración del biosorbente. Ciclos sorción-desorción | 152 |
| 5.3. Discusión de resultados | 156 |

| | |
|---|------------|
| 5.3.1. Estudio de las curvas de ruptura | 157 |
| 5.3.2. Regeneración del biosorbente. Ciclos sorción-desorción | 162 |
| 5.4. Conclusiones | 174 |
| 6. Conclusiones | 177 |
| 7. Otros trabajos realizados y líneas futuras de investigación relacionadas | 181 |
| 7.1. Reutilización del material biosorbente | 181 |
| 7.2. Estudio de la gasificación usando los biosorbentes saturados como combustible . . . | 183 |
| 7.3. Estudio del punto de ignición de residuos agroindustriales | 184 |
| 7.4. Aplicación de la metodología propuesta en la tesis doctoral en otros trabajos de investigación | 186 |
| 7.5. Líneas futuras de investigación | 186 |
| Conclusions | 189 |
| Bibliografía | 191 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 1.1. Esquema de las vías de entrada y los movimientos de los metales en el medio ambiente. [Fuente: <i>Elaboración propia</i>] | 5 |
| 1.2. Ubicación del plomo dentro de la tabla periódica. Aspecto del plomo sólido. [Fuente: <i>Elaboración propia</i>] | 6 |
| 1.3. Actividades con emisiones al agua. [Fuente: <i>PRTR-España</i>] | 9 |
| 1.4. Concentración de plomo en España. [Fuente: <i>de los Ríos (2011)</i>] | 10 |
| 1.5. Esquema del proceso de biosorción. [Fuente: <i>Adaptada de Dionisio-Ruiz (2012)</i>] | 20 |
| 1.6. Mecanismos implicados en la biosorción. [Fuente: <i>Adaptada de Martín-Lara (2008)</i>] | 21 |
| 1.7. Clasificación de los métodos de modificación de los biosorbentes. [Fuente: <i>Adaptada de Salman et al. (2015)</i>] | 24 |
| 2.1. Hueso de aceituna tal y como sale de la criba-separadora (izquierda) y hueso de aceituna tras ser tamizado (derecha). | 37 |
| 2.2. Ramón tal y como llega al laboratorio (izquierda) y ramón tras el proceso de molienda y tamizado (derecha). | 37 |
| 2.3. Espectrofotómetro modelo 3100 de Perkin-Elmer | 39 |
| 2.4. Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en discontinuo | 40 |
| 2.5. Esquema del número total de experimentos llevados a cabo | 46 |
| 2.6. Porcentaje de plomo retirado en función de la concentración inicial de metal para el hueso sin tratar y tratado con diferentes agentes activantes | 48 |
| 2.7. Porcentaje de plomo retirado en función de la concentración inicial de metal para el ramón sin tratar y tratado con diferentes agentes activantes | 48 |
| 2.8. Porcentaje de plomo retirado en función de la concentración de agente activante para el hueso tratado con los tres agentes seleccionados | 50 |
| 2.9. Porcentaje de plomo retirado en función de la concentración de agente activante para el ramón tratado con los tres agentes seleccionados | 50 |
| 2.10. Diagrama de las especies de plomo en disolución. [Fuente: <i>Elaboración propia con Medusa</i>] | 52 |
| 2.11. Porcentaje de plomo retirado en función del pH para distintas concentraciones de disolución de agente activante y para las tres concentraciones iniciales de plomo, utilizando como biosorbente hueso de aceituna | 53 |
| 2.12. Porcentaje de plomo retirado en función del pH para distintas concentraciones de disolución de agente activante y para las tres concentraciones iniciales de plomo, utilizando como biosorbente ramón | 54 |

| | |
|--|----|
| 2.13. Porcentaje de plomo retirado para el hueso con los tres tratamientos, a las tres concentraciones en función de las tres concentraciones iniciales de plomo y para los tres pH estudiados | 56 |
| 2.14. Porcentaje de plomo retirado para el ramón con los tres tratamientos, a las tres concentraciones en función de las tres concentraciones iniciales de plomo y para los tres pH estudiados | 57 |
| 2.15. Diagrama de Pareto para el hueso del porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y la capacidad de biosorción (derecha) | 60 |
| 2.16. Diagrama de Pareto para el ramón del porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y la capacidad de biosorción (derecha) | 61 |
| 2.17. Gráfica de los principales efectos para el hueso del porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y la capacidad de biosorción (derecha) | 62 |
| 2.18. Gráfica de los principales efectos para el ramón del porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y la capacidad de biosorción (derecha) | 62 |
| 2.19. Representación de los valores predichos por los modelos obtenidos frente a los valores experimentales para el porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y para la capacidad de biosorción (derecha) para el hueso de aceituna | 64 |
| 2.20. Representación de los valores predichos por los modelos obtenidos frente a los valores experimentales para el porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y para la capacidad de biosorción (derecha) para el ramón | 65 |
| 2.21. Gráficos de superficie del hueso para: a) el porcentaje de plomo retirado en función de las variables más significativas, b) el porcentaje de plomo retirado en función de las variables menos significativas, c) la capacidad de biosorción en función de las variables más significativas y d) la capacidad de biosorción en función de las variables menos significativas | 66 |
| 2.22. Gráficos de superficie del ramón para: a) el porcentaje de plomo retirado en función de las variables más significativas, b) el porcentaje de plomo retirado en función de las variables menos significativas, c) la capacidad de biosorción en función de las variables más significativas y d) la capacidad de biosorción en función de las variables menos significativas | 67 |
| 3.1. Aspecto del hueso de aceituna tras ser tratado con a) H_2SO_4 2 M, b) HNO_3 2 M y c) $NaOH$ 2 M. | 75 |
| 3.2. Aspecto del ramón tras ser tratado con a) H_2SO_4 1 M, b) HNO_3 1 M y c) $NaOH$ 1 M. | 75 |
| 3.3. Esquema del proceso seguido para la determinación del contenido en lignina y hemicelulosa de la muestra. [Fuente: <i>Elaboración propia</i>] | 78 |
| 3.4. Imágenes SEM del hueso sin tratar (a), tratado con H_2SO_4 2 M (b), tratado con HNO_3 2 M (c) y tratado con $NaOH$ 2 M. (Regla=20 μm ; Mag=500 X; EHT=20.00 kW) | 86 |
| 3.5. Imágenes SEM del ramón sin tratar (a), tratado con H_2SO_4 1 M (b), tratado con HNO_3 1 M (c) y tratado con $NaOH$ 1 M. (Regla=100 μm ; Mag=500 X; EHT=20.00 kW) | 87 |
| 3.6. Representación de la concentración de carga neta, Q, frente al pH para el hueso de aceituna | 94 |
| 3.7. Representación de la concentración de carga neta, Q, frente al pH para el ramón | 94 |
| 3.8. Representación de la primera derivada de Q frente al pH para el hueso de aceituna. Determinación de las zonas de mayor capacidad tamponante | 95 |
| 3.9. Representación de la primera derivada de Q frente al pH para el ramón. Determinación de las zonas de mayor capacidad tamponante | 96 |

| | |
|--|-----|
| 3.10. Espectro infrarrojo para el hueso de aceituna sin tratar y tras los tratamientos químicos 2 M (4000-600 cm^{-1}) | 100 |
| 3.11. Espectro infrarrojo para el ramón sin tratar y tras los tratamientos químicos 1 M (4000-600 cm^{-1}) | 101 |
| 4.1. Esquema de las diferentes etapas que intervienen en el proceso de biosorción: 1. Transferencia de materia externa, 2. Mezcla, 3. Difusión en los poros, 4. Difusión superficial y 5. Biosorción. [Fuente: Izquierdo (2010)] | 112 |
| 4.2. Isotermas de biosorción para el hueso de aceituna sin tratar y tratado con los tres agentes activantes | 117 |
| 4.3. Isotermas de biosorción para el ramón sin tratar y tratado con los tres agentes activantes | 117 |
| 4.4. Cinética de biosorción de plomo con hueso de aceituna sin tratar y tratado con varios agentes | 129 |
| 4.5. Cinética de biosorción de plomo con ramón sin tratar y tratado con varios agentes | 130 |
| 4.6. Ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión intraparticular para el hueso de aceituna | 135 |
| 4.7. Ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión intraparticular para el ramón | 135 |
| 4.8. Espectro infrarrojo para el hueso antes y después de ser usado como biosorbente de plomo (4000-600 cm^{-1}) tratado con H_2SO_4 2 M (a), con HNO_3 2 M (b) y NaOH 2 M (c) | 140 |
| 4.9. Espectro infrarrojo para el ramón antes y después de ser usado como biosorbente de plomo (4000-600 cm^{-1}) tratado con H_2SO_4 1 M (a), con HNO_3 1 M (b) y NaOH 1 M (c) | 141 |
| 5.1. Curva de ruptura: Relación de las concentraciones a la entrada y salida de la columna frente al tiempo. [Fuente: Tenorio Rivas (2006)] | 148 |
| 5.2. Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en continuo | 150 |
| 5.3. Esquema del proceso completo de biosorción-desorción. [Fuente: Elaboración propia] | 153 |
| 5.4. Esquema del dispositivo experimental para los ciclos de sorción-desorción | 155 |
| 5.5. Curvas de ruptura obtenidas para el hueso de aceituna sin tratar (a), tratado con H_2SO_4 2 M (b), tratado con HNO_3 2 M (c) y tratado con NaOH 2 M (d) | 157 |
| 5.6. Curvas de ruptura obtenidas para el ramón sin tratar (a), tratado con H_2SO_4 1 M (b), tratado con HNO_3 1 M (c) y tratado con NaOH 1 M (d) | 158 |
| 5.7. Porcentaje de plomo desorbido con distintos agentes desorbentes para el hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M | 162 |
| 5.8. Porcentaje de plomo desorbido con distintos agentes desorbentes para el ramón del olivo tratado con NaOH 1 M | 163 |
| 5.9. Porcentaje de plomo desorbido del hueso tratado con HNO_2 2 M saturado, con HCl a diferentes concentraciones del agente | 164 |
| 5.10. Porcentaje de plomo desorbido del ramón tratado con NaOH 1 M saturado, con HCl a diferentes concentraciones del agente | 164 |
| 5.11. Curvas de ruptura obtenidas para cada uno de los ciclos de biosorción realizados con hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M | 165 |
| 5.12. Curvas de ruptura obtenidas para cada uno de los ciclos de biosorción realizados con ramón tratado con NaOH 1 M | 166 |
| 5.13. Variación de la concentración en disolución de iones Na^+ y los Pb^{2+} durante el primer ciclo de biosorción utilizando ramón tratado con NaOH 1M como biosorbente | 168 |

| | |
|--|-----|
| 5.14. Determinación factor de vida para el hueso tratado con HNO_3 2 M y ramón tratado con NaOH 1 M | 169 |
| 5.15. Curvas de ruptura obtenidas para cada uno de los ciclos de desorción realizados con hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M | 170 |
| 5.16. Curvas de ruptura obtenidas para cada uno de los ciclos de desorción realizados con ramón tratado con NaOH 1 M | 171 |
| 5.17. Porcentaje de plomo desorbido en función del tiempo en cada uno de los ciclos realizados con hueso tratado con HNO_3 2 M | 173 |
| 5.18. Porcentaje de plomo desorbido en función del tiempo en cada uno de los ciclos realizados con ramón tratado con NaOH 1 M | 173 |
| 7.1. Esquema del dispositivo experimental para la combustión de la muestra (reactor y línea de gases) | 182 |
| 7.2. Análisis de los gases de salida durante la gasificación de ramón (R) y ramón saturado con plomo (Pb-R) | 184 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| 1.1. Definiciones de metales pesados clasificadas considerando distintas propiedades . . | 3 |
| 1.2. Actividades con emisiones de plomo a la atmósfera o al agua. [Fuente: PRTR-España] | 9 |
| 1.3. Número de actividades con emisiones de plomo en las diferentes CCAA de España. [Fuente: PRTR-España] | 10 |
| 1.4. Actividades con emisiones de plomo a la atmósfera o al agua. [Fuente: PRTR-España] | 11 |
| 1.5. Límites máximos de vertido de plomo según la normativa vigente. [Fuente: Elaboración propia] | 16 |
| 1.6. Características generales de las tecnologías convencionales de descontaminación de metales pesados y rangos de aplicación de cada una de ellas. [Fuente: Adaptada de Izquierdo (2010)] | 18 |
| 1.7. Principales ventajas y desventajas de las tecnologías convencionales de descontaminación de metales pesados. [Fuente: Adaptada de Dionisio-Ruiz (2012)] | 19 |
| 1.8. Capacidades de biosorción para varios metales obtenidas por algunos biosorbentes, mg/g. | 23 |
| 1.9. Capacidades de biosorción para varios metales obtenidas por algunos biosorbentes modificados previamente, mg/g. | 25 |
| 2.1. Serie de experimentos para el estudio del efecto del agente activante | 41 |
| 2.2. Serie de experimentos para el estudio del efecto de la concentración de agente activante | 42 |
| 2.3. Serie de experimentos para el estudio del pH utilizando como biosorbente hueso de aceituna | 43 |
| 2.4. Serie de experimentos para el estudio del pH utilizando como biosorbente ramón . | 44 |
| 2.5. Factores y dominio experimental utilizados en el diseño de experimentos | 46 |
| 2.6. Pérdidas de peso del hueso y el ramón obtenidas con los tres agentes y a las tres concentraciones estudiadas | 51 |
| 2.7. Respuestas medias observadas para cada uno de los biosorbentes estudiados | 58 |
| 2.8. Matriz de efectos de las dos respuestas estudiadas para el hueso de aceituna y para el ramón | 63 |
| 2.9. Valores codificados para cada factor que hacen óptimas las dos respuestas estudiadas para el hueso de aceituna | 68 |
| 2.10. Valores codificados para cada factor que hacen óptimas las dos respuestas estudiadas para el ramón | 68 |
| 2.11. Valores codificados para cada factor que hacen óptimas las dos respuestas estudiadas para el hueso de aceituna con cada uno de los tratamientos | 69 |
| 2.12. Valores codificados para cada factor que hacen óptimas las dos respuestas estudiadas para el ramón con cada uno de los tratamientos | 69 |

| | |
|--|-----|
| 3.1. Tamices normalizados A.S.T.M. utilizados en el estudio granulométrico de los bio-sorbentes | 76 |
| 3.2. Distribución de tamaños con respecto a la masa total para el hueso de aceituna sin tratar y tratado con los tres agentes | 83 |
| 3.3. Distribución de tamaños con respecto a la masa total para el ramón sin tratar y tratado con los tres agentes | 83 |
| 3.4. Densidad real y aparente del hueso de aceituna, sin tratar y con los distintos tratamientos | 84 |
| 3.5. Densidad real y aparente del ramón, sin tratar y con los distintos tratamientos | 84 |
| 3.6. Datos de superficie específica, superficie interna y externa, volumen total de poros y tamaño medio de poro para el hueso de aceituna sin tratar y tratado químicamente | 85 |
| 3.7. Datos de superficie específica, superficie interna y externa, volumen total de poros y tamaño medio de poro para el ramón sin tratar y tratado químicamente | 85 |
| 3.8. Análisis elemental y contenido en humedad del hueso de aceituna sin tratar y tratados con los distintos agentes | 88 |
| 3.9. Análisis elemental y contenido en humedad del ramón sin tratar y tratados con los distintos agentes | 88 |
| 3.10. Análisis próximo del hueso de aceituna sin tratar y tratados con los distintos agentes | 89 |
| 3.11. Análisis próximo del ramón sin tratar y tratados con los distintos agentes | 89 |
| 3.12. Composición del hueso de aceituna sin tratar y tratado químicamente | 90 |
| 3.13. Composición del ramón sin tratar y tratado químicamente | 90 |
| 3.14. Porcentajes de lignina y holocelulosa libres de extractos para el hueso de aceituna sin tratar y con los tratamientos | 91 |
| 3.15. Porcentajes de lignina y holocelulosa libres de extractos para el hueso de aceituna sin tratar y con los tratamientos | 91 |
| 3.16. Composición de otros residuos agrícolas obtenidos por otros autores | 92 |
| 3.17. Valores de pH_{pzc} obtenidos mediante titulación potenciométrica pH_{pzc} | 95 |
| 3.18. Parámetros ajustables a los modelos elegidos para simular los datos experimentales del hueso, obtenidos por regresión no lineal | 99 |
| 3.19. Parámetros ajustables a los modelos elegidos para simular los datos experimentales del ramón, obtenidos por regresión no lineal | 99 |
| 3.20. Picos significativos para el hueso sin tratar y tras los tratamientos con los tres agentes químicos a 2 M | 103 |
| 3.21. Picos significativos para el ramón sin tratar y tras los tratamientos con los tres agentes químicos a 1 M | 104 |
| 3.22. Carbono total (CT), carbono inorgánico total (CIT) y carbono orgánico total (COT) en disolución para el hueso de aceituna sin tratar y con los distintos tratamientos | 105 |
| 3.23. Carbono total (CT), carbono inorgánico total (CIT) y carbono orgánico total (COT) en disolución para el ramón sin tratar y con los distintos tratamientos | 105 |
| 3.24. Pérdidas de peso del hueso de aceituna obtenidas con los diferentes agentes y a las diferentes concentraciones de los mismos | 106 |
| 4.1. Principales modelos de isothermas utilizaos en bibliografía | 110 |
| 4.2. Modelos cinéticos propuestos para el ajuste de los resultados experimentales | 112 |
| 4.3. Series de experimentos para el estudio de equilibrio del hueso | 114 |
| 4.4. Series de experimentos para el estudio de equilibrio del ramón | 115 |
| 4.5. Series de experimentos para el estudio de equilibrio del hueso | 116 |
| 4.6. Series de experimentos para el estudio de equilibrio del ramón | 116 |

| | |
|---|-----|
| 4.7. Capacidad de biosorción de los dos biosorbentes tratados químicamente, su valor relativo y la relación entre este valor y la capacidad de retención del sólido sin tratar | 118 |
| 4.8. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Langmuir para el hueso de aceituna y el ramón | 119 |
| 4.9. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Freundlich para el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos | 121 |
| 4.10. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Dubinin-Radushkevich para el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos | 122 |
| 4.11. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Temkin para el hueso de aceituna y el ramón | 124 |
| 4.12. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Redlich-Peterson para el hueso de aceituna y el ramón | 125 |
| 4.13. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Sips para el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos | 126 |
| 4.14. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Toth para el hueso de aceituna y el ramón | 127 |
| 4.15. Capacidades de biosorción obtenidas experimentalmente y con los distintos modelos que han reproducido mejor los resultados para los dos biosorbentes | 128 |
| 4.16. Capacidades de biosorción de plomo obtenidas por otros autores de algunos biosorbentes | 128 |
| 4.17. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de pseudo-primer orden para el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos | 131 |
| 4.18. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de pseudo-segundo orden para el hueso de aceituna y el ramón | 132 |
| 4.19. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de pseudo-n orden para el hueso de aceituna y el ramón | 133 |
| 4.20. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de Elovich para el hueso de aceituna y el ramón | 134 |
| 4.21. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de difusión doble exponencial para el hueso de aceituna y el ramón | 137 |
| 4.22. Valores de q_e experimentales y calculados con el modelo de difusión doble exponencial y los coeficientes de transferencia de materia para el hueso de aceituna | 138 |
| 4.23. Valores de la velocidad inicial de biosorción total y de las individuales para cada una de las etapas consideradas para el hueso de aceituna y el ramón | 139 |
| 4.24. Cuadro resumen con las principales diferencias en las bandas de vibración para el hueso de aceituna con cada uno de los tratamientos | 142 |
| 4.25. Cuadro resumen con las principales diferencias en las bandas de vibración para el ramón con cada uno de los tratamientos | 142 |
| 5.1. Serie de experimentos para el estudio de las curvas de ruptura del hueso y del ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos | 150 |
| 5.2. Series de experimentos para la elección del agente desorbente para el hueso tratado con HNO_3 2 M y el ramón tratado con NaOH 1 M. ($[AD]=$ Concentración del agente desorbente y $[B]=$ Concentración de biosorbente) | 153 |
| 5.3. Series de experimentos para la elección de la concentración del agente desorbente | 154 |
| 5.4. Series de experimentos para el estudio de los ciclos sorción-desorción | 155 |

| | |
|--|-----|
| 5.5. Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes al hueso de aceituna sin tratar y con los tres tratamientos realizados | 159 |
| 5.6. Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes al ramón sin tratar y con los tres tratamientos realizados | 159 |
| 5.7. Capacidades de retención a tiempo de ruptura y a tiempo de saturación, porcentaje de metal retenido, tiempo estequiométrico y <i>LUB</i> para el hueso de aceituna sin tratar y tratado con los distintos agentes | 161 |
| 5.8. Capacidades de retención a tiempo de ruptura y a tiempo de saturación, porcentaje de metal retenido, tiempo estequiométrico y <i>LUB</i> para el ramón sin tratar y tratado con los distintos agentes | 161 |
| 5.9. Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes al hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M de los cinco ciclos de biosorción realizados | 167 |
| 5.10. Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes al ramón tratado con NaOH 1M de los cinco ciclos de biosorción realizados | 167 |
| 5.11. Parámetros característicos de las curvas de desorción de los cinco ciclos biosorción-desorción realizados con hueso tratado con HNO_3 2 M | 171 |
| 5.12. Parámetros característicos de las curvas de desorción de los cinco ciclos biosorción-desorción realizados con ramón tratado con NaOH 1 M | 172 |
| 5.13. Volumen de agente desorbente consumido en función del número de ciclo y el porcentaje de plomo desorbido | 174 |
| 7.1. Temperatura de autoignición y máxima temperatura alcanzada para varios residuos agroindustriales | 185 |

Capítulo 1

Introducción

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, generando una serie de perturbaciones en los ciclos biológicos, geológicos y químicos elementales (Cañizares Villanueva, 2000; Lim and Aris, 2014). El fuerte incremento en el consumo de materias primas en los procesos industriales, junto con la aplicación de procesos más complejos y, sobre todo, el uso de fuentes de energía como el petróleo, ha aumentado y diversificado hasta extremos desconocidos la escala de impactos ambientales (González de Molina, 1993). Este cambio a nivel industrial ha provocado la introducción repentina de componentes de mayor toxicidad en el medio natural, haciendo que se supere la capacidad de autolimpieza de los diversos ecosistemas receptores, y dando como resultado la acumulación de contaminantes en los ecosistemas. Sin embargo, no fue hasta la segunda mitad del siglo XX, cuando se le empezó a poner suficiente atención, donde gracias al avance de la ciencia y la tecnología, se empezaron a conocer más sobre los efectos que tienen estas perturbaciones en distintos ámbitos. El hecho de no darle la suficiente importancia desde un principio, ha permitido que ocurran graves problemas de salud pública a lo largo de la historia. Dentro de los contaminantes, se ha otorgado un especial interés a la contaminación por metales pesados.

1.2. Problemática de los metales pesados

La escasez de suministro de agua y la baja calidad de ésta, junto con la falta de sistemas de saneamiento de aguas residuales eficaces, sigue siendo aún en la actualidad un grave problema de salud pública en muchos países del mundo y también de Europa. A pesar de la mejora en la calidad del agua de los ríos europeos observada en los últimos años, actualmente algunos grandes ríos y numerosos cursos de agua de menor caudal siguen todavía gravemente contaminados, según la Agencia Europea del Medio Ambiente (Lyche et al., 2012). Asimismo, en algunos países del este de Europa, el Cáucaso y Asia central y en la región del sudeste europeo, la calidad del agua de abastecimiento y los servicios de saneamiento se han deteriorado de manera continua en los últimos 15 años. En consecuencia, los casos de enfermedades relacionadas con el suministro y la calidad del agua en estas zonas están aumentando.

Dentro de la contaminación de las aguas, la contaminación por metales pesados es una de las más importantes, ya que en muchas aguas se encuentran un número importante de metales pesados, aunque sea a niveles de traza, y ello conlleva diversos problemas. Entre ellos se pueden destacar el níquel, manganeso, plomo, cromo, cadmio, zinc, cobre, hierro y mercurio. Algunos

son imprescindibles para el normal desarrollo de la vida biológica, y la ausencia de cantidades suficientes de ellos podría limitar, por ejemplo, el crecimiento de las algas. Sin embargo, estas cantidades se incrementan a menudo por agentes externos. Las fuentes de contaminación de las aguas más habituales son las relacionadas con la limpieza de metales, recubrimientos, curados, refinado de fosfato y bauxita, generación de cloro, fabricación de baterías y teñido de tejidos. Los efectos que este tipo de contaminación provocan sobre el medio ambiente son muy variados, aunque cabe destacar el efecto sobre la mortalidad de los peces, la mortalidad del plancton, las acumulaciones en el sedimento de peces y moluscos y el envenenamiento de ganado y por tanto, el efecto que provocan estos sobre los humanos.

Algunos ejemplos de grandes catástrofes que han tenido lugar a lo largo de la historia como consecuencia del vertido de metales pesados son:

- El caso de Jintsu-Toyama (Japón, 1947-1961), donde los residuos de la actividad de las minas Kamioka y la fundición Mitsui Ltd fueron vertidos al Río Jintsu y las aguas contaminadas fueron usadas para regar los campos de arroz de la zona. Esta contaminación (principalmente por Cd) provocó fallos renales y problemas óseos en la población de la zona.
- El caso de Minamata (Japón, 1932-1968), donde la industria química Chisso Corporation vertió sin control las aguas residuales contaminadas con Hg, el cual se acumuló en los crustáceos y peces de la Bahía de Minamata y el Mar de Shiranui. El consumo de estas especies provocó el envenenamiento de la población.
- El caso de Omai (Guyana, 1995), donde la rotura de un dique con colas de minería de oro contaminó el río Essequivo, contaminando el agua con cianuro, produciendo la muerte de peces, pájaros y otros animales. Además causó diferentes afecciones (quemaduras, alergias, etc) a las personas en contacto con el agua o con los animales afectados.
- El accidente minero de Aznalcollar (España, 1998), donde la rotura de la presa de contención que retenía la balsa de decantación procedente de una mina de pirita de la empresa Bolidem-AB provocó la contaminación de 4.402 hectáreas con metales pesados (As, Zn, Pb, Cd, Cu, Fe, Sb y Hg) en torno al río Gualquivir. El vertido de residuos tóxicos afectó incluso al Parque nacional y natural de Doñana, contaminando algunos de los acuíferos del mismo.

1.2.1. Definición de metal pesado

No existe una definición del término metal pesado ampliamente aceptada por la comunidad científica que haya sido formulada por alguna institución de reconocido prestigio como la IUPAC y que clasifique este grupo de metales a partir de sus propiedades fisicoquímicas (Duffus, 2002). Sin embargo, en el ámbito de la contaminación del medio ambiente, el término metal pesado se utiliza para hacer referencia a un grupo de metales y semimetales que se caracterizan por ser peligrosos para los seres vivos y el medio ambiente, y se utiliza tanto en legislación medioambiental como en textos científicos. Entre las principales propiedades consideradas para la clasificación de un metal como metal pesado, se encuentran la densidad, el peso atómico y el número atómico (Duffus, 2002). Con objeto de facilitar su comparación, en la Tabla 1.1 se muestran algunas definiciones, clasificadas según las distintas propiedades consideradas, observándose que algunas no coinciden entre sí.

Tabla 1.1: Definiciones de metales pesados clasificadas considerando distintas propiedades

| Densidad | |
|--|--|
| Metales con densidad > 4 g/cm ³ | - Van Nostrand International Encyclopeida of Chemical Science(1064) - Grant and Hackh's Chemical Dictionary (1987) |
| Metales con densidad > 4,5 g/cm ³ | - Streit (1994) |
| Metales con densidad > 5 g/cm ³ | - Third New International Dictionary (1976) - Concise Encyclopedia or Biochemistry (1983) - The Random House Dictionary of the English Language (1987) - McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms (1989) - Lozet y Mathie (1991) - Academic Press Dictionary of Science and Technology (1992) |
| Metales con densidad > 6 g/cm ³ | - Thornton (1995) - Davies (1987) |
| Metales con densidad > 7 g/cm ³ | - Bjerrum(1936) |
| Peso atómico | |
| Metales con elevado peso atómico | - The Environment: A Dictionary of the World Around Us (1976) - Oxford Dictionary of Science (1999) |
| Metales con peso atómico > al sodio | - Concise Chemical and Technical Dictionary (1986) |
| Metales con peso atómico > al sodio, que forman jabones con ácidos grasos | - Hawley's Condensed Chemical Dictionary (1993) |
| Metales con peso atómico relativamente alto, tales como cadmio, estaño, mercurio y plomo | - Kemp (1998) - Hunt (1999) |
| Metales con elevado peso atómico, que pueden dañar a los seres vivos y que tienen a acumularse en la cadena alimentaria, tales como cadmio, mercurio y plomo | - Longman Dictionary of Environmental Science (1998) |
| Número atómico | |
| Cualquier metal con número atómico > al del calcio | - Venugopal y Luckey (1975) |
| Cualquier elemento con número atómico entre 21 y 92 | - Lyman (1995) |
| Cualquier metal con número atómico > 20 | - Phipps (1981) - Collins Dictionary of Biology (1988) |

A pesar de que muchos elementos metálicos son esenciales para los organismos vivos, siendo además indispensables para el correcto funcionamiento de su metabolismo celular, pueden resultar tóxicos para los seres vivos cuando están presentes en concentraciones superiores a las necesarias. Asimismo, existen otros elementos que no forman parte del grupo de metales esenciales y son tóxicos para los seres vivos y, en consecuencia, peligrosos para el medio ambiente en concentraciones bajas. Entre los metales pesados más conocidos por su tendencia a representar serios problemas medioambientales son el cadmio (Cd), el cobre (Cu), el cromo (Cr), el mercurio (Hg), el plomo (Pb), el talio (Tl) y el zinc (Zn) (MAAMA, 2016).

Estos metales han sido utilizados desde hace mucho tiempo en distintas aplicaciones industriales y domésticas, sin tener un conocimiento preciso de los posibles perjuicios que podían causar. No solo los metales pesados contaminan suelo, aire y agua en su forma elemental, sino tam-

bién como componentes de pesticidas, fertilizantes, lixiviados de minas, etc. Muchas industrias vierten importantes cantidades de aguas altamente contaminadas por estos metales a las aguas de los ríos, las cuales se emplean posteriormente para riego agrícola. Por otra parte, las sustancias que son emitidas a la atmósfera producto de la industria y los automóviles, dañan el aire y por medio de la lluvia llegan al suelo, volviéndose parte de un ciclo, ya que de esta manera se filtran a los mantos freáticos y en muchas ocasiones, estas aguas acaban siendo empleadas para el riego agrícola.

1.2.2. Presencia de metales pesados en medios acuosos

La contaminación por metales pesados sigue siendo un tema de actualidad tanto en el área ambiental como en la de salud pública, principalmente debido al grave peligro que presenta para la salud y el medio ambiente. La peligrosidad de los metales pesados reside en que no pueden ser degradados (ni química, ni biológicamente) y, además, tienden a bioacumularse y a biomagnificarse (es decir, que se acumulan en los organismos vivos alcanzando concentraciones mayores que la que alcanzan en los alimentos o en el medioambiente, y que aumentan a medida que se asciende en la cadena trófica), provocando efectos tóxicos de muy diverso carácter.

Los persistentes niveles de contaminación han sido objeto de preocupación por parte de la población, debido al continuo deterioro de la calidad de las aguas (Lim and Aris, 2014). Hoy en día es necesario un mayor control de las emisiones de metales pesados al medio ambiente, y este control debe efectuarse principalmente sobre la fuente de emisión, antes de que los metales tóxicos entren a formar parte de ecosistemas más complejos. Actuar sobre los focos de emisión es de vital importancia, ya que seguir el destino de las especies metálicas una vez que entran en el ecosistema resulta muy difícil, además de los daños que pueden generar cuando estos se desplazan a través de los distintos niveles tróficos (Ramachandra et al., 2005).

La presencia de metales pesados en el agua puede tener dos orígenes:

- **Origen natural.** La mayoría de los metales pesados se encuentran de forma natural en muchas de las rocas, como se ha mencionado anteriormente. Conociendo el tipo de roca y los minerales que la conforman pueden deducirse los metales pesados que pudieran encontrarse. Por ello, la acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ellas son los determinantes de las diferentes concentraciones basales (niveles de fondo) de metales pesados en los sistemas fluviales (aguas, sedimentos y biota). Las diferencias en la composición físico-química de los sedimentos como el tamaño de las partículas, distribución y mineralogía afectan a las concentraciones de los metales pesados de origen natural. Una alta concentración de metales en sedimentos puede resultar, en ciertos casos, como consecuencia de su material geológico sin que haya sufrido una contaminación puntual (Rosas Rodríguez, 2001; Tam and Yao, 1998). En el suelo, los metales pesados, están presentes como iones libres, compuestos metálicos solubles y compuestos insolubles como óxidos, carbonatos e hidróxidos.
- **Origen antropogénico.** Cualquier presencia de metales debida a una causa diferente a la natural, causada por el hombre se puede considerar contaminación. Es decir, se entiende por contaminación de origen antropogénico la procedente de la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados. Las fuentes antropogénicas de contaminación por metales son muy diversas, y pueden derivar de actividades domésticas, comerciales e industriales. Algunas de estas fuentes de contaminación son los productos químicos agrícolas, las actividades derivadas del sector minero, las cenizas producidas en las centrales térmicas, las aguas residuales de diversos sectores o los residuos urbanos.

La Figura 1.1 esquematiza las vías de entrada de metales en cada uno de los medios y el movimiento de los metales en el medio ambiente.

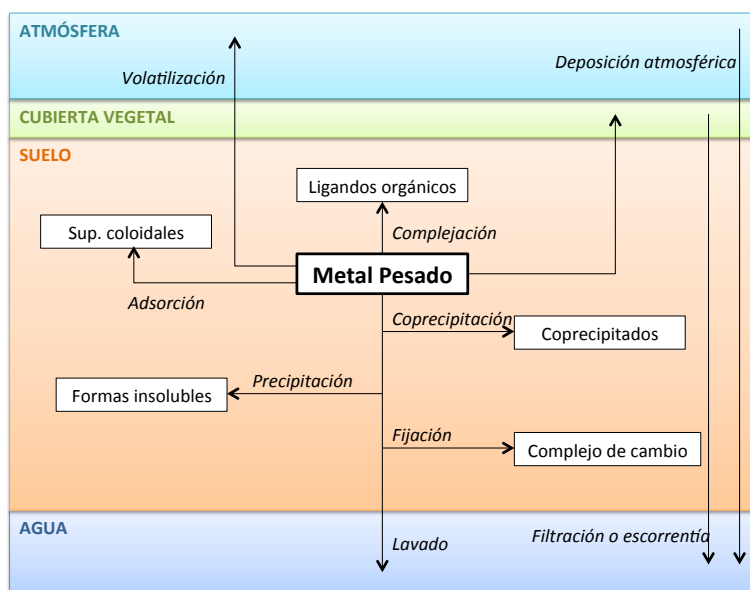


Figura 1.1: Esquema de las vías de entrada y los movimientos de los metales en el medio ambiente. [Fuente: *Elaboración propia*]

Por otra parte, los metales pesados tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático: **la vía atmosférica**, se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales (erupciones volcánicas) o antropogénicos (procesos de combustión), **la vía terrestre**, producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales y **la vía directa**, de entrada de metales como consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

El agua se convierte por tanto en un depósito y medio de transporte de los contaminantes, ya que desde ahí pueden ser incorporados fácilmente a otras redes tróficas. De esta manera los metales pesados pueden acumularse en los tejidos vivos a través de la cadena alimentaria, en la que los humanos se sitúan en el nivel superior. Como consecuencia, se producen problemas de salud agudos y crónicos, que afectan no solo al bienestar de las personas sino a los costes originados de la atención de sanitaria de la sociedad. Por todo ello, controlar los vertidos de metales pesados y eliminarlos de los efluentes, se ha convertido en un reto para el siglo XXI.

1.3. Caracterización del plomo como metal pesado. Toxicidad y aplicaciones

La presente tesis doctoral se ha centrado en el plomo, debido a su alta toxicidad. Por ello, en esta sección se realiza una breve descripción de sus propiedades físico-químicas y de sus riesgos para la salud humana y el medio ambiente, así como sus principales aplicaciones y fuentes de emisión.

- **Características:** El plomo es un metal de color azulado, que al empañarse adquiere un color gris mate. Se ubica en el grupo IV A (metales) dentro de la tabla periódica (Fig. 1.1) y se

la sangre. Se han descrito por tanto, los principales efectos ocasionados en la salud y en el medioambiente.

- **Efectos del plomo en la salud:** El plomo es un elemento que no cumple ninguna función vital en el organismo humano y que resulta tóxico incluso en pequeñas dosis. Penetra en el cuerpo por vía oral y respiratoria. Puede afectar a casi todos los órganos y sistemas en el cuerpo. El más sensible es el sistema nervioso, tanto en niños como en adultos. Los efectos del plomo en la salud de los niños pueden incluir problemas de comportamiento y de aprendizaje (hiperactividad), crecimiento atrasado, problemas auditivos, dolores de cabeza y daño al cerebro y al sistema nervioso central. Los adultos expuestos al plomo pueden sufrir de problemas reproductivos, presión sanguínea alta, trastornos digestivos, dolor en los músculos y en las coyunturas, problemas de memoria y de concentración y trastornos nerviosos (Matte, 2003). El plomo se fija a las enzimas y altera la estructura y función de muchas proteínas, interfiriendo así en la acción y finalidad de muchos tipos diferentes de células del cuerpo. Estos cambios pueden ocasionar daños permanentes a los órganos en crecimiento y en desarrollo, en especial al sistema neurológico, y es muy difícil revertir los efectos.
- **Efectos del plomo en el medio ambiente:** El plomo se considera un contaminante ecotoxicológico ya que su uso provoca contaminación ambiental y exposición en seres vivos. La principal vía de biodisponibilidad son el suelo y el polvo, donde se concentra y por medio del cual ingresa a los organismos. El suelo es uno de los mayores reservorios en los cuales se acumula la contaminación ambiental (Alloway, 1995). Más del 90 % de la contaminación ambiental producida es retenida en las partículas de suelo y cerca del 9 % es interceptada en los sedimentos acuáticos. Particularmente, la contaminación de un suelo con alto contenido en Pb es de preocupación ya que éste presenta un alto tiempo de residencia en el suelo, estableciéndose un equilibrio dinámico con la hidrosfera, atmósfera y biosfera y de esta forma alterando el ecosistema, incluyendo al ser humano.
- **Aplicaciones:** El consumo anual de plomo es del orden de 3 millones de toneladas, de las cuales el 40 % se usa en la fabricación de acumuladores eléctricos y baterías, el 12 % se usa como elementos de construcción, el 6 % para la fabricación de forros para cables y el resto, en otras aplicaciones como pigmentos, soldaduras, municiones, plumas de pesca y para la fabricación de soldaditos y otros juguetes (Volesky, 1990; ATSDR, 2005). Se están desarrollando compuestos organoplúmbicos para aplicaciones de catalizadores en la fabricación de espuma de poliuretano, como agentes biocidas contra las bacterias grampositivas, ácaros y otras bacterias que puedan invadir zonas íntimas, para la protección de la madera contra el ataque de los barrenillos y hongos marinos, como preservadores del algodón contra la descomposición y el moho, así como inhibidores de la corrosión para el acero. Se emplea también ampliamente en la industria química, gracias a su excelente resistencia a la corrosión (Sublet et al., 2003). Así mismo, se utiliza en la fabricación y el manejo del ácido sulfúrico y ácido nítrico, debido a su resistencia al ataque por parte de los ácidos. Su utilización como cubierta para cables, ya sea de teléfono, televisión, internet o electricidad, sigue siendo una forma de empleo adecuada. La ductilidad única del plomo lo hace particularmente apropiado para esta aplicación, porque puede estirarse para formar un forro continuo alrededor de los conductores internos.

Además, se utilizan una gran variedad de compuestos de plomo, como los silicatos, los carbonatos y sales de ácidos orgánicos, como estabilizadores contra el calor y la luz para los

plásticos de cloruro de polivinilo. Se usan silicatos de plomo para la fabricación de trituradoras de vidrio y de cerámica, las que resultan útiles para introducir plomo en los acabados del vidrio y de la cerámica. El azuro de plomo, $Pb(N_3)_2$, es el detonador estándar para los explosivos. Los arsenatos de plomo se emplean en grandes cantidades como insecticidas para la protección de los cultivos y para ahuyentar insectos molestos como cucarachas, mosquitos y otros animales que posean un exoesqueleto. El litargirio (óxido de plomo) se emplea para mejorar las propiedades magnéticas de los imanes de cerámica de ferrita de bario. Asimismo, una mezcla calcinada de zirconato de plomo y de titanato de plomo, conocida como PETE, está ampliando su mercado como material piezoeléctrico.

Por tanto, el plomo sigue teniendo múltiples aplicaciones en la industria, utilizándose tanto en forma sólida como líquida. Su uso genera residuos en forma de polvo, humos o vapores según se realicen unas operaciones u otras. Por ello, un control adecuado de estas emisiones es necesario.

1.4. Registro de emisiones y fuentes contaminantes en España

En este apartado se realiza un registro de las principales emisiones y fuentes contaminantes de plomo en España. Para dicho registro se han utilizado los datos del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR).

El Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes está en vigor desde el año 2001. Desde el año 2007, pasa a denominarse PRTR-España y el alcance de la información se hace mayor, debido especialmente a la adopción de nuevos instrumentos legales internacionales. España es Parte del Protocolo de Kiev, de 2003, relativo a los registros de emisiones y transferencias de contaminantes (PRTR o RETC) y, también, debe cumplir con los requisitos del Reglamento (CE) 166/2006 sobre el suministro de información al registro PRTR. Se aprueba legislación propia para definir claramente los requisitos de información (Real Decreto 508/2007 y modificaciones posteriores).

Los complejos industriales deben comunicar información sobre sustancias contaminantes emitidas al aire, agua y suelo. También tienen que informar sobre las emisiones accidentales, emisiones de fuentes difusas y la transferencia de residuos fuera de los complejos industriales. Además de otra información adicional, tal y como se recoge en los Anexos del Real Decreto 508/2007 por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de autorizaciones ambientales integradas.

1.4.1. Emisiones de plomo en España

El informe de las emisiones del año 2013 de plomo en España aportado por el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, es el siguiente:

- *Sustancias*: Plomo y compuestos con plomo
- *Año de referencia*: 2013
- *Nº actividades/ Categorías PRTR*: 17
- *Nº total de complejos registrados*: 6189
- *Nº total de complejos que han notificado la sustancia seleccionada*: 1173
- *Nº total de complejos que han superado el umbral de información pública para la sustancia seleccionada*: 49

Las principales actividades emisoras de plomo en España se recogen en la Tabla 1.2 (no aparecen datos de emisiones de plomo al suelo porque no se han registrado emisiones de este tipo).

Tabla 1.2: Actividades con emisiones de plomo a la atmósfera o al agua. [Fuente: PRTR-España]

| Código | Descripción | Atmósfera (t/año) | Agua (t/año) |
|--------------|--|-------------------|--------------|
| 1.a | Refinerías de petróleo y gas | 1,78 | 0,14 |
| 1.c | Instalaciones de combustión > 50 MW | - | 6,28 |
| 2.b | Producción de hierros o aceros | 18,80 | - |
| 2.d | Fundición de metales ferrosos | - | 0,04 |
| 2.e | Producción de metales no ferrosos | 3,02 | - |
| 3.a | Minería subterránea y actividades relacionadas | - | 0,10 |
| 3.e | Fabricación de vidrio incluida la fibra de vidrio | 0,86 | - |
| 3.g | Fabricación de productos cerámicos mediante horneado | 0,68 | - |
| 4.a | Fabricación de productos químicos básicos | - | 0,05 |
| 5.a | Valoración o eliminación de residuos peligrosos | 0,29 | 0,10 |
| 5.f | Instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas | - | 3,10 |
| 6.a | Fabricación de pasta de papel | - | 0,27 |
| 6.b | Producción de papel y cartón | 0,27 | - |
| Total | | 25,6 | 10,1 |

Al analizar los sectores implicados, se ve que la actividad que tiene mayor emisión a la atmósfera, es la de producción de hierros o aceros, que libera casi 19 toneladas al año de plomo a la atmósfera y que representa más del 70% de las emisiones, seguidas de las instalaciones de producción de metales no ferrosos que suponen casi el 12% de las emisiones. En cuanto a las emisiones al agua, la actividad con mayor emisión de plomo se corresponde con las instalaciones de combustión, con más de 6 toneladas al año, lo que supone más del 60% de las emisiones totales al agua, seguidas de las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales urbanas, cuyas emisiones suponen más del 30% de dichas emisiones.

En la Figura 1.3 se ven representadas las actividades con mayores emisiones de plomo al agua:

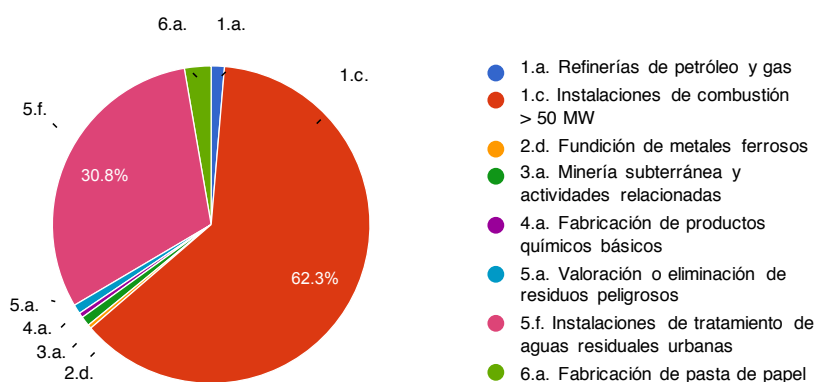


Figura 1.3: Actividades con emisiones al agua. [Fuente: PRTR-España]

Las emisiones de plomo en España se pueden clasificar también por la Comunidades Autónomas emisoras. En la Tabla 1.3 se especifican las toneladas anuales emitidas por cada Comunidad Autónoma tanto a la atmósfera como al agua.

Tabla 1.3: Número de actividades con emisiones de plomo en las diferentes CCAA de España. [Fuente: PRTR-España]

| Comunidad Autónoma | Atmósfera (t/año) | Agua (t/año) |
|----------------------|-------------------|--------------|
| Andalucía | 2,14 | 0,2 |
| Cataluña | 0,68 | 2,05 |
| País Vasco | 4,73 | 0,10 |
| Castilla y León | 0,82 | 1,09 |
| Castilla - La Mancha | 0,65 | - |
| Aragón | 0,38 | - |
| Canarias | - | 6,28 |
| Cantabria | - | 0,04 |
| Comunidad Valenciana | 1,21 | - |
| Galicia | 0,27 | 0,10 |
| Madrid | 0,49 | - |
| Murcia | 0,28 | 0,04 |
| Asturias | 14 | 0,18 |

Se observa como Asturias representa más del 50% de las emisiones totales a la atmósfera, mientras que Canarias es la comunidad con más toneladas de plomo emitidas al agua (más del 60%). Además, el tipo de emisiones está muy relacionado con el tipo de actividades que se desarrollan en cada comunidad. Por ejemplo, Asturias tiene una gran riqueza en mineral de carbón, lo que ha favorecido la instalación de numerosas centrales térmicas en la región, que son una de las principales fuentes de emisiones de plomo a la atmósfera. Por otra parte, el País Vasco se caracteriza también por tener una economía basada en su gran tejido industrial, por lo que las emisiones son principalmente a la atmósfera, mientras que en Canarias, las actividades están relacionadas con el sector terciario, siendo más importantes las emisiones al agua.

En la Figura 1.4 se representan las concentraciones de plomo registradas por la geografía española.

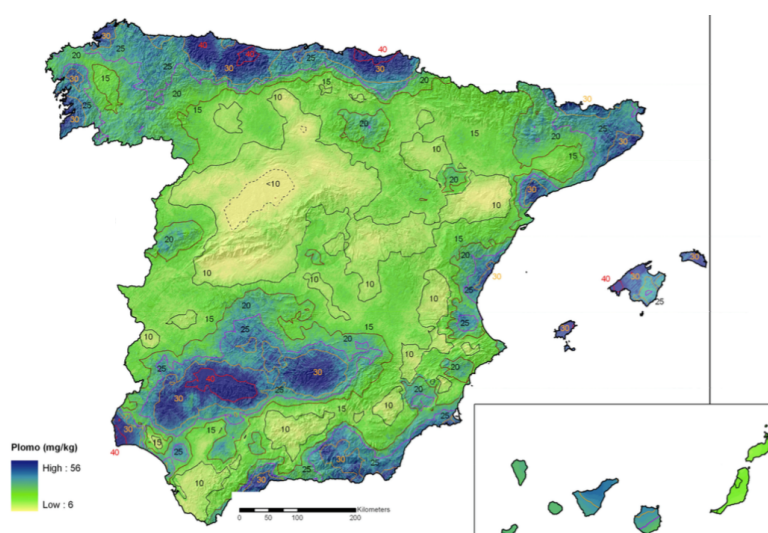


Figura 1.4: Concentración de plomo en España. [Fuente: de los Ríos (2011)]

Se observa como el plomo está presente en todo el país, debido al carácter persistente de este metal, aunque en algunas zonas a concentraciones muy bajas. Cabe destacar también la alta

concentración de plomo registrada en torno al Guadalquivir, como consecuencia del accidente de Aznalcollar de 1998. Manifestando además, la baja capacidad de depuración de los medios ya contaminados. Finalmente, se observa además, como las zonas de mayor concentración coinciden con las zonas de mayores emisiones.

1.4.2. Emisiones de plomo en Andalucía

Si nos centramos en las emisiones de plomo en Andalucía, el informe sobre las actividades emisoras de plomo en esta comunidad del año 2013 aportado por el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes se resume en la Tabla 1.4:

Tabla 1.4: Actividades con emisiones de plomo a la atmósfera o al agua. [Fuente: PRTR-España]

| Código | Descripción | Atmósfera (t/año) | Agua (t/año) |
|--------------|--|-------------------|--------------|
| 1.a | Refinerías de petróleo y gas | 0,207 | 0,091 |
| 2.b | Producción de hierros o aceros | 0,750 | - |
| 2.e. | Producción de metales no ferrosos | 0,925 | - |
| 3.e | Fabricación de vidrio incluida la fibra de vidrio | 0,254 | - |
| 5.f | Instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas | - | 0,108 |
| Total | | 2,140 | 0,199 |

Al igual que a nivel estatal, la principal actividad con emisiones de plomo a la atmósfera en Andalucía son las instalaciones de producción de metales en bruto no ferrosos. Sin embargo, las actividades emisoras de plomo al agua se concentran en dos: las refinerías de petróleo y gas (45,8%) y las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas (54,2%).

Estudiando los complejos responsables de las emisiones de plomo en Andalucía, se observa que son dos principalmente: La Refinería de San Roque (Compañía Española de Petróleos, S.A.), responsable de ese 45,8% (91,3 kg de plomo emitido) y la EDAR Antilla (Mancomunidad de aguas costa de Huelva), responsable del 54,2% de las emisiones de plomo al agua (108 kg).

1.5. Legislación aplicable

La contaminación de las aguas es un problema medioambiental que tradicionalmente ha generado gran preocupación entre los gobiernos de los países y especialmente en el ámbito europeo. Para el caso de Europa, la legislación existente en materia de aguas y de control de los vertidos de contaminantes al medio acuático es muy amplia y variada, por lo que se ha generado un marco legal que, en ocasiones, resulta complejo y difícil de interpretar. En la actualidad se está tratando de unificar y homogeneizar este marco de referencia para conseguir una mayor aplicación y control de las medidas previstas, con el objetivo de que se facilite su cumplimiento y que, progresivamente, se puedan aplicar condiciones más restrictivas que redunden en un beneficio social y ambiental considerable (Tenorio Rivas, 2006).

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

1.5.1. Normativa Europea

- **Directiva 1976/464 CEE**, de 4 de mayo de 1976. Es el primer intento serio de regular el vertido de sustancias contaminantes al medio acuático y que ha servido de referencia para todo el desarrollo normativo posterior. Dicha Directiva es relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias vertidas en el medio acuático de la Comunidad Europea e incluye una Lista de sustancias que tienen efectos perjudiciales sobre el medio acuático, entre las que contempla el zinc, cobre y plomo.
- **Directiva 91/271/CEE** del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. Dicha Directiva tiene por objeto la recogida, el tratamiento y el vertido de las aguas residuales urbanas y el tratamiento de vertido de las aguas residuales procedentes de determinados sectores industriales (DOUE, nº 135, de 30.5.1991).
- **Directiva 2000/60/CE**, de 23 de octubre de 2000, por el que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Esta Directiva ha supuesto, entre otros aspectos, el inicio de un nuevo camino para diseñar una estrategia que permita luchar contra la contaminación del agua, de una forma más completa y efectiva. En concreto, de conformidad con sus artículos 4 y 16, se establece la obligación de aplicar las medidas orientadas a reducir progresivamente los vertidos, las emisiones y las pérdidas de las sustancias prioritarias e interrumpir o suprimir gradualmente las emisiones, los vertidos y las pérdidas de sustancias peligrosas prioritarias (DOUE, nº 327, de 22.12.2000).
- **Directiva 2006/11/CE**, de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad. Esta directiva deroga a la Directiva 76/464/CEE, de 4 de mayo de 1976. Su ámbito de aplicación incluye las aguas interiores superficiales, aguas del mar territoriales y las aguas interiores del litoral, e insta a los Estados miembros a que adopten las medidas apropiadas para eliminar la contaminación de las aguas indicadas anteriormente, causada por las sustancias peligrosas incluidas en las categorías y grupos de sustancias enumerados en la lista I del anexo I, así como a reducir la contaminación de dichas aguas ocasionada por las sustancias peligrosas incluidas en las categorías y grupos de sustancias enumerados en la lista II del anexo I. Dentro de esta segunda lista se encuentra el grupo de los metaloides, metales y sus compuestos, el cual incluye el plomo (DOUE, nº 64, de 4.3.2006).
- **Directiva 2008/1/CE**, de 15 de enero de 2008, relativa a la prevención y control integrados de la contaminación. Esta Directiva tiene por objeto la prevención y la reducción integradas de la contaminación procedente de las actividades que figuran en su anexo I. En ella se establecen medidas para evitar o, cuando ello no sea posible, reducir las emisiones de las citadas actividades en la atmósfera, el agua y el suelo, incluidas las medidas relativas a los residuos, con el fin de alcanzar un nivel elevado de protección del medio ambiente considerado en su conjunto. La finalidad de un enfoque integrado del control de la contaminación es evitar las emisiones a la atmósfera, el agua y el suelo, siempre que sea practicable, tomando en consideración las mejores técnicas disponibles a fin de alcanzar un elevado grado de protección del medio ambiente en su conjunto (DOUE, nº 24, de 29.1.2008).
- **Directiva 2008/105/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental (NCA) en el ámbito de la política de aguas. Esta directiva supone un paso más de la estrategia de protección de las aguas, y se aprueba como cumplimiento del artículo 16 de la Directiva 2000/60. Su objeto es establecer normas

de calidad ambiental para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes, con el objetivo de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales (DOUE, nº 348, de 24.12.2008).

- **Directiva 2009/90/CE** de la Comisión, de 31 de julio de 2009, por la que se establecen, de conformidad con la Directiva 2000/60/CE, las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas. Esta directiva se establece como complemento a la regulación establecida hasta la fecha en la relación con el seguimiento del estado químico de las aguas (DOUE, nº 201, de 1.8.2009).
- **Directiva 2013/39/UE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. En ella se establece según la NCA del agua, la máxima concentración disuelta de plomo en una muestra de agua obtenida por filtración a través de membrana de 0,45 μm . En el anexo I se especifica una lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas y en el anexo II se fijan las concentraciones máximas admisibles para dichas sustancias (DOUE, nº 226, de 24.8.2013).

1.5.2. Normativa Estatal

- **Real Decreto 849/1986**, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico (DPH), y desarrolla ciertos títulos de la antigua Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. Si bien esta Ley fue derogada por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, el Reglamento 849/1986 que la desarrolla sigue actualmente en vigor. Esta norma establece unos valores límites para los vertidos realizados en bienes de DPH, fijando un valor máximo para el Plomo de 0,5 mg/L (BOE, nº 103, de 30.4.1986).
- **Real Decreto 509/1996**, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. El Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, incorporó al ordenamiento jurídico español los preceptos de la Directiva 91/271/CEE, de 21 de mayo, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, complementando las normas sobre recogida, depuración y vertido de dichas aguas. El Real Decreto 509/1996, completa la incorporación de la citada Directiva, desarrollando lo dispuesto en el Real Decreto-ley, para lo cual fija los requisitos técnicos que deberán cumplir los sistemas colectores y las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales, los requisitos de los vertidos procedentes de instalaciones secundarias o de aquellos que vayan a realizarse en zonas sensibles. Estos vertidos deberán cumplir los requisitos que figuran en el anexo I de este Real Decreto. Además regula el tratamiento previo de los vertidos de las aguas residuales industriales cuando éstos se realcen a sistemas colectores o a instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas, para que no tengan efectos nocivos sobre el medio ambiente y no impidan que las aguas receptoras cumplan los objetivos de calidad de la normativa vigente (BOE, nº 77, de 29.3.1996).
- **Real Decreto 140/2003**, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad de agua de consumo humano. El presente Real Decreto tiene por objeto establecer los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano y las instalaciones que permiten su suministro desde la captación hasta el grifo del consumidor y el control de éstas, garantizando su salubridad, calidad y limpieza, con el fin de proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas.

En su anexo I establece los valores máximos permitidos para distintos parámetros microbiológicos y químicos, fijando un valor para el plomo de 10 $\mu\text{g/l}$ (BOE, nº 45, de 21.2.2003).

- **Real Decreto 1514/2009**, de 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro. Este Real Decreto tiene por objeto establecer criterios y medidas específicos para prevenir y controlar la contaminación de las aguas subterráneas, mediante la evaluación del estado químico de las mismas y la adopción de medidas destinadas a prevenir la entrada de contaminantes evitando así el deterioro del estado de todas las masas de agua subterráneas (BOE, nº 255, de 22.10.2009).
- **Real Decreto 60/2011**, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Este Real Decreto tiene como finalidad trasponer todos los aspectos contenidos en la Directiva 2008/105/CE. Asimismo, incorpora los requisitos técnicos sobre análisis químicos establecidos en la Directiva 2009/90/CE. De este modo ambos textos legislativos quedan incorporados al ordenamiento interno español. Por otro lado, este real decreto incorpora al derecho español a través de su anexo II, el apartado 1.2.6 del anexo V de la Directiva 2000/60/CE, donde queda definido el procedimiento para el establecimiento de Normas de Calidad Ambiental (NCA) de contaminantes en aguas, sedimento o biota. El anexo II de este Real Decreto define la Concentración Máxima Admisible (NCA-CMA) de un determinado contaminante o grupo de contaminantes en el agua, los sedimentos o la biota, que no debe superarse en áreas de la protección de la salud humana y el medio ambiente. En el caso del plomo, se fija como NCA, una media anual de 7,2 $\mu\text{g/l}$ para los dos tipos de agua. En el anexo III se establecen una relación de sustancias contaminantes, entre las que se encuentran los metales y sus compuestos. Así mismo, el Real Decreto define a las aguas superficiales continentales como todas las aguas quietas o corrientes en la superficie de la tierra que no entran en las categorías de aguas costeras ni de aguas de transición. Incluyen ríos y lagos y las masas de agua artificiales o muy modificadas asimilables a estas categorías. En resumen, el Real Decreto 60/2011 tiene por objeto establecer NCA para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes de riesgo en el ámbito europeo; y para las sustancias preferentes de riesgo en el ámbito estatal. Además, incorpora las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas, y fija el procedimiento para calcular las NCA de los contaminantes con objeto de conseguir un buen estado de las aguas (BOE, nº 19, de 22.1.2011).
- **Real Decreto 815/2013**, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. En este Real Decreto se transpone el artículo 34 referente a los valores límites de emisión a las aguas (BOE, nº 251, de 19.10.2013).

1.5.3. Normativa de la Comunidad Autónoma de Andalucía

- **Decreto 14/1996**, de 16 de enero, por el que se aprueba el Reglamento de la calidad de las aguas litorales. Con este decreto se establecen los objetivos de gestión para proteger, corregir y mejorar el espacio litoral andaluz, siendo de aplicación a los vertidos, cualquiera que sea su naturaleza y estado físico, que de forma directa o indirecta, se realicen desde tierra a cualquier bien del dominio público marítimo-terrestre (DPMT) en la Comunidad Autónoma de Andalucía. Este Reglamento incluye un anexo en el que se establecen los límites de vertido para distintas sustancias. Para el caso del plomo los valores límites mensuales, diarios y puntuales son 0,5, 1 y 2 mg/L respectivamente. (BOJA nº 19, de 8.2.1996).

- **Orden 14 de febrero de 1997**, por la que se clasifican las aguas litorales andaluzas y se establecen los objetivos de calidad de las aguas afectadas directamente por los vertidos, en desarrollo del decreto 14/1996, de 16 de enero, por el que se aprueba el reglamento de calidad de las aguas litorales. Al objeto de establecer las limitaciones de vertidos contaminantes y los objetivos de calidad de las aguas litorales afectadas directamente por los mismos se diferencian cuatro tipos de aguas según sus características y necesidades de protección: aguas especiales, aguas limitadas, aguas normales y aguas menos limitadas. En el Anexo II de dicha Orden, se especifican los objetivos de calidad para cada una de estas aguas que estén afectadas directamente por los vertidos. Para el caso de plomo se fija un valor de 20 $\mu\text{g/l}$ en el caso de aguas limitadas y de 10 $\mu\text{g/l}$ en el resto de los casos (BOJA, nº 27, de 4.3.1997).
- **Ley 7/2007**, de 9 de julio, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental. El objeto de esta Ley es establecer un marco normativo adecuado para el desarrollo de la política ambiental de la Comunidad Autónoma de Andalucía, a través de los instrumentos que garanticen la incorporación de criterios de sostenibilidad en las actuaciones sometidas a la misma. En cuanto a calidad de las aguas, se desarrolla lo dispuesto en la Directiva 2000/60/CE, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Por otro lado, se contempla el establecimiento de programas de actuación para prevenir la contaminación en origen difuso para determinados contaminantes (BOJA, nº 143, de 20.7.2007).
- **Ley 9/2010**, de 30 de julio, de Aguas para la Comunidad Autónoma de Andalucía. Esta Ley tiene por objeto regular el ejercicio de las competencias de la Comunidad Autónoma y de las entidades locales andaluzas en materia de agua, con el fin de lograr su protección y uso sostenible (BOJA, nº 155, de 9.8.2010).
- **Decreto 109/2015**, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento de Vertidos al Dominio Público Hidráulico (DPH) y al Dominio Marítimo-Terrestre (DPMT) de Andalucía. Este nuevo Reglamento pretende unificar tanto la gestión administrativa de los vertidos realizados a DPH y a DPMT, así como de revisar los límites de emisión de sustancias contaminantes y de los objetivos de calidad de las aguas afectadas por los mismos, entre otros fines. Deroga por tanto al Decreto 14/1996, de 16 de enero, (BOJA, nº 89, de 12.5.2015).

1.5.4. Normativa Local: Granada

- **Ordenanza Municipal** de 20 de julio de 2010, que regula los vertidos a la red de alcantarillado del Ayuntamiento de Granada. Así mismo, establece que el control y gestión del saneamiento integral del municipio, la gestión de los vertidos de aguas residuales a las redes públicas de alcantarillado, el transporte de aquellas a las estaciones depuradoras, su depuración y el vertido a los cauces públicos en las condiciones exigidas por la legislación vigente y en el ámbito de sus competencias, corresponden a la Empresa Municipal de Abastecimiento y Saneamiento de Granada, S.A. (EMASAGRA). En esta ordenanza se establecen los límites de vertido para determinados parámetros físico químicos, entre los que se encuentran el plomo, para el que se fija un valor máximo de 1 mg/l (BOP, nº 137, de 20.7.2010).

A modo de resumen en la Tabla 1.5 se presentan los límites máximos de vertido de plomo y los objetivos de calidad fijados para este metal según la normativa vigente:

Tabla 1.5: Límites máximos de vertido de plomo según la normativa vigente. [Fuente: *Elaboración propia*]

| Normativa | | Límite |
|---------------------|---------------------------|---------------|
| D.P.H. | | 0.5 mg/l |
| D.P.M.T. | Media Mensual | 0,5 mg/l |
| | Media Diaria | 1 mg/l |
| | Media Puntual | 2 mg/l |
| Aguas Continentales | Aguas Continentales | 7,2 μ g/l |
| | Otras Aguas Continentales | 7,2 μ g/l |
| Aguas Litorales | Aguas Especiales | 10 μ g/l |
| | Aguas Limitadas | 20 μ g/l |
| | Aguas Normales | 10 μ g/l |
| | Aguas Menos limitadas | 10 μ g/l |

D.P.H.: Dominio público hidráulico

D.P.M.T.: Dominio público marítimo terrestre

1.6. Tratamientos convencionales para la eliminación de metales pesados

El tratamiento de efluentes contaminantes es un proceso complicado, ya que las aguas a tratar suelen tener una composición y unas características muy variables. Por tanto, son pocos los procesos que permiten la descontaminación de efluentes cumpliendo a la vez requisitos como pueden ser los costes económicos, flexibilidad en cuanto a cantidad de efluente y carga contaminante, continuidad del sistema, mínima supervisión y mantenimiento, y suficiente selectividad en cuanto a la descontaminación de los metales considerados (Vijayaraghavan and Balasubramanian, 2015).

Además, las plantas de tratamiento de aguas municipales no están diseñadas ni equipadas para el tratamiento de metales pesados. La toxicidad de los metales persiste incluso en los lodos y demás subproductos generados en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Por tanto, estos metales deben ser eliminados en la fuente de emisión, mediante un pretratamiento diseñado específicamente para tal fin y de bajo coste, ya que en la mayoría de los casos se tratan grandes volúmenes de efluentes. Por todo ello, controlar los vertidos de metales pesados y la eliminación de éstos de las aguas se ha convertido en un reto para este nuevo siglo. Las técnicas de eliminación de iones metálicos de las aguas residuales que han alcanzado mayor desarrollo en los últimos años son las siguientes:

- Precipitación química:** quizás sea una de las tecnologías más empleadas. Consiste en la separación de los iones metálicos de una disolución como consecuencia de la disminución de la solubilidad de los metales con el incremento del pH (Izquierdo, 2010). El proceso tiene lugar al desolubilizarse el metal y formarse el precipitado, de manera que se distinguen tres pasos: coagulación, floculación y precipitación (Amaral et al., 2016). Esta tecnología ha sido usada ampliamente dada la sencillez del proceso y su bajo coste. Sin embargo, la precipitación química generalmente está adaptada para tratar aguas residuales de alta concentración de metales pesados y resulta ineficaz cuando los iones metálicos se encuentra a baja concentración. Además, tiene la problemática añadida de la necesidad de gestión del fango con elevadas concentraciones de metales que se genera tras el tratamiento (Aziz et al., 2008). Actualmente se está estudiando en el empleo de materiales que disminuyan estos problemas, sin embargo, las alternativas propuestas incrementan su coste de operación

(Amaral et al., 2016; Rajputa et al., 2016).

- **Tecnología de membranas:** Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado (Bódalo et al., 2005; He and Vidic, 2016). La aplicación de la tecnología de membranas para el tratamiento de contaminantes tiene una mayor complejidad. Además del elevado coste de estas instalaciones, las membranas no son capaces de resistir cierto tipo de agentes químicos y ciertos valores de pH, y son especialmente deteriorables por la presencia de microorganismos (Arimini et al., 2016). Asimismo, la compactación, el escalado para diferentes caudales de tratamiento, la baja tasa de vida de operación y su aplicación únicamente a caudales de alimentación con bajas concentraciones de metales, son algunos de los problemas con los que se encuentran estas instalaciones. También, el consumo de energía se incrementa con el aumento de las concentraciones de metales y se requiere de una mano de obra que debe ser muy calificada, y por tanto costosa, para el funcionamiento de este tipo de plantas.
- **Extracciones orgánicas:** Son técnicas de separación bien establecidas y de amplio uso en la eliminación de metales contaminantes de efluentes industriales. Se puede aplicar a todo tipo de mezclas, ya sean éstas sólidas, líquidas o gaseosas. La extracción se basa en la diferencia de solubilidad de los componentes de una mezcla en un disolvente adecuado. La forma más simple de realizar una extracción consiste en tratar la mezcla de compuestos con un disolvente de manera que uno de los componentes se disuelva y los demás no (Hrubik et al., 2016). Sin embargo, esta tecnología 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.
- **Intercambio iónico:** Se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que tienen lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil (Vigneswaran et al., 2004; Floquet et al., 2016). Las resinas de intercambio iónico han encontrado un hueco en el actual mercado de tratamiento de aguas residuales al eliminar los metales pesados en disolución muy efectivamente. Sin embargo, además del elevado coste de instalación, presentan inconvenientes en la regeneración, ya que las resinas de intercambio iónico deben ser regeneradas mediante reactivos químicos, lo que puede provocar una contaminación secundaria grave. Este proceso resulta costoso, especialmente en el caso del tratamiento de grandes cantidades de aguas residuales con concentraciones bajas de metales pesados, por lo que no se puede utilizar a gran escala (Barakat, 2011).
- **Tratamientos electroquímicos:** Están basados en la utilización de técnicas electroquímicas, haciendo pasar una corriente eléctrica a través del agua (que necesariamente ha de contener un electrolito) y provocando reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo (Sonune and Ghate, 2004; Swain et al., 2016). Por tanto, se utiliza energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental, siendo su coste una de las principales desventajas de este proceso. Además, esta tecnología presenta el inconveniente de que pueden interferir la presencia de otros metales no contaminantes, de manera simultánea o preferencialmente, en la deposición sobre los electrodos, lo que conllevaría un tratamiento posterior.

- Adsorción sobre carbón activo:** La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido, quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente (Kurniawan et al., 2006; Hu et al., 2016). La adsorción es un método efectivo de eliminación con bajos niveles de iones metálicos. Sin embargo, la viabilidad económica de este proceso depende de la existencia de un medio eficaz de regeneración del sólido una vez agotada su capacidad de adsorción, ya que el carbón activo tiene un alto coste. Debido a esta limitación, se ha investigado una gran variedad de adsorbentes de bajo costo para eliminar los metales pesados.
- Biosorción:** Es una tecnología alternativa para retirar metales pesados de soluciones acuosas, basada en la propiedad que cierta clase de biomasa inactiva posee de acumular este tipo de contaminantes por diferentes tipos de mecanismos tales como la adsorción física, la complejación y el intercambio iónico (Pagnanelli et al., 2003). Entre las principales ventajas de esta tecnología se encuentran que los biosorbentes naturales más comúnmente utilizados son totalmente renovables, su coste es muy bajo, su utilización y manejo no suponen un riesgo adicional, son específicamente selectivos para diferentes contaminantes y su eliminación se realiza por incineración (Michalak et al., 2013; Salman et al., 2015; Juned et al., 2016). Aunque también presenta inconvenientes como la rápida saturación de algunos de los materiales, lo que conlleva a la necesidad de regeneración de los mismos. Esta tecnología se describe más detalladamente en el apartado 1.7.

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

En la Tabla 1.6 se muestran los rangos de aplicación de las principales técnicas de eliminación de iones metálicos de las aguas residuales descritas anteriormente en función de algunas características.

Tabla 1.6: Características generales de las tecnologías convencionales de descontaminación de metales pesados y rangos de aplicación de cada una de ellas. [Fuente: Adaptada de Izquierdo (2010)]

| Tecnología Aplicada | Tolerancia a cambios de pH | Selectividad a los metales | Influencia de sólidos en suspensión | Tolerancia a sustancias orgánicas | Niveles de metales óptimos soportables |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|
| Precipitación Química | Alta | Baja | Baja | Alta | > 10 mg/L |
| Tecnología de Membranas | Baja moderada | Muy alta | Muy alta | Intolerancia | > 10 mg/L |
| Extracciones Orgánicas | Media | Alta | Muy alta | Intolerancia | > 5000 mg/L |
| Intercambio Iónico | Baja | Alta | Muy alta | Inactivan la resina | < 100 mg/L |
| Procesos electroquímicos | Alta | Moderada | Baja | Alta | > 10 mg/L |
| Adsorción | Baja | Baja | Muy alta | Pueden inactivar el carbón | < 10 mg/L |
| Biosorción | Baja | Moderada | Alta | Alta | < 100 mg/L |

Se observa que para concentraciones bajas de metal a eliminar, las tecnologías más adecuadas (intercambio iónico, adsorción y biosorción) son más sensibles a los cambios de pH y a la presencia de sólidos en suspensión. Además, de todas ellas, la que presenta una mayor selectividad a los metales es el intercambio iónico, sin embargo, las sustancias orgánicas inactivan las resinas, por lo que esta tecnología no podría ser utilizada cuando haya presente sustancias orgánicas en el medio. Cada una de estas técnicas de tratamiento de aguas residuales tienen sus ventajas y sus limitaciones. Finalmente, para una mejor comparación, en la Tabla 1.7 se muestran las ventajas y desventajas de cada una de las tecnologías convencionales de descontaminación de metales pesados descritas en este apartado.

Tabla 1.7: Principales ventajas y desventajas de las tecnologías convencionales de descontaminación de metales pesados. [Fuente: Adaptada de Dionisio-Ruiz (2012)]

| Tecnología Aplicada | Ventajas | Inconvenientes |
|--------------------------|---|--|
| Precipitación Química | <ul style="list-style-type: none"> - Simplicidad de operación - Bajo coste de operación | <ul style="list-style-type: none"> - El agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización - Problemas con concentraciones bajas de metales - Lodo final de difícil eliminación |
| Tecnología Membranas | <ul style="list-style-type: none"> - Efluente puro - Proceso automatizado - Posible recuperación del metal | <ul style="list-style-type: none"> - Alto coste energético - Las membranas son especialmente deteriorables (baja tasa de vida media) - Aplicabilidad sólo a caudales con baja concentración |
| Extracciones Orgánicas | <ul style="list-style-type: none"> - Selectividad | <ul style="list-style-type: none"> - Requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores - Sólo viable para concentraciones de metales elevadas |
| Intercambio Iónico | <ul style="list-style-type: none"> - Efectiva - Efluente puro - Posible recuperación del metal | <ul style="list-style-type: none"> - Elevado coste de instalación - Las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos - El proceso se ve fuertemente afectado por la presencia de otros cationes |
| Procesos electroquímicos | <ul style="list-style-type: none"> - Posible recuperación del metal | <ul style="list-style-type: none"> - Alto coste energético para crear la diferencia de potencial necesaria - Aplicabilidad sólo a caudales con alta concentración |
| Adsorción | <ul style="list-style-type: none"> - Convencional - Altamente efectivo a muy bajas concentraciones | <ul style="list-style-type: none"> - No es selectivo - Sólo efectiva para bajos niveles de metales pesados - Alta dependencia del pH |
| Biosorción | <ul style="list-style-type: none"> - Independiente del crecimiento - Proceso no gobernado por limitaciones biológicas - Rápida y eficiente en la eliminación de metales - Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados | <ul style="list-style-type: none"> - Rápida saturación - Es necesario regenerar el biosorbente - Es sensible al pH - Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación - El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente |

Se observa como, a medida que los niveles de emisión se limitan, las tecnologías convencionales de eliminación de metales pesados se hacen cada vez más inadecuadas y a menudo costo-

sas. La tecnología ideal por tanto, debe ser eficiente y económicamente rentable (Volesky, 2001). En este ámbito, la biosorción se identifica como un método de biorremediación potencial para la eliminación de iones metálicos de medios acuosos y cuyos resultados son comparables a los obtenidos mediante el intercambio iónico con resinas, pero con un menor coste de operación (Vijayaraghavan and Balasubramanian, 2015).

1.7. La Biosorción como proceso para la eliminación de metales

El término "biosorción" se ha acuñado para describir el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomazas inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, etc.) (Vijayaraghavan and Balasubramanian, 2015). Esto implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente.

El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. En la Figura 1.5 se esquematiza más detalladamente el proceso descrito.

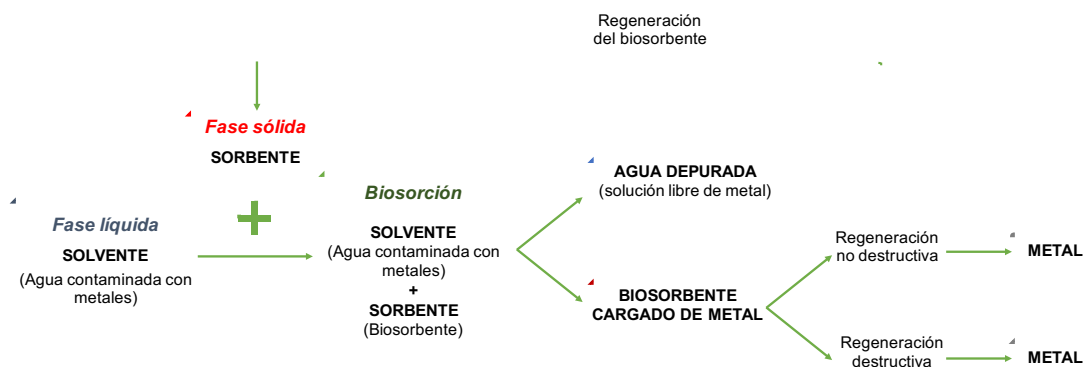


Figura 1.5: Esquema del proceso de biosorción. [Fuente: Adaptada de Dionisio-Ruiz (2012)]

1.7.1. Mecanismos involucrados en el proceso de biosorción

Los mecanismos de biosorción son variados y dependen, en cada caso, del metal y del material sorbente. (Ho et al., 2001). Generalmente se considera que en la biosorción de metales pesados pueden aparecer simultáneamente más de un mecanismo, siendo, en algunos casos, muy difícil de explicar el o los mecanismos que tienen lugar en el proceso de biosorción considerado (Ho et al., 2001).

En la Figura 1.6 se muestran esquemáticamente los distintos mecanismos de biosorción que se han sugerido para explicar la retención del metal por parte del biosorbente (Volesky, 2003).

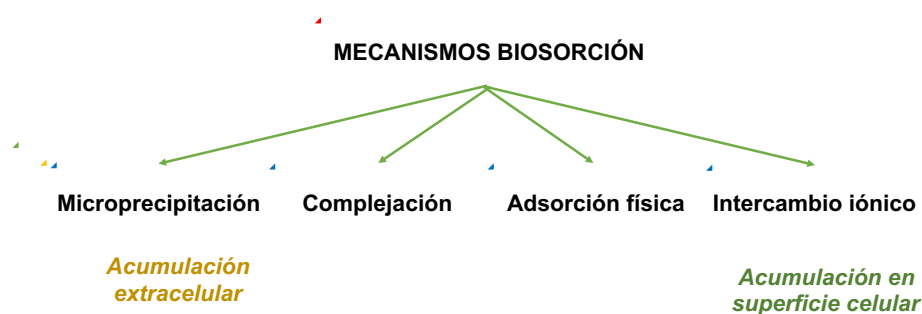


Figura 1.6: Mecanismos implicados en la biosorción. [Fuente: Adaptada de Martín-Lara (2008)]

A continuación se describen los principales mecanismos que pueden estar involucrados en el proceso de biosorción.

- **Microprecipitación:** La microprecipitación de metales pesados tiene lugar cuando la solubilidad del metal alcanza su límite. Esto puede ocurrir debido a las condiciones locales (superficialmente o en el interior del biosorbente), que se originan gracias a desviaciones locales de determinados parámetros como el pH (Volesky, 2003). Pero la microprecipitación se puede producir también por una interacción entre el metal y la superficie celular a través de la formación de un complejo, seguida de su hidrólisis y la precipitación del metal en forma de una especie hidrolizada en la pared celular (Vegliò and Beolchini, 1997).
- **Complejación:** La retirada de metales pesados de una disolución puede tener también lugar a través de un mecanismo de formación de complejos en la pared celular, después de haberse llevado a cabo la interacción entre el metal y los centros activos. El metal se puede unir a estos centros a través de ligaduras simples o a través de quelación (Chojnacka et al., 2005).
- **Adsorción física:** En esta categoría se incluyen los fenómenos asociados con la presencia de fuerzas de Van der Waals, por lo que las fuerzas de atracción de los metales a la superficie del sólido son relativamente débiles.
- **Intercambio iónico:** Las paredes celulares de la biomasa en general, se componen de polisacáridos como estructura básica de construcción. Las propiedades para el intercambio iónico de los polisacáridos naturales han sido estudiadas con detalle y se ha establecido fielmente la propiedad de que los iones metálicos divalentes se intercambian con ciertos iones de los polisacáridos.

1.7.2. Materiales biosorbentes

Actualmente son conocidos una gran cantidad de biosorbentes que resultan efectivos para la separación de los metales pesados, aunque 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, utilizando en cada caso el biosorbente que mejor se adapte a las necesidades específicas. Así, por ejemplo, para el tratamiento de elevados volúmenes líquidos que contienen pequeñas concentraciones de metales contaminantes (<100 mg/l), como es el caso de los residuos de la explotación minera, se debe usar un biosorbente que tenga una elevada afinidad por el tipo específico de metal contaminante; mientras

que para el tratamiento de pequeños volúmenes líquidos que contienen altas concentraciones de metales contaminantes, como ocurre en las industrias de tratamientos metálicos de superficie, es más conveniente el uso de un biosorbente con una elevada capacidad de retención de metales pesados en general (Kratochvil and Volesky, 1998).

Asimismo, 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 de elevados volúmenes puede elevar los costes 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 et al., 2003). En este sentido, la biosorción adquiere un carácter regional, ya que toman una gran importancia los residuos generados en el entorno de estudio.

Los materiales biosorbentes se pueden clasificar de muchas maneras, una de las más recientes es la que clasifica los materiales según su origen en dos grandes grupos: de origen microbiano y de origen lignocelulósico (Salman et al., 2015).

1. Residuos de origen microbiano: La biomasa microbiana contienen varios grupos funcionales en su pared celular, los cuales pueden unirse a los iones metálicos presentes en soluciones acuosas. Dentro de este grupo se han utilizado diversos microorganismos para la recuperación de metales mediante biosorción, entre los que se encuentran las algas (Gupta and Rastogi, 2008; Vogel et al., 2010), los hongos (Arbanah et al., 2012; Tsekova et al., 2010; Yahaya et al., 2009), las bacterias (Wan and Chen, 2009) y las algas marinas (Elangovan et al., 2008; Murphy et al., 2008, 2009). El uso de biomasa microbiana es atractiva debido a su alta eficiencia en soluciones diluidas de iones metálicos. Sin embargo, los principales inconvenientes son los costes asociados a las condiciones de crecimiento, la dependencia de nutrientes y las delicadas condiciones necesarias para el crecimiento. Por ello su aplicación industrial presenta grandes problemas.
2. Residuos lignocelulósicos: Los materiales lignocelulósicos se generan principalmente en las actividades agrícolas, por lo que a veces también se denominan como residuos o subproductos agrícolas. Estos residuos provienen de diferentes partes de los materiales vegetales, como son los tallos, cortezas, hojas, raíces, cáscara de frutas, los cuales están formados principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Los materiales lignocelulósicos ofrecen fuertes fuerzas de atracción con los iones metálicos debido a su alto contenido en grupos hidroxilo (Salman et al., 2015). También están presentes en la superficie de estos materiales lignocelulósicos otros grupos funcionales como las aminas, amidas, carboxilos, ésteres, alcoholes, carbonilos y grupos que contienen azufre, los cuales se unen a los iones metálicos mediante sustitución por iones de hidrógeno (intercambio iónico), adsorción o por donación de pares de electrones (complejación). Debido a su alta riqueza en grupos funcionales, los materiales lignocelulósicos se presentan como materiales muy potenciales en la eliminación de aguas contaminadas de metales mediante biosorción (Akar et al., 2012; Blázquez et al., 2010; Lee and Rowell, 2004).

En la Tabla 1.8 se muestran a modo de ejemplo las capacidades de biosorción de algunos biosorbentes comentados anteriormente utilizados para la eliminación de distintos metales.

Tabla 1.8: Capacidades de biosorción para varios metales obtenidas por algunos biosorbentes, mg/g.

| Material | Cd ²⁺ | Cr ³⁺ | Cu ²⁺ | Ni ²⁺ | Pb ²⁺ | Referencia |
|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------------------------|
| Residuos de origen microbiano | | | | | | |
| <i>Aspergillus flavus</i> | | | 10,82 | | 13,5 | (Akar and Tunali, 2006) |
| <i>Azolla filiculoides</i> | 58 | | 33 | | 124 | (Ganji et al., 2005) |
| <i>Bacillus thuringiensis</i> | 59,17 | 71,94 | 39,84 | 43,13 | 30,76 | (Oves et al., 2013) |
| <i>Cunninghamella echinulata</i> | | | 20 | | 45 | (Morsy, 2004) |
| <i>Enterococcus faecalis</i> | 334,4 | | 232,9 | | 424,42 | (Venkatesh et al., 2016) |
| <i>Mucor rouxii</i> | 8,36 | | | 6,34 | 25,22 | (Yan and Viraraghavan, 2003) |
| <i>Penicillium chrysogenum</i> | | | 92 | 55 | | (Deng and Ting, 2005) |
| <i>Pleurotus ostreatus</i> | | 2,36 | 8,06 | 20,40 | | (Javaid et al., 2011) |
| <i>Rhodococcus opacus</i> | | | | | 87,70 | (Bueno et al., 2011) |
| <i>Scenedesmus quadricauda</i> | 63,90 | 20,30 | | | 123,0 | (Akgül et al., 2012) |
| <i>Syzygium cumini</i> L. | | | | | 32,50 | (King et al., 2007) |
| Residuos lignocelulósicos | | | | | | |
| Bagazo | | | 10,47 | | | (Lu and Gibb, 2008) |
| Café turco | 1,17 | | | | | (Bailey et al., 1999) |
| Cáscara de almendra | | | 3,63 | | | (Altun and Pehlivan, 2007) |
| | | | | | 8,08 | (Pehlivan et al., 2009) |
| | | | 9,44 | | 26,55 | (Ronda et al., 2013c) |
| Cáscara de arroz | | | | | 8,60 | (Zulkali et al., 2006) |
| Cáscara de bambú | | | | 8,40 | | (Asberry et al., 2014) |
| Cáscara de naranja | | | 52,08 | | | (Khormaei et al., 2007) |
| Cáscara de nuez | | | 6,64 | | | (Altun and Pehlivan, 2007) |
| | | | 85,90 | | | (Vaghetti et al., 2009) |
| Cáscara de trigo | | | 7,39 | | | (Aydin et al., 2008) |
| | | | 15,00 | | | (Farajzadeh and Monji, 2004) |
| | | | | | 4,64 | (Pehlivan et al., 2009) |
| Comino negro | | | | | 8,08 | (Bingöl et al., 2012) |
| Corcho | | | 2,96 | 4,10 | | (Villaescusa et al., 2000) |
| Corteza de pino | 8,00 | 19,45 | | | 1,59 | (Bailey et al., 1999) |
| | | | 11,94 | | | (Blázquez et al., 2011a) |
| Corteza de secuoya | 27,60 | | | | 6,80 | (Bailey et al., 1999) |
| Corteza de Yohimba | | | 9,42 | 8,92 | | (Villaescusa et al., 2000) |
| Fibras de coco | 62,51 | | | | | (Tang et al., 2016) |
| Hojas de <i>Pinus eldarica</i> | | | 26 | 33 | 40 | (Asgarzadeh et al., 2016) |
| Hueso de aceituna | | | 1,97 | | | (Blázquez et al., 2011a) |
| | 4,52 | 5,20 | | | 6,39 | (Calero et al., 2009) |
| | | | | | 9,26 | (Fiol et al., 2006) |
| Lignina | 25,32 | | 22,88 | 5,99 | 89,42 | (Juned et al., 2016) |
| Mazorca de maíz | | | | | 106,5 | (García-Rosales and Colín-Cruz, 2010) |
| | 1,62 | | | | | (Leyva-Ramos et al., 2011) |
| Piel de la berenjena | | | | 3,21 | | (Kakalanga et al., 2012) |
| Piña | | | 6,81 | | | (Blázquez et al., 2012) |
| Piñón | | | 4,29 | | | (Calero et al., 2013a) |
| Podá del olivo | | | | | 27,40 | (Blázquez et al., 2011b) |
| Tallos de uva | | | | | 49,90 | (Martínez et al., 2006) |
| | | | 10,10 | | | (Villaescusa et al., 2004) |
| Serrín de roble | | | 3,22 | | | (Argun et al., 2007) |

Se observa como una gran cantidad de materiales han sido estudiados para la eliminación de plomo. Entre los materiales usados por otros investigadores, los residuos de origen microbiano son los que presentan mayor capacidad de biosorción, sin embargo, también presentan mayor complejidad de operación y condiciones más estrictas para su correcto funcionamiento. En cuanto a los residuos lignocelulósicos, los que mayor capacidad de biosorción presentan son la mazorca de maíz, los tallos, la poda del olivo y la cáscara de almendra.

Finalmente, para la elección del material biosorbente se tendrá que tener en cuenta la disponibilidad del mismo cerca del punto de utilización, para disminuir lo máximo posible, el coste de operación.

1.7.3. Modificación de los materiales biosorbentes

Como se ha visto anteriormente, la biosorción ha sido ampliamente estudiada para eliminar metales pesados de las aguas residuales. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes que presenta esta tecnología es la baja capacidad de biosorción que presentan algunos de los residuos empleados comparados con otros materiales como el carbón activo. Por ello, los últimos estudios se han centrado en la modificación de los materiales biosorbentes para mejorar su capacidad de biosorción (Farooq Umar et al., 2011).

Los métodos de modificación de los residuos incluyen procesos físicos (modificación física) y químicos (modificación química). Los primeros son los más simples y más baratos, pero los menos eficaces (Park et al., 2010). Por el contrario, las modificaciones químicas presentan altos porcentajes de mejora (Salman et al., 2015). Este hecho puede atribuirse al mayor número de sitios de unión o a la formación de nuevos grupos funcionales entre otras mejoras (Nguyen et al., 2013). Dentro de los métodos químicos de modificación existen diferentes tipos: alteración celular, irradiación mediante microondas, pirólisis del material o tratamiento con soluciones químicas. Con todos ellos se pretende modificar las propiedades físico-químicas de los biosorbentes con el fin de aumentar su capacidad de retención.

En la Figura 1.7 se resumen los posibles pretratamientos en función de su naturaleza.

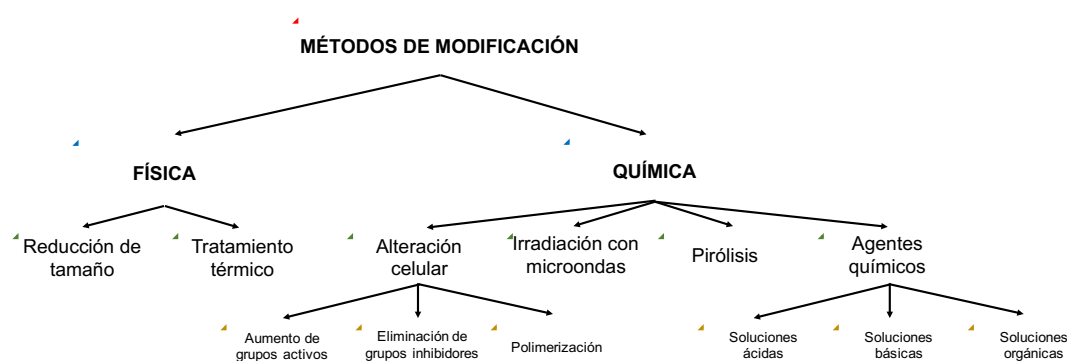


Figura 1.7: Clasificación de los métodos de modificación de los biosorbentes. [Fuente: Adaptada de Salman et al. (2015)]

En general, la capacidad de adsorción de los iones metálicos se ve considerablemente mejorada tras la realización de pretratamientos (Salman et al., 2015). Sin embargo, la realización de estos pretratamientos presentan también algunas desventajas como el incremento del coste de operación, o la pérdida de masa provocada por los mismos. Por ello, en cada caso, la modificación

previa de los materiales debe ser analizada y estudiada a fondo para determinar la viabilidad del pretratamiento.

En otras ocasiones, el tratamiento químico se enfoca en otro sentido, por ejemplo, para solucionar los problemas debidos a disolución de componentes orgánicos solubles presentes en los residuos (Martín-Lara, 2008).

A modo de resumen, en la tabla 1.9 se presentan las capacidades máximas de biosorción obtenidas para varios metales por algunos biosorbentes modificados químicamente previamente.

Tabla 1.9: Capacidades de biosorción para varios metales obtenidas por algunos biosorbentes modificados previamente, mg/g.

| Material | Agente activante | Metal | q_e , mg/g | Referencia | |
|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|----------------------|
| Bagazo de agave | NaOH (1 M) | Cd ²⁺ | 7,58 | (Velazquez-Jimenez et al., 2013) | |
| | | Pb ²⁺ | 32,01 | | |
| | | Zn ²⁺ | 10,56 | | |
| Bagazo de agave | HCl (1 M) | Cd ²⁺ | 12,50 | | |
| | | Pb ²⁺ | 42,31 | | |
| | | Zn ²⁺ | 12,40 | | |
| Bagazo de agave | HNO ₃ (1 M) | Cd ²⁺ | 18,32 | | |
| | | Pb ²⁺ | 50,12 | | |
| | | Zn ²⁺ | 20,54 | | |
| Bagazo de caña de azúcar | Fe(OH) ₂ hidratado | As ⁵⁺ | 22,10 | (Pehlivan et al., 2013) | |
| | | Cd ²⁺ | 20,24 | | |
| Cáscara de arroz | NaOH | Cd ²⁺ | 16,18 | (Kumar and Bandyopadhyay, 2006) | |
| Hueso de aceituna | NaHCO ₃ | Ni ²⁺ | 12,00 | | |
| Hueso de aceituna | KOH y calor | Ni ²⁺ | 8,39 | (Alslaibi et al., 2014) | |
| Piel de naranja | Polimerización | H ₃ PO ₄ | Ni ²⁺ | 17,87 | (Bohli et al., 2012) |
| | | Cd ²⁺ | 293,30 | | |
| | | | 162,60 | | |
| Piel de naranja | NaOH y CaCl ₂ | Pb ²⁺ | 476,10 | (Feng et al., 2011) | |
| | | Cu ²⁺ | 70,70 | | |
| | | Pb ²⁺ | 209,80 | | |
| Piel de naranja | HNO ₃ (0,1 M) | Zn ²⁺ | 56,20 | (Feng and Guo, 2012) | |
| | | Cd ²⁺ | 13,70 | | |
| | | Cu ²⁺ | 15,30 | | |
| Piña | NaOH (0,01 M) | Pb ²⁺ | 73,50 | (Lasheen et al., 2010) | |
| | | Pb ²⁺ | 22,78 | | |
| | | Pb ²⁺ | 112,50 | | |
| Pulpa de manzana | Xantano | Ni ²⁺ | 51,00 | (Ofomaja et al., 2010) | |
| | | Pb ²⁺ | 178,60 | | |
| | | Pb ²⁺ | 17,82 | | |
| <i>Sorghum bicolor</i> L. | Tiourea | Pb ²⁺ | 12,65 | (Chand et al., 2015) | |
| <i>S. bengalense</i> | Urea | Pb ²⁺ | 17,82 | (Salman et al., 2014) | |
| | | Pb ²⁺ | 12,65 | (Din et al., 2014) | |

1.7.4. Factores que intervienen en la biosorción

Como se ha comentado anteriormente, son varios los mecanismos que intervienen en la biosorción de metales pesados. Como consecuencia, los mecanismos de interacción entre los metales pesados y los biosorbentes son muy variados y, en ocasiones, complejos. Además, las capacidades de eliminación dependen, no solo del tipo de material biosorbente y del soluto, sino también de otros muchos factores. Los más importantes se describen a continuación:

- **Tipo material:** Como se ha comentado en la sección 1.7.2 existe gran variedad de biosorbentes, de diferentes orígenes y composiciones. Por tanto, la capacidad que tiene un material para biosorber un determinado ión metálico, depende principalmente tanto de la composición y la reactividad química de su superficie (que determina y condiciona los mecanismos de retención de los sorbatos), como de las propiedades físicas del biosorbente, como la densidad, la porosidad, la resistencia mecánica o el tamaño, la forma de partícula, etc. También es muy importante la caracterización de los centros activos del biosorbente, atendiendo a los grupos funcionales presentes, ya que facilitan la identificación de los mecanismos de interacción entre biosorbente y metal. La importancia de cada grupo funcional en el proceso de biosorción depende tanto de la cantidad de centros activos con dicho grupo presentes en el material, como de su accesibilidad, así como de su estado químico y de la afinidad con el sorbato. En general, la presencia de grupos funcionales con oxígeno favorece la biosorción de metales pesados. Éstos pueden ser diferentes según el biosorbente, siendo los más comunes los grupos carboxílicos, fenólicos, fosfatos, sulfatos, amino, amida e hidroxilo (Cox et al., 1999). Por todo ello, la caracterización del material biosorbente utilizado es muy importante, ya que cada material presentará unas propiedades diferentes, y por tanto, tendrá una capacidad diferente para biosorber un determinado metal.
- **Tamaño de partícula:** El tamaño de partícula del biosorbente afecta tanto a la capacidad de adsorción como a la velocidad de la reacción. La existencia de un mayor número de centros activos disponibles para la reacción y la mayor facilidad con que el adsorbato puede acceder a ellos, con una menor limitación a la difusión en el interior de los poros, son las causas del aumento de la capacidad de retención con la disminución del tamaño de partícula (Izquierdo, 2010). Sin embargo, un tamaño de partícula demasiado reducido puede suponer un problema tanto en discontinuo (mayor dificultad para separarlo de la fase líquida) como en columnas de lecho fijo (aumenta considerablemente la pérdida de presión en la columna, pudiendo hacer inviable la operación). Por ello, este parámetro es uno de los más estudiados por los autores en la biosorción de metales.
- **Tipo de metal:** Las propiedades físicas y químicas de los metales condicionan el tipo de interacción con la superficie del sólido biosorbente. Algunos autores han relacionado la diferencia de afinidad de algunos sólidos por ciertos metales con la electronegatividad del metal o con el valor de la constante de equilibrio de la primera reacción de hidrólisis del metal (Allen and Brown, 1995; Corapcioglu and Huang, 1987; Dzombak and Morel, 1990; Ronda et al., 2013a). Por ello, la capacidad de biosorción que muestra un mismo biosorbente por distintos metales es diferente. Este efecto se observa fácilmente en la 1.8, ya que se aprecia como la capacidad de biosorción de un mismo residuo para distintos metales es diferente.
- **pH de la disolución:** El pH es uno de los factores con mayor influencia sobre la biosorción de metales pesados y se considera un parámetro crítico de control (Vijayaraghavan and Balasubramanian, 2015). El valor de pH de la disolución determina no sólo la especiación de la superficie del material, en particular el grado de protonación de los grupos funcionales, sino también la química en disolución de los metales (hidrólisis, complejación por ligandos orgánicos e inorgánicos, reacciones redox, precipitación), que afectará a la disponibilidad del metal para la biosorción (Izquierdo, 2010). El pH óptimo es diferente para cada sistema de biosorción estudiado, y depende del metal, del biosorbente y de la composición de la disolución que contiene el metal a eliminar.
- **Presencia de otros metales en la disolución:** La presencia de co-iones influye fuertemente

en la capacidad de biosorción de un soluto en particular, ya que todos los iones presentes compiten por los grupos activos del material (Vijayaraghavan and Balasubramanian, 2015). Esta es una de las principales dificultades que encuentra la aplicación de la biosorción en la depuración de efluentes industriales, ya que en ellos se encuentran presentes generalmente más de una especie metálica. Cuando en el medio acuoso hay más de un metal, pueden tener lugar fenómenos de interferencia y competencia por lo que la evaluación, interpretación y representación de los resultados resulta mucho más compleja. La capacidad de biosorción puede verse afectada por tanto, por la presencia de otros metales pesados en la disolución, dependiendo de la diferente afinidad entre las especies iónicas de la disolución y los centros activos del material, apareciendo efectos competitivos entre ambos metales y, en consecuencia una variación de la capacidad de retención de los metales, respecto a su capacidad en disoluciones con un único adsorbato.

- **Tiempo de equilibrio:** El tiempo de equilibrio es el instante a partir del cual se satura el biosorbente, por lo que a partir de éste no aumenta la cantidad de metal eliminado. La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio es fundamental para determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso (Lee et al., 2004; Blázquez et al., 2005). La reacción de biosorción de metales pesados normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocas horas (Izquierdo, 2010).
- **Temperatura:** La temperatura a la cual el proceso de biosorción tiene lugar, influye tanto en la velocidad de biosorción como en el grado en que la biosorción se produce. El efecto de la temperatura presenta diferentes comportamientos dependiendo del biosorbente y el metal estudiados. Sin embargo, a pesar de que las variaciones observadas pueden llegar a ser importantes, este hecho no tiene una importancia relevante desde el punto de vista de la aplicación industrial de esta tecnología, ya que la modificación de la temperatura para favorecer la biosorción encarece la operación y, en consecuencia, la forma habitual de operar es a temperatura ambiente.
- **Método de contacto:** Las dos formas de contacto posibles entre el biosorbente y el metal son en discontinuo (reactor encamisado) o en continuo (columna de lecho fijo). Siendo el método de contacto otro factor que puede afectar a la capacidad de retención de los biosorbentes, ya que determina el tipo de interacciones específicas entre el soluto y el adsorbente. El trabajo en continuo suele presentar mayor complejidad de operación, sin embargo, también suelen presentar mayor rendimiento del proceso. Esto puede deberse a que en las columnas de lecho fijo, la concentración de biosorbente es superior a la de los experimentos en discontinuo y la disolución alimento se bombea de forma continua, por lo que los solutos presentes en la columna se renuevan continuamente hasta que, una vez alcanzado el equilibrio, la concentración de metal en la disolución en contacto con el biosorbente es igual a la concentración de metal en la corriente de entrada (Izquierdo, 2010). Por todo ello, el estudio completo de un proceso de biosorción suele tener una primera parte en discontinuo (para estudiar las principales variables del proceso) y una segunda parte en continuo, para estudiar el proceso desde un punto de vista más cercano a su aplicación industrial.
- **Concentración de metal:** La concentración inicial de metal influye directamente en la capacidad de biosorción, debido a que el gradiente entre la concentración inicial y la concentración de equilibrio es la fuerza conductora de proceso, de manera que cuanto mayor sea este gradiente, mayor será la capacidad de biosorción de equilibrio del proceso. Sin embargo, cuando la biosorción se lleva a cabo en continuo, la concentración inicial de metal

tiene el efecto contrario, es decir, la columna se satura antes cuando la concentración de metal es alta. A mayores concentraciones de metal, la sorción de iones por el biosorbente tiene lugar más rápidamente que a bajas concentraciones; como resultado se consigue más rápidamente la ruptura y saturación de la columna (Singh et al., 2012).

- **Concentración de biosorbente:** La concentración de biosorbente es otro de los factores de mayor influencia en un proceso de biosorción, ya que al aumentar la cantidad de biosorbente, aumenta el número de centros activos disponibles para la reacción y, por tanto, la facilidad con la que el adsorbato puede acceder a ellos es mayor.

Se observa como son muchos factores los que intervienen en el proceso de biosorción. Por ello, en cada caso será muy importante una caracterización del material y un estudio previo para determinar las condiciones de operación del sistema.

1.8. Objetivos

1.8.1. Objetivo principal

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es la preparación y aplicación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo de medios acuosos, maximizando su uso mediante la regeneración de los mismos. Para ello, los biosorbentes seleccionados, hueso de aceituna y ramón, son de especial interés tanto desde el punto de vista económico como medioambiental ya que son residuos de escaso o nulo valor económico generados en grandes cantidades en la obtención de aceite de oliva en Andalucía.

1.8.2. Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo principal se han definido los siguientes objetivos específicos:

1. Estudio del proceso de biosorción de plomo en su estado de oxidación más estable (Pb^{2+}) mediante un sistema discontinuo. Análisis de las variables más importantes que intervienen en el proceso de biosorción. Estudio del efecto que tienen los tratamientos químicos realizados al biosorbente en la eliminación de plomo. Estudio de las variables de manera conjunta y determinación de los factores significativos del proceso. Obtención de un modelo matemático, en función de las variables significativas y que represente la respuesta de cada uno de los biosorbentes en la eliminación de plomo. Elección de las condiciones óptimas de tratamiento (concentración del tratamiento) y para cada biosorbente para su posterior caracterización y estudio en sistemas continuos.
2. Caracterización detallada de los dos residuos seleccionados para su uso como biosorbentes de metales pesados en estado natural (sin tratar) y tratados químicamente según las condiciones óptimas elegidas en el apartado anterior para cada uno de ellos. Análisis de los cambios producidos tanto en las propiedades físicas (granulometría, morfología, etc), como en las químicas (composición elemental, composición estructural, grupos funcionales, pH, etc) de los biosorbentes durante cada uno de los tratamientos realizados. Comparación de los resultados en la capacidad de biosorción de cada uno de los sólidos tratados químicamente con los resultados para los residuos originales, relación con los cambios fisicoquímicos producidos en ellos.

3. Estudio detallado del equilibrio y la cinética del proceso para ambos biosorbentes sin tratar y tratados químicamente en las concentraciones óptimas. Determinación de la capacidad máxima de biosorción de cada biosorbente, así como los parámetros cinéticos de cada uno de ellos. Estudio de la viabilidad del proceso a escala industrial, teniendo en cuenta la pérdida de masa durante los tratamientos. Modelización de los resultados experimentales según los principales modelos utilizados en bibliografía.
4. Estudio experimental de la biosorción de plomo mediante un sistema continuo (columnas de lecho fijo) para cada uno de los biosorbentes tratados químicamente, con el fin de determinar las curvas de ruptura. Regeneración del biosorbente agotado para maximizar su uso y determinar la viabilidad del proceso. Elección de un único tratamiento para cada biosorbente y estudio del proceso de regeneración en continuo en una columna de lecho fijo, mediante diversos ciclos de sorción-desorción. Determinación del número de ciclos de uso de cada uno de ellos.

1.9. Estructura de la tesis

El trabajo principal de esta tesis doctoral se organiza en 4 capítulos. Cada uno de ellos responde a cada uno de los objetivos específicos planteados anteriormente. Además, cuenta con una introducción (Capítulo 1), un capítulo en el que se detallan las conclusiones y un último capítulo en el que se describen otras investigaciones desarrolladas relacionadas con la tesis y conectadas con las futuras líneas de investigación.

En el Capítulo 2 se define el estudio del proceso de biosorción de plomo mediante un sistema en discontinuo utilizando como biosorbente dos residuos procedentes de la actividad oleica muy comunes en comunidad de Andalucía, el hueso de aceituna y el ramón o poda de olivo. Se plantea la activación química de ambos residuos para incrementar su capacidad de biosorción. Para ello se plantean las variables a estudiar que intervienen en el proceso: dos de ellas referidas al tratamiento realizado (la solución química del tratamiento, y la concentración de la misma) y otras dos referidas al proceso de biosorción en sí (pH y concentración inicial de plomo). Se estudia el efecto de cada una de estas variables de manera independiente en el proceso de biosorción. Además se analiza el efecto de las principales variables del proceso de manera conjunta. Se estudia el efecto de todos los factores conjuntamente sobre dos respuestas, el porcentaje de plomo retenido y la capacidad de biosorción. Se determina así los factores significativos en el proceso. Para ello se plantean dos métodos estadísticos: un análisis factorial y un sistema de redes neuronales. Se analiza la tendencia general para cada una de las variables y se eligen las condiciones óptimas de tratamiento (concentración del tratamiento) para cada uno de los biosorbentes.

En el Capítulo 3 se realiza una caracterización detallada de los dos residuos tratados químicamente con las concentraciones seleccionadas en el Capítulo 2. Las técnicas utilizadas han permitido realizar tanto una caracterización física (análisis granulométrico, análisis morfológico, etc) como química (análisis elemental, análisis de IR, titulaciones potenciométricas, etc). Se caracteriza además los dos residuos sin tratar para poder comparar los resultados y analizar como afecta cada uno de los tratamientos en las propiedades físico-químicas de los mismos. Además, se analiza la relación entre los cambios físico-químicos producidos con la capacidad de biosorción de plomo obtenida para cada uno de ellos.

En el Capítulo 4, una vez elegidas las condiciones óptimas de tratamiento para cada biosorbente (Capítulo 2) y una vez caracterizados (Capítulo 3), se realiza un estudio detallado del equilibrio del proceso para ambos biosorbentes sin tratar y tratados químicamente a las concentra-

ciones óptimas de tratamiento. Se determina el valor de capacidad máxima de biosorción de cada residuo. Se estudia además la cinética del proceso, y se modelan los resultados experimentales para determinar el mecanismo principal de la biosorción de plomo. En todo momento, los resultados obtenidos se relacionan con los cambios físico-químicos producidos por los tratamientos en los biosorbentes.

En el Capítulo 5 se estudia el proceso de biosorción de plomo mediante un sistema continuo con el fin de aproximar el método de trabajo a una futura aplicación industrial. Para ello se utilizan los biosorbentes sin tratar y tratados químicamente (cada uno de ellos a la concentración óptima de tratamiento). Además, se estudia el proceso de regeneración del biosorbente agotado. Para ello, tras analizar todos los resultados obtenidos anteriormente se elige un único tratamiento y condiciones experimentales para cada uno de los biosorbentes, y se maximiza su uso mediante diversos ciclos de sorción-desorción. Se determina además el factor de vida de cada uno de los biosorbentes (número máximo de ciclos que puede ser utilizado), que es un parámetro muy importante a analizar para estudiar la viabilidad del proceso.

Aunque las conclusiones del presente trabajo se presentan al final de cada uno de los capítulos de resultados, en el Capítulo 6 se presentan las principales conclusiones obtenidas en la tesis doctoral, enfocando cada una de las conclusiones como respuesta a cada uno de los objetivos específicos planteados al inicio.

Finalmente, en el Capítulo 7 se comentan otros trabajos de investigación relacionados con la tesis doctoral y que conectan con las futuras líneas de investigación derivadas.

1.10. Publicaciones derivadas de esta tesis

Artículos en revistas indexadas en el JCR

- Calero M, Blázquez G, **Ronda A**, Martín-Lara MA (2012). Effect of the acid treatment of olive stone on the biosorption of lead in a packed-bed column. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49, 12587-12595.
- Martín-Lara MA, Blázquez G, **Ronda A**, Rodríguez IL, Calero M, (2012). Multiple biosorption-desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 1006-1012.
- **Ronda A**, Martín-Lara MA, Calero C, Blázquez G (2013). Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. *Ecological Engineering* 58, 278-285.
- Calero M, Pérez A, Blázquez G, **Ronda A**, Martín-Lara MA (2013). Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering* 58, 344-354.
- Martín-Lara MA, Blázquez G, **Ronda A**, Pérez A, Calero M (2013). Development and characterization of biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions by chemical treatment of olive stone. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52, 10809-10819.
- Calero M, **Ronda A**, Martín-Lara MA, Pérez A, Blázquez G (2013). Chemical activation of olive tree pruning to remove lead(II) in batch system: Factorial design for process optimization. *Biomass and Bioenergy* 58, 322-332.

- Blázquez G, Calero M, **Ronda A**, Tenorio G, Martín-Lara MA (2014). Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone. *Journal of Industrial Engineering Chemistry* 20, 2754-2760.
- **Ronda A**, Calero M, Blázquez G, Pérez A, Martín-Lara MA (2015). Optimization of the use of a biosorbent to remove heavy metals: regeneration and reuse of exhausted biosorbent. *Journal of the Taiwan Institute Chemistry* 51, 109-118.
- **Ronda A**, Martín-Lara MA, Almendros AI, Pérez A, Calero M, Blázquez G (2015). Comparison of two models for the biosorption of Pb(II) using untreated and chemically treated olive stone: experimental design methodology and adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS). *Journal of the Taiwan Institute Chemistry* 54, 45-56.
- Blázquez G, **Ronda A**, Martín-Lara MA, Pérez A, Calero M (2015). Comparative study of isotherm parameters of lead biosorption by two wastes of the olive-oil production. *Water Science Technology* 72, 711-720.
- **Ronda A**, Martín-Lara MA, Calero M, Blázquez G (2015). Complete use of an agricultural waste: Application of untreated and chemically treated olive stone as biosorbent of lead ions and reuse as fuel. *Chemical Engineering Research and Design* 104, 740-751.
- **Ronda A**, Della Zassa M, Martín-Lara MA, Calero M, Canu P (2016). Combustion of a Pb(II)-loaded olive tree pruning used as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials* 308, 285-293.

Estudio del proceso de biosorción en discontinuo.

En este capítulo se define el estudio del proceso de biosorción de plomo mediante un sistema en discontinuo, utilizando como biosorbente dos residuos procedentes de la actividad oleica muy comunes en la comunidad de Andalucía. Se plantea la activación química de ambos residuos para incrementar su capacidad de biosorción. Y se estudia el efecto de las variables que intervienen en el proceso: dos de ellas referidas al tratamiento realizado (la solución química del tratamiento, y la concentración de la misma) y otras dos referidas al proceso de biosorción en sí (pH y concentración inicial de plomo). En primer lugar, se estudia el efecto de cada una de estas variables de manera independiente en el proceso de biosorción y a continuación de manera conjunta. Se analiza la influencia de cada variable sobre el proceso, así como la interacción entre ellas mediante un análisis factorial. Finalmente se obtiene un modelo para cada respuesta estudiada con las variables significativas y se eligen las condiciones óptimas de tratamiento para cada uno de los biosorbentes. Los principales resultados de este capítulo han sido publicados en Calero et al. (2013c) y Ronda et al. (2015c).

2.1. Introducción

Con el fin de conseguir un futuro basado en el desarrollo sostenible y la renovabilidad de los recursos, un punto muy importante es la búsqueda de nuevos usos para los productos residuales. Particularmente, los residuos agroindustriales llaman especial atención debido a su composición lignocelulósica, lo que le confiere un fuente de energía renovable y económica con muchas posibles aplicaciones. Este tipo de materiales pueden ser usados como fuente de energía (Kim et al., 2014), como biosorbentes de metales pesados (Hubbe et al., 2011; Salman et al., 2015), en la industria papelera (García et al., 2008; López et al., 2012) o en la obtención de productos de alto valor añadido (como el furfural, xilosa, xilitol, entre otros) (Albuquerque et al., 2014).

En España, y concretamente en Andalucía, los principales residuos agroindustriales son los procedentes de la actividad olivarera, ya que España es el mayor productor de aceite de oliva a nivel mundial. Sólo en Andalucía se producen de media 900.000 toneladas anuales de aceite de oliva, generando una gran cantidad de residuos (principalmente hueso de aceituna y poda del olivo). Asumiendo que el 11,5% de la producción de aceitunas son huesos de aceituna y que por cada hectarea de olivos se genera tres toneladas de poda, un total de más de 10.000 toneladas de

hueso de aceituna y 4 millones de toneladas de poda son generados en Andalucía anualmente (AAE, 2013). Por tanto, esta biomasa agroindustrial procedente de la actividad olivarera se presenta como un material muy abundante que puede ser explotado. Con el fin de valorizar esta biomasa ampliamente producida en Andalucía, esta tesis doctoral se centra en el aprovechamiento de dos de los principales residuos generados: el hueso de aceituna y la poda del olivo.

Además, numerosos estudios han comprobado que la capacidad de un biosorbente puede aumentarse mediante la realización de un tratamiento previo (Leyva-Ramos et al., 2011; Chand et al., 2015; Salman et al., 2015; Salazar-Rabago and Leyva-Ramos, 2016). Existen muchos tipos de tratamientos para dicha activación del biosorbente, como ya se ha comentado anteriormente en la sección 1.7.3. Por tanto, y teniendo en cuenta la bibliografía existente al respecto, se ha considerado en esta tesis doctoral la preparación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo de medios acuosos. Para ello, en primer lugar ha sido necesaria la elección del agente activante, para lo que se han estudiado diversas soluciones ácidas y básicas. Se considera por tanto el tipo de tratamiento y la concentración del mismo como dos variables a estudiar en este capítulo.

Sin embargo, la biosorción es un proceso muy complejo, en el que intervienen multitud de mecanismos (microprecipitación, complejación, adsorción física, intercambio iónico, etc). Como consecuencia, los mecanismos de interacción entre los metales pesados y los biosorbentes son muy variados y, en ocasiones, múltiples. Por ello, son muchas las variables que influyen en el proceso de biosorción de metales, además de la influencia del propio biosorbente y del metal a eliminar.

A continuación se describen las variables que más influyen en el proceso y que ya han sido estudiadas por diversos autores. De todas estas variables se han elegido algunas fijas (según estudios previos y/o la bibliografía consultada) y otras se han seleccionado para su estudio en esta tesis doctoral, justificando en cada caso la elección.

- **Tamaño de partícula:** Este parámetro es uno de los más estudiados por los autores en la biosorción de metales (Martín-Lara, 2008; Pakshirajan et al., 2013; Khosravihaftkhany et al., 2013). La mayoría de los autores establecen que la capacidad de adsorción aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula (Kostic et al., 2014; Khokhar and Siddique, 2015). Sin embargo, también hay que tener en cuenta que un tamaño de partícula demasiado pequeño conlleva problemas de operación, tales como el aumento de pérdida de carga o la necesidad de una etapa de centrifugación para separar el material. Basándonos en estudios previos, para la elaboración de esta tesis se ha seleccionado un tamaño de partícula para ambos materiales menor de 1 mm.
- **pH de la disolución:** Es uno de los factores con mayor influencia sobre la biosorción de metales pesados y se considera un parámetro crítico de control (Taty-Costodes et al., 2003), por ello también ha sido uno de los más estudiados (Kostic et al., 2014; Khokhar and Siddique, 2015; Abdolali et al., 2016; Ahmad et al., 2016; Salazar-Rabago and Leyva-Ramos, 2016). En general, para maximizar la capacidad de biosorción de un biosorbente en particular, es necesario realizar un estudio previo para la elección del pH óptimo, ya que este dependerá de la pareja metal-biosorbente estudiado. En esta tesis doctoral se ha elegido un rango de pH entre 3 y 5.
- **Tiempo de equilibrio:** La evaluación del efecto del tiempo de contacto es necesario para alcanzar el equilibrio de un sistema. El proceso de biosorción de plomo normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocas horas

(Kostic et al., 2014; Abdolali et al., 2016; Ahmad et al., 2016; Al-Homaidan et al., 2016). Debido a estudios previos realizados se ha seleccionado un tiempo de operación de 120 minutos, que garantiza que se alcanza el equilibrio en todos los casos estudiados.

- **Temperatura:** Aunque para la biosorción de plomo se ha observado que la temperatura influye ligeramente en el proceso (Kanu et al., 2016; Al-Homaidan et al., 2016), el gasto energético ocasionado no compensa económicamente dicha mejora. Por ello, la mayoría de los autores trabajan a temperatura ambiente con el fin de minimizar los costes de operación (Kostic et al., 2014; Abdolali et al., 2016; Cerchiara et al., 2016). Por este mismo motivo, se ha seleccionado una temperatura de trabajo de 25 °C (temperatura ambiente).
- **Método de contacto:** Las interacciones entre el biosorbente y el metal son diferentes según la forma de contacto. Normalmente se diferencian dos métodos de contacto: en discontinuo, donde el biosorbente y la disolución se ponen en contacto durante un determinado tiempo y luego se separan y en continuo, donde la disolución pasa a través del biosorbente de forma continua. Estos dos métodos son muy diferentes y por ello es importante estudiar las dos (Abdolali et al., 2016; Martín-Lara et al., 2016). En esta tesis se ha realizado una primera parte experimental en discontinuo, que permite un mejor conocimiento del proceso y optimización de las variables que intervienen en él. Una vez seleccionadas las condiciones de operación, se han llevado a un estudio en columna para poder estudiar otros parámetros del proceso y determinar el ciclo de vida de los biosorbentes.
- **Concentración de metal:** La concentración inicial de metal influye directamente en la capacidad de biosorción, debido a que el gradiente entre la concentración inicial y la concentración de equilibrio es la fuerza conductora del proceso, de manera que cuanto mayor sea este gradiente, mayor será la capacidad de biosorción de equilibrio del proceso. Sin embargo, existe una concentración a partir de la cual la capacidad de biosorción no aumenta. Para asegurarnos alcanzar la concentración de equilibrio del proceso, se ha trabajado en un rango de concentraciones de 0-2400 mg/L.
- **Concentración de biosorbente:** La mayoría de los estudios realizados sobre la dosis de biosorbente en discontinuo concluyen que la capacidad de biosorción aumenta a medida que aumenta la cantidad de material (Kostic et al., 2014; Abdolali et al., 2016), hasta llegar a un valor crítico en el que un aumento de la dosis no compensa el gasto de material. Sin embargo, teniendo en cuenta el bajo coste de los materiales usados en la presente tesis doctoral, junto con los resultados obtenidos en estudios previos (Martín-Lara, 2008), se eligió una concentración de biosorbente constante para todos los experimentos de 10 mg/L.

Por otra parte hay que tener en cuenta que la influencia de cada variable no es independiente del resto de variables, sino que están todas relacionadas. Son muchos los autores que han estudiado la influencia de las variables sobre la capacidad de biosorción de forma independiente, pero pocos lo hacen de manera conjunta. En este sentido aparece el diseño factorial, que se define como el estudio simultáneo de los efectos de varios factores que puede haber en una respuesta. De esta manera se puede estudiar la capacidad de biosorción en función de varias variables simultáneamente, y estudiar así la influencia que tiene cada una de las variables sobre el resto. Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo o réplica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. El diseño estadístico de experimentos contempla una amplia variedad de estrategias experimentales que son óptimas para generar la información que se busca. Una de estas estrategias es el diseño factorial completo n^k . Éste describe los experimentos más adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tienen los k factores

sobre una determinada respuesta. Estos experimentos están planeados de forma que se varían simultáneamente varios factores pero se evita que se cambien siempre en la misma dirección. Al no haber factores correlativos se evitan experimentos redundantes. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las respuesta de todos ellos. Existen varias técnicas estadísticas dentro del diseño de experimentos.

Aunque algunos tienen como objetivo la realización del mínimo número de experimentos, en esta tesis doctoral se ha elegido el diseño factorial completo, con un número mayor de experimentos, ya que en los experimentos ya habían sido realizados para analizar cada efecto individualmente. El diseño de experimentos encuentra numerosas aplicaciones en el campo de la biosorción (Jing et al., 2011; Park et al., 2011; Safa and Bhatti, 2011; Bingöl et al., 2012; Şener et al., 2014; Madala et al., 2015), ya que además de explicar bien el efecto interactivo entre los parámetros, determina los factores significativos del proceso. Esto conduce a una mejora en el rendimiento, ya que reduce el número de variables del proceso estudiado teniendo en cuenta sólo los factores más importantes. Además esta técnica estadística también permite la optimización del proceso.

En función de los estudios previos llevados a cabo y de la búsqueda bibliográfica realizada, la primera parte de este capítulo se centra en analizar el efecto del tratamiento químico en el proceso de biosorción y dentro de éste el efecto de tres variables: concentración del agente activante, el pH y la concentración inicial. Pero, además, hay que tener en cuenta que todas estas variables se ven afectadas entre ellas, es decir, su influencia no es independiente del resto de variables que intervienen, sino que están todas relacionadas. Por ello, la segunda parte del capítulo se centra en un diseño factorial completo de cuatro factores-tres niveles (3^4) para analizar las variables significativas en el proceso, así como las interacciones entre ellas y optimizar el proceso de biosorción de plomo en un sistema discontinuo, usando hueso de aceituna y ramón como biosorbentes.

2.2. Materiales y Métodos

2.2.1. Materiales Biosorbentes

Como se ha comentado brevemente en la Introducción, en esta tesis doctoral se llevará a cabo la activación química de dos biosorbentes, por lo que se trabajará tanto con los residuos originales como con los activados químicamente.

2.2.1.1. Residuos Originales

Los biosorbentes elegidos para la realización de este trabajo de tesis doctoral son el hueso de aceituna y el ramón (o poda del olivo), por ser dos de los residuos más abundantes en Andalucía. En este apartado se realiza una descripción de ambos y posteriormente se detalla el procedimiento seguido para la activación química de los mismos.

Los sólidos sorbentes utilizados han sido:

- **Hueso de aceituna**, procedente de la Cooperativa Nuestra Señora del Castillo, situada en Vilches (Jaén). Es un subproducto industrial, ya que deriva del proceso de producción del aceite de oliva. Se genera principalmente durante los meses entre Noviembre y Marzo, que son en los que se produce el aceite de oliva. El proceso productivo utilizado en la almazara de Vilches 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 (alpeorajo). El hueso se obtiene del proceso de separación de esta masa de alpeorajo mediante una deshuesadora industrial equipada con criba-separadora de 4 mm de diámetro de orificio. Una vez en el laboratorio, el hueso de aceituna se tamiza para seleccionar la fracción menor de 1 mm de diámetro. En la Figura 2.1 se muestra el hueso de aceituna tal y como sale de la criba-separadora y el hueso después de ser tamizado en el laboratorio.



Figura 2.1: Hueso de aceituna tal y como sale de la criba-separadora (izquierda) y hueso de aceituna tras ser tamizado (derecha).

- **Ramón**, obtenido a partir del proceso de poda de los olivos de la zona de Jaén. Es un subproducto agrícola, ya que deriva de la producción, cosecha y transporte del cultivo del olivar, en este caso en concreto de la poda de este tipo de cultivo. El proceso de poda de los olivos tiene lugar después de la recogida de la aceituna, y normalmente se realiza entre los meses de Febrero a Abril. Tradicionalmente este residuo era almacenado en el terreno de cultivo y eliminado mediante la quema del mismo, sin embargo, esta técnica hoy día está prohibida. El ramón obtenido de la poda, una vez en el laboratorio, se tritura a un tamaño más pequeño, para luego molerlo y obtener un tamaño de partícula menor de 1 mm. En la Figura 2.2 se muestra el ramón tal y como llega al laboratorio y el aspecto tras la molienda y el tamizado.



Figura 2.2: Ramón tal y como llega al laboratorio (izquierda) y ramón tras el proceso de molienda y tamizado (derecha).

2.2.1.2. Tratamiento de los biosorbentes

Con el fin de aumentar su capacidad de biosorción, ambos biosorbentes fueron activados químicamente. Para un estudio preliminar se eligieron cinco agentes activantes: ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), hidróxido sódico (NaOH) e hidróxido potásico (KOH). El procedimiento seguido para el tratamiento fue el siguiente:

1. Preparación de la solución del agente químico correspondiente a una determinada concentración, mediante disolución de la cantidad necesaria de agente puro en agua destilada.
2. Adicción del sólido biosorbente original, con un tamaño de partícula menor de 1 mm. La concentración de sólido usada es de 10 g/L.
3. Agitación de la mezcla durante 24 horas. Para ello se mantiene la mezcla en contacto continuo gracias a un agitador magnético y a una temperatura de 50 °C.
4. Decantación de la mezcla tras la finalización del tiempo de contacto durante 30 min.
5. Separación manual del sólido de la fase líquida.
6. Lavado del sólido, hasta un total de 5 veces, con agua destilada. En cada lavado se mantiene una concentración de sólido de 10 g/L.
7. Separación del sólido mediante filtración con la ayuda de una bomba de vacío.
8. Secado del sólido en una estufa a 60 °C durante 24 h.
9. Almacenamiento del sólido en un bote hermético para su posterior uso.

Tras los distintos tratamientos, el aspecto de los biosorbentes es diferente, apreciándose cambios a simple vista.

2.2.2. Preparación de las disoluciones de plomo

Las disoluciones de plomo fueron preparadas a partir de su sal, nitrato de plomo [Pb(NO₃)₂] PA-ACS de Panreac Química, S.A.

Para ello se preparó una disolución madre de 1000 mg/L, con el fin de minimizar el error de pesada, y a partir de esta se prepararon las distintas soluciones a las concentraciones deseadas. Una muestra inicial de cada una de las disoluciones preparadas se cogió antes de la realización del experimento para medir exactamente la concentración de las mismas (y chequear la concentración de trabajo).

La determinación del contenido en plomo de las muestras se ha realizado mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro modelo 3100 de Perkin-Elmer (Figura 2.3), dotado de una lámpara de cátodo hueco monocátodo con una llama aire-acetileno, que es la recomendada para dicho catión.



Figura 2.3: Espectrofotómetro modelo 3100 de Perkin-Elmer

Hay que tener en cuenta que el rango lineal de medida del espectrofotómetro para el plomo es de 1-10 mg/L, por lo que las muestras obtenidas en cada experimento hay que diluirlas para que la concentración quede dentro del rango del equipo. El equipo posee un ordenador integrado que determina la concentración de la muestra analizada, previa introducción de los patrones correspondientes para la obtención de la recta de calibrado. Todas las mediciones se han hecho por triplicado obteniéndose un valor medio.

2.2.3. Instrumentación

A continuación se especifican la instrumentación utilizada en esta sección:

- Balanza de precisión de 0,0001 - 110 g, marca Ohaus, modelo Adventurer Pro
- Agitador magnético, marca Ovan, modelo Basicmagnix
- Baño termostatzado, marca Selecta, modelo Ultraterm
- Micropipeta automática, marca Boeco de 100 a 1000 μ L
- Micropipeta automática, marca Boeco de 1 a 5 mL
- pHmetro, marca Crison, modelo GLP 22, con electrodo de pH modelo 52.01
- Reactores encamisados de vidrio de 150 mL de volumen
- Material de laboratorio diverso
- Espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin-Elmer, modelo 3100
- Lámpara de cátodo hueco (monocátodo) para determinación de plomo, marca Cathodeon

2.2.4. Dispositivo experimental

El objetivo de este capítulo es analizar las principales variables que afectan al proceso, así como el efecto del tratamiento en los residuos. Por ello, se el modo de operación elegido ha sido en discontinuo. Todos los experimentos se han llevado a cabo con los dos biosorbentes tanto sin tratar como con los distintos tratamientos realizados. Para ello se ha contado con la instalación consistente en un baño termostatzado, con un agitador magnético, un reactor encamisado de 150 mL y un pH-metro conectados según se muestra en la Figura 2.4.

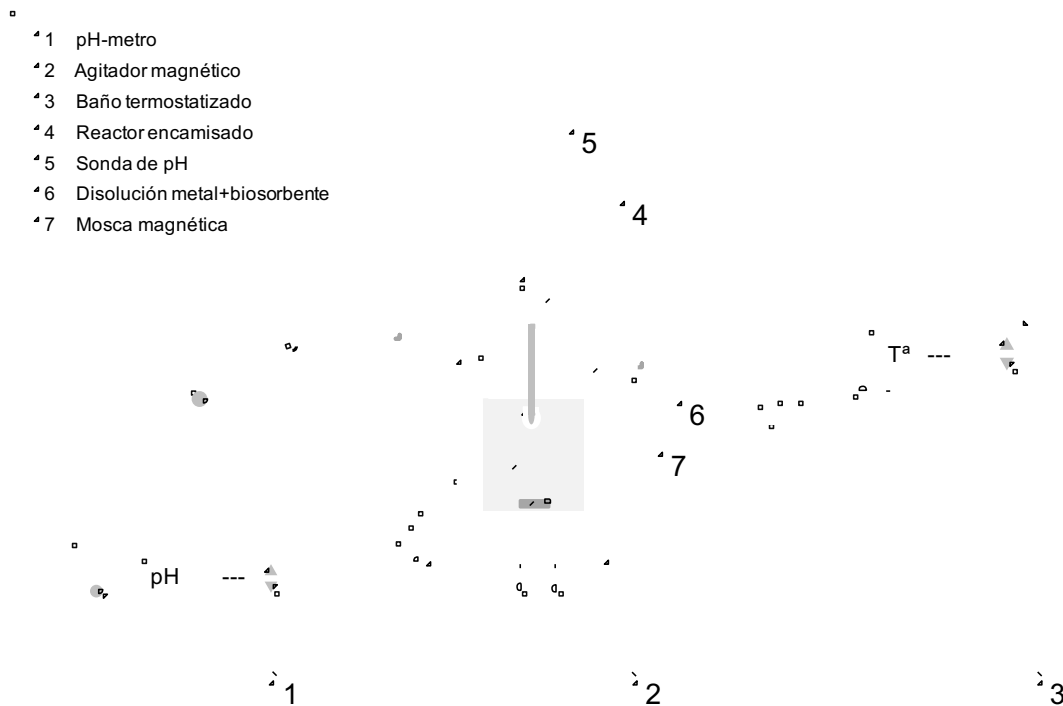


Figura 2.4: Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en discontinuo

Para la realización de los experimentos, se introduce en el reactor la disolución de plomo (a una concentración conocida), se conecta la agitación y se deja que alcance la temperatura de trabajo fijada (25 °C). A continuación, se ajusta el pH al valor deseado y se toma una muestra inicial. Se añade el biosorbente al reactor (concentración = 10 g/L) y se deja transcurrir el proceso durante 120 min. Una vez finalizado dicho tiempo, se extrae del reactor una muestra de la fase líquida, para su posterior análisis. Finalmente se analiza la concentración de plomo de la fase líquida, a tiempo inicial y final, determinando así ambas concentraciones de metal.

A partir de estos datos se puede obtener el porcentaje de plomo que ha sido retirado por el biosorbente estudiado y la capacidad de biosorción de los mismos mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{Retenido} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (2.1)$$

$$q_e = \frac{C_i - C_f}{m} \cdot V \quad (2.2)$$

Donde C_i es la concentración de plomo inicial, en mg/L, C_f la concentración de plomo al final de cada experimento, en mg/L, m es la cantidad de biosorbente que se añade, en g, V es el volumen de la disolución a estudiar, en L y q_e es la capacidad de biosorción de cada uno de los biosorbentes, en mg/g.

2.2.5. Estudio de las principales variables del proceso de manera independiente

Se han realizado diferentes experimentos en discontinuo, con el fin de analizar distintas condiciones de trabajo. A continuación se describe el esquema de trabajo seguido en cada caso, así como las condiciones de operación adoptadas.

2.2.5.1. Efecto del agente activante

Como se ha visto en la sección 2.1, la capacidad de biosorción de un material puede ser incrementada mediante el tratamiento químico del biosorbente. Para analizar el efecto del agente activante y seleccionar el más adecuado, ambos biosorbentes han sido tratados con diferentes disoluciones químicas (ácidas y básicas). Para ello, de acuerdo con estudios previos y datos consultados en bibliografía (Salman et al., 2015), se han seleccionado cinco agentes activantes: ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), hidróxido sódico (NaOH) e hidróxido potásico (KOH). Las condiciones experimentales fijadas fueron las siguientes: pH = 5 (mantenido constante durante todo el experimento); concentración de la disolución de agente activante = 1,0 M; concentración de biosorbente = 10 g/L; tiempo de contacto = 120 min; concentración inicial de plomo = 50, 150 y 250 mg/L. Todos los experimentos se realizaron a una temperatura constante de 25 °C. En la Tabla 2.1 se resumen las condiciones de operación seleccionadas en cada serie de experimentos.

Tabla 2.1: Serie de experimentos para el estudio del efecto del agente activante

| Num. | Biosorb. | Tratam. | [Agente],M | pH | [Pb],mg/L | [Biosorb.],g/L | T ^a ,°C | t _{contacto} , min |
|------|----------|--------------------------------|------------|----|-----------|----------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 | Hueso | HCl | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 2 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 3 | Hueso | HNO ₃ | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 4 | Hueso | NaOH | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 5 | Hueso | KOH | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 6 | Ramón | HCl | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 7 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 8 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 9 | Ramón | NaOH | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 10 | Ramón | KOH | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |

2.2.5.2. Efecto de la concentración de agente activante

La concentración de agente activante es un factor muy importante en el proceso de activación, ya que está relacionado con la intensidad del tratamiento realizado. Aunque se puede pensar que a mayor concentración del agente, la activación del material será mejor, no siempre ocurre así, ya que un tratamiento demasiado severo puede provocar daños en el material que disminuyan la capacidad de biosorción del mismo (Shroff and Vaidya, 2012). Además, también hay que tener en cuenta que una mayor concentración de agente activante implica un mayor coste del tratamiento.

Por todo ello, es importante estudiar el efecto de la concentración de agente activante y así poder elegir la óptima en cada caso.

En este apartado, se han seleccionado tres de los agentes activantes con mejores resultados en el apartado 2.2.5.1 y se han tratado ambos biosorbentes con dichos agentes a varias concentraciones. Teniendo en cuenta que en el apartado anterior se había elegido una concentración 1 M de agente activante, se han seleccionado dos concentraciones más, una inferior (0,1 M) y una superior (2 M). El resto de parámetros se han mantenido constantes (iguales que las indicadas anteriormente). Además, se ha seleccionado una única concentración inicial de plomo de 150 mg/L. En la Tabla 2.2 se resumen las condiciones de operación seleccionadas en cada serie de experimentos.

Tabla 2.2: Serie de experimentos para el estudio del efecto de la concentración de agente activante

| Num. | Biosorb. | Tratam. | [Agente],M | pH | [Pb],mg/L | [Biosorb.],g/L | T ^a ,°C | t _{contacto} , min |
|------|----------|--------------------------------|------------|----|-----------|----------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 2 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 3 | Hueso | HNO ₃ | 0,1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 4 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 5 | Hueso | NaOH | 0,1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 6 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 7 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 8 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 9 | Ramón | HNO ₃ | 0,1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 10 | Ramón | HNO ₃ | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 11 | Ramón | NaOH | 0,1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 12 | Ramón | NaOH | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |

2.2.5.3. Efecto del pH del medio

El pH es uno de los factores que tienen más influencia en la biosorción, siendo el pH óptimo diferente para cada sistema de biosorción estudiado, ya que depende a su vez otros muchos factores, como la especiación del metal o la forma en la que están presentes los grupos activos en el material. Para analizar el efecto del pH en la biosorción de plomo con el hueso de aceituna y el ramón tratados químicamente con los agentes activantes citados previamente, se han realizado experimentos con tres valores de pH: 3, 4 y 5. Los ensayos se han llevado a cabo a las tres concentraciones iniciales de plomo seleccionadas anteriormente (50, 150 y 250 mg/L) y para las tres concentraciones de agente activante (0,1, 1 y 2 M). El resto de parámetros se han mantenido en las mismas condiciones indicadas en el apartado anterior, es decir, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura constante de 25 °C.

Como todos los experimentos a pH 5 se habían realizado previamente, en este apartado sólo se han realizado los correspondientes a pH 3 y 4. No se han seleccionado valores de pH superiores a 5 ya que se produciría la precipitación del plomo en forma de hidróxido, por lo que el proceso no sería estrictamente de biosorción. Asimismo, no se ha trabajado con valores de pH por debajo de 3 ya que, de acuerdo con la mayor parte de los investigadores, los grupos funcionales (fundamentalmente el grupo carboxílico que es uno de los principales grupos que participan en el proceso de biosorción) se encontrarían protonados reduciendo por tanto la posibilidad de unión de los iones metálicos, por lo que la retención del metal disminuye de forma drástica (Araújo et al., 2007).

En las Tablas 2.3 y 2.4 se resumen las condiciones de operación seleccionadas en cada serie de experimentos para el hueso y el ramón respectivamente.

Tabla 2.3: Serie de experimentos para el estudio del pH utilizando como biosorbente hueso de aceituna

| Num. | Biosorb. | Tratam. | [Agente],M | pH | [Pb],mg/L | [Biosorb.],g/L | T ^a ,°C | t _{contacto} , min |
|------|----------|--------------------------------|------------|----|-----------|----------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 2 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 3 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 4 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 5 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 6 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 7 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 8 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 9 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 10 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 11 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 12 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 13 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 14 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 15 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 16 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 17 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 18 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 19 | Hueso | HNO ₃ | 0,1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 20 | Hueso | HNO ₃ | 0,1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 21 | Hueso | HNO ₃ | 0,1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 22 | Hueso | HNO ₃ | 0,1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 23 | Hueso | HNO ₃ | 0,1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 24 | Hueso | HNO ₃ | 0,1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 25 | Hueso | HNO ₃ | 1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 26 | Hueso | HNO ₃ | 1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 27 | Hueso | HNO ₃ | 1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 28 | Hueso | HNO ₃ | 1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 29 | Hueso | HNO ₃ | 1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 30 | Hueso | HNO ₃ | 1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 31 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 32 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 33 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 34 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 35 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 36 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 37 | Hueso | NaOH | 0,1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 38 | Hueso | NaOH | 0,1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 39 | Hueso | NaOH | 0,1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 40 | Hueso | NaOH | 0,1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 41 | Hueso | NaOH | 0,1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 42 | Hueso | NaOH | 0,1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 43 | Hueso | NaOH | 1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 44 | Hueso | NaOH | 1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 45 | Hueso | NaOH | 1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 46 | Hueso | NaOH | 1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 47 | Hueso | NaOH | 1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 48 | Hueso | NaOH | 1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 49 | Hueso | NaOH | 2 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 50 | Hueso | NaOH | 2 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 51 | Hueso | NaOH | 2 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 52 | Hueso | NaOH | 2 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 53 | Hueso | NaOH | 2 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 54 | Hueso | NaOH | 2 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |

Tabla 2.4: Serie de experimentos para el estudio del pH utilizando como biosorbente ramón

| Serie | Biosorb. | Tratam. | [Agente],M | pH | [Pb],mg/L | [Biosorb.],g/L | T ^a ,°C | t _{contacto} , min |
|-------|----------|--------------------------------|------------|----|-----------|----------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 2 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 3 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 4 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 5 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 6 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 7 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 8 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 9 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 10 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 11 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 12 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 13 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 2 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 14 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 2 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 15 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 2 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 16 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 2 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 17 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 2 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 18 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 2 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 19 | Ramón | HNO ₃ | 0,1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 20 | Ramón | HNO ₃ | 0,1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 21 | Ramón | HNO ₃ | 0,1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 22 | Ramón | HNO ₃ | 0,1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 23 | Ramón | HNO ₃ | 0,1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 24 | Ramón | HNO ₃ | 0,1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 25 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 26 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 27 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 28 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 29 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 30 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 31 | Ramón | HNO ₃ | 2 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 32 | Ramón | HNO ₃ | 2 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 33 | Ramón | HNO ₃ | 2 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 34 | Ramón | HNO ₃ | 2 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 35 | Ramón | HNO ₃ | 2 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 36 | Ramón | HNO ₃ | 2 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 37 | Ramón | NaOH | 0,1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 38 | Ramón | NaOH | 0,1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 39 | Ramón | NaOH | 0,1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 40 | Ramón | NaOH | 0,1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 41 | Ramón | NaOH | 0,1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 42 | Ramón | NaOH | 0,1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 43 | Ramón | NaOH | 1 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 44 | Ramón | NaOH | 1 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 45 | Ramón | NaOH | 1 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 46 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 47 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 48 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 49 | Ramón | NaOH | 2 | 3 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 50 | Ramón | NaOH | 2 | 3 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 51 | Ramón | NaOH | 2 | 3 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 52 | Ramón | NaOH | 2 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 53 | Ramón | NaOH | 2 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 54 | Ramón | NaOH | 2 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |

2.2.5.4. Efecto de la concentración inicial de plomo

Finalmente, se ha estudiado el efecto de la concentración inicial de plomo, ya que como se ha visto anteriormente, el gradiente entre la concentración inicial y la concentración de equilibrio es la fuerza conductora del proceso. Para analizar el efecto de la concentración inicial de plomo se han realizado experimentos para tres valores de concentración inicial: 50, 150 y 250 mg/L. Los ensayos se han llevado a cabo a los tres pH seleccionados anteriormente (3, 4 y 5) y para las tres concentraciones de agente activante (0,1, 1 y 2 M). El resto de parámetros se han mantenido en las mismas condiciones indicadas en el apartado anterior, es decir, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura constante de 25 °C.

Para la realización de este estudio no se han necesitado realizar experimentos adicionales, ya que todos ellos estaban hechos en el estudio de los parámetros analizados anteriormente.

2.2.6. Estudio conjunto de las variables del proceso. Análisis factorial

Para estudiar las variables del proceso de manera conjunta se ha introducido el uso de un análisis factorial completo de cuatro factores-tres niveles (3⁴). Para ello se han utilizado los resultados de porcentaje de plomo eliminado y capacidad de biosorción de cada uno de los experimentos realizados en el apartado 2.2.5. La sistemática a seguir se estructura en base al siguiente esquema:

1. Identificación del dominio experimental: en primer lugar las variables o factores a estudiar (y sus niveles) y en segundo lugar los efectos o respuestas a optimizar
2. Construcción de la matriz de diseño de experimentos y planificación de los experimentos
3. Realización del trabajo experimental
4. Construcción de la matriz de efectos
5. Análisis e interpretación de los resultados
6. Obtención del modelo
7. Optimización

A continuación se detallará cada uno de los pasos llevados a cabo durante el análisis estadístico. Hay que tener en cuenta que el diseño de experimentos se ha llevado a cabo en paralelo para los dos biosorbentes estudiados, hueso de aceituna y ramón. Por ello, aunque en la sección se desarrolle el proceso llevado a cabo de manera simple, dicho proceso se realiza por duplicado para cada biosorbente, y como consecuencia, los resultados se muestran para cada biosorbente por separado.

2.2.6.1. Identificación del dominio experimental

Consiste en seleccionar las variables, el dominio de las mismas y las respuestas a analizar. En primer lugar, hay que tener en cuenta que las variables son aquellos factores que se quieren analizar y que intervienen en el proceso. En este caso, se eligieron 4 factores, que fueron: tratamiento (X_1), pH (X_2), concentración inicial de Pb^{2+} (X_3) y concentración de la disolución del tratamiento (X_4). El dominio es el conjunto de valores específicos que toma cada variable experimental seleccionada. Este dominio se expresa con los valores mínimo y máximo que puedan tomar, y se asigna

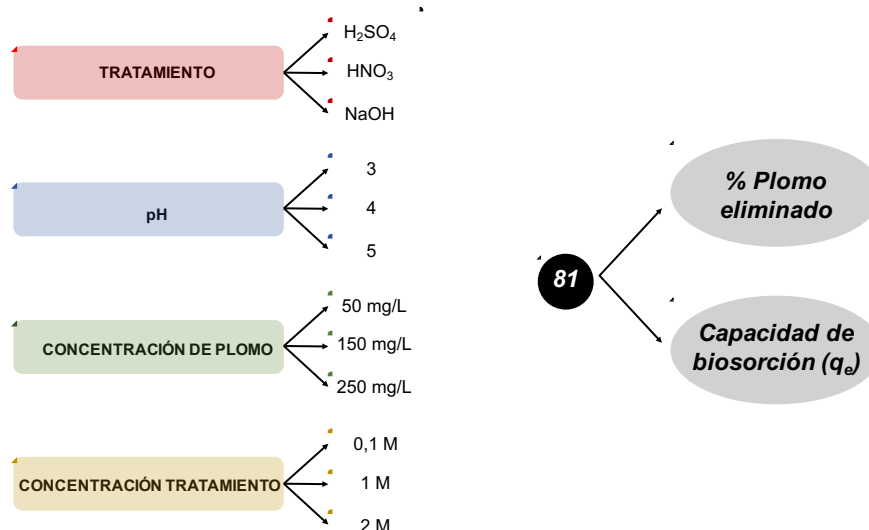


Figura 2.5: Esquema del número total de experimentos llevados a cabo

la notación codificada -1, al nivel inferior y +1, al nivel superior. Cabe destacar que 3 de los factores son continuos y uno es discreto, por lo que el dominio de este sólo considerará valores enteros. Se analizaron tres niveles de trabajo, que fueron: bajo (-1), intermedio (0) y alto (+1). La Tabla 2.5 muestra los tres factores escogidos y su dominio experimental.

Tabla 2.5: Factores y dominio experimental utilizados en el diseño de experimentos

| FACTORES | NIVELES | | |
|--|--------------------------------|------------------|------|
| | -1 | 0 | +1 |
| X_1 : Tratamiento | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
| X_2 : pH | 3 | 4 | 5 |
| X_3 : Concentración inicial de Pb(II), mg/L | 50 | 150 | 250 |
| X_4 : Concentración de la solución de tratamiento, M | 0,1 | 1 | 2 |

Finalmente, la respuesta es una variable que se mide experimentalmente y que se quiere estudiar cómo le afectan cada uno de los factores seleccionados. Son por tanto, variables dependientes de salida. En este caso, se analizaron dos respuestas, y fueron: el % de plomo eliminado (Y_1) y la capacidad de biosorción (Y_2).

2.2.6.2. Planificación de los experimentos

Una vez hecha la identificación del dominio experimental, las variables a estudiar, sus niveles y las respuestas a optimizar, se procede a la construcción de la matriz de efectos. Para llevar a cabo el análisis factorial completo descrito se llevaron a cabo un total de 81 (3^4) experimentos. En la Figura 2.5 se esquematiza el número total de experimentos llevados a cabo, según el dominio experimental definido.

2.2.6.3. Realización del trabajo experimental

Todos los experimentos necesarios se llevaron a cabo durante el estudio de las variables de forma independiente (apartado 2.2.5). En este apartado se describe el proceso experimental, así como el método de medida de los mismos. Cada experimento se repitió dos veces a fin de estudiar la influencia de la variabilidad del proceso en las respuestas estudiadas, y minimizar el error.

2.2.6.4. Construcción de la matriz de efectos

Consiste en completar la matriz de diseño de experimentos con los resultados obtenidos para cada respuesta en cada uno de ellos.

2.2.6.5. Análisis e interpretación de los resultados

Para el análisis de los datos se ha utilizado el programa "STATGRAPHICS Centurion". Este software es una potente herramienta de análisis de datos que combina una amplia gama de procedimientos analíticos e incluye funciones estadísticas avanzadas, capaces de proporcionar rigurosos análisis de los resultados experimentales. Dentro de dicho programa se ha utilizado el procedimiento estadístico de "Diseño de experimentos" con el fin de analizar la significancia de cada variable independiente y sus interacciones. Para ello se han obtenido los gráficos de Pareto y de los principales efectos, así como el análisis ANOVA de los datos. Finalmente, con los parámetros significativos para cada respuesta estudiada y cada material se ha obtenido un modelo representativo de los datos y las superficies de respuestas que los representan.

2.2.6.6. Optimización

En este apartado se pretende la elección de unas condiciones óptimas de trabajo para cada biosorbente. Además, como el objetivo de esta tesis doctoral es el estudio de la activación del biosorbente se ha elegido las condiciones óptimas de tratamiento (concentración de tratamiento) para cada activación química realizada y así poder realizar un estudio más detallado del efecto de cada tratamiento en los dos materiales estudiados en los siguientes capítulos. Por tanto, los materiales activados químicamente en las condiciones óptimas serán caracterizados en el Capítulo 3. De igual manera, se elegirán las condiciones óptimas de funcionamiento (pH y concentración) para realizar un estudio más profundo de la cinética y el equilibrio de biosorción en cada caso.

2.3. Discusión de resultados

2.3.1. Estudio de las principales variables del proceso de manera independiente

2.3.1.1. Efecto del agente activante

En el estudio del efecto del agente activante se seleccionaron cinco agentes (HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH y KOH). A continuación ambos biosorbentes fueron tratados con los cinco agentes químicos con una concentración de 1 M. Una vez preparados los biosorbentes activados químicamente se realizaron los ensayos en discontinuo descritos en la Tabla 2.1. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 2.6 y 2.7, donde se ha representado el porcentaje de plomo retirado

por cada biosorbente en función de la concentración inicial del mismo para el hueso y el ramón respectivamente, sin tratar y con cada uno de los tratamientos realizados.

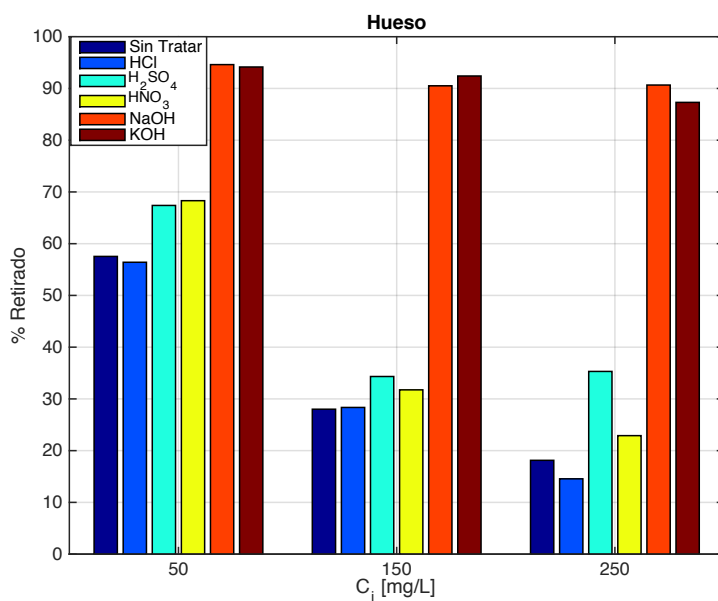


Figura 2.6: Porcentaje de plomo retirado en función de la concentración inicial de metal para el hueso sin tratar y tratado con diferentes agentes activantes

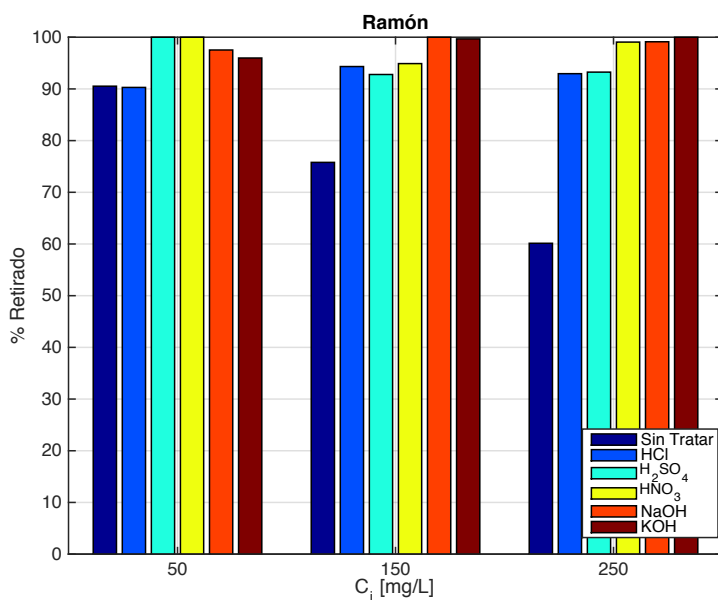


Figura 2.7: Porcentaje de plomo retirado en función de la concentración inicial de metal para el ramón sin tratar y tratado con diferentes agentes activantes

Se observa que, para el hueso de aceituna, el tratamiento con HCl disminuye ligeramente el porcentaje de plomo retirado respecto al obtenido con el sólido sin tratar para dos de las concentraciones iniciales estudiadas, pasando de un 57,54 y un 18,13 % a un 56,41 y un 14,55 % para

las concentraciones de 50 y 250 mg/L respectivamente. Para la concentración intermedia de 150 mg/L, el porcentaje no muestra ningún cambio significativo. Un efecto similar fue observado por Velazquez-Jimenez et al. (2013) cuando trató químicamente el bagazo de agave con HCl a distintas concentraciones. Sin embargo, para el resto de tratamientos, el porcentaje aumenta considerablemente, obteniendo los mejores resultados con las dos soluciones alcalinas (porcentajes de plomo retenido mayores del 90% para todas las concentraciones iniciales de plomo estudiadas). Además se observa que el porcentaje de mejora respecto al hueso sin tratar aumenta al aumentar la concentración inicial de plomo.

Con respecto al ramón, los resultados muestran que todos los tratamientos mejoran la capacidad de retención del mismo, encontrándose de nuevo que las diferencias más acusadas entre el sólido sin tratar y el tratado se produce al aumentar la concentración inicial de metal. No obstante, el porcentaje de plomo retirado supera el 90% para todos los tratamientos y con las tres concentraciones iniciales de metal. En el caso del ramón las diferencias son menores, ya que se parte de unos mayores porcentajes de plomo retenido para el sólido sin tratar.

Las diferencias observadas cuando el biosorbente es tratado con diferentes agentes coinciden con lo encontrado por numerosos autores (Asgher and Bhatti, 2012; Velazquez-Jimenez et al., 2013; Chand et al., 2015). La mayoría de los autores coinciden en que los tratamientos con agentes químicos pueden afectar a la capacidad de retención del biosorbente ya que pueden modificar la superficie de una manera importante cambiando el tipo y cantidad de grupos funcionales, la estructura de los poros y otras propiedades superficiales. Sin embargo, algunos tratamientos con determinados ácidos pueden afectar de forma negativa a la capacidad de retención debido a la disminución en la electronegatividad de la superficie del biosorbente por la presencia de iones H^+ residuales procedentes del tratamiento ácido (Asgher and Bhatti, 2012). Este mismo efecto se produce por determinados disolventes orgánicos, como metanol y etanol, que pueden disminuir la capacidad de retención debido a la esterificación de los grupos carboxílicos presentes en la superficie del sólido, ya que éstos son unos de los principales grupos involucrados en el proceso de biosorción (Asgher and Bhatti, 2012; Chand et al., 2015). También hay que tener en cuenta que el tratamiento con bases puede afectar al pH del sólido, y consecuentemente al pH de la disolución tratada, pudiéndose producir efectos de precipitación durante el proceso. En el caso del plomo, hay que tener en cuenta que el plomo precipita a partir de pH 5 aproximadamente, por lo que a priori los tratamientos básicos pueden interferir en el proceso de biosorción.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente y los observados por otros autores (Asgher and Bhatti, 2012; Velazquez-Jimenez et al., 2013; Chand et al., 2015) se han seleccionado dos agentes ácidos y una base, en función de los que han proporcionado los mejores resultados: HNO_3 , H_2SO_4 y $NaOH$. Estos agentes son los que se ha trabajado en el resto de la investigación realizada.

2.3.1.2. Elección de la concentración del agente activante

Una vez seleccionados los agentes activantes, se realizaron experimentos para determinar la concentración más adecuada de los mismos. Teniendo en cuenta que en el apartado anterior se eligió una concentración 1 M de agente activante, se han seleccionado dos concentraciones más, una inferior (0,1 M) y una superior (2 M). El resto de parámetros se han mantenido en las mismas condiciones indicadas anteriormente y descritas en la Tabla 2.2. Los resultados del porcentaje de plomo retirado en función de la concentración de agente activante, para los dos biosorbentes tratados se muestran en las Figuras 2.8 y 2.9.

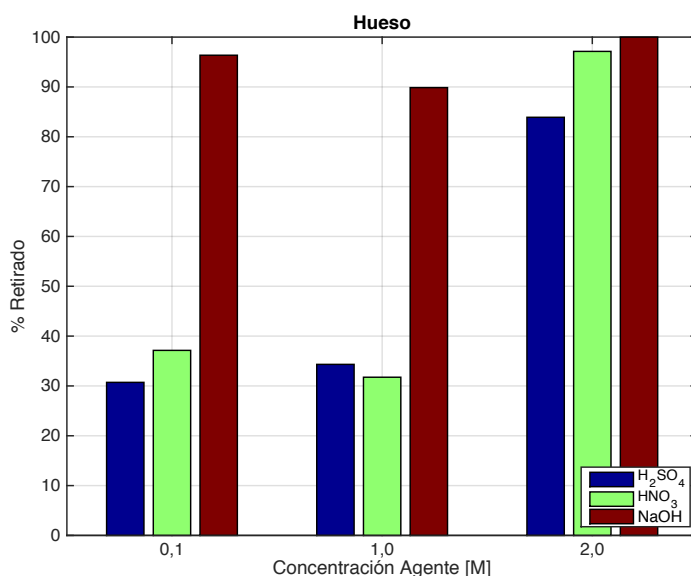


Figura 2.8: Porcentaje de plomo retirado en función de la concentración de agente activante para el hueso tratado con los tres agentes seleccionados

Se observa que, para el hueso de aceituna, el tratamiento con una disolución 2 M de agente activante produce los mejores resultados, especialmente en el caso del H₂SO₄ y el HNO₃, en los que el porcentaje de plomo retenido alcanza un valor de 83,91 y 97,13 % respectivamente, frente al 28,01 % que se obtiene para el hueso sin tratar. Además, estos porcentajes duplican los obtenidos a una concentración 1 M de agente, 34,33 y 31,75 % para el H₂SO₄ y el HNO₃ respectivamente. El efecto de la concentración del agente no es tan significativo para el tratamiento con NaOH, en el que todos los valores son próximos o mayores al 90 %.

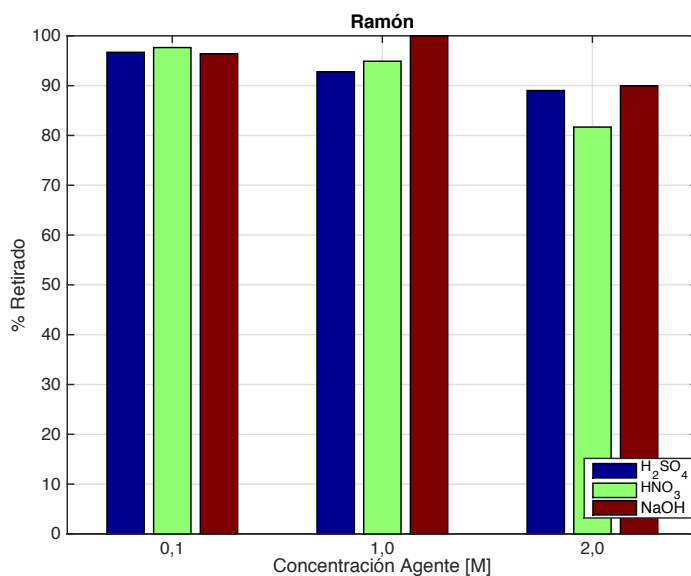


Figura 2.9: Porcentaje de plomo retirado en función de la concentración de agente activante para el ramón tratado con los tres agentes seleccionados

Sin embargo, en el caso del ramón ocurre lo contrario, es decir, al aumentar la concentración de agente de 1 a 2 M se produce una ligera disminución del porcentaje de plomo retirado. Los valores de porcentaje de plomo eliminado son de 92,79, 94,90 y 100 % para los tratamientos con H_2SO_4 , HNO_3 y $NaOH$ a 1 M, mientras que para los mismos agentes a 2 M se obtienen unos valores de 89,02, 81,68 y 89,94 %. Esto puede ser debido a la agresividad del tratamiento sobre este residuo, de manera que al aumentar la concentración del mismo, los efectos negativos (como la pérdida de algunos grupos funcionales, pérdida de material lignocelulósico, etc) se acentúan, obteniendo por tanto peores resultados con esta concentración.

Por otra parte, también hay que tener en cuenta que todos los tratamientos producen una pérdida de masa de sólido que puede llegar a ser importante. Por tanto, desde el punto de vista de evaluación del tratamiento más adecuado para el biosorbente, especialmente desde el punto de vista de su aplicación industrial, hay que tener en cuenta no sólo el aumento que se produce en la capacidad de retención con respecto al sólido sin tratar, sino también la pérdida de masa durante el tratamiento, ya que ambos parámetros indicarán inicialmente la viabilidad de dichos tratamientos. Para evaluar mejor el efecto de la concentración del agente activante (para una posible aplicación industrial) se han determinado las pérdidas de peso producidas por cada uno de los tratamientos a las tres concentraciones estudiadas. En la Tabla 2.6 se recogen las pérdidas de peso encontradas durante los tratamientos del hueso y del ramón respectivamente con los tres agentes activantes seleccionados y para las tres concentraciones estudiadas.

Tabla 2.6: Pérdidas de peso del hueso y el ramón obtenidas con los tres agentes y a las tres concentraciones estudiadas

| Tratamiento | Pérdidas de peso, % | | |
|-------------|---------------------|-------|------|
| | Hueso | Ramón | |
| H_2SO_4 | 0,1M | 14,1 | 28,4 |
| | 1M | 13,9 | 27,5 |
| | 2M | 14,3 | 36,5 |
| HNO_3 | 0,1M | 14,31 | 34,7 |
| | 1M | 13,0 | 35,1 |
| | 2M | 13,9 | 36,2 |
| NaOH | 0,1M | 33,2 | 45,7 |
| | 1M | 30,1 | 46,7 |
| | 2M | 36,8 | 52,1 |

Se observa que las pérdidas de peso son bastante superiores en el ramón, en el que llegan a valores próximos al 50 % para el tratamiento con $NaOH$. Sin embargo, con el hueso de aceituna las pérdidas son inferiores al 15 %, excepto en el caso del tratamiento con $NaOH$ que de nuevo es el que produce más pérdidas de masa, con valores próximos al 35 %. Estos resultados coinciden con los encontrados por la mayoría de los investigadores en el tratamiento de sólidos biosorbentes con diferentes agentes activantes (Shroff and Vaidya, 2011; Aftab et al., 2013).

Finalmente, analizando conjuntamente los resultados obtenidos de capacidad de biosorción con las pérdidas de peso, se observa que una concentración 2 M de agente activante produce los mejores resultados para el hueso de aceituna, mientras que para el ramón la concentración de agente que da mejores resultados es de 1 M.

2.3.1.3. Efecto del pH del medio

El pH de la solución acuosa es una de las variables más importantes en el control del proceso de biosorción de metales pesados, ya que puede influir tanto en las formas iónicas del metal que se encuentran en disolución como en el estado de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del sólido (Hubbe et al., 2011; Gerola et al., 2013; Chand et al., 2015).

En primer lugar, se ha obtenido, mediante el programa Medusa, el diagrama de especies de plomo en disolución en función del pH y para las tres concentraciones iniciales de plomo estudiadas: 50 mg/L (0,24 mM), 150 mg/L (0,72mM) y 250 mg/L (1,20 mM). Los resultados se muestran en la Figura 2.10. Se observa como para pH cercanos a 6 el plomo empieza a precipitar, encontrándose otras especies en disolución. Por ello y para evitar posibles problemas de precipitación, el rango de pH estudiado es menor o igual que 5.

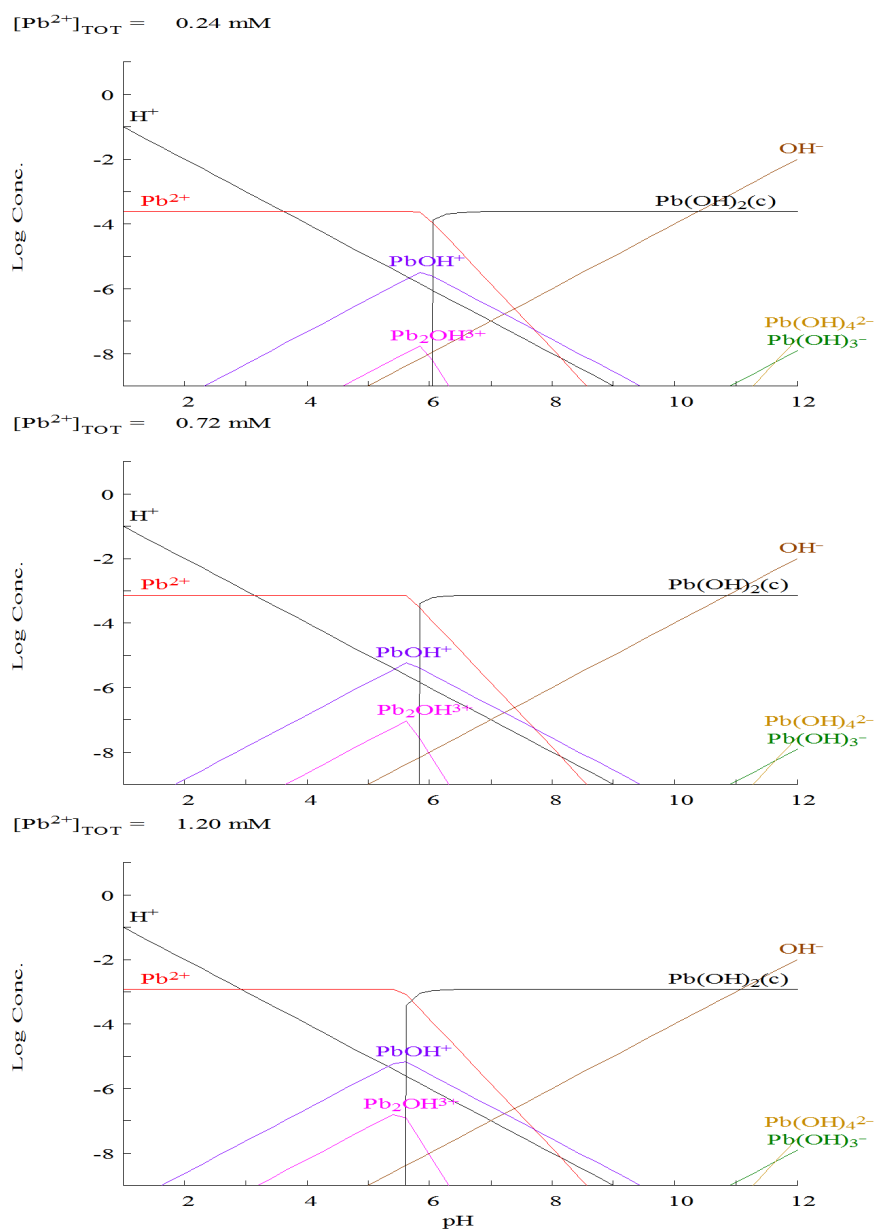


Figura 2.10: Diagrama de las especies de plomo en disolución. [Fuente: Elaboración propia con Medusa]

Para analizar el efecto del pH en la biosorción de plomo con los dos biosorbentes (hueso de aceituna y ramón) tratados con los tres agentes activantes, no se han seleccionado valores de pH superiores a 5 ya que, se produciría la precipitación del plomo en forma de hidróxido, por lo que el proceso no sería estrictamente de biosorción. Así mismo, no se ha disminuido el pH por debajo de 3 ya que, de acuerdo con la mayor parte de los investigadores, los grupos funcionales, fundamentalmente el grupo carboxílico que es uno de los principales grupos que participan en el proceso de biosorción, se encuentran protonados a valores de pH inferiores a 3, reduciendo por tanto la posibilidad de unión de los iones metálicos, por lo que la retención del metal disminuye de forma drástica (Chand et al., 2015).

Para el estudio del efecto del pH, se han llevado a cabo experimentos a las tres concentraciones iniciales de plomo seleccionadas anteriormente (50, 150 y 250 mg/L) y para las tres concentraciones de agente activante (0,1, 1 y 2 M). El resto de parámetros se han mantenido constantes y han sido descritos en la Tabla 2.3.

En la Figura 2.11 se ha representado los resultados obtenidos para el hueso tratado con cada uno de los agentes activantes a las tres concentraciones utilizadas y las tres concentraciones iniciales de plomo.

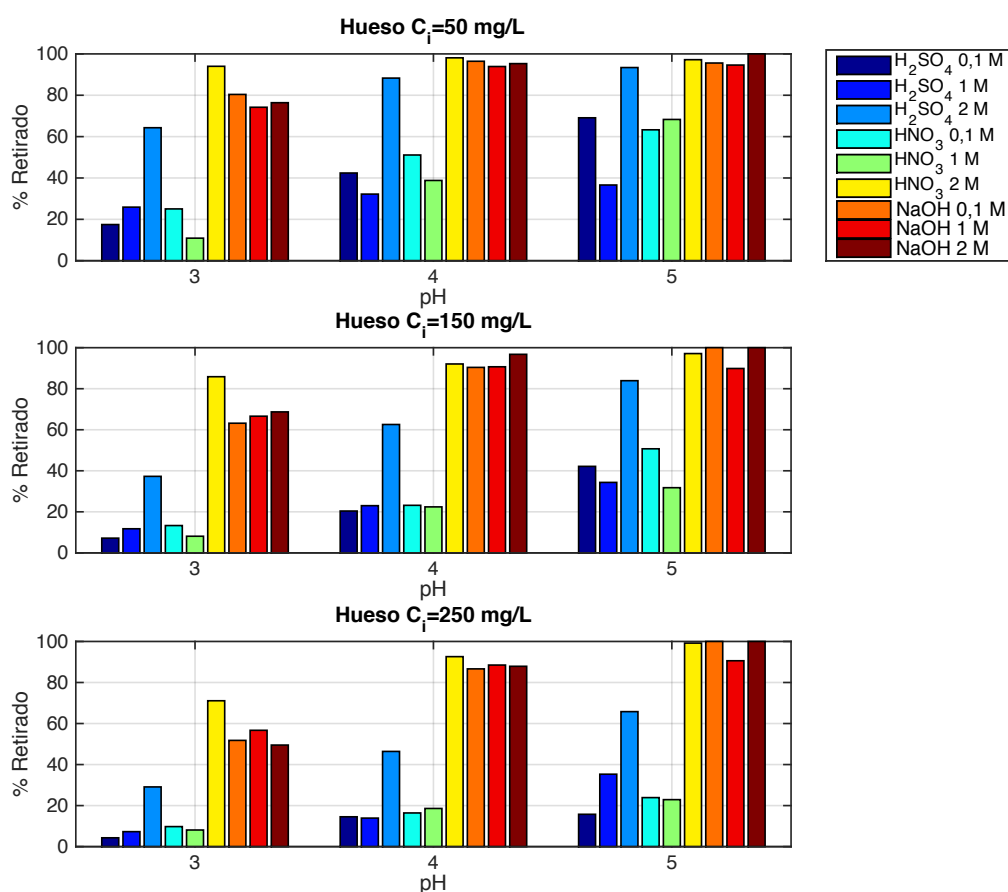


Figura 2.11: Porcentaje de plomo retirado en función del pH para distintas concentraciones de disolución de agente activante y para las tres concentraciones iniciales de plomo, utilizando como biosorbente hueso de aceituna

Se observa que para el hueso, a medida que aumenta el pH del medio se eleva de forma impor-

tante el porcentaje de plomo retirado, lo que ocurre con los tres agentes activantes, para las tres concentraciones de los mismos utilizadas y para las tres concentraciones iniciales. Por ejemplo, para una concentración de 2 M (que se había visto anteriormente que era la que daba mejores resultados), se obtienen unos valores de porcentaje de plomo retenido de 37,28, 62,56 y 83,91 % para el tratamiento con H_2SO_4 , de 85,85, 92,06 y 97,13 % para el tratamiento con HNO_3 y de 68,70, 96,76 y 100 % para el tratamiento con NaOH para los pH de 3, 4 y 5 respectivamente. Se ve claramente que el porcentaje de plomo retenido aumenta con el pH.

De igual manera, en la Figura 2.12 se ha representado los resultados equivalentes obtenidos para el ramón. Sin embargo, para el ramón el efecto del pH es menos significativo ya que, aunque se produce una ligera tendencia a aumentar el porcentaje de plomo retirado al elevar el pH del medio, este efecto no se aprecia de forma tan clara. Esto se debe a que el porcentaje de plomo retirado supera el 80 % prácticamente en todos los casos, por lo que el porcentaje de variación es mucho menor.

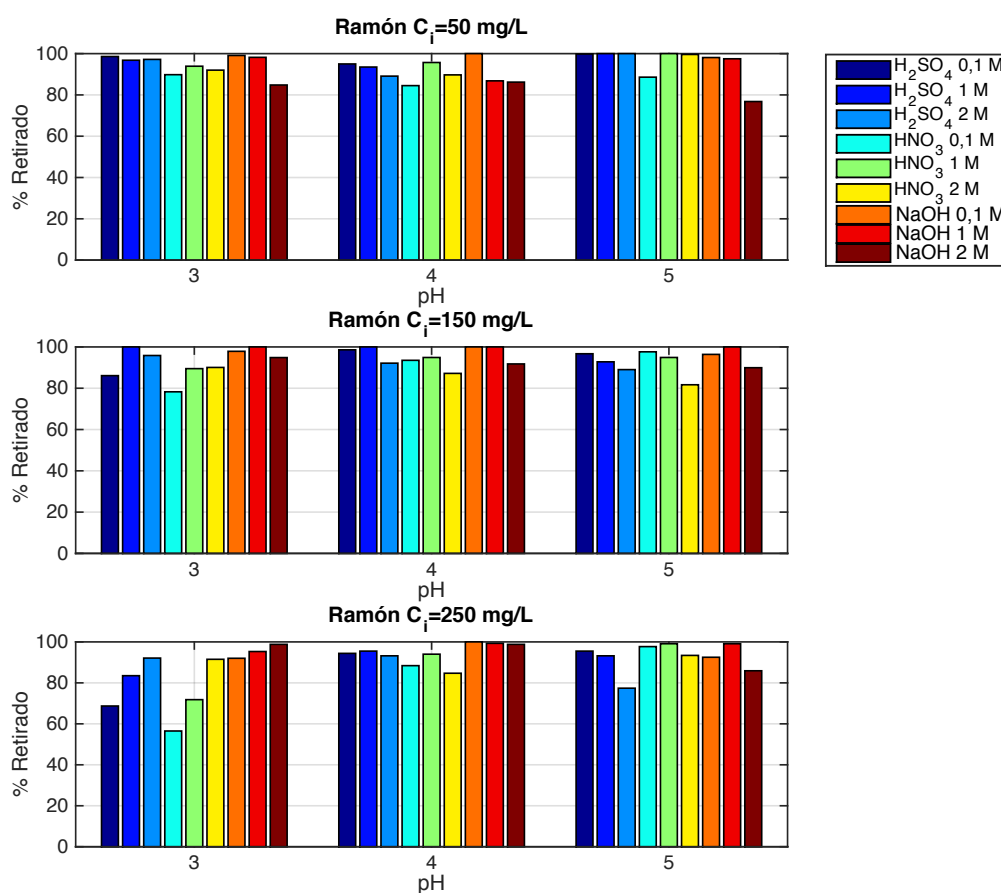


Figura 2.12: Porcentaje de plomo retirado en función del pH para distintas concentraciones de disolución de agente activante y para las tres concentraciones iniciales de plomo, utilizando como biosorbente ramón

Si analizamos las figuras del hueso (Fig. 2.11) para las tres concentraciones iniciales de plomo se observa que el efecto del pH (mayor porcentaje de plomo retirado a media que aumenta el pH) se pone de manifiesto con más claridad para la menor concentración inicial de metal utilizada, 50 mg/L, y con los tratamientos ácidos. Los ensayos con ramón muestran una tendencia similar (Fig. 2.12), aunque la diferencia en los porcentajes de plomo retirado entre las distintas concentraciones utilizadas es mucho menor. Además, en este caso, el efecto del pH se manifiesta con mayor

claridad para la mayor concentración inicial de metal utilizada, 250 mg/L, y con los tratamientos ácidos. En el caso del tratamiento con NaOH, al ser los porcentajes de plomo retirados superiores al 90% en todos los casos, no se puede apreciar el efecto en la modificación del pH del medio.

La mayoría de los investigadores obtienen resultados similares y coinciden en que el aumento de la biosorción con el incremento del pH puede ser explicado por el hecho de que a bajos valores de pH, la superficie del biosorbente está cargada positivamente, los sitios de unión están ocupados por protones, reduciendo así la atracción entre el sólido y los iones metálicos cargados positivamente. Sin embargo, cuando el pH aumenta, aumentaría la densidad de carga negativa en la superficie del sólido, lo que resultaría en una mayor atracción por los iones metálicos. El efecto del pH también puede ser explicado en relación a la competencia entre los iones H^+ y los iones metálicos. A bajos valores de pH, la concentración de H^+ excede a la de iones metálicos, ocupando los sitios de unión en la superficie del sólido y, por tanto, limitando las posibilidades de interacción con el metal. A medida que el pH aumenta, el efecto de la competencia con los H^+ disminuye, favoreciéndose la retención del metal (Reddy et al., 2012; Chand et al., 2015). Los resultados obtenidos muestran la misma tendencia que la mayoría de trabajos en los que se ha estudiado el efecto del pH sobre la retención de plomo, en los que se observa un aumento de la capacidad de adsorción con el aumento del pH. Xu et al. (2013) analizaron el efecto del pH en la biosorción de plomo con *Phanerochaete chrysosporium*, en un rango de pH entre 2 y 6.5, obteniendo el pH óptimo de trabajo en un valor de 5. Chand et al. (2015) estudiaron el efecto del pH (en el rango 2-8) en la biosorción de plomo mediante pulpa de manzana, obteniendo un pH óptimo de trabajo de 5. De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo y los datos consultados en bibliografía se elige como pH óptimo un pH = 5 para la biosorción de plomo con los dos biosorbentes y con los tres tratamientos seleccionados.

2.3.1.4. Efecto de la concentración inicial de plomo

Finalmente, aunque el efecto de la concentración inicial de plomo se puede observar junto al efecto del pH en las Figuras 2.11 y 2.12, para analizar mejor dicho parámetro, se han representado los resultados en función de la concentración inicial para cada uno de los pH (Figuras 2.13 y 2.14).

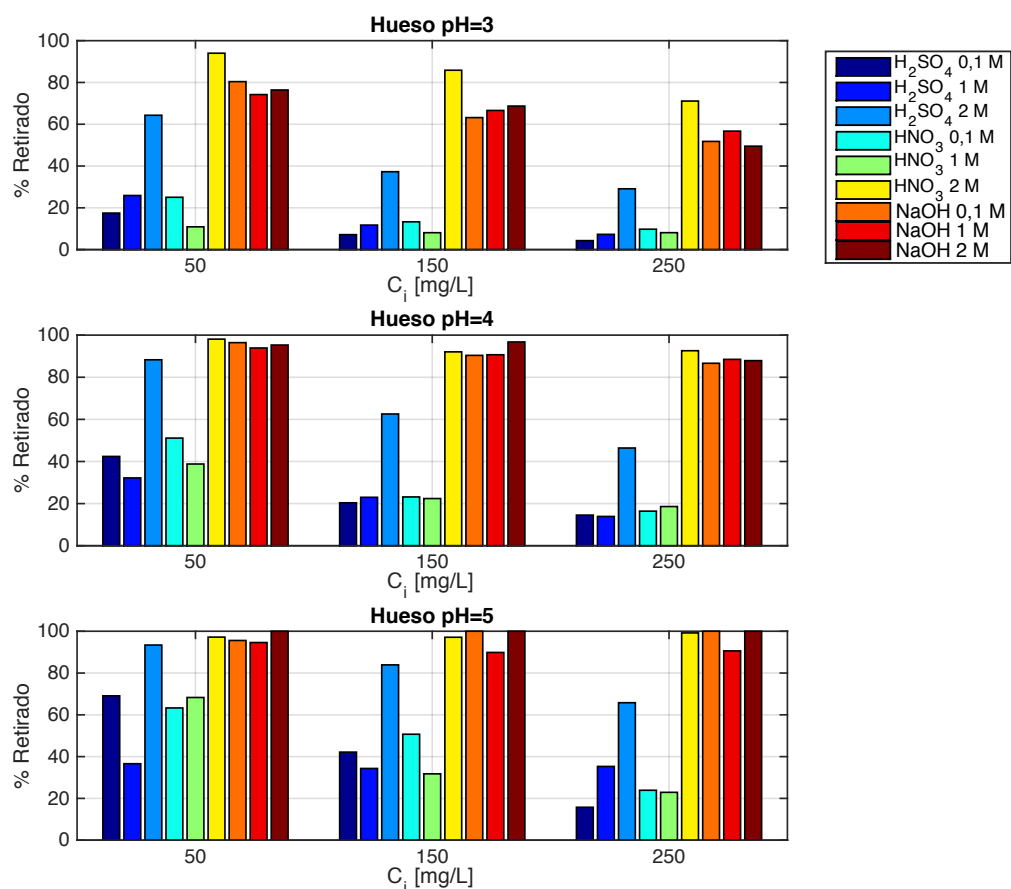


Figura 2.13: Porcentaje de plomo retirado para el hueso con los tres tratamientos, a las tres concentraciones en función de las tres concentraciones iniciales de plomo y para los tres pH estudiados

Para el hueso de aceituna se observa una ligera tendencia a disminuir el porcentaje de plomo retirando a medida que aumenta la concentración inicial, siendo este efecto más acusado para los estudios a pH 3 y menos acusado a medida que aumenta el porcentaje de plomo eliminado (mayor pH). Por ejemplo, para el pH 5, los valores de porcentaje retenido para el hueso tratado con H₂SO₄ a las tres concentraciones pasan de 69,1, 36,6 y 93,4% para una concentración inicial de 50 mg/L, a 42,2, 34,4 y 83,9% para una concentración inicial de 150 mg/L y a 15,8, 35,3 y 65,8% para una concentración inicial de 250 mg/L (para las concentraciones de 0,1, 1 y 2 M respectivamente). En este caso si se ve una tendencia clara. Sin embargo, para el hueso tratado con NaOH a las tres concentraciones y al mismo pH, los valores de porcentaje retenido serían, 95,6, 94,6 y 100% para una concentración inicial de 50 mg/L, 100, 89,9 y 100% para una concentración inicial de 150 mg/L y 100, 90,6 y 100% para una concentración inicial de 250 mg/L, donde no se puede formular ninguna tendencia clara.

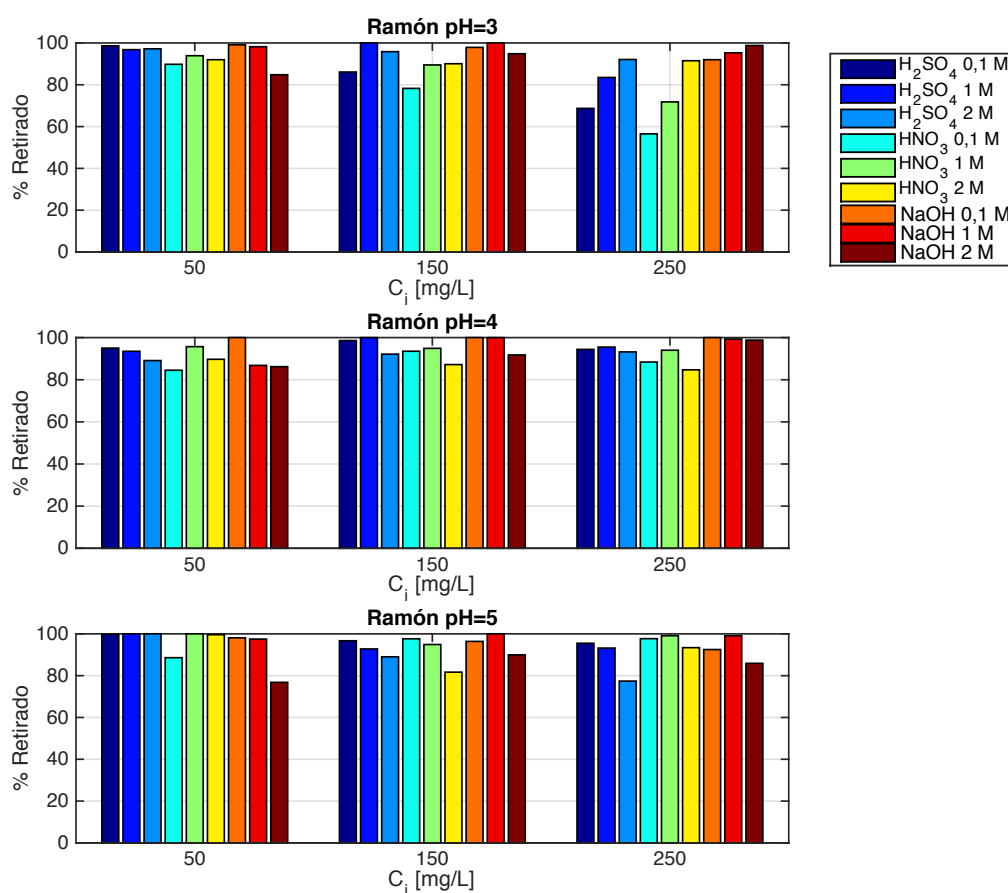


Figura 2.14: Porcentaje de plomo retirado para el ramón con los tres tratamientos, a las tres concentraciones en función de las tres concentraciones iniciales de plomo y para los tres pH estudiados

Sin embargo, para el ramón pasa lo mismo que en la subsección 2.3.1.3, que no se observa una tendencia clara, ya que en todos los casos el porcentaje eliminado es muy alto (variando entre el 80 y el 100 %) y no se puede apreciar el efecto de la concentración inicial de metal.

Resultados similares han sido obtenidos por otros autores, donde no siempre un aumento de la concentración inicial de plomo, conlleva una tendencia lineal con el porcentaje de plomo retenido. Al-Homaidan et al. (2016) obtuvieron que al principio el porcentaje de plomo retirado aumentaba al aumentar la concentración inicial, hasta llegar un valor (100 mg/L) a partir del cual la tendencia cambiaba de signo y el porcentaje de plomo eliminado disminuía. Otros autores observaron una tendencia creciente para el porcentaje de plomo eliminado con la concentración inicial (Kanu et al., 2016), mientras que otros obtuvieron una tendencia decreciente (Mohammed et al., 2016; Madala et al., 2015).

2.3.2. Estudio conjunto de las variables del proceso. Análisis factorial

En esta sección se han discutido y comentado los resultados obtenidos en el diseño factorial completo para cada uno de los biosorbentes estudiados. Además, se han obtenido las condiciones óptimas para cada biosorbente.

2.3.2.1. Construcción de la matriz de efectos

En primer lugar, y tras realizar los experimentos necesarios se completó la matriz de efectos con los resultados medios obtenidos en cada uno de los experimentos y cada biosorbente. En la Tabla 2.7 se observa los valores de las variables reales para cada experimento, así como el valor de la variable codificada y el valor de las dos respuestas estudiadas para el hueso de aceituna y el ramón respectivamente.

Tabla 2.7: Respuestas medias observadas para cada uno de los biosorbentes estudiados

| Num. | Variables Reales | | | | Variables Codificadas | | | | Hueso | | Ramón | |
|------|--------------------------------|----|--------|---------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Tratam | pH | CPlomo | CTratam | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Y ₁ | Y ₂ | Y ₁ | Y ₂ |
| 1 | H ₂ SO ₄ | 3 | 50 | 0,1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 17,5 | 0,92 | 98,6 | 5,40 |
| 2 | H ₂ SO ₄ | 3 | 50 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0 | 25,9 | 1,57 | 96,8 | 5,38 |
| 3 | H ₂ SO ₄ | 3 | 50 | 2 | -1 | -1 | -1 | +1 | 64,3 | 3,29 | 97,2 | 5,38 |
| 4 | H ₂ SO ₄ | 3 | 150 | 0,1 | -1 | -1 | 0 | -1 | 7,2 | 1,10 | 86,1 | 14,00 |
| 5 | H ₂ SO ₄ | 3 | 150 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 11,7 | 1,83 | 100 | 13,45 |
| 6 | H ₂ SO ₄ | 3 | 150 | 2 | -1 | -1 | 0 | +1 | 37,3 | 5,66 | 95,8 | 15,47 |
| 7 | H ₂ SO ₄ | 3 | 250 | 0,1 | -1 | -1 | +1 | -1 | 4,3 | 1,09 | 68,7 | 17,52 |
| 8 | H ₂ SO ₄ | 3 | 250 | 1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 7,3 | 1,89 | 83,5 | 22,48 |
| 9 | H ₂ SO ₄ | 3 | 250 | 2 | -1 | -1 | +1 | +1 | 29,1 | 7,34 | 92,1 | 25,27 |
| 10 | H ₂ SO ₄ | 4 | 50 | 0,1 | -1 | 0 | -1 | -1 | 42,4 | 2,43 | 95,0 | 5,44 |
| 11 | H ₂ SO ₄ | 4 | 50 | 1 | -1 | 0 | -1 | 0 | 32,2 | 1,81 | 93,5 | 5,04 |
| 12 | H ₂ SO ₄ | 4 | 50 | 2 | -1 | 0 | -1 | +1 | 88,3 | 4,28 | 89,1 | 5,31 |
| 13 | H ₂ SO ₄ | 4 | 150 | 0,1 | -1 | 0 | 0 | -1 | 20,4 | 3,40 | 98,6 | 16,87 |
| 14 | H ₂ SO ₄ | 4 | 150 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 23,0 | 3,71 | 100 | 14,19 |
| 15 | H ₂ SO ₄ | 4 | 150 | 2 | -1 | 0 | 0 | +1 | 62,6 | 9,08 | 92,1 | 15,82 |
| 16 | H ₂ SO ₄ | 4 | 250 | 0,1 | -1 | 0 | +1 | -1 | 14,5 | 4,10 | 94,4 | 26,44 |
| 17 | H ₂ SO ₄ | 4 | 250 | 1 | -1 | 0 | +1 | 0 | 13,9 | 3,80 | 95,5 | 25,60 |
| 18 | H ₂ SO ₄ | 4 | 250 | 2 | -1 | 0 | +1 | +1 | 46,4 | 11,8 | 93,2 | 26,68 |
| 19 | H ₂ SO ₄ | 5 | 50 | 0,1 | -1 | +1 | -1 | -1 | 69,1 | 2,79 | 99,8 | 4,99 |
| 20 | H ₂ SO ₄ | 5 | 50 | 1 | -1 | +1 | -1 | 0 | 36,6 | 2,02 | 100 | 6,13 |
| 21 | H ₂ SO ₄ | 5 | 50 | 2 | -1 | +1 | -1 | +1 | 93,4 | 4,52 | 100 | 5,45 |
| 22 | H ₂ SO ₄ | 5 | 150 | 0,1 | -1 | +1 | 0 | -1 | 42,1 | 5,53 | 96,7 | 15,53 |
| 23 | H ₂ SO ₄ | 5 | 150 | 1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 34,3 | 5,07 | 92,8 | 15,18 |
| 24 | H ₂ SO ₄ | 5 | 150 | 2 | -1 | +1 | 0 | +1 | 83,9 | 13,09 | 89,0 | 14,75 |
| 25 | H ₂ SO ₄ | 5 | 250 | 0,1 | -1 | +1 | +1 | -1 | 15,7 | 3,59 | 95,5 | 24,72 |
| 26 | H ₂ SO ₄ | 5 | 250 | 1 | -1 | +1 | +1 | 0 | 35,3 | 8,70 | 93,2 | 25,27 |
| 27 | H ₂ SO ₄ | 5 | 250 | 2 | -1 | +1 | +1 | +1 | 65,8 | 16,47 | 77,4 | 20,57 |
| 28 | HNO ₃ | 3 | 50 | 0,1 | 0 | -1 | -1 | -1 | 25,1 | 1,49 | 89,8 | 5,09 |
| 29 | HNO ₃ | 3 | 50 | 1 | 0 | -1 | -1 | 0 | 10,9 | 0,61 | 93,9 | 4,28 |
| 30 | HNO ₃ | 3 | 50 | 2 | 0 | -1 | -1 | +1 | 94,0 | 5,55 | 92,0 | 5,98 |
| 31 | HNO ₃ | 3 | 150 | 0,1 | 0 | -1 | 0 | -1 | 13,3 | 2,21 | 78,3 | 14,59 |

Continúa en la siguiente página

| Num. | Variables Reales | | | | Variables Codificadas | | | | Hueso | | Ramón | |
|------|------------------|----|--------|---------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Tratam | pH | CPlomo | CTratam | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Y ₁ | Y ₂ | Y ₁ | Y ₂ |
| 32 | HNO ₃ | 3 | 150 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 8,1 | 1,29 | 89,5 | 13,88 |
| 33 | HNO ₃ | 3 | 150 | 2 | 0 | -1 | 0 | +1 | 85,8 | 12,13 | 90,1 | 14,79 |
| 34 | HNO ₃ | 3 | 250 | 0,1 | 0 | -1 | +1 | -1 | 9,8 | 2,67 | 56,5 | 15,77 |
| 35 | HNO ₃ | 3 | 250 | 1 | 0 | -1 | +1 | 0 | 8,1 | 2,15 | 71,8 | 19,05 |
| 36 | HNO ₃ | 3 | 250 | 2 | 0 | -1 | +1 | +1 | 71,1 | 18,09 | 91,5 | 23,43 |
| 37 | HNO ₃ | 4 | 50 | 0,1 | 0 | 0 | -1 | -1 | 51,1 | 2,97 | 84,5 | 4,44 |
| 38 | HNO ₃ | 4 | 50 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 38,8 | 2,29 | 95,7 | 4,81 |
| 39 | HNO ₃ | 4 | 50 | 2 | 0 | 0 | -1 | +1 | 98,1 | 6,34 | 89,7 | 4,76 |
| 40 | HNO ₃ | 4 | 150 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 23,2 | 3,62 | 93,5 | 15,01 |
| 41 | HNO ₃ | 4 | 150 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 22,4 | 3,75 | 94,9 | 14,67 |
| 42 | HNO ₃ | 4 | 150 | 2 | 0 | 0 | 0 | +1 | 92,1 | 15,32 | 87,2 | 13,00 |
| 43 | HNO ₃ | 4 | 250 | 0,1 | 0 | 0 | +1 | -1 | 16,4 | 4,22 | 88,4 | 24,92 |
| 44 | HNO ₃ | 4 | 250 | 1 | 0 | 0 | +1 | 0 | 18,6 | 5,07 | 94,0 | 24,90 |
| 45 | HNO ₃ | 4 | 250 | 2 | 0 | 0 | +1 | +1 | 92,6 | 25,22 | 84,7 | 24,37 |
| 46 | HNO ₃ | 5 | 50 | 0,1 | 0 | +1 | -1 | -1 | 63,3 | 3,15 | 88,6 | 4,46 |
| 47 | HNO ₃ | 5 | 50 | 1 | 0 | +1 | -1 | 0 | 68,3 | 4,01 | 100 | 4,46 |
| 48 | HNO ₃ | 5 | 50 | 2 | 0 | +1 | -1 | +1 | 97,2 | 4,95 | 99,6 | 4,64 |
| 49 | HNO ₃ | 5 | 150 | 0,1 | 0 | +1 | 0 | -1 | 50,7 | 7,47 | 97,6 | 18,64 |
| 50 | HNO ₃ | 5 | 150 | 1 | 0 | +1 | 0 | 0 | 27,0 | 3,87 | 94,9 | 14,33 |
| 51 | HNO ₃ | 5 | 150 | 2 | 0 | +1 | 0 | +1 | 97,1 | 14,55 | 81,7 | 14,22 |
| 52 | HNO ₃ | 5 | 250 | 0,1 | 0 | +1 | +1 | -1 | 23,9 | 5,25 | 97,7 | 24,66 |
| 53 | HNO ₃ | 5 | 250 | 1 | 0 | +1 | +1 | 0 | 22,9 | 5,18 | 99,1 | 23,18 |
| 54 | HNO ₃ | 5 | 250 | 2 | 0 | +1 | +1 | +1 | 99,2 | 25,10 | 93,4 | 25,62 |
| 55 | NaOH | 3 | 50 | 0,1 | +1 | -1 | -1 | -1 | 80,4 | 4,01 | 99,1 | 5,04 |
| 56 | NaOH | 3 | 50 | 1 | +1 | -1 | -1 | 0 | 74,2 | 3,84 | 98,2 | 5,75 |
| 57 | NaOH | 3 | 50 | 2 | +1 | -1 | -1 | +1 | 76,4 | 3,94 | 84,8 | 4,61 |
| 58 | NaOH | 3 | 150 | 0,1 | +1 | -1 | 0 | -1 | 63,2 | 9,52 | 97,9 | 16,59 |
| 59 | NaOH | 3 | 150 | 1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 66,6 | 10,29 | 100 | 15,02 |
| 60 | NaOH | 3 | 150 | 2 | +1 | -1 | 0 | +1 | 68,7 | 10,64 | 94,8 | 14,54 |
| 61 | NaOH | 3 | 250 | 0,1 | +1 | -1 | +1 | -1 | 51,8 | 12,97 | 92,0 | 25,22 |
| 62 | NaOH | 3 | 250 | 1 | +1 | -1 | +1 | 0 | 56,7 | 14,42 | 95,3 | 26,45 |
| 63 | NaOH | 3 | 250 | 2 | +1 | -1 | +1 | +1 | 49,5 | 13,85 | 98,8 | 24,80 |
| 64 | NaOH | 4 | 50 | 0,1 | +1 | 0 | -1 | -1 | 96,4 | 5,42 | 100 | 5,34 |
| 65 | NaOH | 4 | 50 | 1 | +1 | 0 | -1 | 0 | 93,9 | 5,49 | 86,8 | 4,86 |
| 66 | NaOH | 4 | 50 | 2 | +1 | 0 | -1 | +1 | 95,3 | 5,62 | 86,2 | 4,61 |
| 67 | NaOH | 4 | 150 | 0,1 | +1 | 0 | 0 | -1 | 90,4 | 14,39 | 100 | 15,51 |
| 68 | NaOH | 4 | 150 | 1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 90,7 | 15,78 | 100 | 16,20 |
| 69 | NaOH | 4 | 150 | 2 | +1 | 0 | 0 | +1 | 96,8 | 17,02 | 91,8 | 14,50 |
| 70 | NaOH | 4 | 250 | 0,1 | +1 | 0 | +1 | -1 | 86,6 | 22,70 | 100 | 26,55 |
| 71 | NaOH | 4 | 250 | 1 | +1 | 0 | +1 | 0 | 88,5 | 25,3 | 99,3 | 27,30 |
| 72 | NaOH | 4 | 250 | 2 | +1 | 0 | +1 | +1 | 87,9 | 25,48 | 98,8 | 25,78 |
| 73 | NaOH | 5 | 50 | 0,1 | +1 | +1 | -1 | -1 | 95,6 | 4,59 | 98,1 | 5,07 |
| 74 | NaOH | 5 | 50 | 1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 94,6 | 5,00 | 97,5 | 5,13 |
| 75 | NaOH | 5 | 50 | 2 | +1 | +1 | -1 | +1 | 100 | 4,78 | 76,8 | 3,19 |
| 76 | NaOH | 5 | 150 | 0,1 | +1 | +1 | 0 | -1 | 100 | 14,68 | 96,4 | 16,30 |
| 77 | NaOH | 5 | 150 | 1 | +1 | +1 | 0 | 0 | 89,8 | 13,21 | 100 | 15,66 |

Continúa en la siguiente página

| Num. | Variables Reales | | | | Variables Codificadas | | | | Hueso | | Ramón | |
|------|------------------|----|--------|---------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Tratam | pH | CPlomo | CTratam | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Y ₁ | Y ₂ | Y ₁ | Y ₂ |
| 78 | NaOH | 5 | 150 | 2 | +1 | +1 | 0 | +1 | 100 | 14,38 | 89,9 | 12,79 |
| 79 | NaOH | 5 | 250 | 0,1 | +1 | +1 | +1 | -1 | 100 | 22,85 | 92,5 | 24,67 |
| 80 | NaOH | 5 | 250 | 1 | +1 | +1 | +1 | 0 | 90,6 | 20,49 | 99,1 | 26,98 |
| 81 | NaOH | 5 | 250 | 2 | +1 | +1 | +1 | +1 | 100 | 24,40 | 85,9 | 20,79 |

Para estudiar los resultados obtenidos, a partir de los datos obtenidos en los ensayos se han realizado los siguientes análisis:

2.3.2.2. Diagrama de Pareto

Este diagrama permite evaluar la significancia estadística de los factores y la interacción entre ellos sobre las dos respuestas analizadas. Este diagrama se construye representando los efectos en las ordenadas y ordenando los efectos de mayor a menor y en abscisas el valor absoluto de cada efecto. Este diagrama consiste esencialmente en un histograma que ayuda a la clasificación de los elementos o factores que intervienen en el proceso por su orden de importancia. Los diagramas de Pareto obtenidos para cada biosorbente se representan en las Figuras 2.15 y 2.16 respectivamente.

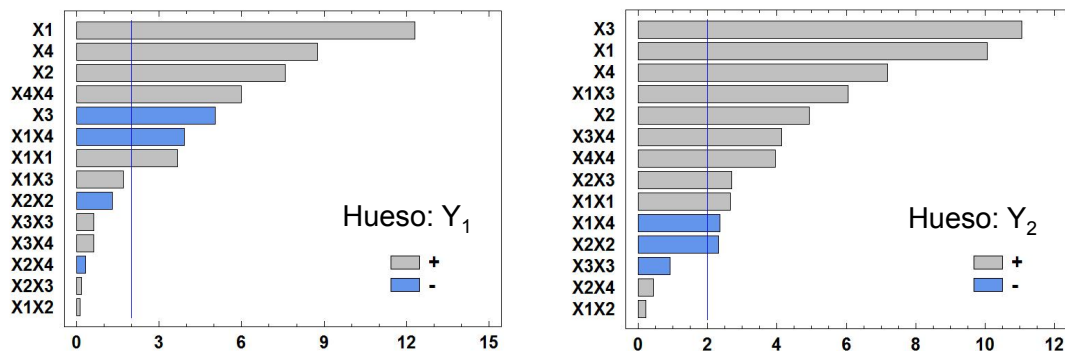


Figura 2.15: Diagrama de Pareto para el hueso del porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y la capacidad de biosorción (derecha)

Para el caso del hueso de aceituna se observa, que todos los factores estudiados tuvieron un efecto estadístico significativo en las dos respuestas estudiadas (se encuentran a la derecha de la línea vertical). El tipo de tratamiento (X₁) la que influye más en el porcentaje de plomo eliminado (Y₁) y la concentración inicial de plomo (X₃) la que menos. Para el caso de la capacidad de biosorción, la concentración inicial de plomo (X₃) es la que tiene mayor peso en esta respuesta, seguida del tipo de tratamiento (X₁), mientras que la que menos influencia tiene es el pH (X₂). Sin embargo, no todas las interacciones entre las variables estudiadas son significativas en el proceso estudiado. Se observa por ejemplo, que las interacciones entre el tratamiento y el pH (X₁ · X₂), entre el pH y la concentración de tratamiento X₂ · X₄) y la concentración inicial de plomo con ella misma X₃²) no son significativas para ninguna de las dos respuestas estudiadas. Además, para el porcentaje de plomo eliminado (Y₁), son muchas más las interacciones no significativas, por lo que su estudio se simplifica bastante. El hecho de que la interacción entre las variables no sea significativa puede deberse a que los factores estudiados son independientes entre sí y muy diferentes, por lo que la

relación entre ellos no tiene un efecto concreto en el porcentaje de plomo eliminado, sino que este puede explicarse de una manera más simple.

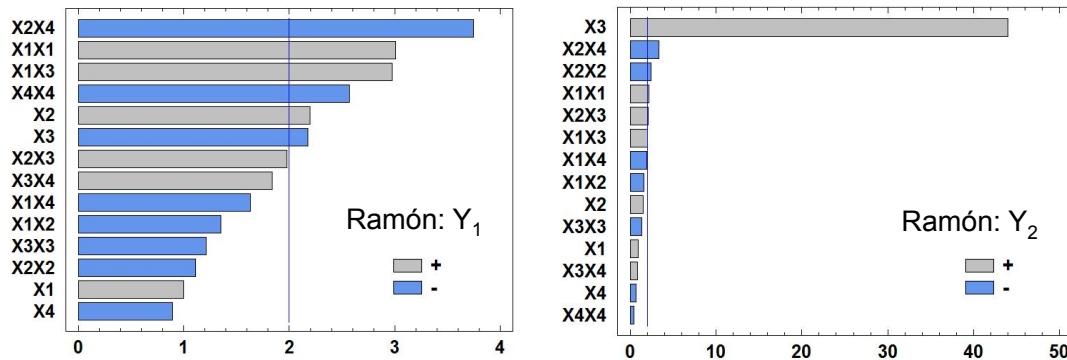


Figura 2.16: Diagrama de Pareto para el ramón del porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y la capacidad de biosorción (derecha)

Los resultados obtenidos para el ramón fueron muy diferentes, ya que en este caso no todos los factores estudiados tuvieron efectos estadísticos significativos, concretamente ni el tratamiento (X₁) ni la concentración del tratamiento (X₄) fueron significativos para el porcentaje de plomo eliminado y sólo la concentración inicial de plomo (X₃) fue significativa en la capacidad de biosorción. Así mismo, la mayoría de las interacción entre las variables tampoco fueron significativas en el proceso de biosorción de plomo con ramón. Cabe destacar que para el caso de la capacidad de biosorción, la concentración inicial de plomo es la variable con mayor significancia, y prácticamente de la única que depende la variable de salida. Los resultados muestran como para el ramón, las distintas condiciones de tratamiento no tienen un efecto significativo en el proceso, ya que todos ellos muestran una respuesta muy alta, y las diferencias observadas entre cada caso estudiado son muy pequeñas, no mostrando además ninguna tendencia clara en las respuestas.

2.3.2.3. Diagrama de los Efectos Principales

En ellas se confirman los resultados obtenidos con los diagramas de Pareto. Estos diagramas permiten conocer rápidamente el cambio en las respuestas al moverse cada una de las variables en el intervalo estudiado, de manera que el factor representado varía en los tres niveles: inferior (-1), intermedio (0) y superior (+1), mientras los otros factores se mantienen constantes en su valor medio. Las gráficas que muestran los principales efectos de cada residuo y para cada respuesta se muestran en las Figuras 2.17 y 2.18 respectivamente.

Para el caso del hueso de aceituna, se observa que todos los factores influyen en el proceso (como se había observado en los diagramas de Pareto), y aunque en la mayoría de los casos no se obtiene una línea recta, sí presentan una tendencia clara de cómo afecta cada factor sobre la respuesta estudiada. Así por ejemplo el porcentaje de plomo eliminado aumenta con el tratamiento básico, al aumentar el pH y al aumentar la concentración del tratamiento, mientras que disminuye cuando aumenta la concentración inicial de plomo. En el caso de la capacidad de biosorción, todas tienen un efecto positivo en la respuesta.

Para el caso del ramón los resultados son muy diferentes. Cabe destacar que la escala de variación del porcentaje de plomo eliminado para el hueso es de 0-80, mientras que para el ramón de 90-100. Es decir, que la variación que se observa con cada factor estudiado es muy pequeña. Este hecho hace que la significancia de las mismas en el proceso sea muy baja. En cuanto a la

capacidad de biosorción, la escala de variación es mucho mayor, pero en ella sólo se muestra significativa la concentración inicial de plomo. Una vez más como para el ramón, la mejora obtenida con los tratamientos no tiene un gran efecto y que la capacidad de biosorción del mismo puede representarse prácticamente en función de la concentración inicial de plomo.

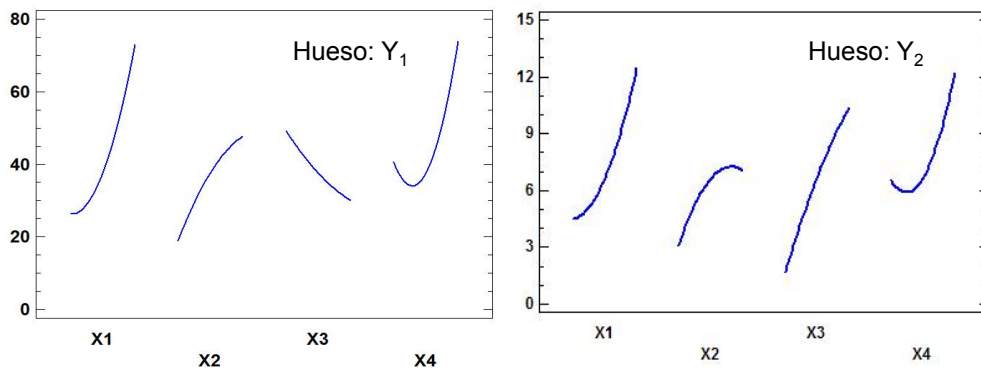


Figura 2.17: Gráfica de los principales efectos para el hueso del porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y la capacidad de biosorción (derecha)

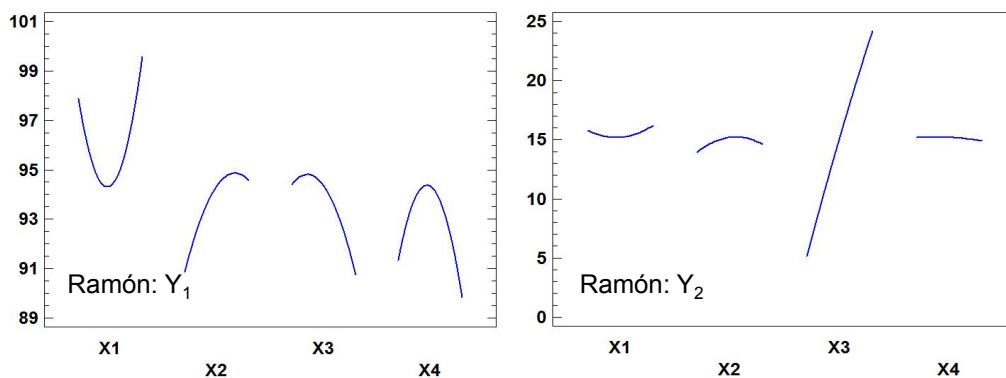


Figura 2.18: Gráfica de los principales efectos para el ramón del porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y la capacidad de biosorción (derecha)

2.3.2.4. Matriz de efectos

Mediante dicha matriz (o tabla) se especifican los efectos calculados de cada uno de los factores respecto de las dos respuestas analizadas. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 2.8 para el hueso de aceituna y el ramón.

Al analizar la tabla de matriz de efectos se observa que para el porcentaje de plomo retenido el mayor efecto lo presenta el agente químico utilizado en el tratamiento (46,67) en el caso del hueso y el pH (3,71) en el caso del ramón. Para el ramón el tipo de tratamiento no tiene tanta importancia porque el ramón sin tratar presenta de por sí valores muy elevados de porcentaje de plomo retenido, por lo que la posible mejora que se consigue con los tratamientos no es demasiado significativa. Para la capacidad de biosorción de plomo el mayor efecto lo presenta la concentración inicial de plomo, siendo este efecto un efecto positivo para ambos residuos (8,74 y 19,04 para hueso de aceituna y ramón respectivamente). Se observa una vez más como para el ramón, la mayoría

Tabla 2.8: Matriz de efectos de las dos respuestas estudiadas para el hueso de aceituna y para el ramón

| Factor | Hueso | | Ramón | |
|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Y ₁ | Y ₂ | Y ₁ | Y ₂ |
| Promedio | 37,54 ± 3,13 | 6,65 ± 0,65 | 94,34 ± 2,07 | 15,20 ± 0,53 |
| X ₁ | 46,67 ± 2,55 | 7,96 ± 0,53 | 1,68 ± 1,69 | 0,40 ± 0,43 |
| X ₂ | 28,82 ± 2,55 | 3,90 ± 0,53 | 3,71 ± 1,69 | 0,67 ± 0,43 |
| X ₃ | -19,14 ± 2,55 | 8,74 ± 0,53 | -3,67 ± 1,69 | 19,04 ± 0,43 |
| X ₄ | 33,28 ± 2,55 | 5,67 ± 0,53 | -1,51 ± 1,69 | -0,28 ± 0,43 |
| X ₁ · X ₁ | 24,11 ± 4,42 | 3,64 ± 0,92 | 8,79 ± 2,92 | 1,63 ± 0,75 |
| X ₁ · X ₂ | 0,64 ± 3,13 | 0,21 ± 0,65 | -2,79 ± 2,07 | -0,87 ± 0,53 |
| X ₁ · X ₃ | 7,90 ± 3,13 | 5,85 ± 0,65 | 6,15 ± 2,07 | 1,05 ± 0,53 |
| X ₁ · X ₄ | -18,21 ± 3,13 | -2,28 ± 0,65 | -3,37 ± 2,07 | -1,03 ± 0,53 |
| X ₂ · X ₂ | -8,60 ± 4,42 | -3,17 ± 0,92 | -3,24 ± 2,92 | -1,83 ± 0,75 |
| X ₂ · X ₃ | 0,91 ± 3,13 | 2,61 ± 0,65 | 4,09 ± 2,07 | 1,11 ± 0,53 |
| X ₂ · X ₄ | -1,52 ± 3,13 | 0,44 ± 0,65 | -7,74 ± 2,07 | -1,78 ± 0,53 |
| X ₃ · X ₃ | 4,19 ± 4,42 | -1,26 ± 0,92 | -3,54 ± 2,92 | -1,00 ± 0,75 |
| X ₃ · X ₄ | 2,92 ± 3,13 | 4,01 ± 0,65 | 3,79 ± 2,07 | 0,45 ± 0,53 |
| X ₄ · X ₄ | 39,46 ± 4,42 | 5,43 ± 0,92 | -7,51 ± 2,92 | -0,34 ± 0,75 |

de los factores y sus interacciones tienen un error de la misma magnitud que su efecto, por lo que no son significativas.

Todos los análisis llevados a cabo indican que el proceso de biosorción para el hueso de aceituna depende mucho de los factores estudiados, incluso de la interacción entre ellos, siendo el resultado de las respuestas una variable compleja en el que intervienen la mayoría de ellos. Sin embargo, para el ramón el efecto de las variables sobre el proceso no es muy claro y no existe una tendencia clara de las mismas, a excepción de la concentración inicial de plomo.

2.3.2.5. Obtención del modelo matemático

Indica la relación que existe entre la variable respuesta y las principales fuentes de variación identificadas anteriormente. El modelo más habitual es el modelo polinomial de segundo grado:

$$Y = \varepsilon + \sum_{i=1}^k \alpha_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i}^k \alpha_i \cdot \alpha_j$$

En este modelo cada una de las respuestas estudiadas (Y₁ y Y₂) está representada por una combinación lineal de términos que se consideran significativos más la combinación cuadrada de los términos que se consideran significativos más un término residual debido a las fuentes de variación no planificada. La bondad de los modelos se ha analizado con tres parámetros estadísticos: el coeficiente de correlación múltiple al cuadrado (R²), la suma de los errores cuadráticos (SSE) y el error cuadrático medio (RMSE). Un modelo representa mejor los datos experimentales cuanto mayor sea el valor de R² (más próximo a 1) y menor sean los valores de SSE y RMSE.

Las ecuaciones de los modelos ajustados para el porcentaje de plomo eliminado y la capacidad de biosorción para el hueso se muestran en las ecuaciones 2.3 y 2.4 respectivamente:

$$\rightarrow Y_1 = 30,23 + 18,80 \cdot X_1 + 11,61 \cdot X_2 - 7,71 \cdot X_3 + 13,40 \cdot X_4 + 9,70 \cdot X_1^2 - 7,33 \cdot X_1 \cdot X_4 + 15,89 \cdot X_4^2 \quad (2.3)$$

$$R^2 = 0,8358; SSE=11360; RMSE=12,07$$

$$\begin{aligned} \rightarrow Y_2 = & 6,65 + 3,98 \cdot X_1 + 1,95 \cdot X_2 + 4,37 \cdot X_3 + 2,84 \cdot X_4 + 1,82 \cdot X_1^2 + 2,92 \cdot X_1 \cdot X_3 - 1,14 \cdot X_1 \cdot X_4 \\ & - 1,58 \cdot X_2^2 + 1,30 \cdot X_2 \cdot X_3 + 2,01 \cdot X_3 \cdot X_4 + 2,71 \cdot X_4^2 \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$R^2 = 0,8554; SSE=451,7; RMSE=2,422$$

Las ecuaciones respectivas para el ramón para el porcentaje de plomo eliminado y la capacidad de biosorción se muestran en las ecuaciones 2.5 y 2.6 respectivamente:

$$\rightarrow Y_1 = 89,34 + 1,75 \cdot X_2 - 1,73 \cdot X_3 + 4,17 \cdot X_1^2 + 2,92 \cdot X_1 \cdot X_3 - 3,66 \cdot X_2 \cdot X_4 - 3,55 \cdot X_4^2 \quad (2.5)$$

$$R^2 = 0,3913; SSE=669,2; RMSE=3,137$$

$$\begin{aligned} \rightarrow Y_2 = & 15,20 + 9,52 \cdot X_3 + 0,81 \cdot X_1^2 + 0,53 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,51 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,91 \cdot X_2^2 + 0,55 \cdot X_2 \cdot X_3 \\ & - 0,89 \cdot X_2 \cdot X_4 \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$R^2 = 0,9632; SSE=183,1; RMSE=1,522$$

Para ver mejor el ajuste de los modelos, así como la dispersión entre los datos experimentales, en las Figuras 2.19 y 2.20 se han representado los valores predichos por el modelo respecto a los experimentales para las dos respuestas estudiadas para el hueso y el ramón respectivamente.

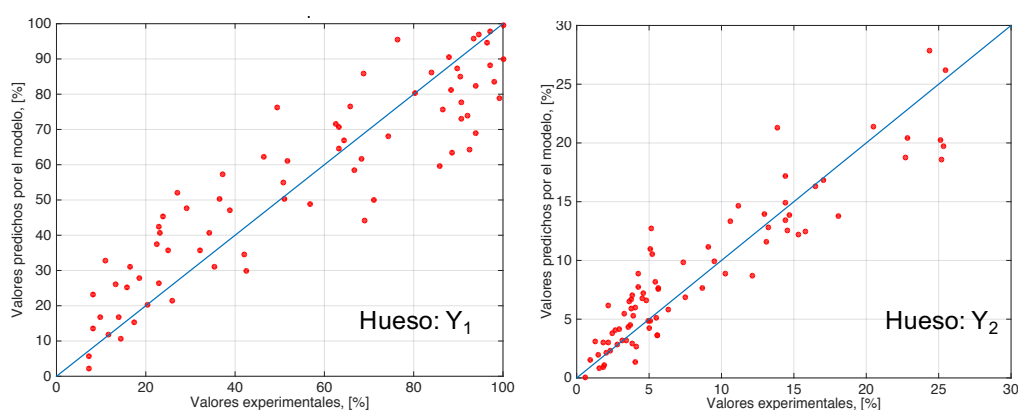


Figura 2.19: Representación de los valores predichos por los modelos obtenidos frente a los valores experimentales para el porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y para la capacidad de biosorción (derecha) para el hueso de aceituna

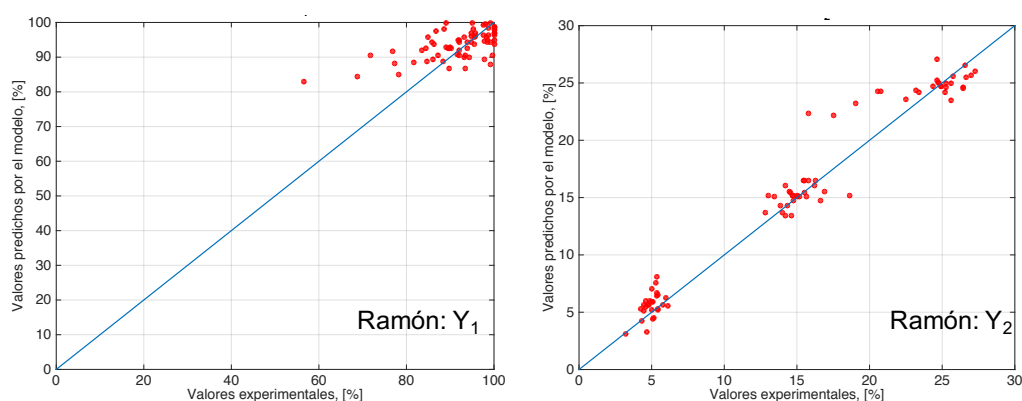


Figura 2.20: Representación de los valores predichos por los modelos obtenidos frente a los valores experimentales para el porcentaje de plomo eliminado (izquierda) y para la capacidad de biosorción (derecha) para el ramón

Analizando tanto las Figuras 2.19 y 2.20, como los índices estadísticos de la bondad del ajuste, se puede observar la correlación del modelo con los datos experimentales. Para el hueso se observa que ambos valores son muy similares, 0,8358 y 0,8554 para el porcentaje de plomo eliminado y la capacidad de biosorción respectivamente. Aunque estos valores no son muy altos, los modelos obtenidos se pueden considerar aceptables, ya que estos están formados por variables muy diferentes entre sí, por lo que el error del modelo se puede considerar dentro de un rango lógico. Sin embargo, en el caso del ramón se observa que el modelo obtenido para el porcentaje de plomo eliminado (Y_1) no ajusta bien los datos, ya que presenta un valor de R^2 muy bajo (0,3913), indicando que el modelo obtenido para esta respuesta no es válido en este caso. Esto puede ser debido a que todos los puntos experimentales para la primera respuesta son $> 85\%$ eliminado, excepto en un caso, por lo que se obtiene más bien una nube de puntos que una distribución en torno a la diagonal. Este efecto se ha comentado también anteriormente, donde se veía que aunque los factores influyen en el porcentaje de plomo eliminado, esta respuesta es muy próxima al 100% en todos los casos y no se podía establecer una tendencia clara de los factores, ya que incluso, un error experimental puede ser superior al porcentaje de aumento o disminución de esta variable. Todo ello hace que el ajuste del modelo no sea bueno. Para la segunda respuesta, la capacidad de biosorción se observa que el modelo obtenido ajustaba bastante bien los resultados experimentales, con un valor de R^2 de 0,9632. Se observa además, que en el caso de la capacidad de biosorción del ramón, la mayor parte del peso del modelo es la influencia de la variable (X_3) obteniendo un ajuste muy bueno. De esta manera se comprueba una vez más, que esta respuesta depende casi exclusivamente de esta variable.

Analizando además el resto de parámetros estadísticos se observa que los resultados experimentales de la capacidad de biosorción (Y_2) se ajustan mejor a los predichos por el modelo, ya que presentan menores valores de SSE y RMSE en ambos casos.

2.3.2.6. Gráficos de superficie

En estos gráficos se representa la superficie de respuesta en función de dos variables, dejando el resto en un punto fijo (en este caso, en el punto intermedio). Este gráfico nos da una idea espacial de cómo varía la respuesta en función de los valores que tome cada una de las variables estudiadas. Como tenemos cuatro variables podríamos hacer siete gráficos diferentes para cada una de las respuestas a estudiar, sin embargo tampoco nos aportaría demasiada información. En

este estudio vamos a analizar únicamente los gráficos de superficie de las dos variables más significativas de cada respuesta, y las dos variables menos significativas, manteniendo las otras dos variables en su punto intermedio. En estos gráficos se han combinado por tanto, dos de los factores y el valor de cada respuesta.

■ Hueso

Teniendo en cuenta esto y según los resultados obtenidos en el apartado 2.3.2.2, las dos variables más significativas para el porcentaje de plomo eliminado fueron el tratamiento realizado (X_1) y la concentración del mismo (X_4) y las menos significativas el pH (X_2) y la concentración inicial de plomo (X_3). De la misma manera, se determinaron como variables más significativas para la capacidad de biosorción del hueso la concentración inicial de plomo (X_3) y el tratamiento realizado (X_1) y las menos significativas el pH (X_2) y la concentración del tratamiento realizado (X_4).

Estas combinaciones de variables han sido representadas en la Figura 2.21, donde se observa las superficies de respuesta para el porcentaje de plomo retirado en función de las variables más significativas (a) y en función de las variables menos significativas (b), y las superficies de respuesta para la capacidad de biosorción en función de las variables más significativas (c) y en función de las variables menos significativas (d).

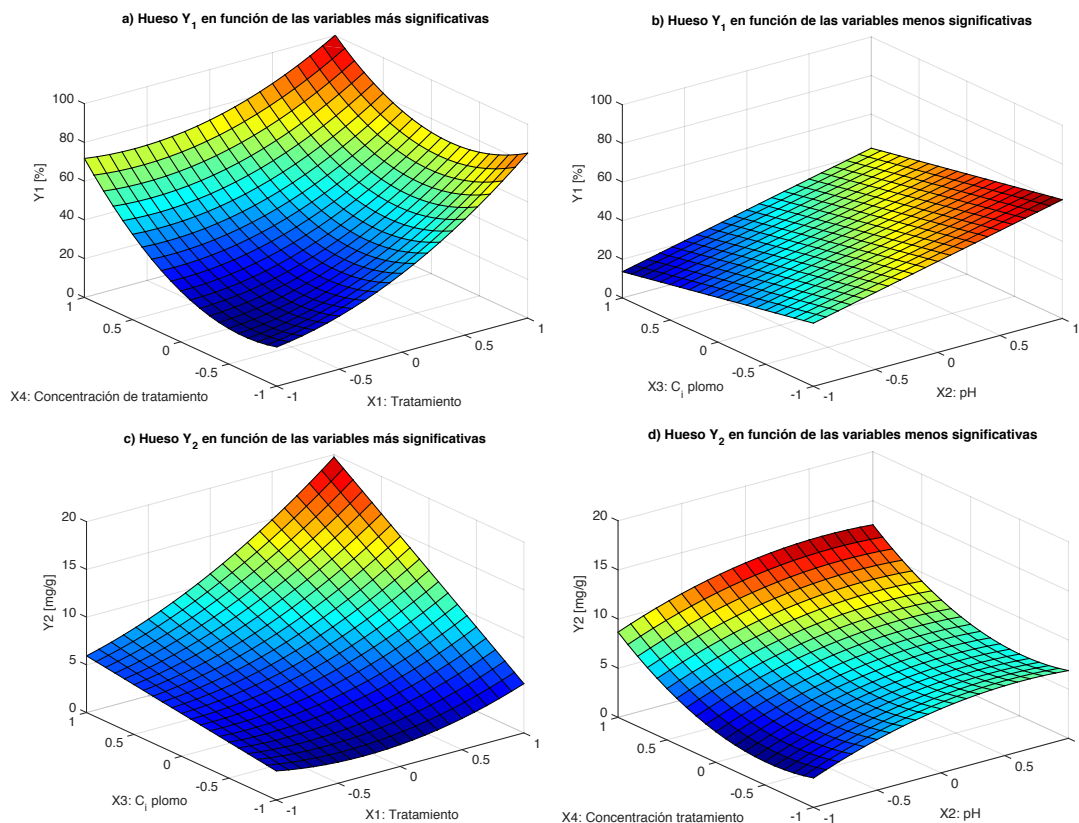


Figura 2.21: Gráficos de superficie del hueso para: a) el porcentaje de plomo retirado en función de las variables más significativas, b) el porcentaje de plomo retirado en función de las variables menos significativas, c) la capacidad de biosorción en función de las variables más significativas y d) la capacidad de biosorción en función de las variables menos significativas

Al analizar las gráficas se observa que para un tratamiento determinado, la distribución de la respuesta Y_1 (Fig. 2.21a) toma un valor máximo, cercano al 100 %, al aumentar la concentración del tratamiento. Sin embargo, para un tratamiento determinado, la distribución de la respuesta Y_2 (Fig. 2.21b) toma un valor máxima al aumentar la concentración de plomo inicial, aumentando más dicha capacidad en el caso del tratamiento con NaOH que para el tratamiento con H_2SO_4 . Sin embargo, el porcentaje de plomo no varía prácticamente cuando las variables al representar son el pH (X_2) y de la concentración inicial de plomo (X_3) (Fig. 2.21c). Lo mismo pasa para la capacidad de biosorción cuando las variables representadas son pH (X_2) y concentración de tratamiento (X_4) (Fig. 2.21d). Una vez más se ponen de manifiesto la importancia de cada variable para cada una de la respuestas estudiadas.

■ Ramón

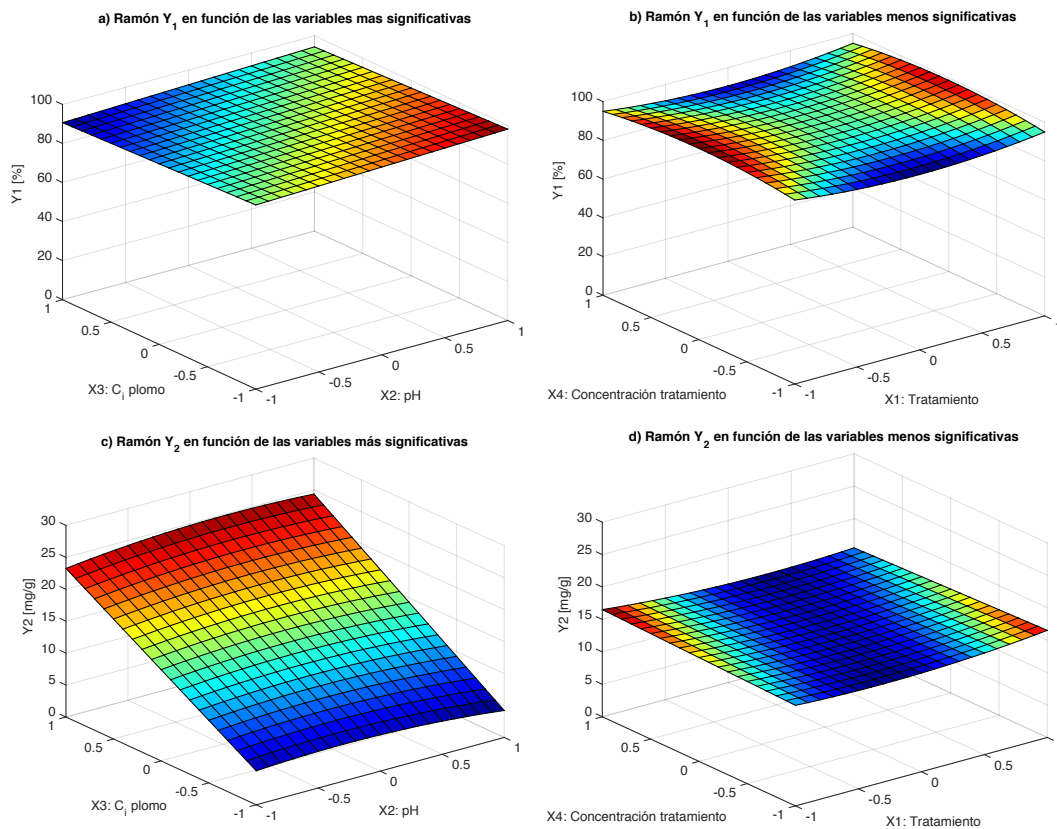


Figura 2.22: Gráficos de superficie del ramón para: a) el porcentaje de plomo retirado en función de las variables más significativas, b) el porcentaje de plomo retirado en función de las variables menos significativas, c) la capacidad de biosorción en función de las variables más significativas y d) la capacidad de biosorción en función de las variables menos significativas

Para el ramón y según los resultados obtenidos en el apartado 2.3.2.2, las dos variables más significativas para las dos respuestas fueron el pH (X_2) y la concentración inicial de plomo (X_3) y las menos significativas el tratamiento realizado (X_1) y la concentración del mismo (X_4). Estas combinaciones de variables han sido representadas en la Figura 2.22, donde se observa las superficies de respuesta para el porcentaje de plomo retirado en función de las variables más significativas (a) y en función de las variables menos significativas (b), y las superficies de respuesta para la capacidad de biosorción en función de las variables más significativas (c) y en función de las variables menos significativas (d).

2.3.2.7. Optimización

Por último, este análisis nos proporciona la combinación de niveles de factores que aumentan al máximo los valores de las respuestas estudiadas. Dando así el valor óptimo para cada variable. Los niveles óptimos de cada una de las variables, en el sistema codificado, y las respuestas obtenidas con los mismos se muestran en las Tablas 2.9 y 2.10 para el hueso y el ramón respectivamente. Hay que tener en cuenta que el modelo obtenido proporciona el máximo absoluto, ya que se ha introducido el tratamiento como un parámetro. Por tanto, en este rango de funcionamiento, esos son los valores que hacen máximos cada respuesta.

Tabla 2.9: Valores codificados para cada factor que hacen óptimas las dos respuestas estudiadas para el hueso de aceituna

| Respuesta maximizada | Valores codificados | | | | Respuestas | |
|---------------------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|-----------------------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Y ₁ , % | Y ₁ , mg/g |
| Y ₁ | +1 | +1 | -1 | +1 | 100 | 6,63 |
| Y ₂ | +1 | +1 | +1 | +1 | 88,82 | 27,83 |
| Y ₁ y Y ₂ | +1 | +1 | +1 | +1 | 88,82 | 27,83 |

Tabla 2.10: Valores codificados para cada factor que hacen óptimas las dos respuestas estudiadas para el ramón

| Respuesta maximizada | Valores codificados | | | | Respuestas | |
|---------------------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|-----------------------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Y ₁ , % | Y ₁ , mg/g |
| Y ₁ | -1 | +1 | -1 | -1 | 100 | 6,79 |
| Y ₂ | +1 | 0 | +1 | 0 | 96,56 | 27,11 |
| Y ₁ y Y ₂ | +1 | 0 | +1 | 0 | 96,56 | 27,11 |

Sin embargo, para un análisis más profundo es necesario conocer la capacidad máxima de biosorción de cada biosorbente, así como tener en cuenta la pérdida de peso con cada tratamiento. Además, el objetivo de esta tesis doctoral es analizar el efecto de cada uno de los tratamientos realizados. Por ello, además de elegir las condiciones óptimas para cada material, se han determinado los óptimos para cada uno de los tratamientos, y así poder analizar más detalladamente el efecto de cada uno de ellos en los dos sólidos estudiados. Estos óptimos para cada uno de los tratamientos y cada uno de los residuos se muestran en las Tablas 2.11 y 2.12 para el hueso y el ramón respectivamente.

Se observa como para el hueso, en todos los tratamientos la concentración que da mejores resultados es la de 2 M y a un pH 5. Como era de esperar, los máximos del porcentaje de plomo se obtienen en estas condiciones para la concentración inicial de plomo menor, mientras que la capacidad de biosorción se maximiza para el valor más alto de esta concentración. Además, si lo que se quiere optimizar son ambas respuestas al mismo tiempo, estos coinciden con los valores de cada parámetro que optimizan la capacidad de biosorción.

Tabla 2.11: Valores codificados para cada factor que hacen óptimas las dos respuestas estudiadas para el hueso de aceituna con cada uno de los tratamientos

| Tratamiento | Respuesta maximizada | V. codificados | | | Respuestas | |
|---|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|-----------------------|
| | | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Y ₁ , % | Y ₂ , mg/g |
| H ₂ SO ₄ X ₁ = -1 | Y ₁ | +1 | -1 | +1 | 65,81 | 6,79 |
| | Y ₂ | +1 | +1 | +1 | 62,12 | 16,31 |
| | Y ₁ y Y ₂ | +1 | +1 | +1 | 62,12 | 16,31 |
| HNO ₃ X ₁ = 0 | Y ₁ | +1 | -1 | +1 | 79,29 | 4,89 |
| | Y ₂ | +1 | +1 | +1 | 63,79 | 20,25 |
| | Y ₁ y Y ₂ | +1 | +1 | +1 | 63,79 | 20,25 |
| NaOH X ₁ = +1 | Y ₁ | +1 | -1 | +1 | 100 | 6,63 |
| | Y ₂ | +1 | +1 | +1 | 88,82 | 27,83 |
| | Y ₁ y Y ₂ | +1 | +1 | +1 | 88,82 | 27,83 |

Tabla 2.12: Valores codificados para cada factor que hacen óptimas las dos respuestas estudiadas para el ramón con cada uno de los tratamientos

| Tratamiento | Respuesta maximizada | V. codificados | | | Respuestas | |
|---|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|-----------------------|
| | | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Y ₁ , % | Y ₂ , mg/g |
| H ₂ SO ₄ X ₁ = -1 | Y ₁ | +1 | -1 | -1 | 100 | 6,79 |
| | Y ₂ | +1 | +1 | +1 | 85,31 | 25,51 |
| | Y ₁ y Y ₂ | +1 | +1 | 0 | 90,72 | 25,02 |
| HNO ₃ X ₁ = 0 | Y ₁ | +1 | -1 | 0 | 92,94 | 5,11 |
| | Y ₂ | +1 | +1 | 0 | 89,47 | 25,25 |
| | Y ₁ y Y ₂ | +1 | +1 | 0 | 89,47 | 25,25 |
| NaOH X ₁ = +1 | Y ₁ | 0 | +1 | 0 | 96,56 | 27,11 |
| | Y ₂ | 0 | +1 | 0 | 96,56 | 27,11 |
| | Y ₁ y Y ₂ | 0 | +1 | 0 | 96,56 | 27,11 |

Los resultados para el ramón, una vez más, no son tan visibles como para el hueso. A pesar de ello, se observa que en general todos los tratamientos proporcionan mejores resultados a una concentración 1 M. Esto puede ser debido a que los tratamientos a 2 M son demasiado fuertes para el ramón, de manera que si la concentración del agente activante es demasiado alta, el material pierde sus propiedades como biosorbente. Por otra parte, cuando el biosorbente ha sido tratado con soluciones ácidas, los resultados óptimos se obtienen cuando se trabaja a pH 5, mientras que para el ramón tratado con la solución alcalina, el mejor pH de trabajo es 4.

2.4. Conclusiones

Los resultados del estudio del efecto de los factores de manera independiente muestran que no existe una tendencia clara para cada uno de ellos. Esto indica que el proceso de biosorción es muy complejo cuando los biosorbentes son activados químicamente, y el tipo de tratamiento influye a su vez con todas las variables que intervienen en el proceso, como el tipo de residuo, el pH, el tratamiento, la concentración del tratamiento, etc. Por tanto, el porcentaje de plomo retirando en cada caso, estará influenciado conjuntamente por todas ellas.

Se ha observado el efecto de la activación química, más notable en el hueso de aceituna que en el ramón, donde en la mayoría de los casos el porcentaje de plomo retirado aumentaba al activar químicamente el material. Sin embargo, los resultados no fueron concluyentes al estudiar independientemente la concentración del tratamiento realizado, aunque se apreciaba una tendencia positiva al incrementar la concentración del mismo para el hueso y negativa para el ramón. El efecto del pH del medio y de la concentración inicial de plomo fueron más marcados para el hueso de aceituna, para el que el porcentaje de plomo eliminado aumentaba al aumentar el pH y disminuir la concentración inicial de metal. Sin embargo, ninguna tendencia clara fue observada para el ramón.

El diseño factorial completo determinó que todos los factores eran significativos para las dos respuestas estudiadas en el hueso, pero en el ramón, el tipo de tratamiento y la concentración del mismo no son significativas para ninguna de las dos respuestas. Además, dicho estudio indicó la fuerte significancia de la concentración inicial de plomo en la capacidad de biosorción del ramón.

Se obtuvieron unos modelos matemáticos para el porcentaje de plomo eliminado y la capacidad de biosorción en función de los cuatro factores estudiados y las interacciones significativas para cada respuesta. Dichos modelos predecían aceptablemente los resultados experimentales para el hueso en el rango de trabajo.

Se determinó que el porcentaje de plomo eliminado no podía ser representado mediante un modelo matemático polinomial de segundo grado, ya que los resultados experimentales no se ajustaban bien al modelo propuesto. Sin embargo, el modelo para la capacidad de biosorción proporcionaba resultados muy similares a los obtenidos experimentalmente, donde se observaba de nuevo el marcado peso de la concentración inicial de plomo en la respuesta.

En los rangos de trabajo seleccionados, las respuestas óptimas del hueso de aceituna se obtuvieron con un tratamiento de NaOH a 2 M, pH 5 y concentración inicial de plomo de 250 mg/L, y las del ramón, con un tratamiento de NaOH a 1 M, pH 4 y concentración inicial de plomo de 250 mg/L.

Finalmente se determinó que para el hueso todos los tratamientos proporcionaban mejores resultados a una concentración de 2 M, y el pH óptimo de trabajo era 5. Mientras que para el ramón, se observó que los mejores resultados fueron a una concentración de tratamiento de 1 M y un pH 5 para los tratamientos ácidos y un pH 4 para el tratamiento básico.

Caracterización físico-química de los biosorbentes

En este Capítulo se realiza una caracterización detallada de los dos residuos tratados químicamente con los agentes y las concentraciones seleccionadas en el Capítulo 2. Las técnicas utilizadas han permitido realizar tanto la caracterización física (análisis granulométrico, análisis morfológico, etc) como la química (análisis elemental, análisis de IR, titulaciones potenciométricas, etc) de ambos residuos tras el tratamiento. Además, se han caracterizado los dos residuos sin tratar para poder comparar los resultados y analizar cómo afecta cada uno de los tratamientos en las propiedades físico-químicas de los mismos. Finalmente se ha estudiado la relación entre los cambios físico-químicos producidos con la mejora en la capacidad de biosorción obtenida para cada uno de ellos. Los principales resultados de este capítulo han sido publicados en Calero et al. (2013b) y Martín-Lara et al. (2013).

3.1. Introducción

La caracterización del biosorbente es un paso fundamental para el desarrollo de modelos que sirvan como herramientas de comprensión de los mecanismos físico-químicos involucrados en el proceso de biosorción, ya que, como se ha comentado en el Capítulo 1 existen gran variedad de biosorbentes, de diferentes orígenes y composiciones. La capacidad de biosorción de metales del material, depende por un lado de la composición y reactividad química (propiedades químicas), que determina y condiciona los mecanismos de retención de los adsorbatos, y por otro lado, de las propiedades físicas del biosorbente, como la densidad, la porosidad, la resistencia mecánica o el tamaño, la forma de partícula, etc. Por todo ello, la caracterización del material biosorbente utilizado es muy importante.

Una buena caracterización del biosorbente, permite por una parte entender mejor todos los mecanismos involucrados en el proceso de biosorción, y por otra parte, predecir el comportamiento de los biosorbentes en el proceso. Por ello, cuanto más detallada sea la caracterización del material, mejor podremos entender todos los procesos físico-químicos involucrados. Así, por ejemplo, de las propiedades ácido-base del biosorbente se deducen los grupos activos presentes en él, lo que ayuda a predecir la capacidad de eliminación de los metales pesados a diferentes valores de pH. Además, también pueden usarse para investigar las interacciones iónicas que se producen durante el proceso (Pagnanelli et al., 2004). De las propiedades morfológicas se deducen el área superficial y el volumen de poros disponibles para la fijación de iones en la superficie del biosorbente. De la composición bioquímica se deduce la proporción de material que interviene

en el proceso y la proporción que se disolverá en el medio. Por todo ello, para una buena caracterización del material biosorbente, será necesario tanto una caracterización física como química. Los análisis que se suelen realizar para cada una de estas caracterizaciones son los siguientes:

- **Análisis granulométrico.** La distribución de tamaños del biosorbente es muy importante, ya que está estrechamente ligada a la superficie de contacto, como a la densidad del material. Son numerosos los autores que realizan un análisis granulométrico del biosorbente para su caracterización (Safa and Bhatti, 2010; Pakshirajan et al., 2013; Sarada et al., 2013). Desde el punto de vista del análisis granulométrico nos interesa un material que tenga la mayor parte de sus partículas de un tamaño pequeño. Sin embargo, si se trabaja en continuo hay que tener en cuenta que un tamaño excesivamente pequeño puede llegar a obstruir la columna.
- **Análisis morfológico.** Consiste en analizar la superficie del biosorbente. Suele llevarse a cabo mediante análisis microscópico, siendo la más frecuente la Scanning electron microscope (SEM). De esta manera, se puede analizar la superficie del biosorbente, su forma, el aspecto, el número de poros, la forma de los mismos, etc., que son propiedades muy importantes para la capacidad de biosorción de un material. Son numerosos autores los que utilizan esta técnica de caracterización, para analizar tanto el material original, como tras un proceso de activación o de biosorción (Arief et al., 2008; Zhang et al., 2012; Sarada et al., 2013).
- **Análisis superficial.** Consiste en determinar distintas propiedades superficiales del biosorbente tales como el área superficial (interna y externa), el número de poros, el volumen de poros, el diámetro medio de los mismos, etc. Este tipo de análisis se presenta como clave en la caracterización de un material para determinar su potencial como biosorbente (Tran et al., 2015). Una de las características más importantes que debe presentar un material adsorbente es una elevada superficie específica que permita tener un mayor número de centros activos disponibles para interaccionar con el soluto. Los resultados encontrados en bibliografía para el tipo de materiales estudiados suelen ser bajos, y están en torno a 0,6 m²/g para el hueso de aceituna (Driss-Alami, 2010) y 1,64 m²/g para la poda del olivo (Mutjé et al., 2006). Estos valores están en el mismo rango de otros residuos vegetales sin tratar, entre 3,41 y 25,97 m²/g (Oo et al., 2009; Driss-Alami, 2010; Chen et al., 2011; Tran et al., 2015). La superficie específica es además una de las propiedades que suelen mejorar más con los tratamientos químicos.
- **Densidad real y densidad aparente.** Este factor es importante porque relaciona la masa de biosorbente con el volumen que ocupa. La densidad aparente es una medida del grado de empaquetamiento de un sólido en el interior de un recipiente. Principalmente cuando se trabaja en continuo, este parámetro es importante, ya que según la densidad del material, una misma cantidad de biosorbente ocupará un mayor o menor volumen en la columna. Por esta razón, cuando se trabaja en continuo, uno de los factores que más se estudian es la cantidad de biosorbente, bien en masa, o en altura de lecho (altura que ocupa en la columna una determinada cantidad de biosorbente).
- **Pérdida por calcinación.** La pérdida por calcinación suele utilizarse como parámetro indicativo del contenido en materia orgánica de un material. Las pérdidas por calcinación han sido analizadas para muchos biosorbentes, obteniendo valores elevados en el caso de las algas, reflejando así el alto contenido en materia orgánica de las mismas (>80 %) (Ahmady-Asbchin et al., 2008; Izquierdo, 2010). Sin embargo, la pérdida por calcinación de otros materiales como la turba es mucho más baja, debido a su elevado grado de mineralización y

su naturaleza inorgánica (Izquierdo, 2010). Desde este punto de vista, nos interesa un material con una alta pérdida de calcinación, es decir, con un bajo porcentaje de materiales inorgánicos.

- **Análisis elemental.** Consiste en determinar los porcentajes de nitrógeno, carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno. Para ello se suele quemar una muestra de biosorbente en ausencia de oxígeno y se mide la masa de cada uno de los productos de combustión (NO_2 , CO_2 , SO_2 y H_2O) para calcular así los porcentajes de cada uno de los elementos. El contenido en oxígeno se calcula por diferencia. En general, el contenido en C, H y O de los biosorbentes varía según su origen y composición. En el caso de los residuos los valores típicos se suelen encontrar en el intervalo del 40-50% de C, del 5-10% de H y del 40-50% de O. Siendo el N y S los elementos minoritarios. Este análisis es importante porque el contenido en estos elementos indican la concentración de grupos que juegan un papel importante en la biosorción, así como la concentración de grupos oxigenados o del contenido de la fracción inorgánica.
- **Análisis próximo.** Consiste en la determinación del contenido en humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas. Este análisis viene definido por la ASTM. Dentro de este análisis es muy importante el contenido en cenizas, principalmente si el biosorbente una vez saturado puede utilizarse como combustible. El contenido de cenizas de este tipo de materiales es inferior al 10% en la mayoría de los residuos agrícolas (Leyva-Ramos et al., 2011; Sen et al., 2015; Salman et al., 2015).
- **Titulaciones potenciométricas.** Se utilizan principalmente para cuantificar los grupos activos con propiedades ácido-base, grupos tales como el grupo carboxílico que es uno de los grupos generalmente involucrados en la eliminación de metales de efluentes acuosos por biosorción. Además, permiten obtener el valor de pH_{zpc} , que corresponde al valor del pH al cual la densidad de carga superficial del adsorbente es 0. El pH_{zpc} da información sobre la ionización de los grupos funcionales y su interacción con las especies metálicas en solución. A partir de este valor se puede determinar la tendencia a adsorber especies catiónicas. Así, en soluciones con pH mayor que el pH_{zpc} , la superficie del material estará cargada negativamente y podría interactuar con especies de metales positivos, mientras que a pH inferiores del pH_{zpc} , la superficie del sólido estará cargada positivamente (Sen et al., 2015). Los valores de pH_{zpc} encontrados en bibliografía para el hueso y el ramón están en torno a 5 (Calero et al., 2009).
- **Análisis FTIR.** Consiste en determinar los grupos activos existentes en el biosorbente y las frecuencias de vibración de cada uno de ellos, para así determinar los principales grupos funcionales existente en el biosorbente. Esta técnica complementa a la anterior (titulaciones potenciométricas) en la determinación de los grupos activos implicados en el proceso de biosorción. Suele representarse mediante un espectro y, a partir de este se analizan los diferentes picos obtenidos. La mayoría de los autores coinciden al determinar que los grupos más influyentes en el proceso de biosorción son los anillos aromáticos, carboxilos, alcoholes, cetonas, aldehídos y amidas (Leyva-Ramos et al., 2011; Zhang et al., 2012; Ahmed and Mohammad, 2014; Tran et al., 2015).
- **Determinación del contenido en lignina y holocelulosa.** La capacidad de biosorción viene determinada por la presencia de determinados grupos, carboxilo, hidroxilo, fenólicos, etc, en el material. Por tanto, el contenido en lignina, celulosa y hemicelulosa de un material está muy ligado a su capacidad de biosorción, ya que estos polímeros son conocidos por la

gran cantidad de grupos hidroxilos y fenólicos. Un mayor contenido en estos componentes favorecerá el carácter biosorbente del material estudiado. Este análisis se suele llevar a cabo siguiendo las correspondientes normas TAPPI, y para todos los residuos agroindustriales se encuentran unos resultados similares, del mismo orden de magnitud. Dentro de los materiales lignocelulósicos, los residuos procedentes de las plantas son los que presentan un mayor contenido en celulosa (>40%), mientras que las semillas y las cáscaras de las mismas son las que presentan un mayor contenido en lignina (>30%) (Tran et al., 2015). Leyva-Ramos et al. (2011) obtuvieron unos porcentajes de lignina y celulosa en torno al 26 y 36% respectivamente para el maíz y Deniz (2013) unos valores del 30 y 36% para la lignina y celulosa respectivamente en la cáscara de almendra. Sin embargo, Sen et al. (2015) obtuvieron unos valores del 28 y 50% para la corteza de madera.

- **Determinación del Carbono Orgánico Total Disuelto.** Se determina mediante la diferencia entre la concentración de carbono total y el carbono inorgánico presente en la muestra. El TOC es una medida directa de la contaminación orgánica que causa el biosorbente. Un alto contenido orgánico disuelto es siempre indeseable, ya que la contaminación orgánica puede afectar directamente a una posible aplicación industrial de esta tecnología. En este aspecto los tratamientos de biosorbente también suelen mejorar las características del mismo, ya que suelen disminuir su contenido en TOC, mejorando su utilidad como biosorbente.

Por otra parte, existen diferentes tratamientos para aumentar la capacidad de biosorción de los materiales. Estos tratamientos comprenden desde una molienda o tamizado del biosorbente para obtener un tamaño más adecuado del mismo, hasta una etapa de carbonización o de oxidación para obtener un carbón activo derivado del material con mayor capacidad de biosorción. Hay que tener en cuenta además que cualquier pretratamiento que se realice a un material cambiará sus propiedades físico-químicas. En este punto, analizar los cambios que se obtienen tras los tratamientos es muy importante para conocer mejor todos los procesos que intervienen en el proceso y poder así relacionar los resultados en la capacidad de biosorción tras los tratamientos con los cambios producidos por los mismos.

Tras el estudio realizado en el Capítulo 2 se han elegido unas condiciones de tratamiento para cada biosorbente y se ha realizado una detallada caracterización de los mismos antes y después de ser tratados químicamente.

3.2. Materiales y métodos

En este capítulo se han caracterizado los dos biosorbentes sin tratar y tras ser tratados con los tres agentes (H_2SO_4 , HNO_3 y $NaOH$) a una concentración 2 M para el hueso de aceituna y 1 M para el ramón. Como se comentó en el Capítulo 2, los primeros cambios fueron observados inmediatamente tras los tratamientos, ya que ambos materiales cambiaron su aspecto físico (aunque más notable en el ramón). Las Figuras 3.1 y 3.2 muestran el aspecto del hueso y del ramón después de cada uno de los tratamientos respectivamente.



Figura 3.1: Aspecto del hueso de aceituna tras ser tratado con a) H₂SO₄ 2 M, b) HNO₃ 2 M y c) NaOH 2 M.



Figura 3.2: Aspecto del ramón tras ser tratado con a) H₂SO₄ 1 M, b) HNO₃ 1 M y c) NaOH 1 M.

Comparando las Figuras 3.1 y 3.2 con las de los residuos sin tratar, 2.1 y 2.2, se observa a simple vista que los materiales han cambiado tras ser tratados químicamente. Así el tratamiento con HNO₃ proporciona al material un color anaranjado, mientras que el tratamiento con NaOH aclara el color de la muestra. El tratamiento con H₂SO₄ no produce cambios tan visibles en los materiales. Para una caracterización y comparación más exhaustiva, los materiales de partida y los obtenidos tras los tratamientos químicos se caracterizan mediante una serie de técnicas analíticas e instrumentales que se detallan a continuación.

3.2.1. Análisis de caracterización de los biosorbentes

3.2.1.1. Análisis granulométrico

Se ha realizado un estudio granulométrico de los biosorbentes sin tratar y tratados con los distintos agentes, con objeto de determinar la distribución de tamaños de los mismos después de su trituración y una vez que han sido sometidos al tratamiento correspondiente. Para ello, se ha procedido a la trituración del sólido sin tratar y su posterior separación por tamaños, utilizando tamices normalizados de la serie A.S.T.M. (American Society for Testing Materials) con los tamaños de malla que se recogen en la Tabla 3.1. Los sólidos tratados químicamente han sido tamizados directamente tras la etapa de secado.

Tabla 3.1: Tamices normalizados A.S.T.M. utilizados en el estudio granulométrico de los biosorbentes

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

Para realizar el estudio granulométrico de los dos residuos, se toman 10 g de muestra secada y previamente tamizada a un tamaño menor de 1,00 mm. Una vez tamizado, se pesa la cantidad de muestra retenida en cada tamiz, determinando posteriormente el porcentaje que representa cada fracción con respecto al total de muestra inicial tamizada. Hay que indicar, que los tratamientos de los biosorbentes se han realizado con un tamaño de partícula inferior a 1,00 mm, por lo que en el estudio granulométrico realizado no aparece el tamaño de partícula >1,00 mm.

3.2.1.2. Determinación de la densidad real y la densidad aparente

La densidad real se determinó mediante el analizador de densidad real "PicnmetroAccuPyc™ 1340", operando con la técnica de desplazamiento con un total de 10 purgas y 10 ciclos y utilizando como gas el Helio. Todos los análisis se realizaron a una temperatura de 27 °C.

Por otro lado, la densidad aparente es una medida del grado de empaquetamiento de un sólido en el interior de un recipiente y en este caso es un parámetro más importante en el proceso de biosorción. La densidad aparente se determinó por pesada en balanza analítica de la cantidad de sólido necesaria para ocupar un volumen determinado, con el sólido homogéneamente distribuido. Para minimizar el error manual, se determinó el valor de densidad obtenido con las pesadas para tres volúmenes diferentes (10, 20 y 30 cm³) y se obtuvo un valor medio de las tres.

3.2.1.3. Determinación de la superficie específica y la porosidad

La determinación de la superficie específica y la porosidad de los residuos se llevó a cabo en el laboratorio de "Sólidos Porosos" de la Universidad de Jaén. En el análisis para la caracterización de la superficie porosa de sólidos, los parámetros a determinar fueron el área superficial (externa e interna), el volumen y la distribución de tamaño de poro, que son propiedades físicas importantes para determinar particularidades de los residuos. La estructura porosa se analiza mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K y ensayos de porosimetría de mercurio, a fin de cubrir completamente los intervalos de micro, meso y macroporosidad.

3.2.1.4. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido responde a las siglas SEM procedentes de su nombre en inglés *Scanning Electron Microscopy*. Este análisis sirve para determinar el tamaño de partícula y porosidad de cada uno de los biosorbentes, así como para estudiar los cambios morfológicos de la superficie de los mismos después de los tratamientos químicos. El análisis SEM se realizó para el hueso y el ramón sin tratar y para los biosorbentes tratados en las condiciones óptimas, es decir, para el hueso tratado a 2 M y para el ramón tratado a 1 M.

El microscopio electrónico de barrido, (SEM) es un instrumento que barre o escanea la superficie de objetos con un fino haz de electrones y reconstruye una imagen de esa superficie muy ampliada a partir de los electrones secundarios emitidos por la superficie del objeto.

Para llevar a cabo este análisis, las muestras se montan previamente sobre unos portamuestras de aluminio de 12,5 mm de diámetro, utilizando pegamento de plata. Para asegurar la conductividad de las muestras, éstas se cubren con una fina capa conductora de oro. Las muestras ya preparadas, se introducen en la cámara del microscopio donde se someten a un alto vacío para que las moléculas del aire no interfieran con el haz de electrones. Para la metalización con oro se utiliza un metalizador Polaron E 5000, ubicado en el Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada.

3.2.1.5. Análisis elemental

El análisis elemental se realiza utilizando un analizador elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS, que permite realizar la determinación simultánea del porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en 15 min. Este análisis se realizó para el hueso sin tratar y con los tratamientos a 2 M, y para el ramón sin tratar y el tratado a 1 M.

Este método se fundamenta en una combustión rápida (o flash) de las muestras orgánicas, que se quema gracias al uso de catalizadores, transformándose todo el hidrógeno en H₂O, el nitrógeno en N₂, el carbono en CO₂ y el azufre en SO₂. Los gases resultantes se pasan por una columna cromatográfica para separarlos y cuantificarlos. El contenido de oxígeno se determinó indirectamente por la diferencia.

3.2.1.6. Análisis próximo

El análisis próximo se define por la ASTM como la determinación mediante métodos previamente descritos del contenido en humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas.

La humedad se determina después de secar la muestra en una estufa a 60 °C siguiendo la metodología descrita por Pepper et al. (1952). La humedad de los sólidos se calcula por la diferencia de peso entre una misma muestra húmeda y después de haberse secado en la estufa hasta obtener un peso constante. La humedad de las muestras tratadas no se realizó, ya que se considera que estas están secas debido a que tras el tratamiento han sido sometidas a un proceso de secado a 50 °C.

$$\% \text{humedad} = \frac{\text{peso}_{\text{inicial}} - \text{peso}_{\text{final}}}{\text{peso}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

El contenido en **material volátil** se ha realizado conforme a UNE 32-019-84. Se introdujeron las muestras en la estufa a 900°C durante 7 minutos y el contenido en material volátil se determina por diferencia de pesada.

$$\% \text{volatiles} = \frac{\text{peso}_{\text{inicial}} - \text{peso}_{\text{final}}}{\text{peso}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

El contenido en **cenizas** se determinó según la TAPPI T 211 (TAPPI, 2012). El procedimiento a seguir consiste en pesar 2 g aproximadamente de muestra en un crisol y llevarlos a la mufla a 575 ± 25 °C durante 3 horas, hasta pesada constante. Para evitar los humos se empieza a calentar desde la temperatura ambiente, manteniendo la mufla abierta hasta los 300 °C. Hay que controlar bien la

temperatura, ya que temperaturas demasiado bajas dejan residuos carbonosos y demasiado altas provocan la volatilización de parte de los componentes. Los resultados se expresan en % cenizas.

$$\% \text{cenizas} = \frac{\text{peso}_{\text{cenizas}}}{\text{peso}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

El contenido de **carbono fijo** se determinó por diferencia, teniendo en cuenta el resto de componentes.

$$\% \text{Carbono}_{\text{fijo}} = 100 - (\% \text{humedad} + \% \text{volátiles} + \% \text{cenizas}) \quad (3.4)$$

3.2.1.7. Determinación del contenido en lignina y holocelulosa

El procedimiento para determinar el contenido en lignina y holocelulosa es un procedimiento secuencial, que implica una serie de pasos intermedios, para obtener un residuo libre de extractos. En la Figura 3.3 se esquematiza el proceso seguido.

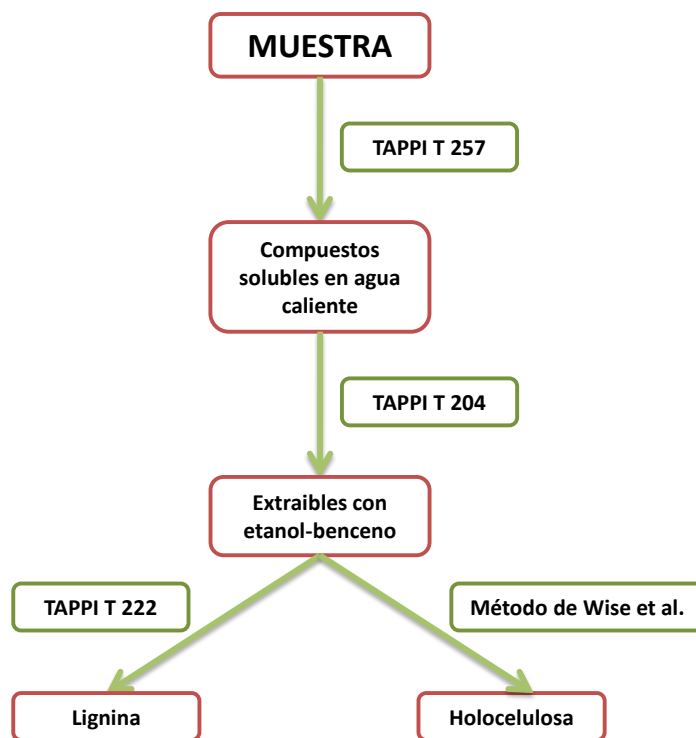


Figura 3.3: Esquema del proceso seguido para la determinación del contenido en lignina y holocelulosa de la muestra. [Fuente: Elaboración propia]

Para obtener el residuo libre de extractos se procede a eliminar los compuestos solubles en agua caliente y los solubles en etanol-benceno. A partir de este residuo se determina el contenido en lignina y celulosa del material original. Con el fin de cerrar el balance de materia, comprobar que los porcentajes de lignina y holocelulosa obtenidos son correctos y obtener estos porcentajes referidos al residuo original se ha cuantificado el porcentaje de cada uno de los compuestos eliminados en las etapas previas.

■ Solubilidad en agua caliente (Norma TAPPI T 257)

Para determinar la solubilidad en agua caliente se pesan 2 g de muestra (P1) y se añaden en un vaso de precipitado con 100 mL de agua previamente calentada a más de 80 °C. Se calienta en un baño durante 3 horas a 100 °C, agitando esporádicamente. Una vez finalizado este periodo se filtra la muestra con una placa del número 2 tarada previamente, lavándose con agua caliente. Posteriormente, se seca en una estufa a 100°C aproximadamente durante 24 horas y se pesa (P_{final}). Las pérdidas en agua caliente se expresan en % sobre base seca y se obtienen mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{solubles} = \frac{P1 - P_{\text{final}}}{P1} \cdot 100 \quad (3.5)$$

■ Extraíbles con etanol-benceno (Norma TAPPI T 204)

Determinadas sustancias como resinas, ceras, grasas, aceites, clorofilas, etc no son solubles en agua caliente. Por ello es necesario realizar una extracción con etanol-benceno.

Para la extracción con etanol-benceno se toma una muestra de 20 g aproximadamente (P2) en un cartucho de papel de filtro. Dicho cartucho se introduce en un extractor Soxhlet que se acopla a un matraz erlenmeyer de boca esmerilada y a un refrigerante. Se añade etanol-benceno (1:2) hasta una sifonada y algo más de media. Se realizan extracciones hasta que no se aprecie coloración en el sifón, aunque no debe pasarse de 6 horas. Se retira el disolvente y se deja el extracto hasta que se tenga un pequeño volumen en el matraz, que se deja un tiempo a temperatura ambiente para su evaporación. A continuación se introduce en una estufa a 100°C aproximadamente hasta que quede el residuo seco (punto de caramelo). El matraz tarado previamente se pesa una vez frío (PE_{final}) y se obtiene por diferencia el contenido de extracto. El resultado se expresa en % sobre base seca.

$$\% \text{Extractos} = \frac{P2 - PE_{\text{final}}}{P2} \cdot 100 \quad (3.6)$$

La muestra del interior del cartucho (libre de extractos) se extiende y se deja secar a temperatura ambiente. Esta es la muestra de partida para las siguientes etapas.

■ Lignina (Norma TAPPI T 222)

La lignina es un polímero que se encuentra principalmente en la lámina media de la pared celular y en las capas de la pared celular. Es de vital importancia para el organismo vegetal ya que desempeña funciones en el transporte de agua, nutrientes y metabolitos en el sistema vascular facilitado por sus propiedades como estructura macromolecular. Presenta un aspecto entrecruzado que es importante para la permeabilidad de los poros entre las células vegetales. Los grupos funcionales característicos de la lignina son: C-O, C=O, y O-H.

La determinación del contenido de lignina de nuestros residuos se realizó mediante la Norma TAPPI T222. Se pesa aproximadamente 1 g (P3) de muestra colocándolo en un vaso de precipitado al que se añaden 15 mL de ácido sulfúrico al 72 %, agitando esporádicamente durante 2 horas a 12-15 °C. Después se trasvasa el contenido del vaso a un matraz, completando el volumen hasta 600 mL con agua. Se hierve a reflujo durante 4 horas. Se filtra en una placa del número 3, previamente tarada, y se lava con agua caliente hasta pH neutro. Se seca en estufa a 100-105 °C durante 24 horas, pesándose una vez frío (PL_{final}). Los resultados

se expresan en % lignina (ec. 3.7) o en % sobre base seca y sin extractos (ec. 3.8):

$$\% \text{Lignina} = L = \frac{PL_{\text{final}}}{P_3} \cdot 100 \quad (3.7)$$

$$\% \text{Lignina}_{\text{base seca}} = L \cdot \frac{P_{\text{seca}}}{P_{\text{sin}}} \cdot 100 \quad (3.8)$$

donde L es el % de lignina obtenida en el ensayo, P_{seca} el peso de la muestra seca y P_{sin} es el porcentaje de muestra sin extractos ni solubles.

■ Holocelulosa (Método de Wise)

Las celulosas se encuentran presentes en la célula vegetal como microfibrillas empaquetadas muy densamente, conteniendo zonas amorfas y cristalinas. Proporcionan rigidez a la pared celular. Son insolubles en agua, pero se disuelven en ácidos.

La determinación del contenido en holocelulosa de los residuos se realizó mediante el Método de Wise et al. (1946). Este método se base en que el dióxido de cloro que se desprende en los sucesivos tratamientos con clorito sódico, ataca y disuelve la lignina, permaneciendo inalterables los hidratos de carbono.

El procedimiento consiste en pesar 5 g (P_4) aproximadamente de muestra y llevarlos a un erlenmeyer, añadiendo 160 mL de agua. Se calientan en baño maría a 75-80 °C y se añaden 1,5 g de clorito sódico y 10 gotas de acético glacial concentrado, (siempre se ha de adicionar el acético antes que el clorito). Se agita periódicamente y cada hora se añade otra dosis de clorito sódico y de acético, hasta un total de 3 tratamientos. Si no blanquea se continúan los tratamientos. Después se enfría con hielo y se filtra en una placa del número 2, previamente tarada, lavándose con agua fría y a la que se añade un poco de acetona. Se seca en estufa a 100°C aproximadamente durante 24 horas y se pesa (PH_{final}). Los resultados se expresan en % holocelulosa (ec. 3.9) o en % sobre base seca y sin extraer (ec. 3.10) :

$$\% \text{Holocelulosa} = H = \frac{PH_{\text{final}}}{P_4} \cdot 100 \quad (3.9)$$

$$\% \text{Holocelulosa}_{\text{base seca}} = H \cdot \frac{P_{\text{seca}}}{P_{\text{sin}}} \cdot 100 \quad (3.10)$$

donde H es el % de holocelulosa obtenida en el ensayo, P_{seca} el peso de la muestra seca y P_{sin} es el porcentaje de muestra sin extractos ni solubles.

3.2.1.8. Determinación del Carbono Orgánico Total Disuelto

La medida se realiza mediante el equipo específico “TOC-V CSH” de la casa Shimadzu. Este equipo utiliza para el análisis de las muestras un método de combustión oxidativa, que es un método extensamente usado y recomendado por los estándares analíticos internacionales. El principio de medida del mismo consiste en determinar en primer lugar el contenido en carbono total

(CT) y, seguidamente, el contenido de carbono inorgánico (CI), de modo que por diferencia se obtiene el valor del carbono orgánico total (COT).

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (3.11)$$

Para la determinación del carbono total el equipo cuenta con un reactor de combustión tubular relleno de catalizador (cobre-platino) que se calienta a 680 °C. El gas portador (aire sintético de alta pureza) entra de forma continua al reactor y a un flujo controlado de 150 mL/min. La muestra es introducida mediante un inyector automático al reactor de combustión, de manera que todo el carbono presente en la muestra es transformado en CO₂. El gas portador, que contiene los productos de combustión del reactor, pasa por unos sistemas de humidificación y enfriamiento, un scrubber de halógenos y, finalmente por una celda localizada en el interior de un analizador de gases por infrarrojo no dispersivo (NDIR) donde se detecta el CO₂. La señal de salida del NDIR es en forma de pico, de manera que el área, que es calculada por un procesador de datos, está relacionada proporcionalmente con la cantidad de CT presente en la muestra.

El carbono inorgánico es determinado mediante un reactor en el que el gas portador se encuentra fluyendo continuamente en forma de pequeñas burbujas en el seno de una solución de ácido fosfórico al 25%. Al inyectar la muestra en el reactor, todo el carbono presente en la misma en forma de CO₂ disuelto, carbonato o bicarbonato, es transformado en CO₂ gaseoso que es arrastrado y detectado por el NDIR del mismo modo descrito anteriormente para el CT.

Para la obtención de los valores de COT en mg/L se precisa determinar previamente los valores de CT e CI en mg/L. Para ello se han de transformar los datos de área del detector NDIR en unidades de concentración con la ayuda de las correspondientes rectas de calibrado. Para obtener las rectas de calibrado se emplean disoluciones patrón CT y CI, y se realizan rectas de calibrado a altas y bajas concentraciones. En función de la concentración de la muestra, el equipo utilizará una u otra para obtener el dato del COT.

Una vez que se disponen de todas las muestras a analizar se colocan en el automuestreador y se programa la aplicación informática del "TOC-V CSH" para que realice las medidas oportunas de forma automática. El resultado final proporcionado es la media de 3 tomas realizadas por el equipo.

3.2.1.9. Titulaciones potenciométricas

Las titulaciones potenciométricas se realizan con un valorador automático, marca Metrohm, modelo Titrino Basic 794. La titulación es una técnica analítica en la que una cantidad de analito (A) presente en una muestra se calcula a partir del volumen de una solución de reactivo (B) de concentración exactamente conocida. El punto en que se ha adicionado el volumen de reactivo necesario para reaccionar estequiométricamente con el analito se llama punto de equivalencia y permite la determinación del valor del pH al cual tiene lugar la protonación/desprotonación de los grupos ácidos presentes en la superficie del biosorbente y, por tanto, de la caracterización de los mismos.

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. El punto de carga cero de los residuos se determinó también mediante los datos obtenidos de las titulaciones potenciométricas.

Para la realización de las titulaciones potenciométricas se pesa 2 g de residuo seco y se introducen en el reactor (150 mL) con 50 mL de agua desionizada y libre de CO₂ (mediante burbujeo

con nitrógeno durante media hora antes de empezar el experimento y utilizando el agua previamente hervida). Posteriormente se procede a la realización de la rama básica, para lo que se titula la suspensión con una disolución de NaOH 0,1 M a una temperatura constante de 25 °C, mediante el uso de un reactor encamisado, y a una velocidad de agitación de 300 r.p.m. El tiempo de espera entre cada adición de titulante es de 2 minutos y el volumen de titulante añadido es de 75 μ L. La mezcla se mantiene bajo una corriente de nitrógeno para evitar la disolución del dióxido de carbono en la solución y se va registrando el pH usando un electrodo de cristal (Martín-Lara et al., 2008). Finalmente se repite el proceso para la titulación ácida con HCl 0,1 M. Los ensayos se han realizado por duplicado, considerándose los valores medios en los cálculos posteriores.

3.2.1.10. Infrarrojos

El análisis infrarrojo se realiza con un espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier, marca Perkin-Elmer, STA 6000. Dicho análisis se nombra mediante las siglas FTIR, correspondientes a su nombre en inglés, *Fourier transform infrared*. El fundamento de este análisis se basa en las bandas a diferentes números de onda que aparecen en el espectro infrarrojo (IR) y que representan los diferentes tipos de enlace en un compuesto químico. Este número de onda es directamente proporcional a la energía de la radiación en el rango del infrarrojo coincidente con las energías de vibración del enlace. Un enlace puede tener varios modos vibracionales, dependiendo del tipo de movimiento de los átomos al vibrar, haciendo que las bandas de absorción en el espectro infrarrojo para un enlace sean únicas en cuanto a su longitud de onda y a su forma. Un espectro de IR es como una “huella dactilar” de la molécula y esto implica que es una técnica idónea para identificar compuestos orgánicos o inorgánicos puros, aunque no es tan adecuada para cuantificarlos.

Para ello se introduce 1 mg aproximadamente de residuo seco previamente tamizado a un tamaño inferior de 250 μ m en el espectrofotómetro de IR. Esta muestra se analiza con el espectrofotómetro en el rango de 4000- 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

3.2.1.11. Determinación del porcentaje de pérdidas tras el tratamiento

Por otra parte, también hay que tener en cuenta que todos los tratamientos químicos realizados a los biosorbentes para aumentar su capacidad de biosorción producen una pérdida biomasa más o menos importante. Esta pérdida se debe entre otras cosas al ataque de los agentes químicos, la solubilidad de parte de los componentes en la disolución o la pérdida de masa en el lavado y filtrado de la biomasa.

Este porcentaje de pérdida se determinó mediante la diferencia de peso entre la muestra inicial antes del tratamiento y el peso de la muestra tras el tratamiento, una vez lavada, filtrada y secada.

$$\% \text{Pérdidas} = \frac{\text{masa}_{\text{inicial}} - \text{masa}_{\text{final}}}{\text{masa}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (3.12)$$

3.3. Discusión de resultados

3.3.1. Análisis granulométrico

Los resultados del estudio granulométrico de los biosorbentes sin tratar y tratados con los distintos agentes se muestran en las Tablas 3.2 y 3.3 para el hueso y el ramón respectivamente. En ellas se muestra el porcentaje que representa cada fracción de tamaño con respecto a la masa total. Hay que indicar, que los tratamientos de los biosorbentes se han realizado con un tamaño de partícula inferior a 1,00 mm, por lo que en este estudio no aparece un tamaño de partícula >1,00 mm.

Tabla 3.2: Distribución de tamaños con respecto a la masa total para el hueso de aceituna sin tratar y tratado con los tres agentes

| Tamaño, mm | % masa | | | |
|-------------------|------------|--------------------------------------|------------------------|-----------|
| | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ , 2 M | HNO ₃ , 2 M | NaOH, 2 M |
| x > 1,000 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 1,000 > x > 0,710 | 39,63 | 35,57 | 14,97 | 42,56 |
| 0,710 > x > 0,500 | 26,32 | 21,31 | 12,80 | 29,03 |
| 0,500 > x > 0,355 | 11,19 | 14,22 | 9,03 | 12,66 |
| 0,355 > x > 0,250 | 5,81 | 11,70 | 8,39 | 6,09 |
| 0,250 > x | 17,05 | 17,20 | 54,79 | 9,67 |

Tabla 3.3: Distribución de tamaños con respecto a la masa total para el ramón sin tratar y tratado con los tres agentes

| Tamaño, mm | % masa | | | |
|-------------------|------------|--------------------------------------|------------------------|-----------|
| | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ , 1 M | HNO ₃ , 1 M | NaOH, 1 M |
| x > 1,000 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 1,000 > x > 0,710 | 5,09 | 37,02 | 36,70 | 36,68 |
| 0,710 > x > 0,500 | 16,38 | 25,77 | 23,84 | 25,64 |
| 0,500 > x > 0,355 | 17,97 | 15,14 | 15,26 | 14,54 |
| 0,355 > x > 0,250 | 14,84 | 10,08 | 10,06 | 8,96 |
| 0,250 > x | 45,72 | 11,99 | 14,14 | 14,18 |

Para el hueso sin tratar, la distribución de tamaños muestra que aproximadamente un 65% corresponde a partículas con tamaños comprendidos entre 0,500 y 1,00 mm, mientras que el porcentaje de finos es del 17,05%. El tratamiento del hueso con H₂SO₄ y con NaOH produce resultados similares en cuanto a la distribución de tamaños, aunque el porcentaje de finos (< 0,250 mm) y el de gruesos (>0,710 mm) variaban considerablemente en el hueso tratado con NaOH. Este fenómeno puede deberse a que las partículas más pequeñas se disuelven con este tratamiento o bien que se compactan entre sí formando partículas de mayor tamaño. Los resultados más diferentes se obtuvieron con el hueso tratado con HNO₃, que muestran que el porcentaje de finos obtenido, 54,79% es muy elevado, lo que puede ser debido a que durante el tratamiento con este agente ácido se erosionen las partículas o se eliminen determinados compuestos que se encuentran principalmente en las partículas de mayor tamaño, contribuyendo así a la obtención de una

proporción mayor finos. Esta distribución de tamaños está relacionada con los resultados obtenidos en la capacidad de biosorción, ya que el hueso tratado con HNO_3 fue el que mayor porcentaje de plomo eliminaba. Se comprueba por tanto la influencia de este parámetro en el proceso de biosorción.

Con respecto al ramón sin tratar, se observa una gran cantidad de fino ($> 45\%$) y que tras todos los tratamientos, se produce un incremento apreciable en el porcentaje de partículas de mayor tamaño, comprendidas entre 0,500 y 1,00 mm y, consecuentemente, una disminución en el porcentaje de finos. Esto puede ser debido a que, después del tratamiento, se observa que se produce una mayor aglomeración de las partículas (efecto observado en la Figura 3.2), por lo que estos resultados podrían ser erróneos ya que, en realidad, no se está midiendo realmente el tamaño de la partícula sino del aglomerado que se forma.

3.3.2. Densidad real y la densidad aparente

Los resultados de la densidad real y aparente para los biosorbentes y tratar y tratados con los distintos agentes se muestran en las Tablas 3.4 y 3.5 respectivamente.

Tabla 3.4: Densidad real y aparente del hueso de aceituna, sin tratar y con los distintos tratamientos

| Biosorbente | Densidad promedio, g/cm³ | Densidad aparente, g/cm³ |
|-------------------------------------|--|--|
| Hueso Sin Tratar | 1,4260 | 0,6415 |
| Hueso H_2SO_4 , 2 M | 1,4480 | 0,8308 |
| Hueso HNO_3 , 2 M | 1,4489 | 0,5899 |
| Hueso NaOH , 2 M | 1,4469 | 0,5743 |

Tabla 3.5: Densidad real y aparente del ramón, sin tratar y con los distintos tratamientos

| Biosorbente | Densidad promedio, g/cm³ | Densidad aparente, g/cm³ |
|-------------------------------------|--|--|
| Ramón Sin Tratar | 1,4170 | 0,4396 |
| Ramón H_2SO_4 , 1 M | 1,4077 | 0,2154 |
| Ramón HNO_3 , 1 M | 1,3955 | 0,2208 |
| Ramón NaOH , 1 M | 1,5640 | 0,1621 |

Como puede observarse, las densidades promedio de los dos residuos estudiados para todas los tratamientos estudiados son muy similares y cambian poco después del tratamiento. Sin embargo, en el caso de la densidad aparente si se aprecian mayores diferencias, siendo las más notables para el ramón, que disminuye mucho su densidad aparente con todos los tratamientos. Cabe destacar que esta densidad determina el empaquetamiento del sólido en la columna, y que una densidad menor implica un menor empaquetamiento, una mayor altura de lecho y una menor pérdida de carga en la columna, lo cual, a igualdad de masa utilizada, favorecerá la biosorción en columna. Además, se observa que los mejores resultados en el porcentaje de plomo eliminado se han obtenido con los biosorbentes con menor densidad aparente. Por último, se observa que a pesar de las variaciones obtenidas, todos los valores están en el rango de otros residuos similares, entre 0,15-0,8 g/cm³ (Malkoc and Nuhoglu, 2006; Baccar et al., 2009; Singha and Das, 2011; Ronda et al., 2013d).

3.3.3. Superficie específica y la porosidad

Una de las características más importantes que debe presentar un material adsorbente es una elevada superficie específica, que permita tener un mayor número de centros activos disponibles para interactuar con el soluto (Izquierdo, 2010).

Los valores de la superficie específica, el área externa e interna, el volumen de poros y el tamaño medio de poro para el hueso de aceituna y el ramón, tanto sin tratar como con los distintos tratamientos se recogen en la Tabla 3.6 y 3.7 respectivamente.

Tabla 3.6: Datos de superficie específica, superficie interna y externa, volumen total de poros y tamaño medio de poro para el hueso de aceituna sin tratar y tratado químicamente

| Biosorbente | Sup _{BET} , m ² /g | Sup _{int} , m ² /g | Sup _{ext} , m ² /g | V _{Tporos} , cm ³ /g | Tamaño _{poro} , Å |
|--|--|--|--|--|----------------------------|
| Hueso Sin Tratar | 0,1625 | 0,1404 | 0,0220 | 0,001840 | 453,0230 |
| Hueso H ₂ SO ₄ , 2 M | 0,5127 | 0,3483 | 0,1644 | 0,001880 | 146,6377 |
| Hueso HNO ₃ , 2 M | 2,4468 | 0,5098 | 1,9371 | 0,003839 | 62,7546 |
| Hueso NaOH, 2 M | 0,2543 | 0,1202 | 0,1341 | 0,000463 | 72,7604 |

Tabla 3.7: Datos de superficie específica, superficie interna y externa, volumen total de poros y tamaño medio de poro para el ramón sin tratar y tratado químicamente

| Biosorbente | Sup _{BET} , m ² /g | Sup _{int} , m ² /g | Sup _{ext} , m ² /g | V _{Tporos} , cm ³ /g | Tamaño _{poro} , Å |
|--|--|--|--|--|----------------------------|
| Ramón Sin Tratar | 0,6312 | 0,3617 | 0,2695 | 0,001538 | 97,4355 |
| Ramón H ₂ SO ₄ , 1 M | 0,6112 | 0,5313 | 0,0799 | 0,001649 | 107,9438 |
| Ramón HNO ₃ , 1 M | 0,4256 | 0,3505 | 0,0752 | 0,000978 | 91,8788 |
| Ramón NaOH, 1 M | 3,5262 | 0,5158 | 3,0105 | 0,005851 | 66,3751 |

Los materiales utilizados en este trabajo presentan superficies específicas reducidas, sobre todo en comparación con zeolitas y carbones activados, que están en torno los 400 y 800 m²/g respectivamente (Terdkiatburana et al., 2008), aunque los valores obtenidos están en el rango a otros residuos lignocelulósicos similares (Santos et al., 2016). Además, los resultados obtenidos con estos materiales indican que son buenos biosorbentes, mostrando incluso mayor capacidad de retención que residuos de mayor superficie específica (Cho et al., 2014). El ramón posee en general valores de superficie específica superiores a los del hueso de aceituna. Se observa también, la gran diferencia producida con el tratamiento NaOH, respecto al resto de tratamientos realizados para el ramón. Así, el ramón tratado con NaOH 1 M, muestra una superficie específica unas 7 veces mayor que el resto de tratamientos, siendo este aumento producido principalmente en la superficie externa (que es la que interviene más en el proceso de biosorción). Cabe destacar los valores del hueso de aceituna tratado con HNO₃ y del ramón tratado con NaOH, que son muy superiores al resto de valores. Estos corresponden a los tratamientos con mayores capacidades de biosorción, pudiendo indicar que un aumento del área superficial implica un aumento en la capacidad de biosorción del sólido.

3.3.4. Análisis SEM

Además del tamaño de partícula y de las características químicas de los biosorbentes utilizados, también es importante realizar un estudio morfológico de los residuos. Para ello se ha realizado las imágenes SEM de todos los biosorbentes utilizados, es decir, el hueso de aceituna sin tratar y con los tratamientos a 2 M, el ramón sin tratar y con los tratamientos a 1 M. Con este estudio se pretende analizar los cambios morfológicos en la estructura de los biosorbentes tras los tratamientos. En las Figuras 3.4 y 3.5 se presentan las imágenes SEM de los dos biosorbentes utilizados (hueso y ramón) tanto sin tratar como con los distintos tratamientos.

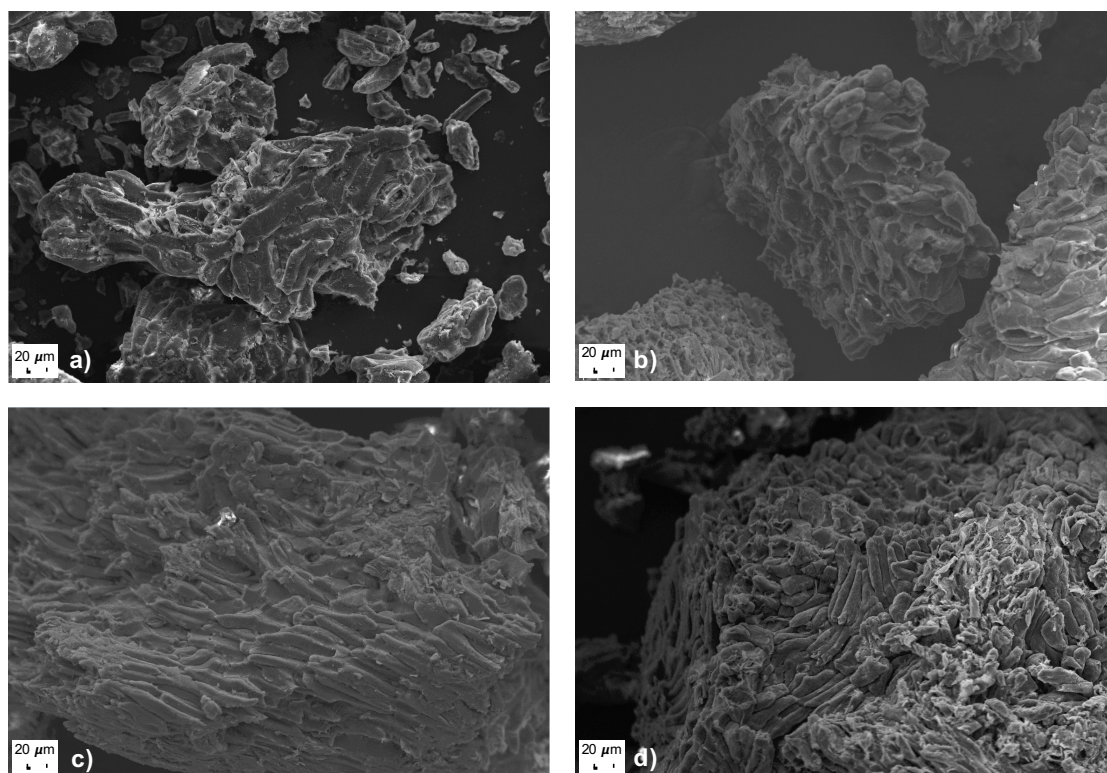


Figura 3.4: Imágenes SEM del hueso sin tratar (a), tratado con H₂SO₄ 2 M (b), tratado con HNO₃ 2 M (c) y tratado con NaOH 2 M. (Regla=20 μm; Mag=500 X; EHT=20.00 kW)

Se aprecia en todas las figuras que el hueso presenta un aspecto principalmente granular. Existen numerosos autores que utilizan esta tecnología para analizar los cambios en la superficie de los biosorbentes tras someterlos a tratamientos químicos (López et al., 2003).

Las imágenes muestran que el hueso sin tratar sufre alteraciones en la superficie debido a los tratamientos. El aspecto morfológico que presenta el hueso sin tratar es regular, con poros y ranuras regulares. Sin embargo, en las imágenes del hueso tratado se aprecia la presencia de partículas más pequeñas que se aglomeran, de tamaño y forma más irregular, dando un aspecto más rugoso a la superficie del sólido. Además, los tratamientos mejoran la estructura porosa del biosorbente, mostrando una mayor porosidad y área superficial. Estos resultados se confirman con los obtenidos en el apartado 3.3.3, que indicaban que la naturaleza porosa y el área superficial aumentaban tras los tratamientos.

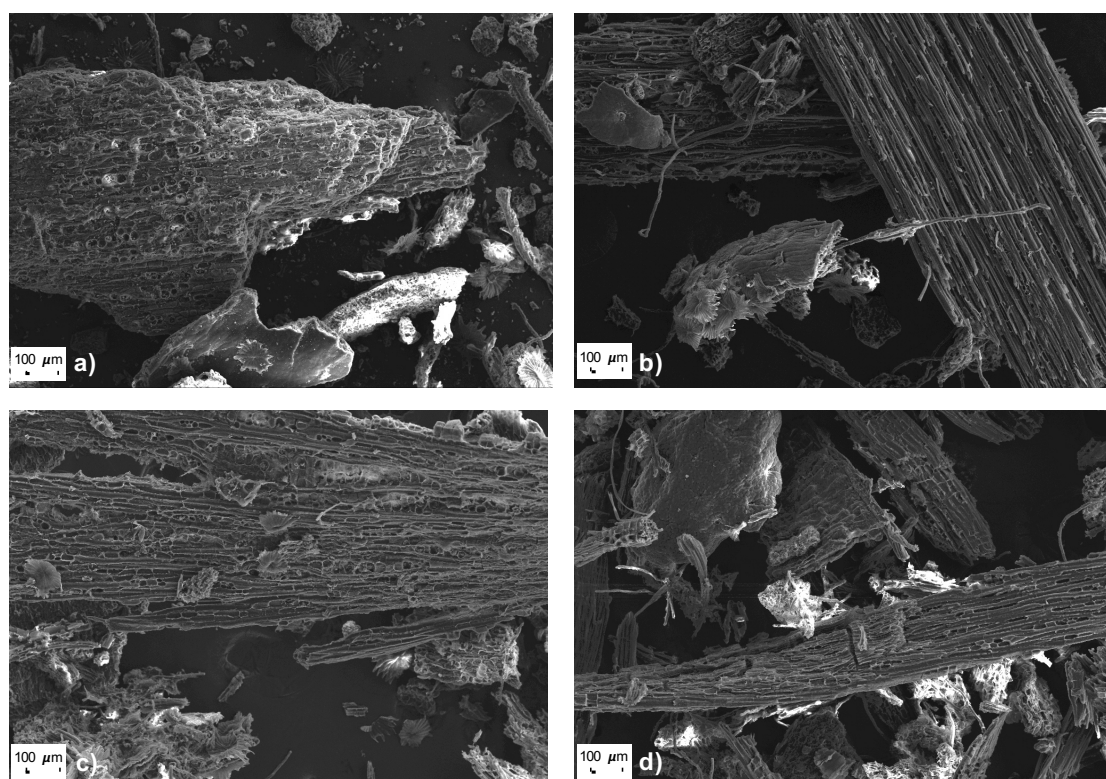


Figura 3.5: Imágenes SEM del ramón sin tratar (a), tratado con H_2SO_4 1 M (b), tratado con HNO_3 1 M (c) y tratado con NaOH 1 M. (Regla=100 μm ; Mag=500 X; EHT=20.00 kW)

Estos resultados pueden atribuirse a los cambios en los compuestos lignocelulósicos que tienen lugar durante los tratamientos. Algunos de los componentes del hueso pueden verse afectados durante el tratamiento, disminuyendo la cantidad de los mismos en el hueso tratado. Cabe destacar, que el ácido sulfúrico afecta principalmente a los compuestos holocelulósicos (compuestos más superficiales), debido a ello, en el SEM se puede apreciar como la estructura granular del hueso no cambia prácticamente, sino que cambia el aspecto superficial (parece como que la estructura está más hueca) ya que se han disuelto los componentes holocelulósicos que rodean a la estructura). Sin embargo, el ácido nítrico ataca principalmente a la lignina, afectando más la estructura del hueso, en la imagen SEM se ve como efectivamente el hueso tratado con ácido nítrico tiene una estructura más desintegrada. Por último el tratamiento básico afecta tanto a la lignina como a la celulosa, atacando tanto a la estructura como a la superficie. La imagen SEM tras este tratamiento muestra un aspecto con menos protuberancias, y una rugosidad más suave.

Se concluye por tanto a través de las imágenes SEM que la morfología del hueso se ve afectada durante los tratamientos, degradando compuestos lignocelulósicos. Este hecho está relacionado además con el incremento en el área superficial y en el volumen de poros de los biosorbentes tratados.

Respecto al ramón, las imágenes (Figura 3.5) muestran que presenta un aspecto principalmente fibroso en todos los casos, aunque la morfología de este residuo sufre alteraciones en la superficie debido a los tratamientos. Así, en la imagen SEM para el ramón sin tratar se aprecia como la estructura fibrosa del ramón presenta una región exterior (epidermis), que es más rica en compuestos holocelulósicos. Dicha región es atacada durante los tratamientos (principalmente por los tratamientos con H_2SO_4 y NaOH), apreciándose después de estos como en la estructura del ramón se identifican mejor los vasos vasculares internos, que quedan más vacíos, dejando al

descubierto la matriz de lignina del biosorbente. Además, con el tratamiento básico se produce también la delignificación de la pared celular, desapareciendo tanto los depósitos de holocelulosa como los de lignina, presentando un aspecto más desintegrado de la biomasa.

3.3.5. Análisis elemental

En las Tablas 3.8 y 3.9 se muestran los resultados del análisis elemental del hueso de aceituna (sin tratar y tratados con los distintos agentes químicos) y del ramón respectivamente. En este caso se incluyen los resultados para el hueso tratado con una concentración 2 M de los agentes y para el ramón tratado con una concentración 1 M de los agentes, que son las que se han determinado como óptimas y se han elegido para la realización de los posteriores ensayos de biosorción.

Tabla 3.8: Análisis elemental y contenido en humedad del hueso de aceituna sin tratar y tratados con los distintos agentes

| Biosorbente | % C | % H | % N | % S | % O |
|--|-------|------|------|--------|-------|
| Hueso Sin Tratar | 52,34 | 7,11 | 0,03 | < 0,10 | 40,47 |
| Hueso H ₂ SO ₄ , 2 M | 49,06 | 8,80 | 0,16 | 0,00 | 41,98 |
| Hueso HNO ₃ , 2 M | 49,23 | 9,11 | 0,19 | 0,00 | 41,48 |
| Hueso NaOH, 2 M | 40,0 | 8,19 | 0,10 | 0,00 | 51,01 |

Tabla 3.9: Análisis elemental y contenido en humedad del ramón sin tratar y tratados con los distintos agentes

| Biosorbente | % C | % H | % N | % S | % O |
|--|-------|------|------|--------|-------|
| Ramón Sin Tratar | 51,27 | 6,75 | 0,70 | < 0,10 | 41,23 |
| Ramón H ₂ SO ₄ , 1 M | 47,08 | 7,26 | 1,35 | 0,00 | 44,31 |
| Ramón HNO ₃ , 1 M | 47,81 | 7,20 | 1,16 | 0,00 | 43,84 |
| Ramón NaOH, 1 M | 41,99 | 6,34 | 0,51 | 0,00 | 51,15 |

Se observa que los dos sólidos sin tratar tienen una composición elemental similar, estando constituidos principalmente de carbono y oxígeno y en menor proporción hidrógeno y nitrógeno. Así la composición elemental de C, H, N, S y O de estos biosorbentes es 52,34, 7,11, 0,03, < 0,10 y 40,47% para el hueso y 51,27, 6,75, 0,70, < 0,10 y 41,23 para el ramón. Esta composición es similar a la de otros residuos agroindustriales (Blázquez et al., 2011b; Velazquez-Jimenez et al., 2013).

Después de los tratamientos el contenido en C disminuye ligeramente (con valores en el rango de 40- 49%) y el contenido en azufre desaparece. Sin embargo el contenido del resto de componentes aumenta, siendo más significativo en el caso del O. Este comportamiento indica que durante el tratamiento químico de ambos residuos aumenta la concentración de grupos oxigenados (como carboxilos) (Velazquez-Jimenez et al., 2013). Un efecto similar fue observado por Leyva-Ramos et al. (2005) cuando trataron el grano de maíz con ácido cítrico y ácido nítrico (en ambos casos el contenido en O aumentaba debido a la introducción de grupos oxigenados a la superficie del maíz después de los tratamientos) y por Velazquez-Jimenez et al. (2013) al tratar el bagazo de agave con distintos agentes químicos.

3.3.6. Análisis próximo

En las Tablas 3.10 y 3.11 se muestran los resultados del análisis próximo del hueso sin tratar y tratado con una concentración de 2 M y del ramón sin tratar y tratado con una concentración de 1 M respectivamente.

Tabla 3.10: Análisis próximo del hueso de aceituna sin tratar y tratados con los distintos agentes

| Biosorbente | % Humedad | % Volátiles | % Cenizas | % Carbono fijo |
|--|-----------|-------------|-----------|----------------|
| Hueso Sin Tratar | 5,44 | 74,66 | 0,37 | 19,54 |
| Hueso H ₂ SO ₄ , 2 M | — | 83,95 | 0,02 | 16,03 |
| Hueso HNO ₃ , 2 M | — | 79,00 | 0,04 | 20,96 |
| Hueso NaOH, 2 M | — | 78,68 | 3,52 | 17,80 |

Tabla 3.11: Análisis próximo del ramón sin tratar y tratados con los distintos agentes

| Biosorbente | % Humedad | % Volátiles | % Cenizas | % Carbono fijo |
|--|-----------|-------------|-----------|----------------|
| Ramón Sin Tratar | 5,36 | 82,53 | 5,67 | 6,44 |
| Ramón H ₂ SO ₄ , 1 M | — | 84,77 | 0,57 | 14,66 |
| Ramón HNO ₃ , 1 M | — | 83,33 | 1,95 | 1,72 |
| Ramón NaOH, 1 M | — | 83,96 | 7,54 | 8,50 |

El contenido de humedad fue analizado solamente para los biosorbentes sin tratar, ya que los tratamientos incluyen una etapa de secado en la que se elimina toda la humedad del mismo. Los resultados fueron similares para los dos biosorbentes, mostrando un contenido en torno al 5,4%, siendo un contenido bajo, por lo que no es preciso realizar un secado previo al uso de estos sólidos como biosorbentes. Respecto al contenido en materia volátil, es mayor para el ramón que para el hueso (tanto sin tratar como después de los tratamientos), aumentando también tras el tratamiento. Sin embargo, el contenido en carbono fijo, es mayor para el hueso que para el ramón. Esto indica que el ramón es un compuesto con un mayor contenido en compuestos inorgánicos, mientras que el hueso presenta mayor composición de compuestos orgánicos. El contenido en cenizas de un biosorbente es importante, principalmente si se considera su posterior uso como biocombustible. En todos los casos, el contenido de cenizas del ramón es superior que para el hueso, y este disminuye drásticamente tras los tratamientos ácidos, debido a la pérdida de la fracción soluble e inorgánica contenida en los sólidos originales. Sin embargo, el tratamiento con NaOH incrementa este contenido, lo que puede ser debido a que el propio tratamiento introduce un cation metálico (Na⁺) en la muestra, ya que queda atrapado en la superficie del biosorbente durante el tratamiento, formando parte de la matriz lignocelulósica de los residuos y este queda en las cenizas tras su combustión.

3.3.7. Composición estructural: contenido en lignina y holocelulosa

Los residuos agrícolas de carácter lignocelulósico están constituidas fundamentalmente, a parte de agua, por holocelulosa y lignina, siendo el porcentaje de estos dos componentes alrededor del 80-90% sobre base seca, distribuyéndose el resto entre otros componentes como grasas, resinas, ceras, sustancias minerales, etc (Jiménez et al., 2005).

Para poder establecer las comparaciones correctamente es necesario indicar las normas o procedimientos utilizados en los análisis, ya que los resultados pueden variar según el método empleado. En este estudio, la preparación de las muestras y el análisis de las mismas se llevó a cabo siguiendo las normas TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1978). Los resultados medios obtenidos para el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y con los distintos tratamientos se muestran en la Tablas 3.12 y 3.13 respectivamente, donde se presenta el % de componentes solubles en agua caliente (SAC), el % de componentes extraíbles con etanol-benceno (EEB), el % de lignina (L), el % de holocelulosa (H) y el % de cenizas (C). En estas tablas se ha añadido el contenido en ceniza para poder comparar la composición completa de estos residuos.

Al analizar los resultados hay que tener en cuenta además las pérdidas de masa (ver Tabla 3.24) que se producen con los tratamientos, ya que no se pueden tomar los valores mostrados en la Tablas 3.12 y 3.13 como absolutos, sino como valores relativos.

Tabla 3.12: Composición del hueso de aceituna sin tratar y tratado químicamente

| Biosorbente | % SAC | % EEB | % L | % H | % C |
|--|--------------|--------------|------------|------------|------------|
| Hueso Sin Tratar | 12,16 | 0,76 | 25,68 | 54,70 | 0,37 |
| Hueso H ₂ SO ₄ , 2 M | 9,22 | 0,60 | 33,58 | 56,36 | 0,02 |
| Hueso HNO ₃ , 2 M | 20,45 | 0,84 | 19,55 | 61,88 | 0,04 |
| Hueso NaOH, 2 M | 19,59 | 4,98 | 26,81 | 60,82 | 3,52 |

Tabla 3.13: Composición del ramón sin tratar y tratado químicamente

| Biosorbente | % SAC | % EEB | % L | % H | % C |
|--|--------------|--------------|------------|------------|------------|
| Ramón Sin Tratar | 39,26 | 3,52 | 17,08 | 40,61 | 5,67 |
| Ramón H ₂ SO ₄ , 1 M | 21,16 | 9,73 | 24,08 | 51,01 | 0,57 |
| Ramón HNO ₃ , 1 M | 12,69 | 7,95 | 21,72 | 64,05 | 1,95 |
| Ramón NaOH, 1 M | 12,48 | 2,53 | 14,93 | 66,01 | 7,54 |

Se observa que la solubilidad en agua caliente para el hueso sin tratar (12,16%) es bastante inferior a la del ramón sin tratar (39,26%), si se compara con los resultados obtenidos para el hueso con los distintos tratamientos, este valor es ligeramente superior que para el hueso tratado con H₂SO₄, pero inferior al hueso con los otros dos tratamientos. Por tanto, se puede deducir que el tratamiento con H₂SO₄ solubiliza gran cantidad de los compuestos solubles en agua, mientras que el nítrico puede modificar los compuestos para hacerlos solubles en agua caliente. Sin embargo, la solubilidad en agua caliente para el ramón sin tratar es bastante superior a la del ramón tratado con los tres tratamientos, lo que puede ser debido, igualmente, a que al realizar los distintos tratamientos, se solubilizan muchos compuestos que se encontraban inicialmente en el sólido.

Los compuestos solubles en etanol-benceno presentes en el hueso sin tratar (0,76) son muy inferiores a los del ramón sin tratar (3,55%). Para el hueso de aceituna, los tratamientos ácidos modifican muy poco el contenido de compuestos solubles en etanol-benceno, mientras que el tratamiento con NaOH eleva considerablemente su contenido, con un valor cercano al 5%. En el caso del ramón, los dos tratamientos ácidos aumentan considerablemente el contenido de estos componentes (es decir, modifican compuestos presentes inicialmente en la muestra haciéndolos solubles en etanol-benceno) mientras que el tratamiento básico los disminuye.

Para analizar mejor los datos de lignina y holocelulosa de los residuos analizados en las Tablas 3.14 y 3.15 se presentan los resultados libres de extractos para el hueso de aceituna y el ramón respectivamente.

En el caso de la lignina, el porcentaje de este compuesto en los residuos estudiados (hueso y ramón sin tratar y con los tratamientos) está en el rango de los porcentajes obtenidos para otros residuos de este tipo, 15-30% (Tabla 3.16, siendo inferior al resto en el caso del ramón con NaOH. Además, los dos residuos sin tratar, presentan prácticamente el mismo porcentaje de lignina (casi 30%), indiciando que ambos residuos sin tratar contienen las mismas cantidades relativas de lignina y por lo tanto, se consideran del mismo tipo de residuos lignocelulósicos. En cuanto a los tratamientos de los residuos, cabe destacar que el tratamiento ácido con H_2SO_4 aumenta la cantidad relativa de lignina, debido a que, como se ha mencionado antes, el tratamiento con este ácido disuelve parte de las celulosas, no afectando por tanto al contenido de lignina. Sin embargo, los tratamientos con HNO_3 y NaOH si atacan a la lignina, eliminando este compuesto en gran proporción, por lo que los valores relativos disminuyen considerablemente. Estos tratamientos mantienen insoluble a la holocelulosa. El mismo efecto es común para ambos residuos (hueso y ramón).

Tabla 3.14: Porcentajes de lignina y holocelulosa libres de extractos para el hueso de aceituna sin tratar y con los tratamientos

| Biosorbente | % L | % H |
|-----------------------|------------|------------|
| Hueso Sin Tratar | 31,95 | 68,05 |
| Hueso H_2SO_4 , 2 M | 37,74 | 62,26 |
| Hueso HNO_3 , 2 M | 24,01 | 75,99 |
| Hueso NaOH, 2M | 30,59 | 69,41 |

Tabla 3.15: Porcentajes de lignina y holocelulosa libres de extractos para el hueso de aceituna sin tratar y con los tratamientos

| Biosorbente | % L | % H |
|-----------------------|------------|------------|
| Ramón Sin Tratar | 29,61 | 70,39 |
| Ramón H_2SO_4 , 1 M | 32,07 | 67,93 |
| Ramón HNO_3 , 1 M | 25,32 | 74,68 |
| Ramón NaOH, 1 M | 18,45 | 81,55 |

En el caso de la lignina, el porcentaje de este compuesto en los residuos estudiados (hueso y ramón sin tratar y con los tratamientos) está en el rango de los porcentajes obtenidos para otros residuos de este tipo, 15-30% (Tabla 3.16, siendo inferior al resto en el caso del ramón con NaOH. Además, los dos residuos sin tratar, presentan prácticamente el mismo porcentaje de lignina (casi 30%), indiciando que ambos residuos sin tratar contienen las mismas cantidades relativas de lignina y por lo tanto, se consideran del mismo tipo de residuos lignocelulósicos. En cuanto a los tratamientos de los residuos, cabe destacar que el tratamiento ácido con H_2SO_4 aumenta la cantidad relativa de lignina, debido a que, como se ha mencionado antes, el tratamiento con este ácido disuelve parte de las celulosas, no afectando por tanto al contenido de lignina. Sin embargo, los tratamientos con HNO_3 y NaOH si atacan a la lignina, eliminando este compuesto en gran proporción, por lo que los valores relativos disminuyen considerablemente. Estos tratamientos

mantienen insoluble a la holocelulosa. El mismo efecto es común para ambos residuos (hueso y ramón).

Al igual que el resto de componentes, el contenido en holocelulosa en ambos casos está en el orden de otros residuos similares (Tabla 3.16), es decir, entre el 50 y el 80 %. Para los residuos sin tratar, el contenido de holocelulosa del hueso es menor que para el ramón, debido principalmente a que el hueso es un compuesto con menos contenido en polisacáridos ya que tiene propiedades más estructurales (forma parte del fruto). Comparando el contenido de holocelulosa del hueso sin tratar con el contenido después de los distintos tratamientos, se observa que para el caso del H_2SO_4 , la cantidad relativa de holocelulosa disminuye. Esto indica que durante el tratamiento se elimina gran parte de este tipo de compuestos. Para el caso de los tratamientos con HNO_3 y $NaOH$ los contenidos relativos de holocelulosa aumentan, lo que indica que estos tratamientos no afectan prácticamente a la holocelulosa, si no que las pérdidas de masa en este caso se deben a la pérdida de otros compuestos. En el caso del ramón, los tratamientos provocan el mismo efecto que para el hueso de aceituna. Es decir, el tratamiento con H_2SO_4 afecta principalmente a la holocelulosa, disminuyendo la cantidad relativa de esta tras el tratamiento; mientras que los tratamientos con HNO_3 y $NaOH$ no afectan a este tipo de compuestos.

Estos resultados se corroboran con las figuras SEM presentadas en el apartado 3.3.4.

Como se ha comentado en el análisis de cada una de las fracciones, los contenidos obtenidos concuerdan con los encontrados por otros autores para estos residuos y están en el mismo rango que los obtenidos para otros residuos agrícolas (Tabla 3.16).

Tabla 3.16: Composición de otros residuos agrícolas obtenidos por otros autores

| Residuo | % SAC | % EEB | % L | % H | % C | % Referencia |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------------------------------|
| Almendra | 8,10 | 2,49 | 29,12 | 57,26 | 3,03 | Pirayesh and Khazaeian (2012) |
| Corteza de pino | | | 20-30 | 40-70 | 2-10 | Sen et al. (2015) |
| Hueso aceituna | | | 27,2 | 72,6 | 0,2 | Nieto et al. (2010) |
| | | | 26,5 | 53,80 | 0,53 | Rodríguez et al. (2008) |
| Madera de pino | | | 20-35 | 55-80 | 1-5 | Sen et al. (2015) |
| Maíz | | | 26,60 | 35,50 | 1,41 | Leyva-Ramos et al. (2011) |
| Paja de trigo | 10,55 | 3,45 | 14,86 | 65,66 | 5,58 | Leyva-Ramos et al. (2011) |
| Poda de olivo | 8,07 | 10,25 | 19,50 | 60,83 | 1,35 | Jiménez et al. (2005) |
| | 1,89 | 6,56 | 23,06 | 65,41 | 3,08 | Toledano et al. (2013) |
| Tallos de algodonera | 3,29 | 1,40 | 21,19 | 71,97 | 2,14 | Jiménez et al. (2005) |
| Tallos de girasol | 18,95 | 3,39 | 11,21 | 59,85 | 6,59 | Jiménez et al. (2005) |

Se observa como la mayoría de los residuos agroindustriales de más comunes en España presentan una composición estructural similar. El porcentaje de compuestos solubles de estos sólidos está en el rango del 10-20%, excepto para los tallos de algodonera, que su valor es inferior, debido al gran contenido en holocelulosa que posee. En cuanto al contenido en lignina, se mantiene entre el 11-30%, siendo en todos los casos menor que el porcentaje de holocelulosa, que está en el rango 35-73% (que es la fracción que muestra mayor diferencia entre los residuos). En cuanto al porcentaje en cenizas, estos residuos se caracterizan por un valor inferior al 10% en todos los casos, aunque depende de la procedencia del material.

3.3.8. Titulaciones potenciométricas

La aplicación de técnicas de titulación potenciométrica es una importante herramienta para la caracterización de materiales heterogéneos involucrados en procesos de biosorción (Martín-Lara et al., 2009). La titulación potenciométrica se ha usado como un método físico-químico para estudiar las propiedades ácido-base de los sólidos con objeto de cuantificar los grupos funcionales presentes e involucrados en la biosorción, determinando el valor del pK y la concentración de cada grupo activo considerando sus reacciones de equilibrio ácido-base (Pagnanelli et al., 2004; Martín-Lara et al., 2009).

Por otra parte, las titulaciones potenciométricas permiten determinar el punto de carga cero (pH_{pzc}), pH en el cual el número de cargas negativas es igual al de cargas positivas de tal forma que la carga neta del sólido es cero. Este pH está muy relacionado con el pH del medio, y en parte, el proceso de biosorción se verá influenciado por él. De forma genérica: si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del sólido, se tiene un predominio de las cargas negativas en el biosorbente; por el contrario, si el $pH < pH_{pzc}$ se obtendrán partículas de sólido cargadas positivamente (Menéndez et al., 1995; Babic et al., 1999). Así pues las condiciones en las que un biosorbente tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones. Interesa, por tanto, estudiar el punto de carga cero con objeto de determinar el carácter ácido o básico del biosorbente y aproximar un rango de pH óptimo para la biosorción de los cationes metálicos (Rivera-Utrilla et al., 2003).

1. Método de la primera derivada: Determinación del pH_{pzc} y estimación del número de grupos.

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

$$Q = \frac{C_b V_b - C_a V_a + ([H^+ - [OH]^-] V_T)}{m} \quad (3.13)$$

donde V_T es el volumen total de la disolución en cada instante (L), V_a y V_b el volumen de ácido y base añadidos (L), respectivamente, C_a y C_b las concentraciones de ácido y base (M), respectivamente y m la masa de biosorbente (g). La concentración de protones se calcula de la medida de pH y la concentración de oxhidrilos a partir de la de protones usando la constante de disociación del agua.

En las Figuras 3.6 y 3.7 se representa Q frente al pH para los sólidos estudiados, observándose una concentración de carga superior en los residuos tratados con ácidos y siendo esta carga notablemente inferior en los residuos tratados con hidróxido sódico.

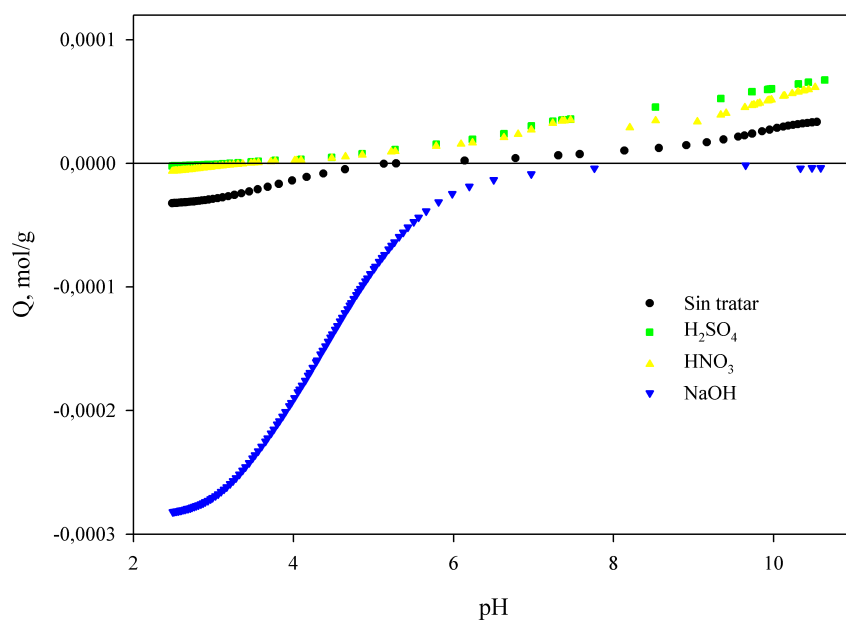


Figura 3.6: Representación de la concentración de carga neta, Q , frente al pH para el hueso de aceituna

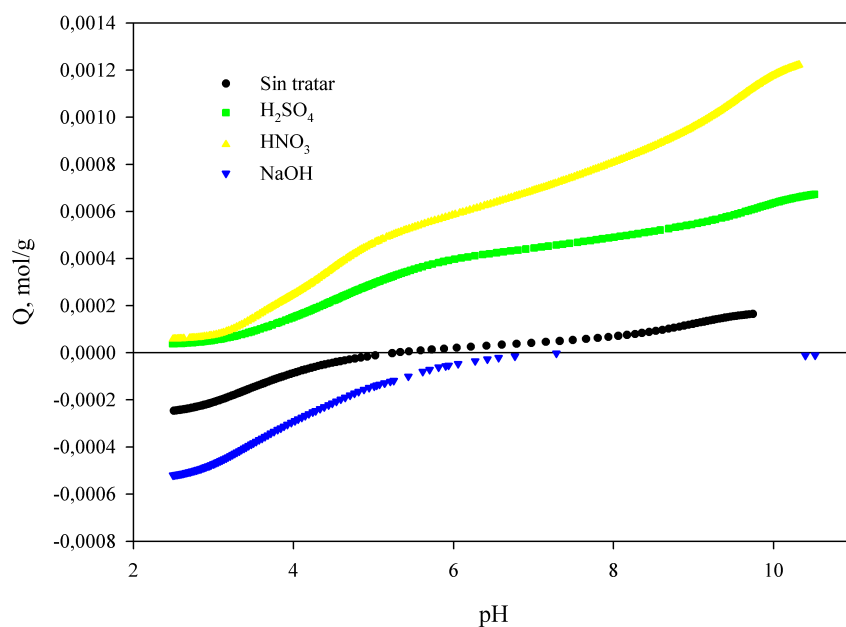


Figura 3.7: Representación de la concentración de carga neta, Q , frente al pH para el ramón

De las Figuras 3.6 y 3.7 se puede obtener también el punto de carga cero ($Q=0$). Los valores del pH_{pzc} para los diferentes biosorbentes se presentan en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17: Valores de pH_{pzc} obtenidos mediante titulación potenciométrica pH_{pzc}

| Biosorbente | pH_{pzc} | Biosorbente | pH_{pzc} |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| Hueso Sin Tratar | 5,17 | Ramón Sin Tratar | 5,24 |
| Hueso H_2SO_4 , 2 M | 2,95 | Ramón H_2SO_4 , 1 M | <2,5 |
| Hueso HNO_3 , 2 M | 2,97 | Ramón HNO_3 , 1 M | <2,5 |
| Hueso NaOH, 2 M | >10,5 | Ramón NaOH, 1 M | >10,5 |

Los valores del punto de carga cero (pH_{pzc}) de los residuos nativos son del mismo orden de magnitud, sin embargo al ser tratados con ácidos el punto de carga cero disminuye notablemente. Cuando los sólidos son tratados con la base NaOH, los valores del punto de carga cero se ven claramente aumentados.

En las Figuras 3.8 y 3.9 se representa dQ/dpH frente al pH con objeto de comparar el número y tipo de los posibles grupos activos presentes en los biosorbentes. Las zonas de mayor capacidad tamponante (máximos en el gráfico) permiten estimar el número de tipos diferentes de grupos activos presentes en el material sorbente y el valor aproximado del pK de los dichos grupos.

Los biosorbentes sin tratar se caracterizan por dos regiones principales de capacidad tamponante en las zonas de pH comprendidas entre 3-5 y entre 8-10. Sin embargo cuando los biosorbentes son tratados con ácidos aparecen nuevos grupos activos con propiedades ácido-base (excepto cuando el ramón del olivo es tratado con H_2SO_4 que se mantiene el número de grupos activos presentes en el biosorbente) y para los biosorbentes tratados con NaOH sólo se distingue un grupo activo en el rango de pH 2-6.

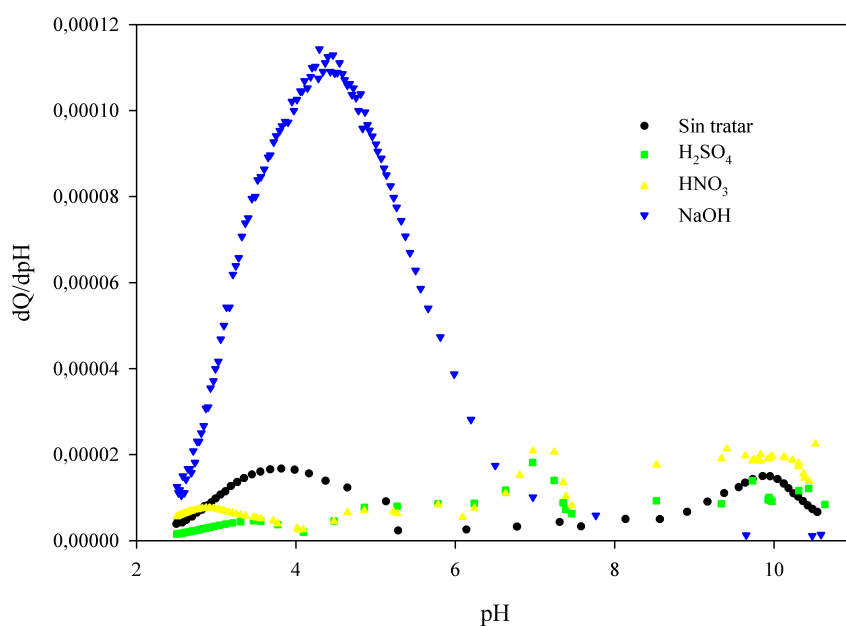


Figura 3.8: Representación de la primera derivada de Q frente al pH para el hueso de aceituna. Determinación de las zonas de mayor capacidad tamponante

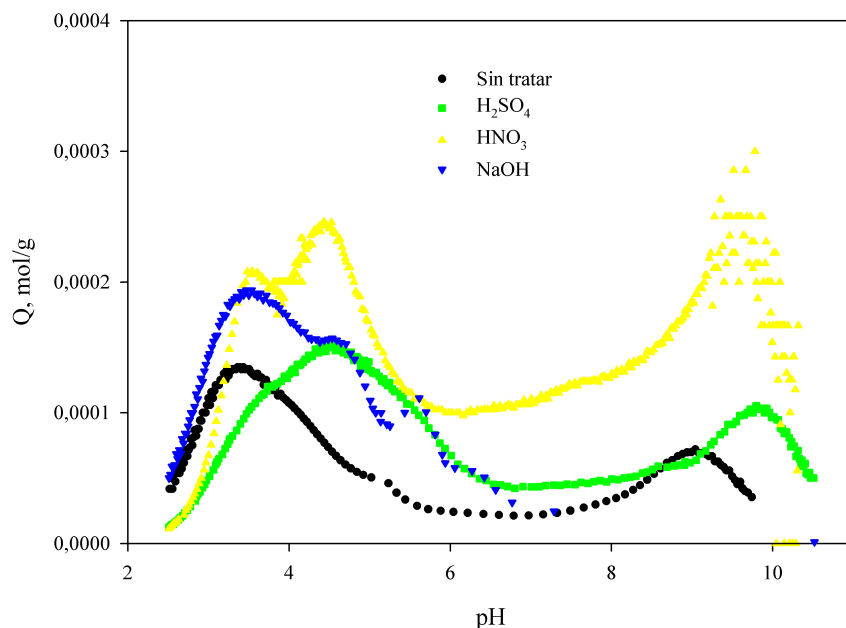


Figura 3.9: Representación de la primera derivada de Q frente al pH para el ramón. Determinación de las zonas de mayor capacidad tamponante

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

Los modelos químicos propuestos en este trabajo representan la titulación a través de la descripción de posibles reacciones (ácido-base) entre los iones en disolución y la superficie sólida. Se propone un modelo químico para la caracterización de los materiales, obtenido de la combinación de los balances de materia de los puntos activos y las constantes de equilibrio de las reacciones ácido-base hipotetizadas para dichos grupos activos.

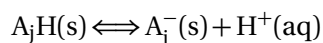
La modelización discreta considera la matriz biosorbente constituida por un conjunto de grupos activos monopróticos, cuyo número puede gradualmente aumentarse para obtener una buena representación de los datos experimentales. Puesto que se desea conocer las concentraciones de los grupos activos presentes en el biosorbente y sus correspondientes constantes de equilibrio, habrá que plantear un sistema de ecuaciones con tantas ecuaciones como especies existan en el equilibrio para cada punto de la titulación.

Las ecuaciones del sistema proceden de:

- Las constantes de equilibrio
- Los balances de masas
- El balance de cargas

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

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



$$K_{A_jH} = \frac{[A_j^-] \cdot [H^+]}{[A_jH]} \quad (3.14)$$

donde A_j representa un grupo superficial ácido genérico.

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

$$[A_j]_T = [A_jH] + [A_j^-] \quad (3.15)$$

Por otra parte, el grupo protonado se puede expresar mediante la ecuación 3.16 como:

$$[A_jH] = \frac{[A_j^-] \cdot [H^+]}{K_{A_jH}} \quad (3.16)$$

por lo que, combinando estas ecuaciones (3.14y 3.16), se obtendría la siguiente expresión para la determinación de la concentración total de grupo funcional ácido,

$$[A_j]_T = [A_j^-] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{A_jH}} \right) \quad (3.17)$$

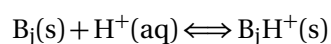
A partir de esta ecuación, la concentración de grupo ionizado se puede expresar como una función de la concentración total del sitio funcional y de la concentración de protones

$$[A_j^-] = \frac{[A_j]_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_{A_jH}}} \quad (3.18)$$

O bien, en función del pH y de pK_{A_j} ,

$$[A_j^-] = \frac{[A_j]_T}{1 + 10^{(pK_{A_j} - pH)}} \quad (3.19)$$

Si ahora se supone la reacción del grupo básico,



$$K_{Bj} = \frac{[B_jH^+]}{[B_j] \cdot [H^+]} \quad (3.20)$$

donde B_j representa el grupo superficial básico genérico. A partir de aquí y siguiendo el mismo procedimiento que para los grupos ácidos, se obtendría,

$$[B_jH^+] = \frac{[B_j]_T}{1 + 10^{(pK_{Bj} - pH)}} \quad (3.21)$$

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

$$\sum_{j=1}^m [B_jH^+] + [Na^+] + [H^+] = \sum_{j=1}^n [A_j^-] + [Cl^-] + [OH^-] \quad (3.22)$$

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

Combinado las ecuaciones 3.14, 3.21 y 3.22 y teniendo en cuenta que la concentración de Na^+ añadida y de Cl^- añadido es igual a $V_b \cdot C_b / V_T$ y $V_a \cdot C_a / V_T$, respectivamente, se obtiene finalmente la ecuación 3.23.

$$Q \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([H^+] - [OH^-]) \cdot V_T}{m} = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + 10^{(pK_{Aj} - pH)}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + 10^{(pK_{Bj} - pH)}} \quad (3.23)$$

donde V_a , V_b y V_T son los volúmenes de base y ácido añadidos y el volumen de disolución total, respectivamente (L), C_a y C_b son las concentraciones de base y ácido añadidos (M) y m la cantidad de biosorbente utilizado en la titulación (g). En esencia, este modelo discreto considera al biosorbente como una mezcla de grupos activos ácidos (del tipo ácido débil) y de grupos activos básicos (del tipo base débil) y cada grupo funcional está caracterizado por dos parámetros ajustables siendo los modelos de dos o tres tipos de grupos funcionales los más extendidos (Schiewer and Volesky, 1995; Fein et al., 1997; Daughney et al., 1998; Pagnanelli et al., 2000; Yun et al., 2001; Reddad et al., 2002; Yee et al., 2004; Calero et al., 2009; Blázquez et al., 2011b; Ronda et al., 2013c). Para encontrar los valores de dichos parámetros, los datos experimentales obtenidos a partir de la titulación potenciométrica se han ajustado a los modelos mediante regresión no lineal.

Los modelos elegidos para simular los datos experimentales para cada biosorbente y los parámetros ajustables de dichos modelos, obtenidos por regresión no lineal, se recogen en las Tablas 3.18 y 3.19 para el hueso y el ramón respectivamente. La buena simulación de los

datos experimentales con los modelos propuestos se corrobora con los altos coeficientes de regresión obtenidos.

Tabla 3.18: Parámetros ajustables a los modelos elegidos para simular los datos experimentales del hueso, obtenidos por regresión no lineal

| Biosorbente | Grupos | Grupos Ácidos, mol/g | | Grupos Básicos, mol/g | | SSR | R ² |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|-----------------------|----------------|
| Sin Tratar | 1 ácido 1 básico | [A ₁] pK _{A1} | $3,70 \cdot 10^{-5} \pm 5,91 \cdot 10^{-7}$ $-3,98 \pm 0,04$ | [B ₁] pK _{B1} | $3,24 \cdot 10^{-5} \pm 4,07 \cdot 10^{-7}$ $-9,51 \pm 0,05$ | $1,25 \cdot 10^{-10}$ | 0,997 |
| H ₂ SO ₄ , 2 M | 3 ácido 1 básico | [A ₁] pK _{A1} | $1,13 \cdot 10^{-5} \pm 2,20 \cdot 10^{-6}$ $-3,50 \pm 0,23$ | [B ₁] pK _{B1} | $3,62 \cdot 10^{-6} \pm 7,68 \cdot 10^{-7}$ $-5,04 \pm 0,13$ | $6,57 \cdot 10^{-11}$ | 0,998 |
| | | [A ₂] pK _{A2} | $3,57 \cdot 10^{-5} \pm 2,16 \cdot 10^{-6}$ $-7,00 \pm 0,08$ | | | | |
| | | [A ₃] pK _{A3} | $2,65 \cdot 10^{-5} \pm 2,10 \cdot 10^{-6}$ $-9,99 \pm 0,12$ | | | | |
| HNO ₃ , 2 M | 3 ácido 1 básico | [A ₁] pK _{A1} | $1,34 \cdot 10^{-5} \pm 1,44 \cdot 10^{-6}$ $-2,89 \pm 0,21$ | [B ₁] pK _{B1} | $1,05 \cdot 10^{-5} \pm 1,81 \cdot 10^{-6}$ $-4,95 \pm 0,27$ | $1,66 \cdot 10^{-10}$ | 0,998 |
| | | [A ₂] pK _{A2} | $2,15 \cdot 10^{-5} \pm 1,59 \cdot 10^{-6}$ $-6,88 \pm 0,11$ | | | | |
| | | [A ₃] pK _{A3} | $3,13 \cdot 10^{-5} \pm 1,64 \cdot 10^{-6}$ $-6,88 \pm 0,11$ | | | | |
| NaOH, 2 M | 1 básico | | | [B ₁] pK _{B1} | $2,72 \cdot 10^{-4} \pm 2,28 \cdot 10^{-6}$ $-4,52 \pm 0,02$ | $1,76 \cdot 10^{-8}$ | 0,995 |

Tabla 3.19: Parámetros ajustables a los modelos elegidos para simular los datos experimentales del ramón, obtenidos por regresión no lineal

| Biosorbente | Grupos | Grupos Ácidos, mol/g | | Grupos Básicos, mol/g | | SSR | R ² |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|---|----------------------|----------------|
| Sin Tratar | 1 ácido 1 básico | [A ₁] pK _{A1} | $2,78 \cdot 10^{-4} \pm 4,27 \cdot 10^{-6}$ $-3,83 \pm 0,03$ | [B ₁] pK _{B1} | $2,47 \cdot 10^{-4} \pm 3,46 \cdot 10^{-6}$ $-9,39 \pm 0,04$ | $3,63 \cdot 10^{-8}$ | 0,990 |
| H ₂ SO ₄ , 1 M | 2 ácido | [A ₁] pK _{A1} | $4,45 \cdot 10^{-4} \pm 7,25 \cdot 10^{-6}$ $-4,66 \pm 0,03$ | | | $2,78 \cdot 10^{-7}$ | 0,991 |
| | | [A ₂] pK _{A2} | $2,03 \cdot 10^{-4} \pm 9,64 \cdot 10^{-6}$ $-8,80 \pm 0,11$ | | | | |
| HNO ₃ , 1 M | 2 ácido 1 básico | [A ₁] pK _{A1} | $7,19 \cdot 10^{-4} \pm 2,91 \cdot 10^{-5}$ $-4,36 \pm 0,04$ | [B ₁] pK _{B1} | $1,87 \cdot 10^{-5} \pm 1,58 \cdot 10^{-6}$ $-7,52 \pm 0,25$ | $1,43 \cdot 10^{-6}$ | 0,993 |
| | | [A ₂] pK _{A2} | $6,19 \cdot 10^{-4} \pm 7,13 \cdot 10^{-5}$ $-7,52 \pm 0,025$ | | | | |
| NaOH, 1 M | 1 básico | | | [B ₁] pK _{B1} | $4,90 \cdot 10^{-4} \pm 6,24 \cdot 10^{-6}$ $-4,31 \pm 0,03$ | $1,25 \cdot 10^{-7}$ | 0,990 |

Se puede concluir que los grupos funcionales ácidos con valores de pK_A comprendidos entre -3 y -5 obtenidos al ajustar los datos experimentales al modelo propuesto, podrían corresponder al grupo carboxilo. Siendo bien conocido que este grupo es uno de los grupos funcionales ácido-base que presenta una mayor importancia en la eliminación de metales pesados por biosorción. Además, en las tablas 3.18 y 3.19 se observa que el grupo funcional carboxilo está presente en todas las muestras, salvo en los biosorbentes tratados con NaOH. Además, en el ramón sin tratar y el ramón tratado con ácidos (H₂SO₄ y HNO₃), este grupo representa entre el 53% y el 69% del total de grupos funcionales con propiedades ácido-base, lo que puede justificar, en gran medida, su mayor capacidad biosorbente. Por último, indicar que, en general, el tratamiento de los biosorbentes con los agentes químicos seleccionados, ha conducido a valores superiores de grupos activos funcionales totales, mejorando su capacidad de biosorción. Sin embargo, en el caso en los que la presencia del grupo carboxilo no es tan clara, indica que la mejora en la capacidad

de biosorción producida por esos tratamientos se debe a otros factores (aumento de la superficie específica, disminución de tamaño de partícula, aumento número de poros, etc).

Finalmente, los otros valores de pK_A y para los grupos básicos existente en una gran variedad de grupos funcionales que podrían justificar los resultados obtenidos, por ejemplo, grupos fosfato, amino o fenólicos.

3.3.9. Análisis infrarrojos

La técnica FTIR es una herramienta útil que puede ser aplicada para determinar la identidad y estados de protonación de grupos funcionales superficiales orgánicos presentes en un sólido, y poder comprender mejor el proceso de adsorción de los iones metálicos (Yee et al., 2004; Zhou et al., 2005; Sen et al., 2015; Tran et al., 2015). Esto se debe a que cada enlace químico normalmente tiene una única banda de absorción de energía, por lo que es posible identificar la composición y estructura de los grupos funcionales analizando la posición, el ancho y la intensidad de absorción de algunos picos característicos, examinando ciertas regiones del espectro de forma sistemática y con la ayuda de las gráficas de correlación (información empírica, acumulada a través de los años, relativa a la gama de frecuencias con que puede esperarse que varios grupos funcionales absorban) (Skoog and West, 1987).

Los espectros obtenidos para el hueso de aceituna y el ramón, sin tratar y con los distintos tratamientos se muestran en las Figuras 3.10 y 3.11 respectivamente.

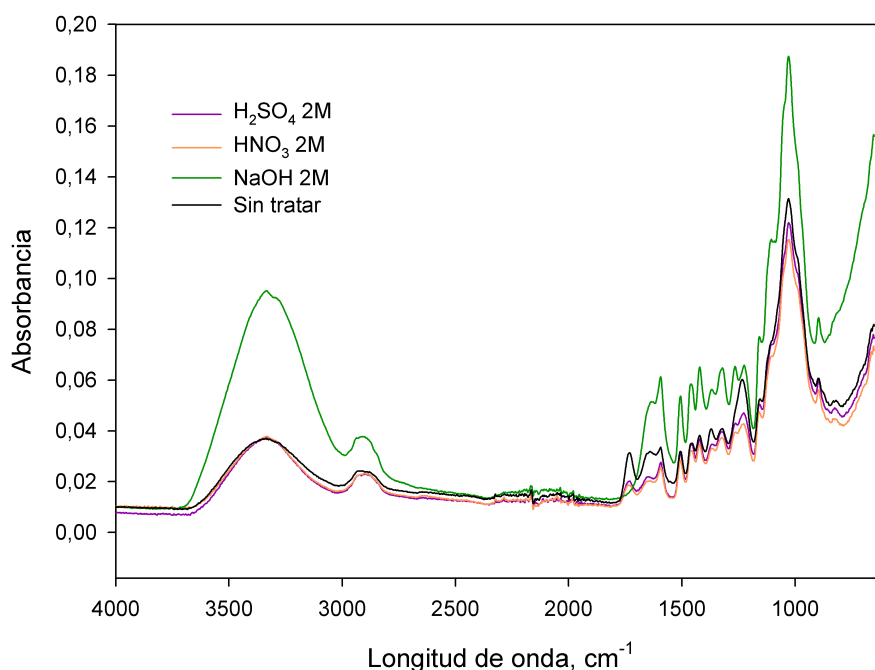


Figura 3.10: Espectro infrarrojo para el hueso de aceituna sin tratar y tras los tratamientos químicos 2 M ($4000-600\text{ cm}^{-1}$)

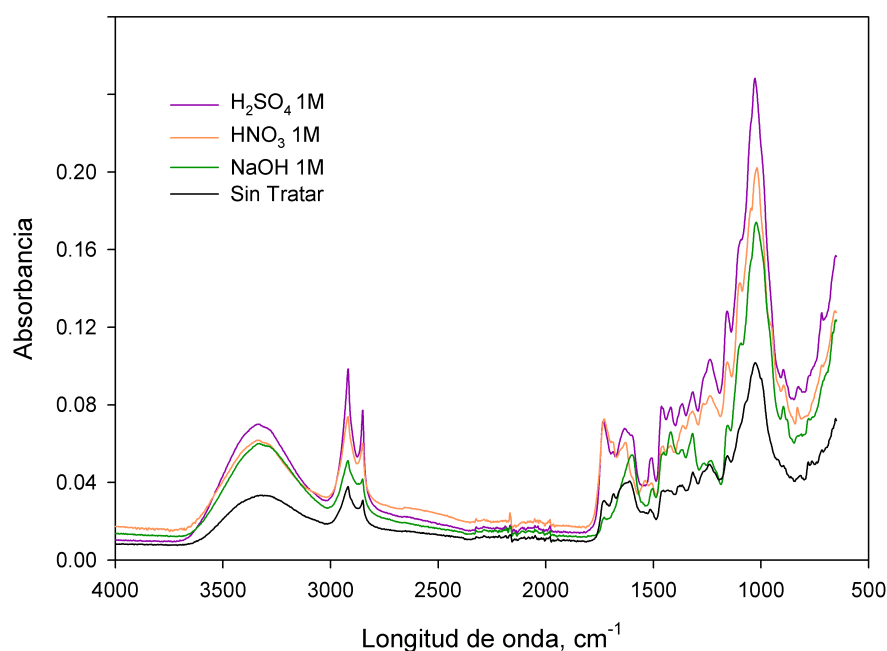


Figura 3.11: Espectro infrarrojo para el ramón sin tratar y tras los tratamientos químicos 1 M (4000-600 cm^{-1})

Se observa que ambos sólidos presentan una naturaleza altamente compleja con gran cantidad de grupos funcionales superficiales, aunque al mismo tiempo, muy similar entre ellos.

Además, para analizar mejor los grupos de cada uno de los sólidos y los cambios tras la activación química, se han diferenciado tres regiones a lo largo del espectro: entre 3700-2700 cm^{-1} (región 1), entre 1950-1550 cm^{-1} (región 2) y entre 1500-700 cm^{-1} (región 3).

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

En esta región se diferencian dos zonas, por una parte, una banda ancha en la región de 3700 a 3000 cm^{-1} , que se debe normalmente a vibraciones por extensión de grupos O-H y N-H. Dado que estos sólidos presentan baja proporción en nitrógeno, esta banda de absorción (a 3339 y 3318,5 cm^{-1} para el hueso y el ramón respectivamente) podría asignarse a la vibración de enlaces O-H en compuestos poliméricos (tales como alcoholes, fenoles y ácidos carboxilos, como en pectina, celulosa y lignina) (Park et al., 2005; Lodeiro et al., 2006; Liang et al., 2009; Lalhruiatluanga et al., 2010; Reddy et al., 2012; Shroff and Vaidya, 2012). Por otra, la región entre 2950-2800 cm^{-1} , debida a la vibración de enlaces C-H alifáticos. Por tanto, el pico que aparece sobre 2930 y 2920 cm^{-1} para el hueso y el ramón respectivamente se asigna a vibraciones de enlaces C-H alifáticos simétricos. Así mismo, el pico que aparece sobre 2850 cm^{-1} para el ramón correspondería a vibraciones de enlaces C-H alifáticos asimétricos (Liang et al., 2009; Lu et al., 2009; Li et al., 2010; Reddy et al., 2012). Otros autores (Yazici et al., 2008; Akar et al., 2009) asignan estos dos picos a enlaces C-H de grupos metilo unidos a grupos hidroxilo presentes en la estructura de la lignina.

2. Región de doble enlace (1950-1550 cm^{-1})

En esta región, los picos se asocian a la vibración por extensión del grupo carbonilo (C=O), así como las uniones C=C y C=N.

El pico sobre 1730 cm^{-1} que aparece en ambos sólidos, es característico de este tipo de compuestos y ha sido asignado en todos los casos al grupo carbonilo (C=O) presente en éster o en forma de carboxilo (COO-) formando parte de ácidos o carboxilatos. Además, aparece un fuerte pico sobre $1240\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración por extensión C-O-R de dichos compuestos (Yazici et al., 2008; Iqbal et al., 2009; Liang et al., 2009; Vázquez et al., 2009; Lalhruaitluanga et al., 2010; Shroff and Vaidya, 2012). El pico a 1685 cm^{-1} , que aparece sólo en el ramón, también ha sido asignado por los investigadores al grupo carbonilo C=O (Baysal et al., 2009; Lu et al., 2009; Oh et al., 2009).

El pico hacia $1610\text{-}1593\text{ cm}^{-1}$ ha sido asignado normalmente en bibliografía a enlaces C=O de grupos carboxilo (Yazici et al., 2008; Vázquez et al., 2009; Lalhruaitluanga et al., 2010; Zein et al., 2010). Sin embargo, otros autores lo asignan los picos de estas posiciones a otros grupos: Huang et al. (2009) asignan un pico a 1595 cm^{-1} a un anillo aromático de lignina, Nadeem et al. (2009) asignan picos alrededor de 1600 cm^{-1} a enlaces C=C de compuestos aromáticos, Lawal et al. (2010) asignan un pico sobre $1607\text{-}1598\text{ cm}^{-1}$ a un enlace N-H de amida II y Ramana et al. (2012) asignan una banda de vibración a 1602 a enlaces C-O presentes en alcoholes.

3. Región de "huella digital" ($1500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$)

En esta región del espectro, pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de una molécula dan cambios importantes en la distribución de los picos de absorción. Por ello, en esta zona es difícil asignar con claridad cualquier vibración particular y raramente es posible la interpretación exacta de los espectros en esta región. Por otra parte, esta complejidad es la que conduce a la singularidad y a la consiguiente utilidad de la región para fines de identificación, siempre teniendo en cuenta la existencia de sistemas complejos de interacción vibracional (Andrade et al., 2005).

El pico sobre 1510 cm^{-1} aunque es difícil de asignar, puede ser debido a la presencia de anillos aromáticos (Ngah and Hanafiah, 2008; Oo et al., 2009; Suteu et al., 2010) y a enlaces C-N y N-H de amidas II (Nadeem et al., 2008; Vázquez et al., 2009; Li et al., 2010; Zein et al., 2010). Otros autores indican que el pico alrededor de 1510 cm^{-1} es un valor constante para todos los ésteres de lignina (Southichak et al., 2006; Yazici et al., 2008).

Los débiles picos sobre $1460\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ se asignan a vibraciones simétricas de grupos carbonilo en distintas conformaciones tales como COO- y C=O de diferentes compuestos orgánicos (Choudhary and Sar, 2009; Iqbal et al., 2009; Oh et al., 2009; Liang et al., 2009; Majumdar et al., 2010; Zein et al., 2010; Zhang et al., 2010; Reddy et al., 2012; Shroff and Vaidya, 2012).

Los picos hacia 1370 y 1315 cm^{-1} también son difíciles de asignar y podrían corresponder a grupos COO- (Pan et al., 2007; Baysal et al., 2009; Iqbal et al., 2009; Oh et al., 2009; Celekli et al., 2010; Zhang et al., 2010; Reddy et al., 2012), C-Hn (Lawal et al., 2010; Singh et al., 2010) o a enlaces C-N y N-H de diferentes compuestos (Gupta and Rastogi, 2008; Naiya et al., 2008; Nadeem et al., 2008; Chen et al., 2010).

El pico hacia 1156 cm^{-1} que sólo aparece en el ramón, ha sido atribuido generalmente a enlaces C-N de la fracción proteica de este tipo de materiales (Deng and Ting, 2005; Park et al., 2005; Pan et al., 2007), aunque otros autores lo asignan a vibraciones del enlace C-O (Oo et al., 2009; Wang et al., 2010).

Las frecuencias hacia 1030 cm^{-1} pueden tener su origen en enlaces C-O alcohólico (Gupta and Rastogi, 2008; Ngah and Hanafiah, 2008; Akar et al., 2009; Iqbal et al., 2009; Lalhruaitluanga et al., 2010; Lawal et al., 2010; Suteu et al., 2010; Zhang et al., 2010) y uniones C-N (Lodeiro et al., 2006; Martínez et al., 2006; Cabuk et al., 2007; Pan et al., 2007; Gupta and Rastogi, 2008; Shroff and Vaidya, 2012).

Los picos en la zona $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ y el pico a 780 cm^{-1} (sólo en el ramón), pueden asignarse a enlaces C-Hn alifáticos o aromáticos (Tunali et al., 2006; Choudhary and Sar, 2009; Nadeem et al., 2009; Oo et al., 2009; Suteu et al., 2010). Los picos por debajo de 800 cm^{-1} pueden atribuirse a interacciones entre el ión metálico y los ligandos que contienen N (Tunali et al., 2006; Nadeem et al., 2008; Singh et al., 2010).

Con el fin de comparar mejor los espectros de los residuos sin tratar y tras la activación química, en las Tablas 3.20 y 3.21 se resumen los picos encontrados para el hueso y el ramón respectivamente, así como los grupos funcionales a los que corresponden, su posición exacta (P) en el espectro y la absorbancia (A) correspondiente.

Tabla 3.20: Picos significativos para el hueso sin tratar y tras los tratamientos con los tres agentes químicos a 2 M

| Pico | Grupo | Hueso Sin Tratar | | Hueso H ₂ SO ₄ , 2 M | | Hueso HNO ₃ , 2 M | | Hueso NaOH, 2 M | |
|------|--|---------------------|-------|--|-------|------------------------------|-------|---------------------|-------|
| | | P, cm ⁻¹ | A, % | P, cm ⁻¹ | A, % | P, cm ⁻¹ | A, % | P, cm ⁻¹ | A, % |
| 1 | O-H | 3339,0 | 3,69 | 3338,9 | 3,74 | 3331,8 | 3,78 | 3336,8 | 9,51 |
| 2 | C-H simétrico | 2930,1 | 2,42 | 2894,3 | 2,30 | 2898,6 | 2,32 | 2915,5 | 3,77 |
| 3 | C=O carbonilo | 1730,4 | 3,13 | 1729,3 | 2,02 | 1737,1 | 1,87 | | |
| 4 | C=O carboxilo | 1593,6 | 3,35 | 1592,8 | 2,76 | 1592,9 | 2,57 | 1593,4 | 6,13 |
| 5 | Anillos aromáticos, enlaces C-N, N-H amidas II o ésteres lignina | 1505,2 | 3,19 | 1505,3 | 3,12 | 1506,5 | 2,83 | 1505,8 | 5,37 |
| 6 | COO- y C=O | 1454,6 | 3,51 | 1458,3 | 3,45 | 1459,3 | 3,21 | 1460,2 | 5,84 |
| 7 | | 1421,4 | 3,82 | 1421,8 | 3,68 | 1421,8 | 3,46 | 1420,9 | 6,51 |
| 8 | COO-, C-Hn, O-H, C-N y N-H | 1370,7 | 4,08 | — | — | 1368,5 | 5,63 | — | — |
| 9 | | 1322,2 | 4,09 | 1326,6 | 3,96 | 1324,0 | 3,73 | 1320,9 | 6,48 |
| 10 | -CO carbonilo de éster | — | — | 1263,5 | 4,30 | 1262,5 | 3,94 | 1264,7 | 6,54 |
| 11 | C-O-R- | 1233,0 | 6,02 | 1227,2 | 4,70 | 1228,2 | 4,27 | 1225,1 | 6,58 |
| 12 | C-O | — | — | 1157,7 | 5,04 | 1158,6 | 4,75 | 1157,8 | 7,71 |
| 13 | C-O alcohólico y C-N | 1028,7 | 13,14 | 1027,9 | 12,20 | 1027,5 | 11,53 | 1028,5 | 18,74 |
| 14 | C-Hn alifáticos o aromáticos | 897,8 | 6,07 | 895,5 | 5,99 | 895,0 | 5,61 | 896,0 | 8,46 |
| 15 | | 819,2 | 5,20 | 825,5 | 4,90 | 821,0 | 4,47 | — | — |

En general, en el espectro para el hueso sin tratar y tratado con los tres agentes (Fig. 3.10) y en los datos de la Tabla 3.20, se observa que los tratamientos ácidos prácticamente no afectan a la intensidad de vibración de los picos, mientras que para el NaOH se produce un aumento en la intensidad de vibración. Mediante la interpretación de la espectroscopía de IR, este hecho puede deberse a la interacción química entre el catión metálico (Na⁺) y los grupos funcionales presentes en la superficie del material, a través de un proceso de intercambio iónico (Gong et al., 2005; Naiya et al., 2008; Mitic-Stojanovic et al., 2011). La banda de vibración alrededor de 2900 cm^{-1} varía en su posición, indicando la presencia de enlaces simples C-H de especies alifáticas saturadas (Celekli et al., 2010; Majumdar et al., 2010; Singh et al., 2010). En el caso del tratamiento con

NaOH desaparece el pico 3 (1700 cm^{-1}), lo que la mayoría de los autores lo asignan a la reducción de enlaces C=O carbonilo de la superficie del material (Iqbal et al., 2009; Vázquez et al., 2009; Mitic-Stojanovic et al., 2011). Se observa además un desplazamiento hacia la izquierda del pico 6 (1450 cm^{-1}) en todos los casos, lo cual es atribuido por la mayor parte de los investigadores a la presencia de un mayor número de grupos carboxilo (Akar et al., 2005, 2006; Mata et al., 2008; Iqbal et al., 2009). Después de los tratamientos aparecen dos picos nuevos (1263 y 1157 cm^{-1}), que no aparecían en el hueso sin tratar, estos picos han sido atribuidos generalmente a vibraciones de los grupos carbonilo de éster o carboxilo y del enlace C-O, respectivamente (Naiya et al., 2008; Oo et al., 2009; Wang et al., 2010). Por tanto se deduce que, con los tratamientos se incorporan este tipo de grupos en la superficie del hueso y se favorece la formación de este tipo de enlaces. Se produce también una variación en el pico 8 (1370 cm^{-1}), lo que se ha asignado en bibliografía a grupos carboxilato o grupos amida (Akar et al., 2005; Tunali et al., 2006; Naiya et al., 2008). Finalmente, la desaparición del pico 15 (820 cm^{-1}) suele atribuirse a una interacción entre el sodio y los ligandos que contienen N (Tunali et al., 2006; Akar et al., 2009).

Tabla 3.21: Picos significativos para el ramón sin tratar y tras los tratamientos con los tres agentes químicos a 1 M

| Pico | Grupo | Ramón Sin Tratar | | Ramón H ₂ SO ₄ , 1 M | | Ramón HNO ₃ , 1 M | | Ramón NaOH, 1 M | |
|------|--|---------------------|-------|--|-------|------------------------------|-------|---------------------|-------|
| | | P, cm ⁻¹ | A, % | P, cm ⁻¹ | A, % | P, cm ⁻¹ | A, % | P, cm ⁻¹ | A, % |
| 1 | O-H | 3318,5 | 3,34 | 3340,3 | 7,01 | 3340,4 | 6,18 | 3330,1 | 6,00 |
| 2 | C-H simétrico | 2918,8 | 3,79 | 2918,3 | 9,86 | 2919,1 | 7,40 | 2919,3 | 5,13 |
| 3 | C-H asimétrico | 2850,3 | 3,08 | 2850,3 | 7,73 | 2850,6 | 6,02 | 2851,2 | 4,18 |
| 4 | C=O carbonilo | 1729,6 | 3,06 | 1732,4 | 7,19 | 1729,1 | 7,28 | 1729,0 | 2,21 |
| 5 | | 1684,6 | 3,41 | 1634,9 | 6,78 | 1630,8 | 6,06 | — | — |
| 6 | C=O carboxilo | 1610,7 | 4,08 | 1602,5 | 6,44 | — | — | 1597,0 | 5,42 |
| 7 | Anillos aromáticos, enlaces C-N, N-H amidas II o ésteres lignina | 1515,3 | 2,61 | 1506,5 | 5,26 | 1537,2 | 4,11 | 1503,0 | 3,69 |
| 8 | COO- y C=O | 1453,2 | 3,60 | 1462,1 | 7,93 | 1454,5 | 5,87 | 1452,5 | 5,56 |
| 9 | | 1433,0 | 3,59 | 1419,4 | 7,88 | 1419,3 | 5,90 | 1419,5 | 6,60 |
| 10 | COO-, C-Hn, O-H, | 1365,8 | 3,87 | 1366,0 | 8,06 | — | — | 1370,1 | 5,68 |
| 11 | C-N y N-H | 1316,5 | 4,53 | 1316,9 | 8,67 | 1318,4 | 7,67 | 1318,1 | 5,53 |
| 12 | C-O-R | 1239,8 | 4,93 | 1236,2 | 10,35 | 1238,0 | 8,46 | 1232,9 | 5,12 |
| 13 | C-N y C-O | 1156,4 | 5,38 | 1157,4 | 12,83 | 1157,4 | 10,20 | 1155,1 | 6,94 |
| 14 | C-O alcohólico | — | — | — | — | 1098,3 | 14,29 | 1093,0 | 11,19 |
| 15 | y C-N | 1027,7 | 10,17 | 1028,1 | 24,83 | 1018,9 | 20,22 | 1022,8 | 17,41 |
| 16 | C-Hn alifáticos | 895,5 | 4,87 | 896,5 | 9,82 | 895,0 | 9,02 | 895,5 | 7,92 |
| 17 | | 818,0 | 4,36 | 826,4 | 8,94 | 830,5 | 7,88 | 813,0 | 6,50 |
| 18 | | o aromáticos | 780,6 | 5,07 | 717,9 | 12,75 | 718,0 | 10,06 | 778,0 |

Para el ramón (Fig. 3.11 y Tabla 3.21), se observa que la intensidad de vibración no varía prácticamente después de la activación química del sólido. Las variaciones en las bandas de vibración son bajas (inferiores a $10,0\text{ cm}^{-1}$ y en la mayoría de los casos inferiores a $5,0\text{ cm}^{-1}$), con una excepción, el pico 7, que sufre una variación de $31,7\text{ cm}^{-1}$ para el ramón tratado con HNO₃ 1 M. Al igual que en el hueso, desaparece el pico en torno a 1684 cm^{-1} (pico 5) para el tratamiento con NaOH, lo que se asigna a la reducción de enlaces C=O carbonilo de la superficie del material (Iqbal et al., 2009; Vázquez et al., 2009; Mitic-Stojanovic et al., 2011). El pico hacia 1600 cm^{-1} también experimenta cambios de posición, desapareciendo en el caso del tratamiento con HNO₃, y estos cambios han sido normalmente atribuidos a enlaces C=O (Naiya et al., 2008; Lalhrulaitluanga et al., 2010). La variación en el pico 10 (en torno a 1370 cm^{-1}), se ha asignado en bibliografía a grupos carboxilato (aniones COO-) (Akar et al., 2005; Tunali et al., 2006) o grupos amida (Khemis et al.,

2005; Naiya et al., 2008). Para el caso del ramón tratado con HNO_3 y NaOH aparece un nuevo pico hacia 1095 cm^{-1} , y que ha sido asignado a los mismos grupos funcionales que el correspondiente a 1030 cm^{-1} . La aparición del pico 14 (1098 cm^{-1}) se asigna a la formación de enlaces C-O alcohólico (Sheng et al., 2004; Sun et al., 2006) de éter (Vázquez et al., 2009) o a enlaces C-N (Deng and Ting, 2005). Los cambios de posición en la banda de vibración entre $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, como ya se ha indicado, corresponderían a vibraciones de enlaces C-Hn (alifáticos o aromáticos) o grupos funcionales que contienen nitrógeno, atribuyéndose a interacciones con los ligandos que contienen N (Akar et al., 2005; Tunali et al., 2006; Gupta and Rastogi, 2008; Akar et al., 2009).

Para los dos sólidos se observa una mayor diferencia, en cuanto a intensidad de vibración, en la zona $1800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, zona asignada a los grupos carboxilo, principales responsables del proceso de eliminación de metales pesados; además de la aparición de nuevos picos no detectados en el hueso. Por ello, los cambios producidos en esta zona pueden afectar mucho a la capacidad de biosorción del sólido.

3.3.10. Carbono orgánico total disuelto

Experimentos de biosorción previos originaron un ligero color amarillento-marrón en la disolución especialmente cuando se utilizaba como biosorbente el ramón. Esta coloración puede asociarse a un incremento del carbono orgánico total en la disolución, probablemente debido a determinados componentes orgánicos solubles presentes en estos residuos. Por ello, se procedió a determinar cuantitativamente el carbono orgánico total presente en la disolución utilizando el test de ensayo de TOC, Método de Purgado LCK 383, de Dr. LANGE. En las Tablas 3.22 y 3.23 se recogen los valores del carbono orgánico total, COT (mg/L) para los dos biosorbentes estudiados, sin tratar y con los diversos tratamientos, para una concentración de biosorbente de 10 g/L .

Tabla 3.22: Carbono total (CT), carbono inorgánico total (CIT) y carbono orgánico total (COT) en disolución para el hueso de aceituna sin tratar y con los distintos tratamientos

| Biosorbente | CT, mgC/L | CIT, mgC/L | COT, mgC/L |
|------------------------------------|-----------|------------|------------|
| Hueso Sin Tratar | 36,840 | 0,022 | 36,820 |
| Hueso H_2SO_4 , 2M | 9,183 | 0,000 | 9,183 |
| Hueso HNO_3 , 2 M | 11,250 | 0,000 | 11,250 |
| Hueso NaOH , 2 M | 17,870 | 2,789 | 15,080 |

Tabla 3.23: Carbono total (CT), carbono inorgánico total (CIT) y carbono orgánico total (COT) en disolución para el ramón sin tratar y con los distintos tratamientos

| Biosorbente | CT, mgC/L | CIT, mgC/L | COT, mgC/L |
|-------------------------------------|-----------|------------|------------|
| Ramón Sin Tratar | 1064,00 | 0,145 | 1063,86 |
| Ramón H_2SO_4 , 1 M | 28,030 | 0,000 | 28,030 |
| Ramón HNO_3 , 1 M | 27,950 | 0,000 | 27,950 |
| Ramón NaOH , 1 M | 22,580 | 0,000 | 22,580 |

Los resultados muestran que el ramón posee más componentes orgánicos que se disuelven en agua que el hueso. Sin embargo, estos resultados ponen de manifiesto que la contaminación orgánica que producirían este tipo de residuos en su uso como biosorbentes de metales pesados, salvo

el caso del ramón sin tratar, es baja, no superando los niveles permitidos de carbono orgánico disuelto en la Comunidad Autónoma de Andalucía (Decreto 14/1996) que son los siguientes: Media mensual: 150 mg/L; Media diaria: 200 mg/L; Valor puntual: 250 mg/L. Por ello, la única disolución resultante del proceso de biosorción que es necesario someterla de nuevo a algún proceso de purificación para disminuir la carga orgánica total sería la del ramón sin tratar, mientras que para el resto no sería necesario. Esta desventaja que presenta el ramón se elimina con la activación química del material, justificando así doblemente el tratamiento del residuo para ser utilizado como biosorbente. Además, la reducción de la carga orgánica del material era uno de los fines perseguidos con la activación química, como se comentó en la sección 1.7.3.

3.3.11. Porcentaje de pérdidas tras los tratamientos

Por otra parte, como se ha comentado en el Capítulo 2 también hay que tener en cuenta la pérdida de masa producida por los tratamientos, ya que la mejora en la capacidad de biosorción tras la activación estará condicionada (económicamente) por la pérdida de material que dicha activación suponga. En la Tabla 3.24 se recogen los datos del porcentaje de peso perdido durante los tratamientos del hueso de aceituna y del ramón con los tres agentes activantes en las condiciones seleccionadas.

Se observa que las pérdidas de peso son bastante superiores en el ramón llegándose a valores próximos al 50% en el caso del tratamiento con NaOH. Se observa que para ambos residuos los tratamientos con NaOH son los que ocasionan mayor pérdida de peso. Estos resultados coinciden con lo encontrado por la mayoría de los investigadores en el tratamiento de sólidos biosorbentes con diferentes agentes activantes (Park et al., 2005; Shroff and Vaidya, 2011; Aftab et al., 2013).

Tabla 3.24: Pérdidas de peso del hueso de aceituna obtenidas con los diferentes agentes y a las diferentes concentraciones de los mismos

| Biosorbente | Pérdida de masa, % |
|--|--------------------|
| Hueso H ₂ SO ₄ 2 M | 14,3 |
| Hueso HNO ₃ 2 M | 13,9 |
| Hueso NaOH 2 M | 36,8 |
| Ramón H ₂ SO ₄ 1 M | 27,5 |
| Ramón HNO ₃ 1 M | 35,1 |
| Ramón NaOH 1 M | 46,7 |

Por tanto, desde el punto de vista de evaluación de tratamiento más adecuado para el biosorbente, especialmente para su aplicación industrial, hay que tener en cuenta no sólo el aumento que se produce en la capacidad de retención con respecto al sólido sin tratar, sino también la pérdida de masa durante el tratamiento, ya que ambos parámetros indicarán inicialmente la viabilidad de dichos tratamientos. Este factor, se tendrá en cuenta en el capítulo siguiente, al calcular la capacidad máxima de biosorción para cada material.

3.4. Conclusiones

La modificación química de los residuos agroindustriales para mejorar su capacidad de biosorción de metales pesados ha atraído la atención de muchos científicos en los últimos años. La

caracterización de los residuos tras ser tratados químicamente es un punto muy importante en el estudio del efecto de los tratamientos, ya que la mejora en la capacidad de biosorción está muy relacionada con los cambios físico-químicos producidos en ellos. En este capítulo se ha observado como los tratamientos producen cambios visibles incluso a simple vista, ya que modifican el color y aspecto de los materiales.

Las principales conclusiones que se han obtenido en este capítulo son:

- La distribución de tamaños mejora significativamente para el hueso de aceituna tratado con HNO_3 , triplicando el porcentaje de finos, mientras con los cambios producidos con el resto de tratamientos no son muy apreciables. Para el ramón se produce un incremento apreciable del porcentaje de partículas de mayor tamaño, debido a que las partículas forman aglomerados tras los tratamientos.
- Las densidades promedio de los dos residuos cambian poco después del tratamiento, mientras que la densidad aparente disminuye en todos los casos excepto para el hueso tratado con H_2SO_4 . Se mejoran por tanto las propiedades de los sólidos para ser utilizados en columna, ya que un menor empaquetamiento favorece la biosorción en columna. Esta mejora es más acentuada en el ramón.
- La superficie específica aumenta notablemente para el hueso de aceituna tratado con HNO_3 y el ramón tratado con NaOH , con valores muy superiores al resto de tratamientos a los de los sólidos iniciales. Estos resultados indican la influencia de esta propiedad en el proceso de biosorción, ya que ambos, son los residuos con mayores capacidades de biosorción. Se concluye que un aumento del área superficial implica un aumento en la capacidad de biosorción del sólido.
- El análisis SEM para ambos residuos muestran cambios estructurales en los mismos tras los tratamientos. Se aprecian estructuras más desintegradas tras los tratamientos.
- Después de los tratamientos el contenido en C disminuye ligeramente y el contenido en azufre desaparece. Sin embargo el contenido del resto de componentes aumenta, siendo más significativo en el caso del O. Este comportamiento indica que durante el tratamiento químico de ambos residuos aumenta la concentración de grupos oxigenados (como carboxilos), grupos muy relacionados con el proceso de biosorción.
- El cambio más significativo del análisis próximo es el aumento del porcentaje de cenizas para los sólidos tratados con NaOH , indicando que durante el tratamiento se introduce un cation metálico (Na^+) en la matriz lignocelulósica de los residuos y este queda en las cenizas tras su combustión.
- La composición estructural de ambos sólidos se modifica tras los tratamientos. Se observa que el tratamiento con H_2SO_4 disuelve parte de las celulosas, disminuyendo el porcentaje de holocelulosa de los materiales, mientras que el resto de los tratamientos afectan tanto a lignina como a la celulosa, debilitando en todos los casos la composición estructural de los residuos.
- Los valores del punto de carga cero (pH_{pzc}) de los residuos disminuyen notablemente tras los tratamientos ácidos y aumenta tras el tratamiento con NaOH . Además, el número de grupos activos incrementa notablemente tras los tratamientos ácidos, especialmente el grupo carboxilo, mientras que el tratamiento con NaOH provoca que la desaparición del grupo ácido activo presente en los residuos sin tratar.

- Los espectros obtenidos para los dos sólidos tras los tratamientos muestran las principales diferencias, en cuanto a intensidad de vibración, en la zona $1800-1400\text{ cm}^{-1}$, zona asignada a los grupos carboxilo. Estos grupos son los principales responsables del proceso de eliminación de metales pesados y por ello, los cambios producidos en esta zona pueden afectar mucho a la capacidad de biosorción del sólido.
- En todos los casos el carbono orgánico total en disolución disminuye tras los tratamientos químicos. Cabe destacar que para el ramón sin tratar, este valor supera los niveles permitidos de carbono orgánico disuelto en la Comunidad Autónoma de Andalucía, sin embargo, esta desventaja se elimina con la activación química del material, justificando así doblemente el tratamiento del residuo para ser utilizado como biosorbente.
- Por último, se observa que las pérdidas de peso son bastante superiores en el ramón llegándose a valores próximos al 50% en el caso del tratamiento con NaOH. Se observa que para ambos residuos los tratamientos con NaOH son los que ocasionan mayor pérdida de peso. Por tanto, desde un punto de vista económico, este tratamiento será el menos favorable (ya que se produce una mayor pérdida de material). Sin embargo, la viabilidad de cada tratamiento irá dada en función del aumento en la capacidad de biosorción de cada material tras el tratamiento junto con la pérdida producida durante los mismos.

Capítulo 4

Estudio del equilibrio y la cinética del proceso.

En este Capítulo se realiza un estudio detallado del equilibrio del proceso de los dos residuos sin tratar y tratados químicamente con los agentes y las concentraciones seleccionadas en el Capítulo 2. Además, se determina la capacidad de biosorción de cada uno de los biosorbentes activados químicamente y se compara con la del residuo sin tratar. Por otra parte, se obtiene un valor relativo de capacidad de biosorción, referida a la masa de biosorbente natural, teniendo en cuenta así las pérdidas de masa durante el tratamiento. También se ajustan los datos experimentales a diferentes modelos de isotermas y se comparan los resultados obtenidos para cada uno de ellos. Finalmente, se estudia además la cinética del proceso y se ajustan los datos a diferentes modelos propuestos en bibliografía. En todo momento, los resultados obtenidos se relacionan con los cambios físico-químicos producidos por los tratamientos en los biosorbentes. Los principales resultados de este capítulo han sido publicados en Ronda et al. (2013b); Blázquez et al. (2013, 2015).

4.1. Introducción

Como se definió en el Capítulo 1, la biosorción es un proceso físico-químico que consiste en la retención por parte de un sólido de origen biológico (biosorbente), de especies químicas contaminantes (solutos) contenidos en una fase acuosa. Debido a la complejidad que presenta, el estudio de las propiedades del biosorbente, los grupos funcionales presentes en él, así como el efecto de los parámetros operacionales son factores muy importantes para el análisis de la biosorción. Sin embargo, todo proceso de biosorción es estudiado y evaluado en la condición de equilibrio. Ya que el equilibrio de la biosorción, proporciona datos fisicoquímicos fundamentales para evaluar la aplicabilidad de estos procesos a escala real.

El equilibrio de un proceso de biosorción es usualmente descrito mediante las isotermas, donde se relacionan las concentraciones en el equilibrio (C_e) y las capacidades de biosorción respectivas (q_e) a temperatura constante. Así, manteniendo constante la concentración del biosorbente y variando la concentración inicial de soluto (C_i) se obtienen los diferentes puntos de equilibrio (q_e, C_e) que se representan en la isoterma. Los parámetros de estas isotermas están relacionados con las propiedades superficiales, la capacidad de retención y la afinidad del sorbente por el sorbato, a una temperatura y pH fijos. A partir de estas isotermas se obtienen distintos parámetros que permiten conocer las características de la interacción entre el sólido y el sorbato en el rango

de concentraciones de trabajo. Esta descripción matemática del proceso es fundamental para el diseño efectivo de los sistemas de biosorción.

Existen una gran variedad de modelos de isothermas que, generalmente, están basados en diferentes suposiciones teóricas y constan de un número diferente de parámetros que representan los grados de libertad. Las suposiciones y limitaciones de cada uno de los modelos tendrán que ser tomadas en cuenta a la hora de su aplicación. La utilización de modelos que tengan los mismos grados de libertad, proporcionarían una visión teórica y no sólo una mera comparación entre ajustes matemáticos. En la Tabla 4.1 se han resumido los principales modelos que existen en bibliografía, incluyendo el número de parámetros de los que constan (Maurya and Mittal, 2007).

Tabla 4.1: Principales modelos de isothermas utilizaos en bibliografía

| Modelo | GL | Expresión | Parámetros | Referencia |
|----------------------|----|--|-----------------|----------------------------------|
| Ley de Henry | 1 | $q_e = K \cdot C_e$ | K | (Faust and Aly, 1987) |
| Langmuir | 2 | $q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$ | q_m, b | (Langmuir, 1918) |
| Freundlich | 2 | $q_e = K \cdot C_e^{1/n}$ | K, n | (Freundlich, 1926) |
| Langmuir modificada | 2 | $q_e = \frac{b \cdot T^{-1} \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$ | n, b | (Yang and Doong, 1985) |
| Langmuir modificada | 2 | $q_e = \frac{b \cdot C_g}{1 + b \cdot C_e \left(1 + \frac{\sigma^2 (1 - b \cdot C_e)}{2(1 + b \cdot C_e)^2} \right)}$ | σ, b | (O'Brien and Myers, 1984) |
| Brunauer (BET) | 2 | $q_e = \frac{b \cdot C \cdot q_m}{C_s - C} \left(1 + (b - 1) \frac{C}{C_s} \right)$ | q_m, b | (Brunauer et al., 1938) |
| Dubinin-Radushkevich | 2 | $q_e = q_s \cdot e^{-B \cdot \epsilon^2}$ | q_s, B | (Dubinin and Radushkevich, 1947) |
| Temkin | 2 | $q_e = \frac{R \cdot T}{b \cdot L n(A \cdot C_e)}$ | n, b | (Temkin and Pyhev, 1940) |
| Sips | 3 | $q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e^{1/n}}{1 + b \cdot C_e^{1/n}}$ | q_m, b, n | (Sips, 1948) |
| Toth | 3 | $q_e = \frac{q_m \cdot C_e}{\left(\frac{1}{K_1} + C_e^n \right)^{1/n}}$ | q_m, K_1, n | (Cooney, 1999a) |
| Radke-Praunitz | 3 | $q_e = \frac{R_1 \cdot C_e}{1 + \left(\frac{R_1}{R_2} \right) C_e^{1-R_3}}$ | R_1, R_2, R_3 | (Radke and Praunitz, 1972) |
| Redlich-Peterson | 3 | $q_e = \frac{A \cdot C_e}{1 + B \cdot C_e^g}$ | A, B, g | (Redlich and Peterson, 1959) |
| Tres parámetros | 3 | $C_e = \frac{q_e}{a' \cdot e^{b' \cdot q_e^\beta}}$ | a', b', β | (Jossens et al., 1978) |

Continúa en la siguiente página

| Modelo | GL | Expresión | Parámetros | Referencia |
|-------------------|----|---|---|------------------------------|
| Weber y van Vliet | 4 | $C_e = a_1 \cdot q_e (a_2 \cdot q_e^{a_3} + a_4)$ | a_1, a_2, a_3, a_4 | (Webber and Van Vliet, 1979) |
| Fritz-Schluender | 5 | $q_e = \frac{\alpha_1 \cdot C_e^{\beta_1}}{\alpha_1' + \alpha_2 \cdot C_e^{\beta_2}}$ | $\alpha_1, \alpha_1', \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ | (Fritz and Schlueder, 1974) |

Por otra parte, la rapidez de fijación del soluto en el biosorbente es estudiada por la cinética de biosorción, la cual expresa el cambio de la concentración del soluto con el tiempo y se define por una ley de velocidad. El estudio de la cinética de biosorción permite determinar la velocidad a la que los metales son retirados del medio acuoso, sirve de base para conocer el mecanismo que controla el proceso y es fundamental para seleccionar las condiciones óptimas de operación en el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes (Flores-Garnica et al., 2013; Huang and Liu, 2013; Kausar et al., 2016).

La biosorción de un ión metálico en un sólido sorbente implica, generalmente, varias etapas:

1. **Transferencia de materia externa.** Desde el seno de la disolución hasta la superficie de las partículas de biosorbente. En esta etapa la fuerza impulsora es la diferencia de concentración en la interfase sólido líquido que rodea cada partícula.
2. **Mezcla o ausencia de ésta.** Puede dar lugar a un flujo global no uniforme, provocado por la existencia de una distribución de velocidades y la aparición de zonas muertas en el interior del lecho.
3. **Difusión a través de los poros.** Se refiere al transporte del ión metálico por el interior de poros de gran tamaño o macroporos. La fuerza impulsora es el gradiente de concentración en el interior de los poros.
4. **Difusión en la fase adsorbida o difusión superficial.** Se refiere a la difusión en el interior de poros pequeños en los que las moléculas de contaminante se encuentran siempre bajo la influencia del campo de fuerza de la superficie del biosorbente. La difusión se produce por transferencias sucesivas de las moléculas entre centros activos.
5. **Biosorción.** La última etapa del proceso de biosorción global es la retención de los metales en la superficie del sólido. Puede tener lugar tanto en la superficie externa como en el interior de los poros.

Estas etapas se esquematizan en la Figura 4.1, donde se indica en que zona del sólido tiene lugar. Además, hay que tener en cuenta que todas ellas pueden estar afectadas por las propiedades del sólido. Por ejemplo, el espesor de la película líquida en la superficie del sólido y la unión de los iones metálicos depende del área superficial y de la carga neta de éste; la difusión de los iones metálicos en la superficie interna del sólido depende de la estructura porosa del sólido, etc. También, cuando de agitación es mantenida a una velocidad suficiente para tener una distribución heterogénea de soluto y sorbente en la solución, la primera etapa en el proceso de difusión puede ser despreciada. Es bien conocido que los procesos como la sorción y la complejación ocurren rápidamente así que la cuarta etapa es también menos importante en el control de la cinética del

proceso. Por tanto, la difusión externa, es decir la difusión del soluto desde la capa límite a la superficie del sólido y la difusión intrapartícula, es decir, transferencia del soluto desde la superficie a los lugares internos, parecen ser las principales etapas controlantes del proceso (Michard et al., 1996; Ofomaja and Naidoo, 2011).

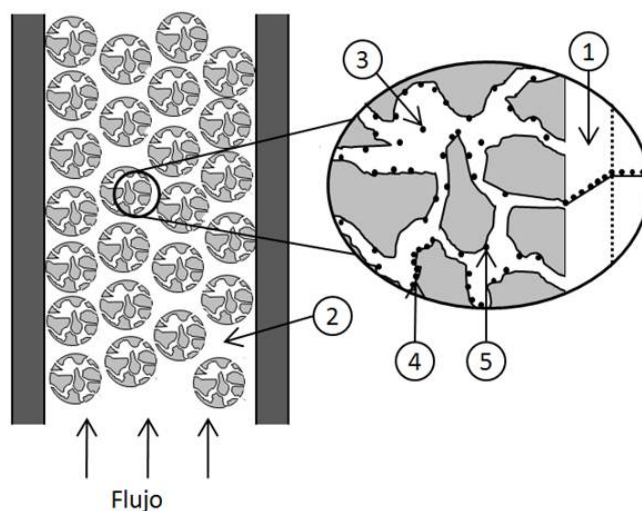


Figura 4.1: Esquema de las diferentes etapas que intervienen en el proceso de biosorción: 1. Transferencia de materia externa, 2. Mezcla, 3. Difusión en los poros, 4. Difusión superficial y 5. Biosorción. [Fuente: Izquierdo (2010)]

Existen una gran variedad de modelos cinéticos que pueden explicar el proceso de biosorción de plomo. En la Tabla 4.2 se han resumido los principales modelos propuestos para el ajuste de los resultados experimentales obtenidos.

Tabla 4.2: Modelos cinéticos propuestos para el ajuste de los resultados experimentales

| Modelo | Expresión |
|--|---|
| Ecuación de pseudo-primer orden | $\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$ |
| Ecuación de pseudo-segundo orden | $\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$ |
| Ecuación de pseudo-n orden | $\frac{dq_t}{dt} = k_n \cdot (q_e - q_t)^n$ |
| Ecuación de Elovich | $\frac{dq_t}{dt} = a \cdot e^{(-b \cdot q_t)}$ |
| Ecuación de difusión intraparticular | $q_t = K_{id} \cdot t^{0,5} + c$ |
| Ecuación de difusión doble exponencial | $q_t = q_e - \frac{D_1}{m_s} \cdot e^{(-K_{D1} \cdot t)} - \frac{D_2}{m_s} \cdot e^{(-K_{D2} \cdot t)}$ |

Hay que tener en cuenta, que cada modelo es aplicable al proceso en función del mecanismo predominante. Por ello, el mecanismo está muy relacionado con la existencia de los lugares de

unión disponibles en el sólido, y con la afinidad entre el metal y los grupos funcionales del sólido (Chiron et al., 2003). Son muchos los autores que estudian el IR del sólido tras la biosorción para conocer los grupos mayormente implicados en el proceso (Kostic et al., 2014; Madala et al., 2015; Abdolali et al., 2016).

En este capítulo se ha estudiado el equilibrio del proceso de biosorción del hueso de aceituna y el ramón sin tratar y tratados químicamente con los agentes y las concentraciones seleccionadas en el Capítulo 2 en un rango de concentraciones de 40-2400 mg/L. Los datos experimentales obtenidos se han ajustado a diferentes modelos de isotermas: cuatro modelos de dos parámetros (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Temkin) y tres modelos de tres parámetros (Redlich-Peterson, Sips y Toth). Además, la cinética de la biosorción ha sido estudiado para una concentración inicial de plomo de 150 mg/L en un tiempo total de operación de 120 min. Los datos experimentales obtenidos se han ajustado a diferentes modelos para obtener los parámetros cinéticos: modelo de pseudo-primer orden, modelo de pseudo-segundo orden, modelo de pseudo-n orden, modelo de Elovich, modelo de difusión intraparticular y modelo de difusión doble exponencial. Finalmente, los sólidos tras el proceso de biosorción fueron analizados mediante FTIR para determinar los grupos implicados en el proceso.

4.2. Materiales y métodos

Los materiales utilizados en este capítulo han sido los dos residuos sin tratar y tratados químicamente con los agentes y las concentraciones seleccionadas en el Capítulo 2.

La metodología seguida en este capítulo se divide en tres partes: el estudio del equilibrio de biosorción, el estudio cinético y el análisis de los sólidos impregnados con plomo (tras el proceso de biosorción) por espectroscopía infrarroja. Con todo ello se pretende obtener una visión detallada del proceso que tiene lugar y los mecanismos controlantes del proceso de biosorción en cada caso.

El dispositivo experimental utilizado ha sido el mismo descrito en el Capítulo 2, ya que el estudio del equilibrio y la cinética del proceso se ha realizado en discontinuo. La concentración de plomo en cada una de las muestras ha sido medida por espectrofotometría de absorción atómica, y la capacidad de biosorción de plomo en cada punto se ha determinado mediante la ecuación 5.5. Así mismo la instrumentación utilizada ha sido la misma que en el Capítulo 2, junto al espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin-Elmer STA 6000, que ha permitido realizar el análisis infrarrojo en el rango de 4000- 400 cm^{-1} (con una resolución de 2 cm^{-1}) de los biosorbentes impregnados con plomo.

4.2.1. Estudio del equilibrio de biosorción

Para estudiar el equilibrio de biosorción de Pb (II) con hueso de aceituna y ramón sin tratar y tratados con diferentes agentes, se han realizado experimentos, fijando las siguientes condiciones experimentales: concentración de biosorbente = 10 g/L, tiempo total de contacto = 120 min y temperatura = 25 °C (constante durante todo el ensayo). El pH y la concentración de agente activante se fijaron en cada caso según los óptimos obtenidos en el Capítulo 2. Los experimentos se han realizado variando la concentración inicial de plomo: 40, 50, 80, 150, 200, 250, 400, 800, 1600 y 2400 mg/L. En cada experimento se tomaron una muestra a tiempo inicial y otra a tiempo final, para determinar la concentración de plomo en cada una de ellas.

En las Tablas 4.3 y 4.4 se resumen las condiciones de operación seleccionadas en cada serie de experimentos para el hueso y el ramón respectivamente.

Tabla 4.3: Series de experimentos para el estudio de equilibrio del hueso

| Num. | Biosorb. | Tratam. | [Agente],M | pH | [Pb],mg/L | [Biosorb.],g/L | T ^a ,°C | t _{contacto} , min |
|------|----------|--------------------------------|------------|----|-----------|----------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 | Hueso | Sin tratar | — | 5 | 40 | 10 | 25 | 120 |
| 2 | Hueso | Sin tratar | — | 5 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 3 | Hueso | Sin tratar | — | 5 | 80 | 10 | 25 | 120 |
| 4 | Hueso | Sin tratar | — | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 5 | Hueso | Sin tratar | — | 5 | 200 | 10 | 25 | 120 |
| 6 | Hueso | Sin tratar | — | 5 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 7 | Hueso | Sin tratar | — | 5 | 400 | 10 | 25 | 120 |
| 8 | Hueso | Sin tratar | — | 5 | 800 | 10 | 25 | 120 |
| 9 | Hueso | Sin tratar | — | 5 | 1600 | 10 | 25 | 120 |
| 10 | Hueso | Sin tratar | — | 5 | 2400 | 10 | 25 | 120 |
| 11 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 40 | 10 | 25 | 120 |
| 12 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 13 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 80 | 10 | 25 | 120 |
| 14 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 15 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 200 | 10 | 25 | 120 |
| 16 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 17 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 400 | 10 | 25 | 120 |
| 18 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 800 | 10 | 25 | 120 |
| 19 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 1600 | 10 | 25 | 120 |
| 20 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 2400 | 10 | 25 | 120 |
| 21 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 40 | 10 | 25 | 120 |
| 22 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 23 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 80 | 10 | 25 | 120 |
| 24 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 25 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 200 | 10 | 25 | 120 |
| 26 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 27 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 400 | 10 | 25 | 120 |
| 28 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 800 | 10 | 25 | 120 |
| 29 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 1600 | 10 | 25 | 120 |
| 30 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 2400 | 10 | 25 | 120 |
| 31 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 40 | 10 | 25 | 120 |
| 32 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 33 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 80 | 10 | 25 | 120 |
| 34 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 35 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 200 | 10 | 25 | 120 |
| 36 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 37 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 400 | 10 | 25 | 120 |
| 38 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 800 | 10 | 25 | 120 |
| 39 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 1600 | 10 | 25 | 120 |
| 40 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 2400 | 10 | 25 | 120 |

Tabla 4.4: Series de experimentos para el estudio de equilibrio del ramón

| Num. | Biosorb. | Tratam. | [Agente],M | pH | [Pb],mg/L | [Biosorb.],g/L | T ^a ,°C | t _{contacto} , min |
|------|----------|--------------------------------|------------|----|-----------|----------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 | Ramón | Sin tratar | — | 5 | 40 | 10 | 25 | 120 |
| 2 | Ramón | Sin tratar | — | 5 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 3 | Ramón | Sin tratar | — | 5 | 80 | 10 | 25 | 120 |
| 4 | Ramón | Sin tratar | — | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 5 | Ramón | Sin tratar | — | 5 | 200 | 10 | 25 | 120 |
| 6 | Ramón | Sin tratar | — | 5 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 7 | Ramón | Sin tratar | — | 5 | 400 | 10 | 25 | 120 |
| 8 | Ramón | Sin tratar | — | 5 | 800 | 10 | 25 | 120 |
| 9 | Ramón | Sin tratar | — | 5 | 1600 | 10 | 25 | 120 |
| 10 | Ramón | Sin tratar | — | 5 | 2400 | 10 | 25 | 120 |
| 11 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 40 | 10 | 25 | 120 |
| 12 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 13 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 80 | 10 | 25 | 120 |
| 14 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 15 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 200 | 10 | 25 | 120 |
| 16 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 17 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 400 | 10 | 25 | 120 |
| 18 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 800 | 10 | 25 | 120 |
| 19 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 1600 | 10 | 25 | 120 |
| 20 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 2400 | 10 | 25 | 120 |
| 21 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 40 | 10 | 25 | 120 |
| 22 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 23 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 80 | 10 | 25 | 120 |
| 24 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 25 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 200 | 10 | 25 | 120 |
| 26 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 27 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 400 | 10 | 25 | 120 |
| 28 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 800 | 10 | 25 | 120 |
| 29 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 1600 | 10 | 25 | 120 |
| 30 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 2400 | 10 | 25 | 120 |
| 31 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 40 | 10 | 25 | 120 |
| 32 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 50 | 10 | 25 | 120 |
| 33 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 80 | 10 | 25 | 120 |
| 34 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 120 |
| 35 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 200 | 10 | 25 | 120 |
| 36 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 250 | 10 | 25 | 120 |
| 37 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 400 | 10 | 25 | 120 |
| 38 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 800 | 10 | 25 | 120 |
| 39 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 1600 | 10 | 25 | 120 |
| 40 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 2400 | 10 | 25 | 120 |

4.2.2. Estudio de la cinética de biosorción

Para estudiar la cinética de biosorción de Pb (II) con hueso de aceituna y ramón sin tratar y tratados con diferentes agentes, se han realizado experimentos, fijando las siguientes condiciones experimentales: concentración de biosorbente = 10 g/L, concentración inicial de plomo = 150 mg/L y temperatura = 25 °C (constante durante todo el ensayo). El pH y la concentración de agente activante se fijaron en cada caso según los óptimos obtenidos en el Capítulo 2. En este caso, en cada ensayo se cogieron muestras a diferentes tiempos: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 y 120 min. Estas muestras se midieron mediante el espectrofotómetro de adsorción atómica para estudiar la evolución de la capacidad de biosorción con el tiempo. En las Tablas 4.5 y 4.6 se resumen las condiciones de operación seleccionadas en cada serie de experimentos para el hueso y el ramón respectivamente.

Tabla 4.5: Series de experimentos para el estudio de equilibrio del hueso

| Num. | Biosorb. | Tratam. | [Agente],M | pH | [Pb],mg/L | [Biosorb.],g/L | T ^a ,°C | t _{contacto} , min |
|------|----------|--------------------------------|------------|----|-----------|----------------|--------------------|---|
| 1 | Hueso | Sin tratar | — | 5 | 150 | 10 | 25 | 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 y 120 |
| 2 | Hueso | H ₂ SO ₄ | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 y 120 |
| 3 | Hueso | HNO ₃ | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 y 120 |
| 4 | Hueso | NaOH | 2 | 5 | 150 | 10 | 25 | 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 y 120 |

Tabla 4.6: Series de experimentos para el estudio de equilibrio del ramón

| Num. | Biosorb. | Tratam. | [Agente],M | pH | [Pb],mg/L | [Biosorb.],g/L | T ^a ,°C | t _{contacto} , min |
|------|----------|--------------------------------|------------|----|-----------|----------------|--------------------|---|
| 1 | Ramón | Sin tratar | — | 5 | 150 | 10 | 25 | 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 y 120 |
| 2 | Ramón | H ₂ SO ₄ | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 y 120 |
| 3 | Ramón | HNO ₃ | 1 | 5 | 150 | 10 | 25 | 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 y 120 |
| 4 | Ramón | NaOH | 1 | 4 | 150 | 10 | 25 | 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 y 120 |

4.3. Discusión de resultados

A continuación se comentan los resultados obtenidos en el estudio del equilibrio y la cinética del proceso de biosorción de plomo con el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y tratados químicamente. Estos resultados permiten obtener una descripción matemática del proceso y conocer el mecanismo controlante del mismo, puntos fundamentales para el diseño efectivo del sistema de biosorción y su aplicabilidad industrial.

4.3.1. Estudio del equilibrio de biosorción

Una vez realizados los experimentos correspondientes (Tablas 4.3 y 4.4) se determinaron las parejas C_e y q_e para cada uno de ellos. En las Figuras 4.2 y 4.3 se muestran las isotermas obtenidas para el hueso y para el ramón, respectivamente.

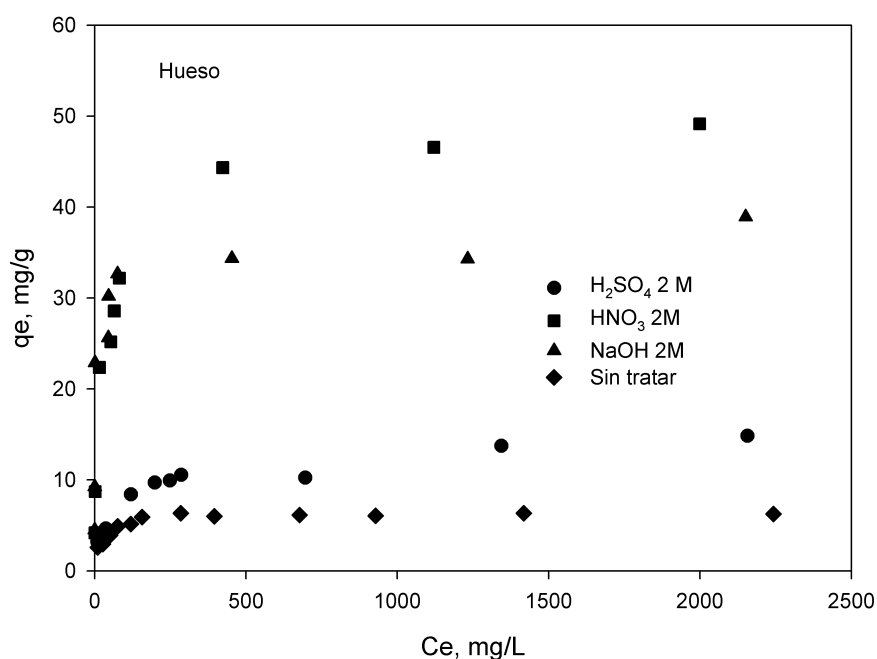


Figura 4.2: Isotermas de biosorción para el hueso de aceituna sin tratar y tratado con los tres agentes activantes

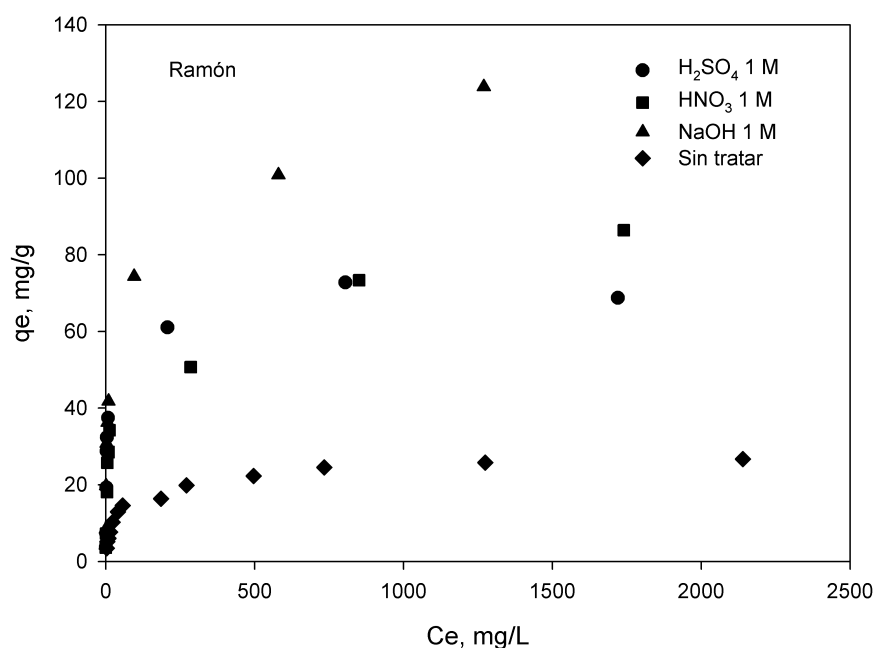


Figura 4.3: Isotermas de biosorción para el ramón sin tratar y tratado con los tres agentes activantes

Se observa que, para los dos biosorbentes, existe un aumento muy importante en la capacidad máxima de biosorción de plomo (q_e de equilibrio) cuando éstos son tratados con los distintos agentes. Así, la capacidad máxima de biosorción del hueso sin tratar es de 6,3 mg/g, mientras que para el hueso tratado con H₂SO₄, HNO₃ y NaOH se eleva a 14,8, 49,1 y 38,9 mg/g, respectivamente. Para el ramón, el aumento es también muy significativo, pasando de un valor de 26,7 mg/g

sin tratar a valores de 72,78, 86,4 y 123,8 mg/g para el ramón tratado con H_2SO_4 , HNO_3 y $NaOH$, respectivamente.

Con objeto de realizar un análisis más objetivo de estos datos y determinar si el tratamiento del biosorbente resulta o no de interés desde el punto de vista de su aplicación industrial, se han relacionado los datos obtenidos de capacidad máxima de retención de plomo con los porcentajes de pérdida de masa de sólido que se producen al realizar el tratamiento. Así, en la Tabla 4.7 se muestra el valor de la capacidad de biosorción del hueso de aceituna y del ramón respectivamente, q_e , un valor relativo de la capacidad de biosorción (referido por tanto a 1 g del biosorbente natural) en el que se han incluido las pérdidas de masa durante el tratamiento recogidas en la Tabla 3.24, q_{er} , y la relación entre este último valor y la capacidad de retención del biosorbente sin tratar, q_{es} .

Tabla 4.7: Capacidad de biosorción de los dos biosorbentes tratados químicamente, su valor relativo y la relación entre este valor y la capacidad de retención del sólido sin tratar

| Biosorbente | Tratamiento | q_e , mg/g | q_{er} , mg/g | q_{er}/q_{es} |
|--|-------------|--------------|-----------------|-----------------|
| Hueso ($q_{es}=6,30$ mg/g) | Sin tratar | 6,30 | 6,30 | 1,00 |
| | H_2SO_4 | 14,83 | 12,70 | 2,01 |
| | HNO_3 | 49,13 | 42,30 | 6,62 |
| | $NaOH$ | 38,04 | 24,60 | 4,00 |
| Ramón ($q_{es}=26,70$ mg/g) | Sin tratar | 26,70 | 26,70 | 1,00 |
| | H_2SO_4 | 72,78 | 52,76 | 1,98 |
| | HNO_3 | 86,40 | 56,07 | 2,10 |
| | $NaOH$ | 123,80 | 65,98 | 2,47 |

Se observa que, en todos los casos, la relación entre las capacidades de biosorción relativas y la de los biosorbentes sin tratar, es superior a dos, llegando hasta un valor de 6,62 para el hueso tratado con HNO_3 y de 2,47 para el ramón tratado con $NaOH$. Estos resultados confirman, por un lado, que estos tratamientos son los que proporcionan los mejores resultados para cada uno de los biosorbentes y, por otro, que, en el caso más desfavorable, se duplica la capacidad de retención. Desde un punto de vista de aplicación práctica, resulta evidente que interesa que esta relación sea lo más alta posible, aunque habría que introducir un análisis económico para determinar a partir de qué valor se consideraría viable la utilización de cada uno de estos tratamientos. Los resultados obtenidos indican inicialmente, que todos los tratamientos realizados podrían resultar de interés desde el punto de vista de su aplicación a escala real.

Con el fin de obtener un modelo matemático que represente el proceso, los datos experimentales se han ajustado a diferentes modelos de isotermas. En este trabajo se han seleccionado cuatro modelos de dos parámetros (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Temkin) y tres modelos de tres parámetros (Redlich-Peterson, Sips y Toth). A continuación se comentan los resultados obtenidos para cada uno de los modelos.

■ 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 et al., 2003; Deniz and Tezel Ersanli, 2016). La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4.1)$$

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:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad (4.2)$$

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 Tabla 4.8 se muestran los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir, mediante regresión lineal y regresión no lineal, y los correspondientes parámetros del modelo, para el hueso de aceituna y el ramón respectivamente, tanto sin tratar como con cada uno de los tratamientos realizados. Se muestran además dos valores que indican la bondad del ajuste: el coeficiente de determinación (r^2), también llamado coeficiente de correlación en el caso del ajuste lineal y la suma de los errores cuadráticos entre el valor experimental y el calculado ($SSE = \sum (q_{exp} - q_{cal})^2$).

Tabla 4.8: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Langmuir para el hueso de aceituna y el ramón

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
|--------------|-------------------|--------------|------------|--------------------------------|------------------|---------|
| Hueso | RL | q_m , mg/g | 6,32 | 15,15 | 49,46 | 38,02 |
| | | b , L/mg | 0,0480 | 0,0082 | 0,0279 | 0,0500 |
| | | r^2 | 0,999 | 0,986 | 0,999 | 0,996 |
| | | SSE | 1,49 | 13,99 | 124,91 | 576,20 |
| | RNL | q_m , mg/g | 6,41 | 13,77 | 47,47 | 32,93 |
| | | b , L/mg | 0,0390 | 0,0126 | 0,0303 | 1,9400 |
| | | r^2 | 0,943 | 0,903 | 0,943 | 0,902 |
| | | SSE | 1,27 | 10,86 | 115,38 | 110,08 |
| Ramón | RL | q_m , mg/g | 27,05 | 65,62 | 85,09 | 121,60 |
| | | b , L/mg | 0,0175 | 0,1660 | 0,0230 | 0,0422 |
| | | r^2 | 0,997 | 0,999 | 0,986 | 0,991 |
| | | SSE | 58,34 | 214,40 | 1353,09 | 1518,53 |
| | RNL | q_m , mg/g | 24,75 | 68,54 | 72,35 | 106,30 |
| | | b , L/mg | 0,0265 | 0,1700 | 0,0699 | 0,0779 |
| | | r^2 | 0,952 | 0,960 | 0,908 | 0,926 |
| | | SSE | 38,38 | 211,04 | 600,34 | 1031,69 |

Se observa que en todos los casos, los ajustes representan bastante bien los datos experimentales (con valores de $r^2 > 0,98$ y $0,90$ cuando se realiza el ajuste mediante regresión lineal y regresión no lineal, respectivamente). Por otra parte, se confirma que todos los tratamientos mejoran de forma importante la capacidad de retención de estos sólidos y que los valores más altos para la capacidad de biosorción de equilibrio se obtienen con el hueso tratado con HNO_3 y el ramón tratado con NaOH . Estos resultados coinciden con los que proporcionan una mayor relación entre la capacidad de biosorción relativa (referida a 1 g del biosorbente natural) y la del sólido sin tratar (ver Tabla 4.7). Así mismo, los valores de la capacidad máxima de biosorción, q_m son muy similares a los obtenidos experimentalmente, lo que confirma la validez del modelo. Sin embargo, con respecto al parámetro b relacionado con la afinidad del biosorbente por el sorbato, tiene un valor similar en prácticamente todos los casos, lo que parece indicar que los tratamientos no cambian la afinidad que presenta el biosorbente por el ión, lo que podría indicar que los tratamientos modifican las propiedades superficiales de los sólidos facilitando la unión del ión con la superficie de los mismos, o bien, modificando el mecanismo de unión que está implicado en el proceso de biosorción.

■ 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 (Freundlich, 1906). El modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto. Así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico. El modelo puede ser expresado mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

donde q_e y C_e tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir; K_F es la constante de equilibrio, $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$ y n es una constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.4)$$

de forma que representando $\log q_e$ frente a $\log C_e$, de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen se obtendrían los parámetros, K_F y n , de la isoterma de Freundlich.

En la Tabla 4.9 se muestran los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich, mediante regresión lineal y regresión no lineal, y los correspondientes parámetros del modelo, para los dos biosorbentes utilizados sin tratar y con cada uno de los tratamientos realizados. Al igual que antes se muestran también los valores del coeficiente de determinación y la suma de los errores cuadráticos para cada uno de los ajustes.

Tabla 4.9: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Freundlich para el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
|--------------|-------------------|--|------------|--------------------------------|------------------|---------|
| Hueso | RL | $K_F, (\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$ | 2,03 | 1,89 | 6,43 | 12,50 |
| | | n | 5,89 | 3,55 | 3,24 | 5,80 |
| | | r^2 | 0,808 | 0,935 | 0,874 | 0,759 |
| | | SSE | 6,01 | 11,76 | 580,01 | 340,26 |
| | RNL | $K_F, (\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$ | 2,45 | 2,53 | 11,17 | 16,62 |
| | | n | 7,30 | 4,29 | 4,85 | 8,62 |
| | | r^2 | 0,772 | 0,929 | 0,919 | 0,828 |
| | | SSE | 5,08 | 7,97 | 165,07 | 129,77 |
| Ramón | RL | $K_F, (\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$ | 3,28 | 16,35 | 11,85 | 14,95 |
| | | n | 3,28 | 4,48 | 3,60 | 3,00 |
| | | r^2 | 0,932 | 0,678 | 0,850 | 0,925 |
| | | SSE | 89,00 | 801,65 | 343,84 | 2378,72 |
| | RNL | $K_F, (\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$ | 4,64 | 21,41 | 14,60 | 21,80 |
| | | n | 4,14 | 5,81 | 4,21 | 4,08 |
| | | r^2 | 0,949 | 0,895 | 0,968 | 0,982 |
| | | SSE | 41,89 | 551,18 | 207,76 | 244,20 |

Se observa que los datos experimentales se ajustan peor a la isoterma de Freundlich. Además, los resultados obtenidos no representan adecuadamente los resultados experimentales, así por ejemplo, los valores de n , que indica la afinidad entre el sorbente y el sorbato varía en un rango muy pequeño, siendo incluso el valor más alto para el hueso sin tratar, que sin duda es el que menor valor de capacidad de biosorción de plomo proporciona.

■ Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Otra isoterma muy frecuentemente usada en el estudio de los sistemas de biosorción es la propuesta por Dubinin and Radushkevich (1947). Dubinin y Radushkevich indican que las características de la curva de equilibrio están relacionadas con la estructura porosa del sólido adsorbente. Esta isoterma puede representarse por la siguiente ecuación:

$$q_e = q_s \cdot e^{-B \cdot \varepsilon^2} \quad (4.5)$$

donde q_s es la capacidad de biosorción en el equilibrio (mol/g), (que generalmente se transforma a mg/g), B es una constante del modelo (mol^2/kJ^2) y ε es el potencial de Polanyi que puede ser expresado como,

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4.6)$$

La constante B está relacionada con la energía de sorción por mol de sorbato que es transferido a la superficie del sólido desde una distancia infinita en la disolución y puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot B}} \quad (4.7)$$

donde E es el valor medio de la energía de sorción (kJ/mol).

Una vez definidos los parámetros que intervienen en la ecuación 4.5, esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos:

$$\ln q_e = \ln q_s - B \cdot \varepsilon^2 \quad (4.8)$$

de forma que representando $\ln q_e$ frente a ε^2 , se pueden obtener los parámetros q_s , B y E de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen, correspondientes a la isoterma de Dubinin-Radushkevich.

En la Tabla 4.10 se muestran los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales, mediante regresión lineal y regresión no lineal, y los correspondientes parámetros del modelo, para los dos biosorbentes utilizados sin tratar y con cada uno de los tratamientos realizados. Al igual que en los modelos anteriores se muestran los valores del coeficiente de determinación y la suma de los errores cuadráticos para cada uno de los ajustes, para analizar la bondad de los ajustes.

Tabla 4.10: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Dubinin-Radushkevich para el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
|-------------|-------------------|---|----------------------|--------------------------------|------------------|--------------|
| Hueso | RL | q_s , mol/g | $4,15e^{-5}$ | $1,20e^{-4}$ | $4,38e^{-4}$ | $2,49e^{-4}$ |
| | | q_s , mg/g | 9,34 | 22,84 | 90,72 | 51,50 |
| | | B , mol ² /kJ ² | 0,0020 | 0,0032 | 0,0031 | 0,0015 |
| | | E , kJ/mol | 15,77 | 12,50 | 12,66 | 18,27 |
| | | r^2 | 0,873 | 0,965 | 0,940 | 0,821 |
| | | SSE | $9,59e^{-11}$ | $1,41e^{-10}$ | $5,44e^{-9}$ | $4,47e^{-9}$ |
| | RNL | q_s , mol/g | $4,51e^{-5}$ | $1,04e^{-4}$ | $3,41e^{-4}$ | $2,16e^{-4}$ |
| | | q_s , mg/g | 8,53 | 21,45 | 70,78 | 44,80 |
| | | B , mol ² /kJ ² | 0,0017 | 0,0029 | 0,0023 | 0,0011 |
| | | E , kJ/mol | 17,24 | 13,04 | 14,61 | 21,22 |
| | | r^2 | 0,839 | 0,951 | 0,965 | 0,885 |
| | | SSE | $8,35e^{-11}$ | $1,27e^{-10}$ | $1,69e^{-9}$ | $2,99e^{-9}$ |
| Ramón | RL | q_s , mol/g | $2,22e^{-4}$ | $5,49e^{-4}$ | $6,37e^{-4}$ | $1,04e^{-4}$ |
| | | q_s , mg/g | 46,26 | 113,80 | 131,90 | 215,90 |
| | | B , mol ² /kJ ² | 0,0032 | 0,0022 | 0,0028 | 0,0029 |
| | | E , kJ/mol | 12,43 | 14,92 | 13,28 | 13,22 |
| | | r^2 | 0,971 | 0,718 | 0,893 | 0,978 |
| | | SSE | $7,27e^{-10}$ | $1,36e^{-8}$ | $7,13e^{-9}$ | $1,27e^{-8}$ |
| | RNL | q_s , mol/g | $1,96e^{-4}$ (40,66) | $4,67e^{-4}$ | $5,63e^{-4}$ | $8,59e^{-4}$ |
| | | q_s , mg/g | 40,66 | 96,67 | 116,60 | 178,00 |
| | | B , mol ² /kJ ² | 0,0028 | 0,0018 | 0,0025 | 0,0024 |
| | | E , kJ/mol | 13,34 | 16,77 | 14,16 | 14,33 |
| | | r^2 | 0,979 | 0,926 | 0,966 | 0,994 |
| | | SSE | $3,95e^{-10}$ | $9,09e^{-9}$ | $5,09e^{-9}$ | $1,97e^{-9}$ |

Para la isoterma de Dubinin-Radushkevich se observa que la tendencia es la misma que para la de Langmuir, donde en todos los casos el valor de q_s aumenta con los tratamientos y los valores máximos se obtienen con el hueso tratado con HNO_3 y el ramón tratado con NaOH . Sin embargo, los valores calculados son mayores que los experimentales. Este efecto se observa también al analizar el valor de r^2 , ya que en todos los casos es menor que el obtenido mediante Langmuir. A pesar de ello, los ajustes obtenidos por este modelo se pueden considerar aceptables en la mayoría de los casos ($> 0,92$), por lo que se puede afirmar que las características de la curva de equilibrio están efectivamente relacionadas con la estructura porosa del sólido. Se observa además que los valores obtenidos para la energía de biosorción, E (kJ/mol), están próximos al rango de 8-16 kJ/mol en el que, de acuerdo con diversos autores, el mecanismo del proceso de biosorción que predominaría sería el intercambio iónico (Ho et al., 2002; Lasheen et al., 2010; Deniz and Tezel Ersanli, 2016).

■ Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin asume que la energía de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de enlace hasta un valor máximo de la energía de unión (Temkin and Pyhev, 1940). La isoterma de Temkin puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{R \cdot T}{\Delta Q} \ln K_0 \cdot C_e \quad (4.9)$$

donde θ es la fracción cubierta y representa el cociente q_e/q_m , donde q_m es la capacidad de sorción en el equilibrio, R es la constante universal de los gases (kJ/mol · K), T es la temperatura (K), ΔQ es la variación de la energía de sorción (kJ/mol) y K_0 es la constante de equilibrio de Temkin (L/mg).

La forma linealizada de esta expresión es la siguiente:

$$\theta = \frac{R \cdot T}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{R \cdot T}{\Delta Q} \ln C_e \quad (4.10)$$

de forma que representando θ frente a $\ln C_e$ se obtendrían los parámetros del modelo de Temkin (ΔQ y K_0).

En la Tabla 4.11 se muestran los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Temkin, mediante regresión lineal y regresión no lineal, y los correspondientes parámetros del modelo, para los dos biosorbentes utilizados sin tratar y con cada uno de los tratamientos realizados, así como los valores del coeficiente de determinación y la suma de los errores cuadráticos para cada uno de los ajustes.

Para la isoterma de Temkin se observa que, aunque en la mayoría de los casos el valor del coeficiente de determinación es $> 0,9$, el ajuste es peor que el de las isotermas de Langmuir y Dubinin-Radushkevich. No obstante, los valores de la variación de la energía de sorción (ΔQ) obtenidos varían en el rango 17-24 kJ/mol para los dos sólidos biosorbentes, siendo además del mismo orden de magnitud que los obtenidos con el modelo de Dubinin-Radushkevich.

Tabla 4.11: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Temkin para el hueso de aceituna y el ramón

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
|--------------|-------------------|---------------------|------------|--------------------------------|------------------|--------|
| Hueso | RL | ΔQ , kJ/mol | 20,76 | 17,13 | 19,29 | 22,84 |
| | | K_0 , L/mg | 4,722 | 0,0374 | 1,573 | 9,761 |
| | | r^2 | 0,840 | 0,956 | 0,986 | 0,899 |
| | | SSE | 3,56 | 5,00 | 29,33 | 112,87 |
| | RNL | ΔQ , kJ/mol | 20,76 | 17,13 | 19,29 | 22,84 |
| | | K_0 , L/mg | 4,722 | 0,0374 | 1,573 | 9,761 |
| | | r^2 | 0,840 | 0,956 | 0,986 | 0,899 |
| | | SSE | 3,56 | 5,00 | 29,33 | 112,87 |
| Ramón | RL | ΔQ , kJ/mol | 17,31 | 22,20 | 21,09 | 24,26 |
| | | K_0 , L/mg | 0,621 | 6,398 | 1,543 | 5,154 |
| | | r^2 | 0,990 | 0,919 | 0,963 | 0,964 |
| | | SSE | 8,33 | 326,90 | 198,40 | 511,42 |
| | RNL | ΔQ , kJ/mol | 20,76 | 17,13 | 19,29 | 22,84 |
| | | K_0 , L/mg | 4,722 | 0,0374 | 1,573 | 9,761 |
| | | r^2 | 0,840 | 0,956 | 0,986 | 0,899 |
| | | SSE | 3,56 | 5,00 | 29,33 | 112,87 |

■ Isoterma de Redlich-Peterson

La isoterma de Redlich-Peterson contiene tres parámetros e incorpora las características de las isotermas de Langmuir y de Freundlich (Redlich and Peterson, 1959). 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 et al., 2002):

$$q_e = \frac{A \cdot C_e}{1 + B \cdot C_e^g} \quad (4.11)$$

donde A (L/g) y B ((L/mg)^g) son dos constantes del modelo y g es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1, de forma que:

- cuando $g = 1$ resulta la isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{A \cdot C_e}{1 + B \cdot C_e} \quad (4.12)$$

- y cuando $g=0$ resulta la ley de Henry:

$$q_e = \frac{A \cdot C_e}{1 + B} \quad (4.13)$$

A partir de esta última ecuación y mediante regresión no lineal, se pueden obtener los parámetros del modelo, A , B y g .

En la Tabla 4.12 se muestran los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Redlich-Peterson, mediante regresión no lineal, y los correspondientes parámetros del modelo, para el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y con los tratamientos respectivamente. Así como los valores que indican la bondad del ajuste: el coeficiente de determinación y la suma de los errores cuadráticos para cada uno de los ajustes.

Tabla 4.12: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Redlich-Peterson para el hueso de aceituna y el ramón

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH | |
|--------------|-------------------|----------------------|--------------------------------|------------------|--------|-------|
| Hueso | RNL | A, L/g | 2,11 | 0,53 | 4,97 | 90,20 |
| | | B, L/mg ^g | 0,784 | 0,122 | 0,256 | 3,65 |
| | | g | 0,88 | 0,84 | 0,87 | 0,95 |
| | | r ² | 0,816 | 0,959 | 0,984 | 0,949 |
| | | SSE | 4,10 | 4,63 | 33,44 | 57,38 |
| Ramón | RNL | A, L/g | 1,34 | 13,22 | 18,57 | 44,75 |
| | | B, L/mg ^g | 0,138 | 0,238 | 0,932 | 1,487 |
| | | g | 0,86 | 0,97 | 0,81 | 0,80 |
| | | r ² | 0,990 | 0,962 | 0,975 | 0,998 |
| | | SSE | 7,96 | 196,74 | 161,86 | 30,82 |

Analizando los resultados obtenidos para la isoterma de Redlich-Peterson se observa que en todos los casos excepto para el hueso sin tratar, se obtiene un valor de $r^2 > 0,94$. Además, se observa como los valores de g obtenidos son muy próximos a 1 en todos los casos ($>0,80$), indicando que los resultados obtenidos son muy cercanos a los encontrados mediante la isoterma de Langmuir.

■ Isoterma de Sips

La isoterma de Sips es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich y es utilizada principalmente para describir superficies heterogéneas. A bajas concentraciones de sorbato se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de sorbato predice una capacidad de biosorción en monocapa característica de la isoterma de Langmuir (Günay et al., 2007; Deniz and Tezel Ersanli, 2016). El modelo de Sips puede ser expresado mediante la siguiente ecuación (Sips, 1948):

$$q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e^{1/n}}{1 + b \cdot C_e^{1/n}} \quad (4.14)$$

donde todos los parámetros tienen el mismo significado que en las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Como se puede comprobar, esta isoterma es muy flexible ya que para bajos valores de C_e se reduce a la isoterma de Freundlich, para $n=1$ se reduce a la isoterma de Langmuir y para bajas concentraciones y $n=1$ se reduce a la ley de Henry.

A partir de esta expresión y mediante regresión no lineal se pueden obtener los parámetros del modelo, q_m , b y n .

En la Tabla 4.13 se muestran los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Sips mediante regresión no lineal, los correspondientes parámetros del modelo para los dos biosorbentes, tanto sin tratar como con cada uno de los tratamientos realizados y los parámetros de la bondad de ajuste del modelo.

Tabla 4.13: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Sips para el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
|--------------|-------------------|--------------|------------|--------------------------------|------------------|--------|
| Hueso | RNL | q_m , mg/g | 8,68 | 18,76 | 55,02 | 37,36 |
| | | b , L/mg | 0,231 | 0,063 | 0,104 | 0,799 |
| | | n | 2,78 | 1,95 | 1,73 | 2,25 |
| | | r^2 | 0,863 | 0,955 | 0,985 | 0,913 |
| | | SSE | 3,04 | 5,09 | 30,33 | 97,72 |
| Ramón | RNL | q_m , mg/g | 31,88 | 68,30 | 96,41 | 133,40 |
| | | b , L/mg | 0,074 | 0,161 | 0,128 | 0,143 |
| | | n | 1,78 | 0,956 | 2,13 | 1,95 |
| | | r^2 | 0,988 | 0,960 | 0,953 | 0,986 |
| | | SSE | 9,48 | 210,57 | 304,69 | 191,83 |

Se observa como los valores experimentales se ajustan muy bien a la isoterma de Sips (siendo el peor ajuste para el hueso sin tratar, como en los casos anteriores). Estos buenos resultados se debe, entre otras cosas, a la flexibilidad que se ha comentado anteriormente de este modelo.

■ Isoterma de Toth

La isoterma de Toth (Toth, 1962), derivada de la teoría potencial, ha sido utilizada para describir los procesos de adsorción en sistemas heterogéneos tales como compuestos fenólicos en carbón. Esta isoterma asume una distribución de energía asimétrica quasi-Gausiana y considera que la mayoría de los sitios de unión tienen una energía de sorción menor que el valor medio (Lasheen et al., 2010; Pandey et al., 2015; Subbaiah and Kim, 2016).

La isoterma de Toth puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_m \cdot C_e}{\left(\frac{1}{K_1} + C_e^n\right)^{1/n}} \quad (4.15)$$

donde q_m es la capacidad máxima de biosorción de Toth (mg/g), K_1 es la constante de equilibrio de Toth (L/mg) y n es el exponente de Toth, de forma que cuando n es igual a la unidad, la ecuación se reduce a la isoterma de Langmuir. A partir de esta expresión y mediante regresión no lineal se pueden obtener los parámetros del modelo, q_m , K_1 y n .

En la Tabla 4.14 se muestran los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Toth, mediante regresión no lineal, los correspondientes parámetros del modelo para los dos biosorbentes utilizados sin tratar y con cada uno de los tratamientos realizados y los parámetros de la bondad de ajuste del modelo.

Tabla 4.14: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales a la isoterma de Toth para el hueso de aceituna y el ramón

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
|--------------|--------------------|------------|--------------------------------|------------------|--------|
| Hueso | $q_m, \text{mg/g}$ | 8,25 | 17,43 | 63,69 | 41,69 |
| | $K_1, \text{L/mg}$ | 1,091 | 0,032 | 0,400 | 2,219 |
| | n | 2,93 | 1,95 | 2,81 | 2,00 |
| | r^2 | 0,891 | 0,955 | 0,988 | 0,953 |
| | SSE | 2,42 | 5,04 | 24,63 | 52,45 |
| Ramón | $q_m, \text{mg/g}$ | 32,27 | 68,95 | 93,18 | 129,84 |
| | $K_1, \text{L/mg}$ | 0,147 | 0,185 | 0,252 | 0,210 |
| | n | 2,67 | 1,09 | 2,39 | 2,03 |
| | r^2 | 0,990 | 0,963 | 0,951 | 0,995 |
| | SSE | 8,05 | 196,38 | 194,93 | 76,05 |

La isoterma de Toth ajusta también aceptablemente los resultados experimentales. Además, los valores de q_m y n obtenidos son muy similares a los proporcionados mediante la isoterma de Sips.

Comparando los resultados de todos los ajustes se obtiene que, de los modelos de dos parámetros utilizados, el que mejor reproduce los resultados experimentales para los dos biosorbentes sin tratar y con todos los tratamientos es el modelo de Langmuir, obteniéndose valores del coeficiente de regresión, r^2 , superiores a 0,98 y 0,90 cuando se realiza el ajuste mediante regresión lineal y regresión no lineal, respectivamente. Aunque en todos los casos, el modelo de Langmuir es el que mejor reproduce los resultados experimentales, el resto de los modelos también reproducen aceptablemente los resultados, en algunos casos y permiten obtener otros parámetros relacionados con el proceso de biosorción. Así, por ejemplo, del modelo de Dubinin-Radushkevich se ha determinado la energía de biosorción, E (kJ/mol), encontrándose que, para el hueso de aceituna, varía entre 12-18 kJ/mol y para el ramón del olivo entre 13-21 kJ/mol. Estos valores indican que en la mayoría de los casos el mecanismo del proceso de biosorción que predominaría sería el intercambio iónico. Igualmente, también se ha obtenido la energía de biosorción a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo de Temkin, ΔQ , kJ/mol, encontrándose unos valores que varían en el rango 17-24 kJ/mol para los dos sólidos biosorbentes y que son del mismo orden de magnitud a los obtenidos con el modelo de Dubinin-Radushkevich.

Con respecto a los modelos de tres parámetros, los tres modelos utilizados reproducen de forma aceptable los resultados experimentales. En el caso de la isoterma de Redlich-Peterson, los valores de r^2 son superiores a 0,95 (salvo para el hueso sin tratar) y los valores del parámetro g son muy próximos a la unidad, lo que indica, de acuerdo con los límites que representa este parámetro, que el modelo tiende a la isoterma de Langmuir. El modelo de Sips también reproduce de forma adecuada los resultados experimentales para los dos biosorbentes y con todos los tratamientos, obteniéndose unos valores de la capacidad máxima de biosorción muy similares a los encontrados experimentalmente y a los obtenidos con el modelo de Langmuir. Finalmente, los resultados obtenidos con el modelo de Toth son muy similares a los encontrados con el modelo de Sips, tanto en los valores de las capacidades de biosorción obtenidas, como en los valores del parámetro n .

Con objeto de comparar mejor los resultados, en la Tabla 4.15 se muestra las capacidades de biosorción obtenidas experimentalmente y con los distintos modelos que han reproducido mejor

los resultados para los dos biosorbentes.

Tabla 4.15: Capacidades de biosorción obtenidas experimentalmente y con los distintos modelos que han reproducido mejor los resultados para los dos biosorbentes

| Biosorbente | q_m , mg/g | | | | |
|--------------|--------------------------------|----------------|------------|------------|--------|
| | Experimental | Langmuir (RNL) | Sips (RNL) | Toth (RNL) | |
| Hueso | Sin Tratar | 6,33 | 6,41 | 8,68 | 8,26 |
| | H ₂ SO ₄ | 14,83 | 13,77 | 18,76 | 17,43 |
| | HNO ₃ | 49,13 | 47,47 | 55,02 | 63,69 |
| | NaOH | 38,93 | 32,93 | 37,36 | 41,69 |
| Ramón | Sin Tratar | 26,72 | 24,75 | 31,68 | 32,27 |
| | H ₂ SO ₄ | 72,78 | 68,54 | 68,30 | 68,95 |
| | HNO ₃ | 86,40 | 72,35 | 96,41 | 93,18 |
| | NaOH | 123,80 | 106,30 | 133,40 | 129,84 |

Efectivamente en la mayoría de los casos el modelo que más se aproxima al valor experimental es el obtenido mediante regresión no lineal de la isoterma de Langmuir.

Por otra parte, en la Tabla 4.16, se muestran las capacidades de biosorción de plomo obtenidas por otros investigadores, utilizando diferentes materiales biosorbentes y sometidos a distintos tratamientos.

Tabla 4.16: Capacidades de biosorción de plomo obtenidas por otros autores de algunos biosorbentes

| Biosorbente | q_m , mg/g | Referencia |
|--|--------------|-----------------------------|
| <i>Aspergillus flavus</i> | 13,5 | Akar et al. (2006) |
| <i>Bacillus thuringiensis</i> | 30,76 | Oves et al. (2013) |
| Bagazo modificado | 58,34 | Palin et al. (2016) |
| Brotos de té modificados | 18,90 | Kanu et al. (2016) |
| Cáscara de almendra | 8,08 | Pehlivan et al. (2009) |
| | 26,55 | Ronda et al. (2013c) |
| Cáscara de arroz | 8,60 | Zulkali et al. (2006) |
| Cáscara de calabaza modificada | 33,21 | Kostic et al. (2014) |
| Cáscara de piña modificada | 28,55 | Ahmad et al. (2016) |
| Cáscara de trigo | 4,64 | Pehlivan et al. (2009) |
| Hojas de biomasa modificadas | 100 | Madala et al. (2015) |
| Hojas de cinamomo modificadas | 38,46 | Khokhar and Siddique (2015) |
| Hojas de te negro | 19,7 | Mohammed et al. (2016) |
| Hueso de aceituna | 9,26 | Fiol et al. (2006) |
| | 6,39 | Calero et al. (2009) |
| Poda del olivo | 27,40 | Blázquez et al. (2011b) |
| Residuos tallos de uva | 49,90 | Martínez et al. (2006) |
| <i>Rhodococcus opacus</i> | 87,70 | Bueno et al. (2011) |
| Seda de araña | 1,17 | Pelit et al. (2011) |
| <i>Thermophilic Geobacillus galactosidasius sp.</i> modificada | 34,3 | Ozdemir et al. (2016) |

Se observa que los valores de las capacidades de biosorción obtenidas con nuestros biosorbentes (hueso de aceituna y ramón modificados químicamente con los tratamientos en las condiciones elegidas en el Capítulo 2), son superiores a las obtenidas por otros autores, incluso con biosorbentes y tratamientos complejos.

4.3.2. Estudio de la cinética de biosorción

Los resultados obtenidos de los experimentos realizados a diferentes tiempos de operación (estudio de la cinética del proceso), se muestran en las Figuras 4.4 y 4.5 para el hueso y para el ramón, respectivamente.

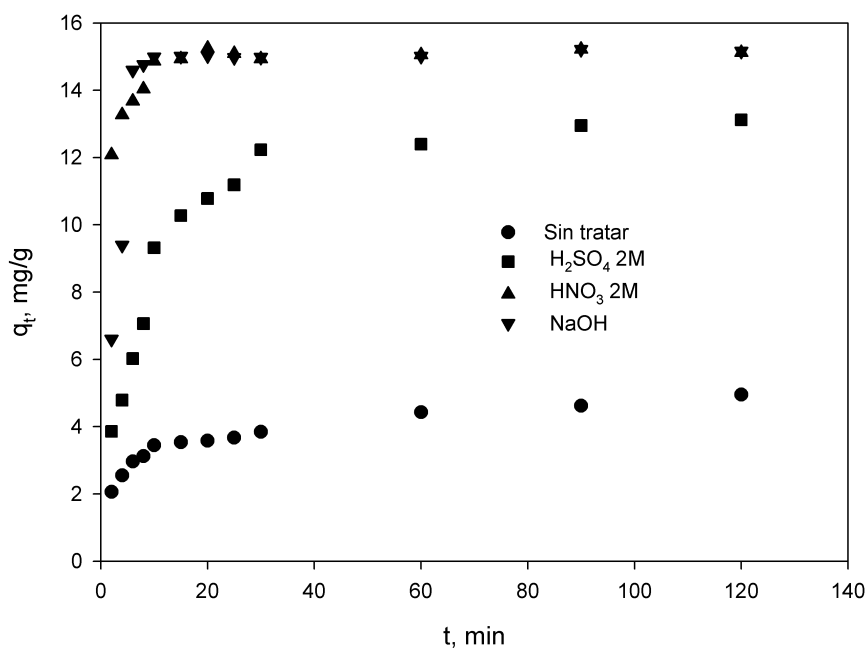


Figura 4.4: Cinética de biosorción de plomo con hueso de aceituna sin tratar y tratado con varios agentes

Para el hueso de aceituna se observa que el proceso de biosorción es rápido, ya que antes de los 30 min de tiempo de contacto se ha alcanzado el equilibrio en prácticamente todos los casos. No obstante, se observan diferencias significativas entre la capacidad de biosorción obtenidas para el hueso sin tratar, próxima a 5 mg/g y las del hueso tratado, que son superiores a 12 mg/g. También se observa que existe una fase inicial más rápida en la que, en los primeros 5 minutos de contacto, se llega a más de un 50% del metal total retenido, incluso, para el caso particular del hueso tratado con HNO₃ el proceso es aún más rápido, y una segunda fase más lenta hasta alcanzar el equilibrio. En este sentido, el tratamiento del hueso con HNO₃ es el que produce los mejores resultados, lo que ya se había puesto de manifiesto con lo obtenido anteriormente en el estudio del equilibrio del proceso.

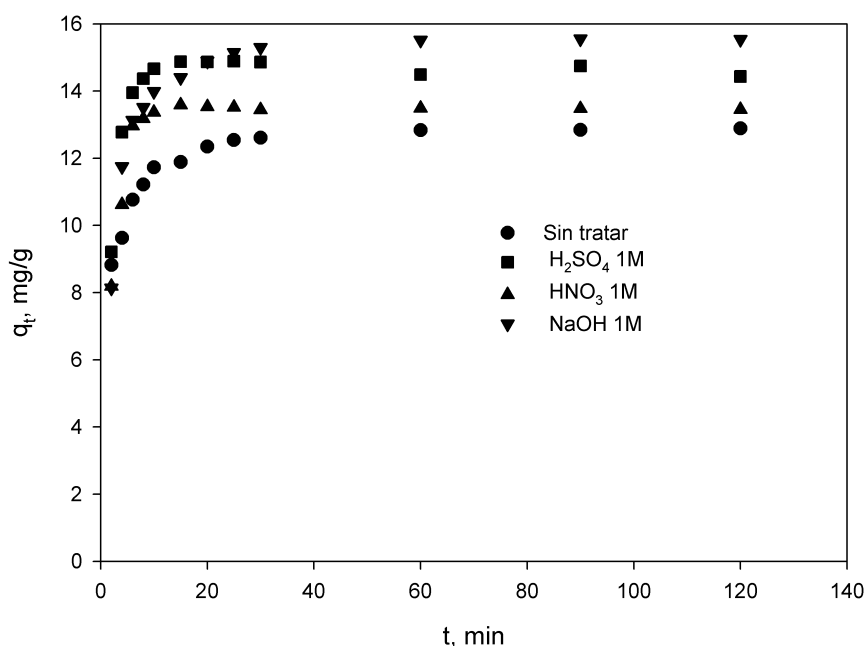


Figura 4.5: Cinética de biosorción de plomo con ramón sin tratar y tratado con varios agentes

Cuando se utiliza ramón como biosorbente los resultados son similares, aunque, en este caso, existen menos diferencias entre el sólido sin tratar y el tratado con los distintos agentes. El proceso de biosorción se produce incluso de forma más rápida que con el hueso y el valor más alto de la capacidad de retención, próximo a 15 mg/g, se obtiene con el ramón tratado con NaOH, lo que confirma lo obtenido en el estudio del equilibrio del proceso.

Estos resultados se han ajustado a diferentes modelos propuestos en bibliografía y se han determinado los correspondientes parámetros cinéticos. A continuación se describen cada uno de los modelos que se han usado en este trabajo y los resultados obtenidos en cada caso.

■ Modelo de pseudo-primer orden

El modelo de pseudo-primer orden (Lagergren, 1898) es uno de los más ampliamente utilizados para la sorción de un soluto desde una fase acuosa y puede ser expresado como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (4.16)$$

donde q_e y q_t son la capacidad de biosorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t , respectivamente (mg/g) y 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 $t = t_f$, $q_t = q_{tf}$, se obtiene:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (4.17)$$

Mediante regresión no lineal de esta expresión se pueden obtener los parámetros del modelo, q_e y k_1 .

En la Tabla 4.17 se muestran los valores de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo-primer orden, para cada uno de los biosorbentes, sin tratar y con cada uno de los tratamientos realizados. Al igual que en el estudio del equilibrio, la bondad de los ajustes se ha analizado mediante dos parámetros estadísticos: el coeficiente de determinación (r^2) y la suma de los errores cuadráticos entre el valor experimental y el calculado ($SSE = \sum (q_{exp} - q_{cal})^2$).

Tabla 4.17: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de pseudo-primer orden para el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH | |
|--------------|-------------------|------------------------|--------------------------------|------------------|--------|--------|
| Hueso | RNL | $q_e, \text{mg/g}$ | 4,113 | 12,568 | 14,804 | 15,256 |
| | | k_1, min^{-1} | 0,216 | 0,115 | 0,757 | 0,312 |
| | | r^2 | 0,713 | 0,969 | 0,717 | 0,956 |
| | | SSE | 2,224 | 3,708 | 3,080 | 3,798 |
| Ramón | RNL | $q_e, \text{mg/g}$ | 12,286 | 14,737 | 13,517 | 15,055 |
| | | k_1, min^{-1} | 0,479 | 0,494 | 0,442 | 0,360 |
| | | r^2 | 0,741 | 0,991 | 0,980 | 0,955 |
| | | SSE | 5,087 | 0,250 | 0,595 | 2,314 |

Se observa que el modelo reproduce sólo en algunos casos los resultados experimentales, especialmente en los dos sólidos tratados con los distintos agentes. No obstante, los valores de la capacidad de biosorción obtenidos, q_m , son muy similares a los encontrados experimentalmente y los valores de la constante cinética del modelo muestran que los resultados son muy similares en todos los casos para el ramón, mientras que para el hueso destaca el valor obtenido para el tratamiento con HNO₃ que es mucho más elevado que el resto, lo que indica que con este tratamiento el proceso es mucho más rápido, lo que ya se había puesto de manifiesto analizando los resultados experimentales. En el caso de los biosorbentes sin tratar, este modelo no reproduce bien los resultados experimentales.

■ Modelo de pseudo-segundo orden

La cinética de pseudo-segundo orden está basada en la capacidad de biosorción de la fase sólida. Este modelo es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio margen de condiciones de operación. La ecuación de pseudo-segundo orden puede ser expresada como (Ho and Mckay, 2000; Ho et al., 2001):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4.18)$$

donde k_2 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 $t = t_f, q_t = q_{tf}$, y reagrupando términos, se obtiene:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (4.19)$$

donde

$$k_2 \cdot q_e^2 = h \quad (4.20)$$

siendo h la velocidad de sorción inicial, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$.

Mediante regresión no lineal de esta expresión se pueden obtener los valores de los parámetros q_e y k_2 .

En la Tabla 4.18 se muestran los valores de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo-segundo orden, para cada uno de los biosorbentes respectivamente, sin tratar y con cada uno de los tratamientos realizados y los dos parámetros estadísticos.

Tabla 4.18: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de pseudo-segundo orden para el hueso de aceituna y el ramón

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
|--------------|-------------------|--|------------|--------------------------------|------------------|--------|
| Hueso | RNL | $q_e, \text{mg/g}$ | 4,567 | 14,109 | 15,331 | 16,247 |
| | | $K_2, \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ | 0,0646 | 0,0108 | 0,1140 | 0,0329 |
| | | $h, \text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$ | 1,347 | 2,144 | 26,868 | 8,683 |
| | | r^2 | 0,900 | 0,974 | 0,949 | 0,938 |
| | | SSE | 0,801 | 3,126 | 0,555 | 5,269 |
| Ramón | RNL | $q_e, \text{mg/g}$ | 12,969 | 15,364 | 14,154 | 16,041 |
| | | $K_2, \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ | 0,0689 | 0,0684 | 0,0633 | 0,0387 |
| | | $h, \text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$ | 11,596 | 16,166 | 12,674 | 9,947 |
| | | r^2 | 0,967 | 0,919 | 0,938 | 0,978 |
| | | SSE | 0,639 | 2,340 | 1,864 | 1,107 |

Se observa que el modelo reproduce mejor los resultados que el modelo de pseudo-primer orden. Sin embargo, sólo en algunos casos el valor de r^2 es mayor de 0,95, por lo que no se puede considerar que este modelo ajusta adecuadamente la cinética del proceso.

■ Modelo de pseudo-n orden

Algunos autores (Ozer, 2007; Pipiska et al., 2010) indican que, dado la diversidad de mecanismos que pueden estar implicados en el proceso de biosorción, el cálculo conjunto de la constante de velocidad y el orden de reacción puede ser un método más recomendado. Ozer (2007) propone un modelo de pseudo-n orden que puede ser representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n \cdot (q_e - q_t)^n \quad (4.21)$$

Donde q_e y q_t son la capacidad de biosorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t , respectivamente (mg/g), k_n es la constante de velocidad de pseudo-n orden, $(\text{min}^{-1} \cdot (\text{mg/g})^{1-n})$

y n es el orden de reacción. Integrando esta ecuación entre las condiciones límite $t = 0$, $q_t = 0$ y $t = t_f$, $q_t = q_{tf}$, y reagrupando términos, se obtiene:

$$q_t = q_t - \left[(n-1) \cdot k_n \cdot t + q_e^{(1-n)} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (4.22)$$

A partir de esta expresión y mediante regresión no lineal se pueden obtener los parámetros del modelo.

En la Tabla 4.19 se muestran los resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo- n orden, para cada uno de los biosorbentes respectivamente, sin tratar y con cada uno de los tratamientos realizados y los valores de los dos parámetros estadísticos.

Tabla 4.19: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de pseudo- n orden para el hueso de aceituna y el ramón

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
|--------------|-------------------|---|------------|--------------------------------|------------------|--------|
| Hueso | RNL | q_e , mg/g | 5,242 | 13,141 | 15,345 | 12,257 |
| | | k_n , ($\text{min}^{-1} \cdot (\text{mg/g})^{1-n}$) | 0,00874 | 0,0421 | 0,110 | 0,312 |
| | | n | 3,31 | 1,45 | 2,02 | 1,00 |
| | | r^2 | 0,953 | 0,978 | 0,949 | 0,956 |
| | | SSE | 0,366 | 2,539 | 0,555 | 3,798 |
| Ramón | RNL | q_e , mg/g | 13,376 | 14,734 | 13,528 | 15,518 |
| | | k_n , ($\text{min}^{-1} \cdot (\text{mg/g})^{1-n}$) | 0,0265 | 0,500 | 0,441 | 0,110 |
| | | n | 2,46 | 0,994 | 1,00 | 1,54 |
| | | r^2 | 0,977 | 0,991 | 0,980 | 0,992 |
| | | SSE | 0,453 | 0,250 | 0,595 | 0,429 |

Se observa que el modelo de pseudo- n orden reproduce bien los resultados experimentales para los dos biosorbentes sin tratar y tratados con los distintos agentes. Sin embargo, los valores encontrados para el orden de reacción son diferentes, aunque destaca que en los sólidos tratados el valor de n está comprendido entre 1 y 2, y sólo en los sólidos sin tratar se obtienen valores superiores, 3,31 para el hueso y 2,46 para el ramón. Estos resultados son consistentes con los obtenidos mediante la aplicación de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

■ Modelo de Elovich

La ecuación de Elovich ha sido ampliamente utilizada para describir la cinética de quimisorción de gases en superficies sólidas. Muchos autores han aplicado este modelo para simular la cinética de sorción en fase líquida y puede ser representado mediante la siguiente expresión (Han et al., 2006; Liu and Ren, 2006; Günay et al., 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = a \cdot e^{(b \cdot q_t)} \quad (4.23)$$

donde a y b son los parámetros del modelo. El parámetro a representa la velocidad de sorción inicial ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$) y el parámetro b está relacionado con la extensión de la superficie ocupada (g/mg).

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

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a \cdot b \cdot t) \quad (4.24)$$

Mediante regresión no lineal de esta ecuación se pueden obtener los parámetros del modelo.

En la Tabla 4.20 se muestran los valores de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo de Elovich, para el hueso de aceituna y el ramón, sin tratar y con cada uno de los tratamientos realizados y los valores de los dos parámetros estadísticos.

Tabla 4.20: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de Elovich para el hueso de aceituna y el ramón

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
|--------------|-------------------|-------------------------|------------|--------------------------------|------------------|--------|
| Hueso | RNL | <i>a</i> , (mg/g · min) | 8,141 | 6,062 | 1965,6 | 592,94 |
| | | <i>b</i> , g/mg | 1,498 | 0,393 | 0,695 | 0,634 |
| | | r ² | 0,983 | 0,908 | 0,718 | 0,505 |
| | | SSE | 0,134 | 10,846 | 3,065 | 42,290 |
| Ramón | RNL | <i>a</i> , (mg/g · min) | 1502,4 | 20397,7 | 4325,6 | 975,61 |
| | | <i>b</i> , g/mg | 0,855 | 0,903 | 0,869 | 0,670 |
| | | r ² | 0,824 | 0,448 | 0,507 | 0,752 |
| | | SSE | 3,455 | 16,040 | 14,729 | 12,721 |

Los resultados indican que, en general, este modelo no reproduce de forma aceptable los resultados experimentales para ninguno de los biosorbentes, por lo que el valor de las constantes del modelo no pueden ser analizados.

■ Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular está basado en la teoría propuesta por Weber and Morris (1963). Este modelo puede ser representado por la siguiente expresión:

$$q_t = K_{id} \cdot t^{0,5} + c \quad (4.25)$$

donde q_t , (mg/g) es la capacidad de biosorción a cualquier tiempo t y K_{id} es la constante de velocidad de difusión intraparticular (mg/g·min^{-1/2}). Por tanto, si se cumple este modelo, la representación de q_t frente a $t^{0,5}$ debería dar como resultado una línea recta de pendiente K_{id} .

En las Figuras 4.6 y 4.7 se muestran la representación de q_t frente a $t^{0,5}$ para el hueso de aceituna y el ramón del olivo respectivamente.

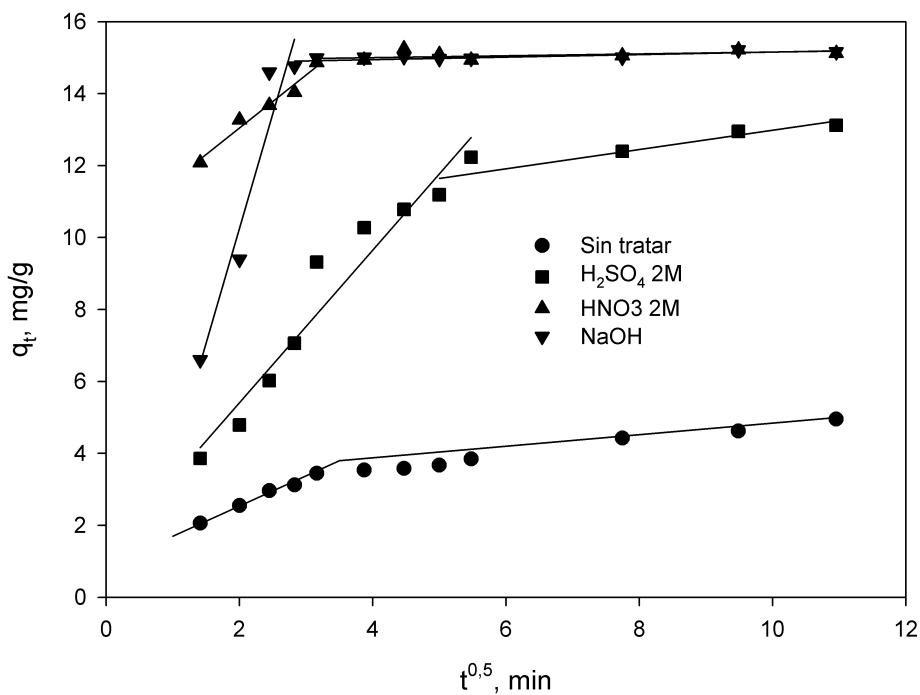


Figura 4.6: Ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión intraparticular para el hueso de aceituna

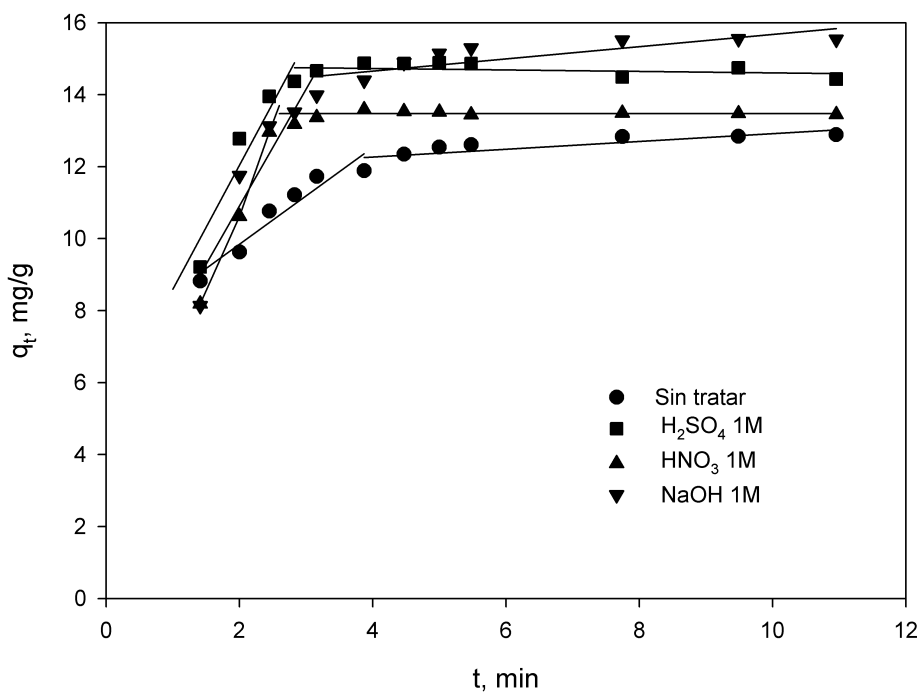


Figura 4.7: Ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión intraparticular para el ramón

Se observa que, para los dos biosorbentes y con todos los tratamientos, no se obtiene una línea recta, por lo que este modelo no reproduce los resultados experimentales y, por tanto, no se puede considerar que la difusión intrapartícula sea la etapa controlante. No obstante, se puede observar que en todos los casos aparecen dos zonas lineales diferenciales. Una zona inicial de pendiente más acusada que podría corresponder a la unión del metal en la superficie externa del sólido, y una segunda zona prácticamente horizontal que estaría relacionada con la difusión en el interior de la partícula o fase de equilibrio. Por tanto, se podría considerar que la biosorción de plomo con estos sólidos biosorbentes ocurre en más de una etapa que pueden ocurrir de forma simultánea (Mohanty et al., 2006; Ramana et al., 2012; Ahmad et al., 2016).

Dado que la cinética del proceso de biosorción parece obedecer a un mecanismo en dos etapas, se podría utilizar un modelo que considere más de una etapa para representar el mecanismo del proceso. A continuación se describe el modelo de difusión doble exponencial.

■ Modelo de difusión doble exponencial

El modelo de difusión doble exponencial está basado en un mecanismo de biosorción en dos etapas propuesto por Wilczak and Keinath (1993) y es utilizado por diversos autores para explicar la cinética de biosorción en diferentes sistemas sorbato/sorbente, considerando que las etapas que controlan el proceso son las relacionadas con la difusión en la superficie externa de la partícula y/o la difusión intrapartícula. Este modelo de doble exponencial también ha sido propuesto para describir la cinética de biosorción considerando que el sólido posee dos sitios de unión diferentes, uno rápidamente equilibrado y otro que reacciona más lentamente (Wilczak and Keinath, 1993; Wang et al., 2012).

El modelo de doble exponencial puede ser representado por la siguiente ecuación (Wilczak and Keinath, 1993):

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_s} \cdot e^{(-K_{D1} \cdot t)} - \frac{D_2}{m_s} \cdot e^{(-K_{D2} \cdot t)} \quad (4.26)$$

Donde D_1 y D_2 son los parámetros de velocidad de sorción de la etapa rápida y lenta, respectivamente (mg/L), K_{D1} y K_{D2} son los parámetros de transferencia de materia de la etapa rápida y lenta respectivamente, que controlan la cinética (min^{-1}) y m_s es la concentración de biosorbente utilizada (g/L). Este modelo propone que el parámetro de transferencia de materia de la etapa rápida, K_{D1} , asume difusión en la superficie externa e interna, mientras que el parámetro de transferencia de materia de la etapa lenta, K_{D2} , asume sólo difusión interna. Ambos coeficientes están relacionados con los coeficientes de transferencia de materia externa (k_e , m/min) e interna (k_i , m/min) mediante las siguientes expresiones (Michard et al., 1996):

$$K_{D1} = (k_e + k_i) \cdot S_e \cdot w \cdot \frac{C_0}{C_0 - C_{eq}} \quad (4.27)$$

$$K_{D2} = (k_i) \cdot S_i \cdot w \cdot \frac{C_0}{C_0 - C_{eq}} \quad (4.28)$$

Donde S_e y S_i son las áreas superficiales externa e interna (m^2/g), C_0 y C_{eq} son las concentraciones iniciales y de equilibrio de metal (mg/L) y w es la concentración de biosorbente (g/m^3).

En la Tabla 4.21 se muestran los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión doble exponencial, para el hueso y el ramón respectivamente, sin tratar y con cada uno de los tratamientos realizados, así como los valores de r^2 y SSE.

Tabla 4.21: Parámetros de ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de difusión doble exponencial para el hueso de aceituna y el ramón

| Biosorbente | Parámetros Ajuste | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH | |
|--------------|-------------------|--------------------|--------------------------------|------------------|--------|--------|
| Hueso | RNL | $D_1, mg/L$ | 20,45 | 103,51 | 77,28 | 121,10 |
| | | $D_2, mg/L$ | 19,90 | 13,19 | 43,34 | 44,71 |
| | | K_{D1}, min^{-1} | 0,353 | 0,106 | 1,944 | 0,382 |
| | | K_{D2}, min^{-1} | 0,0211 | 0,0182 | 0,188 | 0,202 |
| | | r^2 | 0,989 | 0,984 | 0,972 | 0,941 |
| | | SSE | 0,0831 | 1,893 | 0,344 | 5,049 |
| Ramón | RNL | $D_1, mg/L$ | 46,17 | 101,23 | 104,81 | 165,08 |
| | | $D_2, mg/L$ | 12,36 | 85,48 | 45,49 | 37,02 |
| | | K_{D1}, min^{-1} | 0,211 | 0,914 | 0,637 | 0,673 |
| | | K_{D2}, min^{-1} | 0,0491 | 0,374 | 0,275 | 0,0841 |
| | | r^2 | 0,992 | 0,992 | 0,982 | 0,999 |
| | | SSE | 0,156 | 0,239 | 0,549 | 0,0328 |

El modelo de difusión doble exponencial reproduce bien la cinética de biosorción de plomo con hueso de aceituna y con ramón sin tratar y tratados con diferentes agentes químicos. Los parámetros son consistentes con los obtenidos por otros autores (Michard et al., 1996; Chiron et al., 2003; Ofomaja and Naidoo, 2011; Tosun, 2012; Rathod et al., 2015). Como se ha indicado antes, K_{D1} , y K_{D2} son parámetros relacionados con la rapidez del proceso. Se observa que, en general, los valores del parámetro de transferencia de la etapa rápida (K_{D1}), son bastante superiores a los del parámetro de la etapa lenta (K_{D2}), por lo que la primera podría considerarse despreciable. Sin embargo, la determinación de estos parámetros no es suficiente para describir e interpretar la influencia de ambos fenómenos (difusión externa e interna). Como la etapa rápida implica ambos fenómenos, estos parámetros sólo pueden permitir una comparación entre las respectivas velocidades de biosorción para cada uno de los sólidos con sus respectivos tratamientos. En este caso, el mayor valor de K_{D1} para el hueso corresponde al tratamiento con HNO₃, siendo bastante superior al obtenido para el resto de los tratamientos y al obtenido para K_{D2} con este mismo tratamiento. Para el ramón, el valor más alto de K_{D1} corresponde al tratamiento con H₂SO₄, aunque la mayor diferencia entre ambos parámetros (etapas rápida y lenta) se observa en el ramón tratado con NaOH.

De la ecuación del modelo y matemáticamente, la suma de D_1/m_s y D_2/m_s debe ser igual a q_e , para verificar la condición inicial de que para $t=0$ $q_t=0$.

En la Tabla 4.22 se muestran los valores experimentales de q_e y los calculados con el modelo. También se han incluido los valores de los coeficientes de transferencia de materia externa e interna obtenidos a partir de las ecuaciones 4.27 y 4.28.

Tabla 4.22: Valores de q_e experimentales y calculados con el modelo de difusión doble exponencial y los coeficientes de transferencia de materia para el hueso de aceituna

| Biosorbente | Parámetros Calculados | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
|--------------|--------------------------|------------|--------------------------------|------------------|--------|
| Hueso | q_e exp, mg/g | 4,95 | 13,12 | 15,22 | 15,21 |
| | q_e cal, mg/g | 4,04 | 11,67 | 12,06 | 16,58 |
| | $K_e \cdot 10^6$, m/min | 508,30 | 42,62 | 61,46 | 206,70 |
| | $K_i \cdot 10^6$, m/min | 4,81 | 3,76 | 35,70 | 73,40 |
| Ramón | q_e exp,mg/g | 12,89 | 14,89 | 13,45 | 15,55 |
| | q_e cal,mg/g | 5,86 | 18,67 | 15,03 | 20,21 |
| | $K_e \cdot 10^6$, m/min | 51,02 | 1066 | 621,5 | 16,20 |
| | $K_i \cdot 10^6$, m/min | 10,70 | 69,88 | 63,44 | 9,00 |

Se observa que los valores de la capacidad de biosorción en el equilibrio experimental y calculada son del mismo orden de magnitud, salvo en el ramón sin tratar que se ha obtenido un valor bastante inferior al experimental. Con respecto a los valores de los coeficientes de transferencia de materia externa e interna, se pone de manifiesto que muestran la misma tendencia que los parámetros cinéticos K_{D1} y K_{D2} , es decir, los valores del coeficiente de transferencia de materia externa son bastante superiores a los encontrados para el coeficiente de transferencia de materia interna.

Por otra parte, la derivación de la ecuación del modelo (Ecuación 4.26), permite obtener las velocidades iniciales medias para cada biosorbente (Chiron et al., 2003)

$$r = \frac{dq_t}{dt} = \frac{D_1}{m_s} \cdot K_{D1} \cdot e^{(-K_{D1} \cdot t)} + \frac{D_2}{m_s} \cdot K_{D2} \cdot e^{(-K_{D2} \cdot t)} \quad (4.29)$$

Que para las condiciones iniciales $t=0$

$$r = r_0 = \frac{D_1}{m_s} \cdot K_{D1} + \frac{D_2}{m_s} \cdot K_{D2} \quad (4.30)$$

Y descomponiendo la ecuación anterior 4.30, se pueden obtener las velocidades iniciales correspondientes a cada etapas.

- Velocidad inicial de la etapa rápida $r_{01} = \frac{D_1}{m_s} \cdot K_{D1}$
- Velocidad inicial de la etapa lenta $r_{02} = \frac{D_2}{m_s} \cdot K_{D2}$

En la Tabla 4.23 se muestran las velocidades iniciales totales y de cada una de las etapas para el hueso de aceituna y el ramón respectivamente.

Tabla 4.23: Valores de la velocidad inicial de biosorción total y de las individuales para cada una de las etapas consideradas para el hueso de aceituna y el ramón

| Biosorbente | Velocidad inicial | Sin Tratar | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | NaOH |
|--------------|-----------------------|------------|--------------------------------|------------------|--------|
| Hueso | r_0 , mg/g·min | 0,764 | 1,119 | 15,838 | 5,533 |
| | $r_{0,1}$, mg/g·min | 0,722 | 1,097 | 15,023 | 4,629 |
| | $r_{0,2}$, mg/g·min, | 0,042 | 0,022 | 0,815 | 0,904 |
| Ramón | r_0 , mg/g·min | 1,030 | 12,449 | 7,927 | 11,421 |
| | $r_{0,1}$, mg/g·min | 0,974 | 9,252 | 6,676 | 11,110 |
| | $r_{0,2}$, mg/g·min | 0,056 | 3,197 | 1,251 | 0,311 |

Se observa que todos los tratamientos aumenta la velocidad de biosorción para los dos biosorbentes, en algunos casos de manera importante y que, en todos los casos, las velocidades iniciales de la etapa lenta son mucho más pequeñas que las de la etapa rápida. Además, comparando las velocidades para el sólido sin tratar y con cada uno de los tratamientos, se observan diferencias significativas. Así, para el hueso de aceituna, el tratamiento con HNO₃ es el que presenta una velocidad inicial más alta, 15,838 mg/g·min, frente al valor más bajo, 0,764 mg/g·min para el hueso sin tratar. Igualmente, para el ramón del olivo el valor más alto de la velocidad inicial es para el tratamiento con NaOH, 11,421 mg/g·min, frente al valor más bajo, 1,030 mg/g·min, encontrado para el ramón sin tratar.

Por otra parte, la desigualdad entre las velocidades iniciales de cada etapa podría ser un indicativo del mecanismo del proceso. Así, la etapa rápida implica difusión externa e interna y depende de forma importante de la afinidad del metal por el sólido y de la velocidad de intercambio metal-ligando. Sin embargo, la etapa lenta está controlada por la difusión en el interior de la partícula, que debe ser independiente del metal.

Finalmente y como se ha indicado anteriormente, este modelo también es aplicado a procesos en los que el mecanismo podría estar relacionado con la existencia de dos lugares de unión diferentes. En el primer lugar, la unión del metal ocurre de forma rápida, mientras que en el segundo el metal se une de forma más lenta, es decir, que los grupos funcionales no sólo pueden tener diferente afinidad por el metal, sino que pueden también diferir en cuanto a la velocidad de biosorción (Chiron et al., 2003; Rathod et al., 2015). Ya que la superficie de los biosorbentes utilizados no es homogénea, se podrían considerar esta posibilidad y, por tanto, la existencia de dos grupos funcionales principales.

4.3.3. Estudio IR de los sólidos tratados después de la biosorción de plomo

Para finalizar el estudio del mecanismo implicado en la biosorción, se ha realizado el análisis de los espectros IR de los sólidos tratados químicamente, antes y después del proceso de biosorción, y así poder determinar los grupos funcionales correspondientes a los dos lugares de unión comentados anteriormente. Para la determinación de los correspondientes espectros de IR para los dos materiales químicamente activados tras el proceso de biosorción de plomo, los materiales biosorbentes se han separado del líquido por centrifugación, posteriormente se han lavado con agua desionizada y se han secado en una estufa a 40 °C durante 48 horas.

En las Figuras 4.8 y 4.9 se muestran los espectros de IR obtenidos para el hueso tratado químicamente con los tres agentes a 2 M y el ramón tratado químicamente con los tres agentes a 1 M, antes y después del proceso de biosorción de plomo.

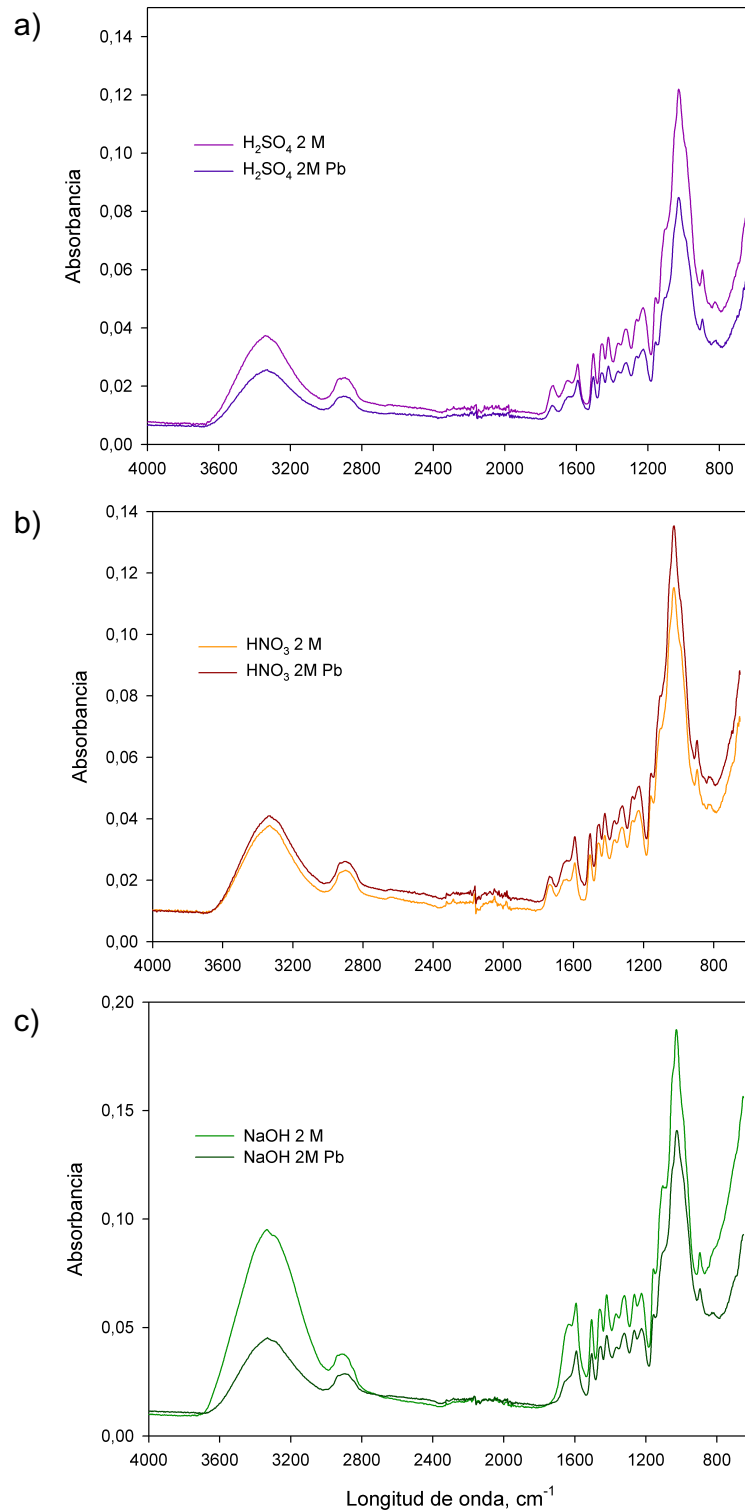


Figura 4.8: Espectro infrarrojo para el hueso antes y después de ser usado como biosorbente de plomo ($4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) tratado con H_2SO_4 2 M (a), con HNO_3 2 M (b) y NaOH 2 M (c)

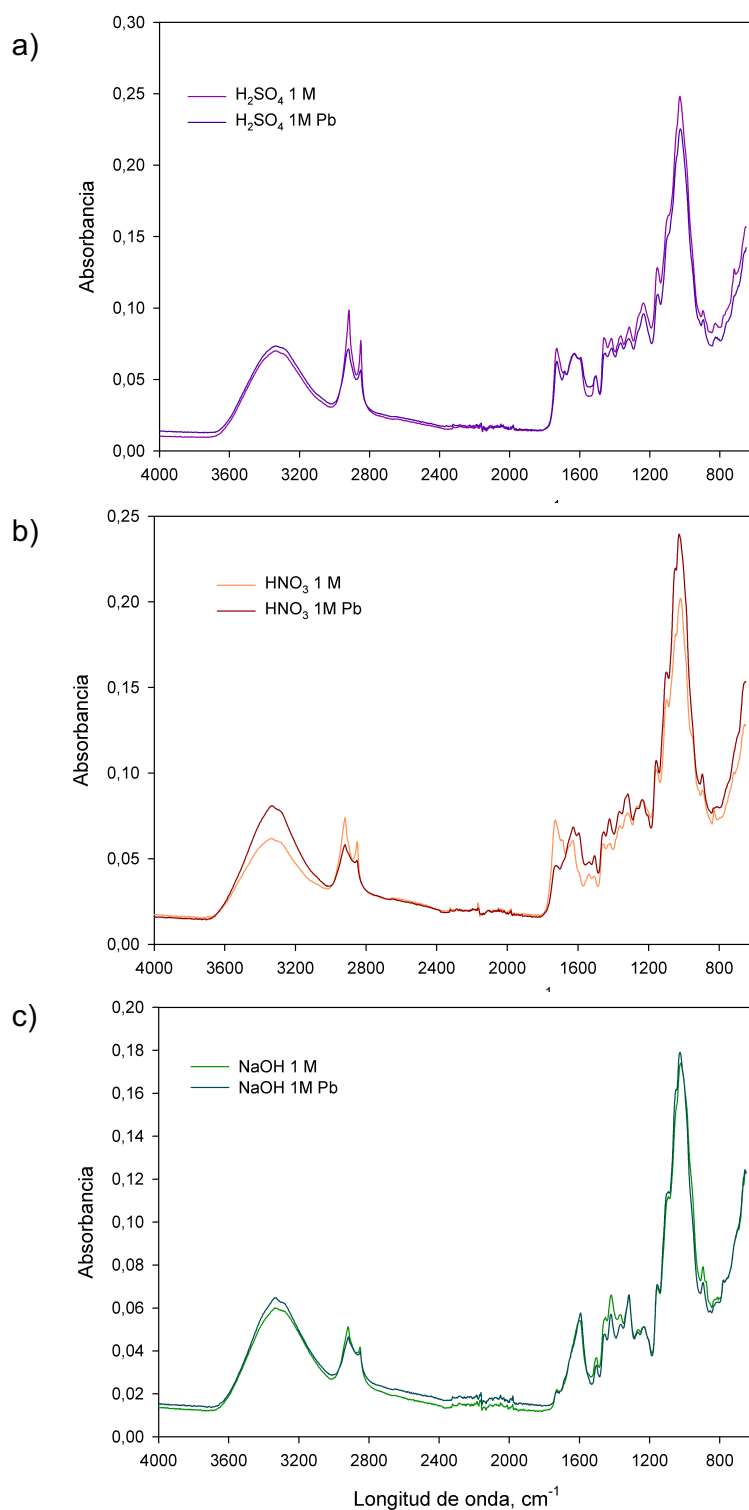


Figura 4.9: Espectro infrarrojo para el ramón antes y después de ser usado como biosorbente de plomo ($4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) tratado con H_2SO_4 1 M (a), con HNO_3 1 M (b) y NaOH 1 M (c)

Además, para analizar mejor las diferencias entre los espectros antes y después de la biosorción con plomo, en las Tablas 4.24 y 4.25 se muestran las principales diferencias encontradas en las bandas de vibración antes y después del proceso de biosorción, indicando la diferencia en la

posición de los picos y el porcentaje de variación de absorbancia para el hueso de aceituna y el ramón respectivamente.

Tabla 4.24: Cuadro resumen con las principales diferencias en las bandas de vibración para el hueso de aceituna con cada uno de los tratamientos

| Hueso H ₂ SO ₄ , 2 M | | | Hueso HNO ₃ , 2 M | | | Hueso NaOH, 2 M | | |
|--|----------------------|-------|------------------------------|----------------------|-------|---------------------|----------------------|-------|
| v, cm ⁻¹ | Δv, cm ⁻¹ | ΔA, % | v, cm ⁻¹ | Δv, cm ⁻¹ | ΔA, % | v, cm ⁻¹ | Δv, cm ⁻¹ | ΔA, % |
| 3338,9 | 9,8 | 1,17 | 1459,3 | 4,4 | -0,61 | 3336,8 | 5,2 | 4,98 |
| 2894,3 | -9,9 | 0,64 | 1324,0 | 2,2 | -0,70 | 2915,5 | 20,2 | 0,89 |
| 1729,3 | -7,3 | 0,68 | 1228,2 | 2,4 | -0,79 | 1593,4 | 1,8 | 2,21 |
| 1458,3 | -1,6 | 0,99 | 821,0 | -7,9 | -0,91 | 1460,2 | 5,8 | 1,71 |
| 1326,6 | 6,6 | 1,15 | | | | 1368,5 | 3,5 | 1,55 |
| 825,5 | 6,0 | 1,32 | | | | 1028,5 | 2,0 | 4,65 |

Tabla 4.25: Cuadro resumen con las principales diferencias en las bandas de vibración para el ramón con cada uno de los tratamientos

| Ramón H ₂ SO ₄ , 1M | | | Ramón HNO ₃ , 1M | | | Ramón NaOH, 1M | | |
|---|----------------------|-------|-----------------------------|----------------------|-------|---------------------|----------------------|-------|
| v, cm ⁻¹ | Δv, cm ⁻¹ | ΔA, % | v, cm ⁻¹ | Δv, cm ⁻¹ | ΔA, % | v, cm ⁻¹ | Δv, cm ⁻¹ | ΔA, % |
| 2918,3 | -2,2 | 2,72 | 3340,4 | 5,1 | -1,92 | 1597,0 | 2,9 | -0,35 |
| 1732,4 | 2,1 | 0,90 | 1729,1 | 2,7 | 2,67 | 1452,5 | -4,8 | 0,78 |
| 1634,9 | 5,5 | -0,05 | 1630,8 | 3,2 | -0,79 | 1419,5 | -1,9 | 0,89 |
| 1602,5 | 7,0 | -0,11 | 1595,5 | Aparece | — | 1370,1 | 5,6 | 0,45 |
| 1506,5 | -5,7 | 0,08 | 1537,2 | 31,8 | -1,07 | 1232,9 | 2,3 | -0,01 |
| 1462,1 | 7,6 | 1,08 | 1537,2 | -1,8 | -1,43 | 1155,1 | -1,8 | -0,16 |
| 1316,9 | -3,90 | 0,80 | 1238,0 | 2,8 | 0,02 | 1022,8 | -4,3 | -0,49 |
| 1157,4 | 2,40 | 1,86 | 1098,3 | -2,7 | -1,61 | 813,0 | -2,0 | 0,22 |
| 1028,1 | 2,20 | 2,29 | 1018,9 | -8,3 | -3,74 | | | |
| 717,9 | Desaparece | — | 830,5 | -2,5 | -0,08 | | | |
| | | | 718,0 | Desaparece | — | | | |

Un estudio más detallado de las Figuras 4.8 y 4.9 y de las Tablas 4.24 y 4.25 y mediante la interpretación de la espectroscopia de IR se puede determinar que el principal mecanismo en la biosorción de Pb(II) podría llevarse a cabo mediante la interacción química entre el catión metálico y los ligandos (grupos funcionales) presentes en la superficie del biomaterial, a través de un proceso de intercambio iónico en lugar de por complejación (Gong et al., 2005; Cabuk et al., 2007; Naiya et al., 2008; Mitic-Stojanovic et al., 2011). Otros autores indican que en la eliminación de metales pesados por biosorción deben estar implicados ambos procesos de intercambio iónico y complejación (Gupta and Rastogi, 2008; Mata et al., 2008; Ngh and Hanafiah, 2008; Huang et al., 2009; Oh et al., 2009; Chen et al., 2010; Zhang et al., 2010; Remenarova et al., 2012).

Además, respecto a los picos con variación en la mayoría de los biosorbentes se determinan los principales grupos responsables del proceso de biosorción:

- La amplia banda de vibración alrededor de 3330 cm⁻¹ asociada a la presencia de enlaces libres e intermoleculares de grupos O-H, con posible traslape de enlaces N-H, presenta cambios relevantes para la mayoría de los casos estudiados. Numerosos investigadores involucran a estos grupos en la retención de Pb(II), aunque sin especificar, en la mayoría de los

casos, cuál de ellos es el verdaderamente responsable (Sheng et al., 2004; Akar et al., 2005; Deng and Ting, 2005; Gong et al., 2005; Khemis et al., 2005; Zhou et al., 2005; Akar et al., 2006; Sun et al., 2006; Naiya et al., 2008; Jayaram et al., 2009; Oh et al., 2009; Mitic-Stojanovic et al., 2011). El oxígeno en cada grupo de hidroxilo actúa como base fuerte de Lewis debido a la presencia de sus electrones dobles vacantes, y este grupo hidróxilo experimenta una coordinación compleja con el metal que es electrón deficiente.

- La banda de vibración alrededor de 2900 cm^{-1} también varía en su posición, e indica la presencia de enlaces simples C-H de especies alifáticas saturadas, lo que confirma la intervención de grupos metileno o carboximetilo en la adsorción (Jayaram et al., 2009; Celekli et al., 2010; Majumdar et al., 2010; Singh et al., 2010).
- La influencia del pico hacia 1730 cm^{-1} , ha sido comentada por la mayoría de los investigadores que estudian la eliminación de metales pesados, habiendo unanimidad en asignarlo a un enlace C=O de ácidos carboxilos o sus ésteres también en la eliminación de Pb(II) (Iqbal et al., 2009; Vázquez et al., 2009; Lalhrulaituanga et al., 2010; Li et al., 2010; Mitic-Stojanovic et al., 2011).
- El pico hacia 1600 cm^{-1} también experimenta cambios de posición para la mayoría de los biosorbente utilizados, y ha sido normalmente atribuido a enlaces C=O (Naiya et al., 2008; Lalhrulaituanga et al., 2010).
- La variación encontrada en el pico sobre $1450\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ para los seis casos es atribuida por la mayor parte de los investigadores a la presencia de grupos carboxilo (Akar et al., 2005, 2006; Lodeiro et al., 2006; Sun et al., 2006; Tunali et al., 2006; Mata et al., 2008; Iqbal et al., 2009).
- La variación en el pico a $1370\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$, que solamente parece que no influye para el ramón tratado con HNO_3 1 M, se ha asignado en bibliografía a grupos carboxilato (aniones COO^-) (Akar et al., 2005; Tunali et al., 2006) o grupos amida (Khemis et al., 2005; Naiya et al., 2008).
- El pico a 1250 cm^{-1} ha sido asignado a la vibración por extensión C-O-R de los grupos carbonilo de éster o carboxilo, y parece tener gran influencia en la eliminación de Pb(II) (Naiya et al., 2008).
- Las variaciones en los picos de frecuencia de vibración alrededor de 1020 cm^{-1} , normalmente ha sido relacionada en bibliografía, en la eliminación de Pb(II), con enlaces C-O de carácter alcohólico (Martínez et al., 2006; Jayaram et al., 2009; Lalhrulaituanga et al., 2010).
- La banda de vibración entre $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ varía ostensiblemente en posición, e incluso llega a desaparecer. Como ya se ha indicado, corresponderían a vibraciones de enlaces C-Hn (alifáticos o aromáticos) o grupos funcionales que contienen nitrógeno. En bibliografía, para el caso de la eliminación de plomo, suele atribuirse a una interacción entre el ión metálico y los ligandos que contienen N (Akar et al., 2005; Tunali et al., 2006; Gupta and Rastogi, 2008; Akar et al., 2009).

4.4. Conclusiones

Para los dos biosorbentes existe un aumento muy importante en la capacidad máxima de biosorción de plomo (q_e de equilibrio) cuando éstos son tratados con los distintos agentes. Así, la capacidad máxima de biosorción del hueso sin tratar es de 6,3 mg/g, mientras que para el hueso tratado con H_2SO_4 , HNO_3 y NaOH se eleva a 14,8, 49,1 y 38,9 mg/g, respectivamente. Para el ramón, el aumento es también muy significativo, pasando de un valor de 26,7 mg/g sin tratar a valores de 72,78, 86,4 y 123,8 mg/g para el ramón tratado con H_2SO_4 , HNO_3 y NaOH, respectivamente.

Además, teniendo en cuenta los porcentajes de pérdida de masa que se producen durante los tratamientos y calculando un valor relativo de la capacidad de biosorción (referido por tanto a 1 g del biosorbente natural) q_{er} , se observa que en todos los casos, la relación entre las capacidades de biosorción relativas y la de los biosorbentes sin tratar, es superior a dos, llegando hasta un valor de 6,62 para el hueso tratado con HNO_3 y de 2,47 para el ramón tratado con NaOH. Confirmando, por un lado, que estos tratamientos son los que proporcionan los mejores resultados para cada uno de los biosorbentes y, por otro, que, en el caso más desfavorable, se duplica la capacidad de retención. Por tanto, los resultados obtenidos indican inicialmente, que todos los tratamientos realizados podrían resultar de interés desde el punto de vista de su aplicación industrial.

En la mayoría de los casos el modelo de equilibrio que más se aproxima a los valores obtenidos experimentalmente es el obtenido mediante regresión no lineal de la isoterma de Langmuir, obteniéndose valores del coeficiente de regresión, r^2 , superiores a 0,90 en todos los casos. Indicando que la atracción entre los iones de plomo y la superficie de los biosorbentes se basa principalmente en fuerzas físicas, asumiendo que el proceso de sorción tiene lugar en lugares específicos de la superficie del material.

Los valores de las capacidades de biosorción obtenidas con los biosorbentes estudiados en esta tesis doctoral (hueso de aceituna y ramón modificados químicamente con los tratamientos en las condiciones elegidas previamente), son superiores a las obtenidas por otros autores, incluso con biosorbentes y tratamientos complejos.

En cuanto a la cinética del proceso se observa que el proceso de biosorción es rápido, alcanzándose el equilibrio antes de los 30 min de tiempo prácticamente todos los casos estudiados. Se observa que existe una fase inicial más rápida en la que, en los primeros 5 minutos de contacto, se llega a más de un 50 % del metal total retenido, y una segunda fase más lenta hasta alcanzar el equilibrio.

Se observan diferencias significativas con los tratamientos realizados para el hueso de aceituna entre la capacidad de biosorción obtenidas para el hueso sin tratar y con cada uno de los agentes. Sin embargo, usando ramón como biosorbente existen menos diferencias entre el sólido sin tratar y el tratado con los distintos agentes (como ya se había observado en el Capítulo 2). El valor más alto de la capacidad de retención, próximo a 15 mg/g, se obtiene con el ramón tratado con NaOH, lo que confirma lo obtenido en el estudio del equilibrio del proceso.

El modelo de difusión doble exponencial es el que mejor reproduce la cinética de biosorción de plomo con hueso de aceituna y con ramón sin tratar y tratados con diferentes agentes químicos. Se observa que, en general, los valores del parámetro de transferencia de la etapa rápida (K_{D1}), son bastante superiores a los del parámetro de la etapa lenta (K_{D2}), por lo que la primera podría considerarse despreciable.

Comparando las velocidades para el sólido sin tratar y con cada uno de los tratamientos, se observan diferencias significativas, obteniéndose las mayores diferencias para el hueso tratado

con HNO_3 , que presenta una velocidad inicial de $15,838 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$, frente a un valor de $0,764 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ para el hueso sin tratar y para el ramón tratado con NaOH , que tiene un valor de $11,421 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$, frente al valor de $1,030 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$, encontrado para el ramón sin tratar. Los tratamientos con mejores resultados son consistentes con los obtenidos previamente.

La desigualdad entre las velocidades iniciales de cada etapa podría ser un indicativo del mecanismo del proceso, indicando que puede estar relacionado con la existencia de dos lugares de unión diferentes. En el primer lugar, la unión del metal ocurre de forma rápida, mientras que en el segundo el metal se une de forma más lenta, es decir, que los grupos funcionales no sólo pueden tener diferente afinidad por el metal, sino que pueden también diferir en cuanto a la velocidad de biosorción. Ya que la superficie de los biosorbentes utilizados no es homogénea, se podrían considerar esta posibilidad y, por tanto, la existencia de dos grupos funcionales principales.

Finalmente, del estudio IR de los sólidos después de la biosorción de plomo se observa que aunque son muchos los grupos que cambian tras el proceso de biosorción (indicando su implicación en el proceso) los más significativos en la eliminación de Pb(II) son los grupos carboxilos, atribuidos al pico hacia 1730 cm^{-1} y a la banda en torno a $1450\text{-}1420 \text{ cm}^{-1}$ y los grupos alcohólicos, localizados alrededor de 1020 cm^{-1} .

Estudio del proceso de biosorción en continuo.

En este capítulo se define el estudio del proceso de biosorción de plomo mediante un sistema en continuo. Para ello, inicialmente se ha estudiado la curva de ruptura de los dos biosorbentes sin tratar y con cada uno de los tratamientos y se han determinado los parámetros característicos de cada una de ellas. A continuación se ha estudiado la regeneración del biosorbente, eligiendo el tratamiento óptimo para cada biosorbente, según los resultados obtenidos en todos los capítulos anteriores. Se realiza en primer lugar, el estudio del agente desorbente y su concentración óptima para cada biosorbente y a continuación se realizan cinco ciclos consecutivos de sorción-desorción para cada uno de ellos. Se determinan los parámetros característicos del proceso y se estima el factor de vida (número de ciclos de uso) de cada biosorbente, que es un indicativo de la viabilidad del proceso a escala industrial. Los principales resultados de este capítulo han sido publicados en Ronda et al. (2015a,b).

5.1. Introducción

Como se ha indicado anteriormente, la biosorción es un proceso de contacto sólido-líquido. Por ello, desde un punto de vista de su aplicación industrial, interesa que este contacto se realice en continuo, de manera que la solución que contiene el metal entre en contacto con la fase sólida, la cual retiene los cationes de metal, saliendo la disolución libre de contaminante.

Así, aunque los estudios de biosorción en discontinuo proporcionan información útil para el estudio del proceso, la aplicación de esta tecnología a un proceso de depuración de un agua residual industrial requiere un uso en columnas con flujo continuo (Talebian et al., 2016). En los sistemas de biosorción en continuo, 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" (Chu, 2004), es decir, lo que se conoce como curva de ruptura (*breakthrough*).

Una curva de ruptura típica es la que se muestra en la Figura 5.1 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.

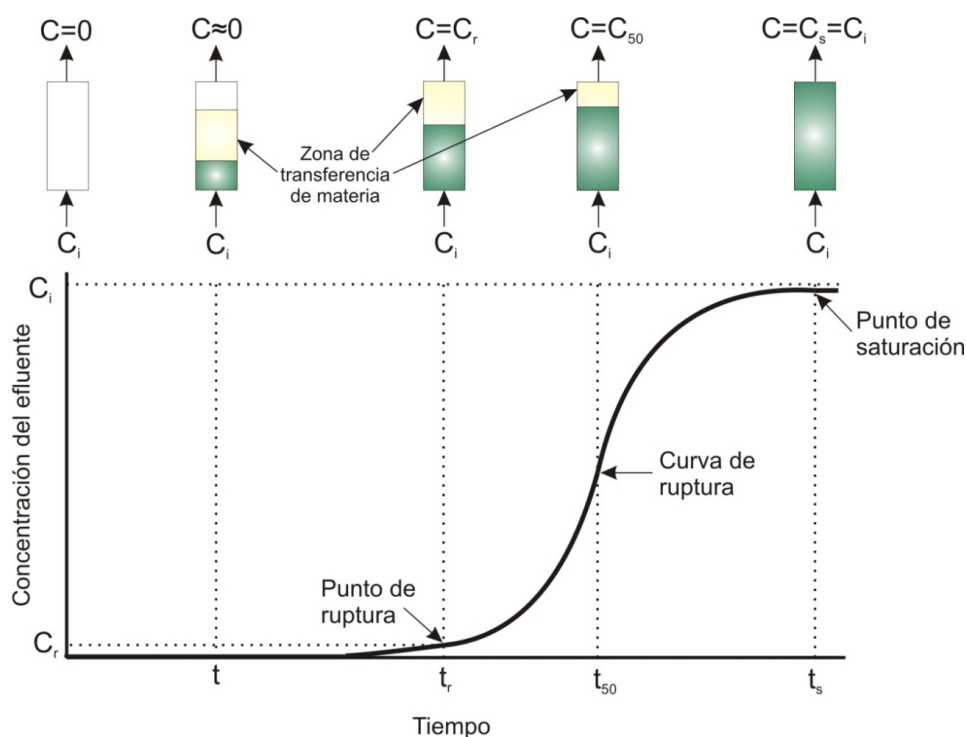


Figura 5.1: Curva de ruptura: Relación de las concentraciones a la entrada y salida de la columna frente al tiempo. [Fuente: Tenorio Rivas (2006)]

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. La obtención de los parámetros característicos de las curvas de ruptura es necesaria para el diseño óptimo del proceso, además resulta de gran utilidad para la aplicación del proceso a escala real (Ahmad and Haydar, 2016).

Como se vio en el Capítulo 4 existen numerosos estudios de la biosorción de plomo en discontinuo (Oves et al., 2013; Madala et al., 2015; Mohammed et al., 2016; Palin et al., 2016; Ozdemir

et al., 2016), etc. Sin embargo, son poco los autores que se centran en el estudio de la biosorción de plomo en continuo (Cañizares Villanueva, 2000; Han et al., 2006; Vilar, 2008; Hasan et al., 2010; Das et al., 2016) y menos los que estudian el comportamiento de varios ciclos de sorción-desorción consecutivos y el factor de vida de los biosorbentes. Sin embargo, estudios con otros metales han dado resultados muy positivos (Han et al., 2006; Lodeiro et al., 2006; Osifo et al., 2009). Por ello, en este capítulo de la tesis doctoral se ha llevado a cabo el estudio en continuo de la biosorción de plomo con los dos biosorbentes sin tratar y tras ser tratados químicamente, así como el análisis de la regeneración del biosorbente (eligiendo el mejor tratamiento para cada sólido), el estudio de cinco ciclos consecutivos de sorción-desorción y la estimación del factor de vida de los sólidos.

5.2. Materiales y métodos

Este capítulo se divide a su vez en dos partes: la primera, en la que se estudia la curva de ruptura para los dos residuos sin tratar y tratados químicamente con los agentes y las concentraciones seleccionadas en el Capítulo 2; y la segunda, en la se elige el tratamiento con mejores resultados para cada biosorbente (a partir de todos los datos anteriores) y se estudia la regeneración del biosorbente mediante ciclos de sorción-desorción.

5.2.1. Estudio de las curvas de ruptura

El comportamiento de la biosorción de plomo en una columna de lecho fijo ha sido estudiado para cada uno de los residuos sin tratar y tratados químicamente con los agentes y las concentraciones seleccionadas en el Capítulo 2. Es decir, hueso de aceituna sin tratar, tratado con H_2SO_4 2 M, tratado con HNO_3 2 M y tratado con NaOH 2 M y ramón sin tratar, tratado con H_2SO_4 1 M, tratado con HNO_3 1 M y tratado con NaOH 1 M.

Todos los experimentos de biosorción en continuo se han llevado a cabo en una columna encamisada de lecho fijo de 23 cm de altura y 1,5 cm de diámetro interno. Dicha columna se alimenta mediante una bomba peristáltica (marca Dinko, modelo D-21V) con una disolución preparada previamente y almacenada en un tanque de 10 L. La temperatura de la columna se mantiene constante a una temperatura de 25 °C gracias a un baño termostatzado. En la Figura 5.2 se esquematiza el dispositivo experimental utilizado.

Para la realización de los experimentos, se introduce en la columna encamisada una cantidad de biosorbente de 5 g. Para completar la columna y evitar que se formen caminos preferenciales, la columna se rellena con la cantidad necesaria de bolas de vidrio en la parte inferior, a continuación una capa de algodón (para evitar que el biosorbente caiga entre las bolas de vidrio), después los 5 g de biosorbente y de nuevo una capa de algodón para evitar que el biosorbente sea arrastrado. La columna se conecta al baño termostatzado para mantener una temperatura constante de 25 °C. La disolución, que ha sido preparada previamente (con una concentración de 150 mg/L de plomo y el pH óptimo elegido para cada biosorbente en el Capítulo 2) y que está almacenada en el tanque de 10 L, se alimenta en sentido ascendente a la columna por medio de la bomba peristáltica con un caudal de 6 mL/min. Las muestras se recogen por la parte superior de la columna cada cierto tiempo y se analizan para determinar la concentración de plomo. Los tiempos de operación de la columna son diferentes en cada experimento, ya que se ha seguido el criterio de asegurar que se alcanza la saturación de la misma. Las condiciones de trabajo han sido seleccionadas de acuerdo con los resultados obtenidos en el Capítulo 2 y en otros estudios previos (Martín-Lara, 2008). La determinación del contenido en plomo de las muestras se ha realizado, al igual que en los capítulos anteriores, mediante espectrofotometría de absorción atómica.

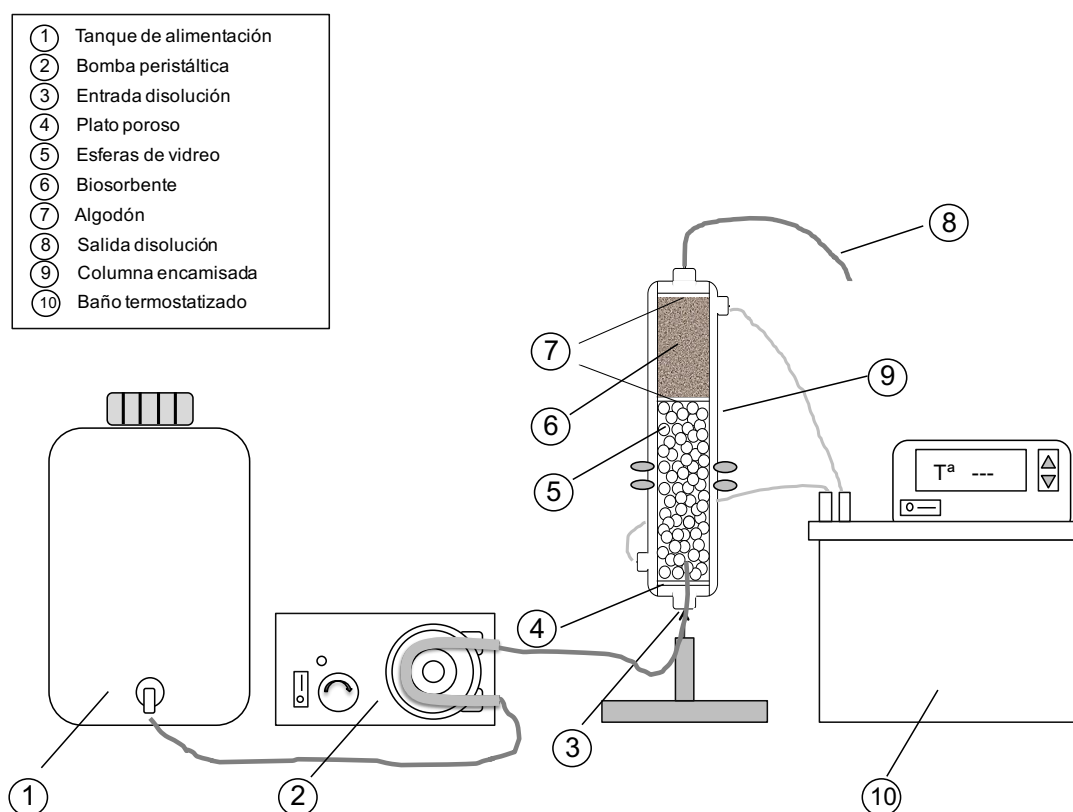


Figura 5.2: Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en continuo

En la Tabla 5.1 se resumen las condiciones de operación seleccionadas en cada uno de experimentos, a partir de los cuales se ha determinado la curva de ruptura de cada biosorbente.

Tabla 5.1: Serie de experimentos para el estudio de las curvas de ruptura del hueso y del ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos

| Num. | Biosorb. | Tratamiento | pH | [Pb], mg/L | $m_{\text{biosorb.}}$, g | T^a , °C | $t_{\text{oper.}}$, min |
|------|----------|--------------------------------------|----|------------|---------------------------|------------|--------------------------|
| 1 | Hueso | — | 5 | 150 | 5 | 25 | 240 |
| 2 | Hueso | H ₂ SO ₄ , 2 M | 5 | 150 | 5 | 25 | 960 |
| 3 | Hueso | HNO ₃ , 2 M | 5 | 150 | 5 | 25 | 1440 |
| 4 | Hueso | NaOH, 2 M | 5 | 150 | 5 | 25 | 960 |
| 5 | Ramón | — | 5 | 150 | 5 | 25 | 600 |
| 6 | Ramón | H ₂ SO ₄ , 1 M | 5 | 150 | 5 | 25 | 1440 |
| 7 | Ramón | HNO ₃ , 1 M | 5 | 150 | 5 | 25 | 1440 |
| 8 | Ramón | NaOH, 1 M | 4 | 150 | 5 | 25 | 1440 |

Como se ha comentado, 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_f/C_i), en función del tiempo o del volumen de efluente, para una altura de lecho fija. De esta curva, se pueden determinar diferentes parámetros que caracterizan el proceso que tiene lugar:

- El **volumen de efluente**, V_{ef} (mL), puede ser calculado mediante la siguiente ecuación:

$$V_{ef} = Q \cdot t_{total} \quad (5.1)$$

donde t_{total} (min) es el tiempo total y Q (mL/min) es el caudal que circula por la columna.

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

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_R \cdot dt \quad (5.2)$$

donde C_R (mg/L) es la concentración de metal retenido.

- La **cantidad total de metal que pasa por la columna**, m_{total} (mg), que puede ser calculada mediante la siguiente expresión:

$$m_{total} = \frac{C_i \cdot Q \cdot t_{total}}{1000} \quad (5.3)$$

- A partir de las ecuaciones 5.2 y 5.3, **el porcentaje total de metal retenido**, $\%R$, durante la operación de la columna se obtendría como:

$$\%R = \frac{q_{total}}{m_{total}} \cdot 100 \quad (5.4)$$

Por otra parte, 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):

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad (5.5)$$

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

- La **concentración de metal en el equilibrio**, C_e (mg/L):

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{ef}} \cdot 1000 \quad (5.6)$$

Además, se definen otros parámetros importantes como:

- El **tiempo de ruptura**, t_r , que es tomado como el tiempo cuando la concentración de plomo en el efluente alcanza un valor próximo a 1 mg/L (este valor no es un valor fijo y está relacionado con el límite de vertido permitido para efluentes industriales).
- El **tiempo de saturación**, t_s , que se ha seleccionado cuando la relación C_f/C_i alcanza un valor superior a 0,85.
- El periodo de tiempo comprendido entre estos dos tiempos, Δt , está relacionado con la **zona de transferencia de materia**. La longitud de esta zona es un índice de la velocidad de transferencia de materia. Para altas velocidades, la longitud de la zona es pequeña, mientras que para bajas velocidades de transferencia, la longitud de la zona es grande.

5.2.2. Regeneración del biosorbente. Ciclos sorción-desorción

La regeneración del biosorbente con un mínimo porcentaje de metal residual y consecuentemente su reutilización en sucesivos ciclos de biosorción-desorción, es un aspecto importante a tener en cuenta a la hora de implementar un proceso de biosorción a escala industrial (Aldor et al., 1995). No obstante, el interés en la regeneración dependerá de aspectos como el coste y disponibilidad del biosorbente, el valor del metal recuperado, el coste del propio tratamiento de regeneración, etc.

La desorción del metal retenido por el biosorbente suele ser llevada a cabo utilizando agentes desorbentes que emplean diferentes mecanismos para retirar el metal adsorbido al sólido. Generalmente, estos agentes suelen ser disoluciones de ácidos (HCl, HNO₃, H₂SO₄) o bases (NaOH, KOH), que presentan diferente comportamiento en función del sistema biosorbente-metal que se trate (Yu and Kaewsarn, 2001; Lodeiro et al., 2006; Singh et al., 2008; Fagundes-Klen et al., 2010; Duarte et al., 2011; Singha and Das, 2011).

En este apartado se ha estudiado la regeneración del hueso de aceituna y del ramón del olivo y su utilización en sucesivos ciclos biosorción-desorción. Para ello, de acuerdo con los resultados obtenidos previamente (en cada uno de los apartados anteriores), se ha seleccionado el tratamiento que mejor resultado ha mostrado para cada uno de los biosorbentes: el tratamiento con HNO₃ 2 M para el hueso de aceituna y el tratamiento con NaOH 1 M para el ramón del olivo.

El estudio de la regeneración del biosorbente incluye dos etapas: un estudio preliminar en discontinuo, para analizar la regeneración del biosorbente (elección del agente desorbente y de su concentración óptima) y el estudio de los ciclos sorción-desorción.

5.2.2.1. Regeneración del biosorbente

Para el estudio de la regeneración del biosorbente es necesario en primer lugar la obtención del biosorbente saturado. Para ello, se ha realizado una etapa previa de biosorción en discontinuo de los dos sólidos (el hueso de aceituna tratado con HNO₃ 2 M y el ramón tratado con NaOH 1 M), con una disolución de 150 mg/L de plomo y durante 120 minutos. Las concentraciones iniciales y finales de este proceso serán la referencia del plomo que hay presente en el biosorbente y por tanto, para la determinación del porcentaje desorbido. En la Fig. 5.3 se esquematiza el proceso de biosorción-desorción, indicando cada una de las concentraciones que intervienen en el cálculo del porcentaje desorbido.

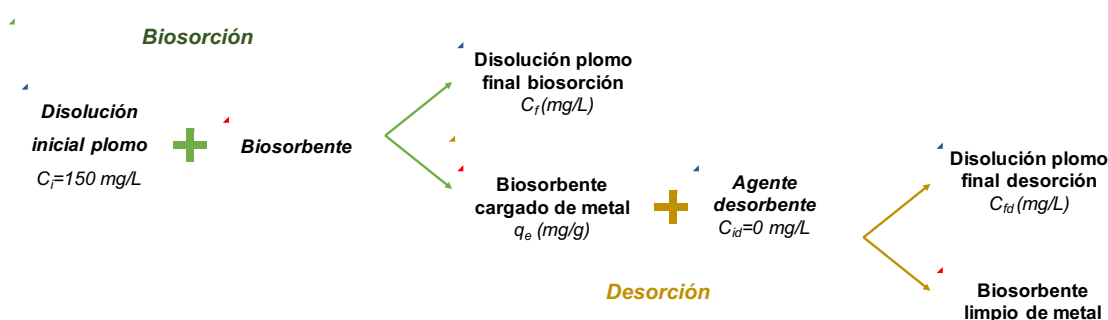


Figura 5.3: Esquema del proceso completo de biosorción-desorción. [Fuente: Elaboración propia]

Se han realizado unos ensayos previos en discontinuo para elegir el agente desorbente más adecuado partiendo de los biosorbentes previamente saturados. De acuerdo con los datos encontrados en bibliografía se han seleccionado 7 agentes desorbentes a una concentración 0,1 M: ácido acético, ácido clorhídrico, agua, ácido sulfúrico, hidróxido sódico, cloruro sódico y carbonato sódico. La concentración de biosorbente y el tiempo de operación en la desorción se han mantenido iguales que en la etapa de sorción: 10 g/L y 120 minutos respectivamente. En la Tabla 5.2 se resumen las condiciones de operación seleccionadas en cada serie de experimentos.

Tabla 5.2: Series de experimentos para la elección del agente desorbente para el hueso tratado con HNO₃ 2 M y el ramón tratado con NaOH 1 M. ([AD]=Concentración del agente desorbente y [B]= Concentración de biosorbente)

| Serie | Biosorb. saturado | Agente desorbente | [AD], M | [B], g/L | t _{contacto} , min |
|-------|------------------------------|---------------------------------|---------|----------|-----------------------------|
| 1 | Hueso HNO ₃ , 2 M | CH ₃ COOH | 0,1 | 10 | 120 |
| 2 | | HCl | 0,1 | 10 | 120 |
| 3 | | H ₂ O | 0,1 | 10 | 120 |
| 4 | | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 10 | 120 |
| 5 | | NaOH | 0,1 | 10 | 120 |
| 6 | | NaCl | 0,1 | 10 | 120 |
| 7 | | Na ₂ CO ₃ | 0,1 | 10 | 120 |
| 8 | Ramón NaOH, 1 M | CH ₃ COOH | 0,1 | 10 | 120 |
| 9 | | HCl | 0,1 | 10 | 120 |
| 10 | | H ₂ O | 0,1 | 10 | 120 |
| 11 | | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 10 | 120 |
| 12 | | NaOH | 0,1 | 10 | 120 |
| 13 | | NaCl | 0,1 | 10 | 120 |
| 14 | | Na ₂ CO ₃ | 0,1 | 10 | 120 |

Una vez seleccionado el agente desorbente, se procedió a la elección de la concentración del agente. Para ello se realizaron una serie de experimentos en discontinuo manteniendo las condiciones descritas anteriormente pero con 5 concentraciones de agente desorbente: 0,05, 0,1, 0,3, 0,5 y 0,7 M. Lo que supuso 8 experimentos nuevos que se detallan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Series de experimentos para la elección de la concentración del agente desorbente

| Serie | Biosorb. saturado | Agente desorbente | [AD], M | [B], g/L | t _{contacto} , min |
|-------|------------------------------|-------------------|---------|----------|-----------------------------|
| 1 | Hueso HNO ₃ , 2 M | HCl | 0,05 | 10 | 120 |
| 2 | | HCl | 0,3 | 10 | 120 |
| 3 | | HCl | 0,5 | 10 | 120 |
| 4 | | HCl | 0,7 | 10 | 120 |
| 5 | Ramón NaOH, 1 M | HCl | 0,05 | 10 | 120 |
| 6 | | HCl | 0,3 | 10 | 120 |
| 7 | | HCl | 0,5 | 10 | 120 |
| 8 | | HCl | 0,7 | 10 | 120 |

Así, para cada uno de los agentes desorbentes y para cada concentración de agente desorbente, se determinó el porcentaje desorbido mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Desorbido} = \frac{C_{fd} - C_{id}}{C_f - C_i} \cdot 100 \quad (5.7)$$

donde C_{fd} (mg/L) es la concentración de plomo al final de la etapa de desorción, C_{id} (mg/L) es la concentración de plomo al inicio de la etapa de desorción (que tiene que ser 0, ya que el agente desorbente no contiene plomo), C_f (mg/L) es la concentración de plomo al final de la etapa de biosorción y C_i (mg/L) es la concentración de plomo al inicio de la etapa de biosorción.

5.2.2.2. Ciclos sorción-desorción

Finalmente, el estudio de los ciclos biosorción-desorción se realizaron en continuo, en un dispositivo experimental muy similar al utilizado en el apartado 5.1, pero con un tanque adicional que contiene la solución de agente regenerante, de manera que la columna se alimenta de disolución de plomo y disolución regenerante alternativamente.

Se ha mantenido un caudal fijo de 6 mL/min para las etapas de sorción-desorción y una temperatura de 25 °C. La masa de biosorbente introducida inicialmente en la columna es de 5 g (que se mantiene durante todos los ciclos consecutivos de sorción-desorción). En las etapas de sorción se ha trabajado con una concentración de plomo de 150 mg/L, un tiempo de 1440 minutos y un pH de 5 para el hueso y 4 para el ramón. En las etapas de desorción el tiempo de operación ha sido de 120 minutos, y se ha utilizado como agente desorbente HCl 0,3 M para ambos biosorbentes. Se han realizado un total de cinco ciclos sucesivos de biosorción-desorción. Después de cada ciclo de desorción, el biosorbente es lavado con agua destilada dentro de la columna para retirar cualquier resto de disolución ácida que pudiese quedar, hasta que la disolución de salida alcanza un pH próximo a 5.

En la Figura 5.4 se esquematiza el dispositivo experimental utilizado.

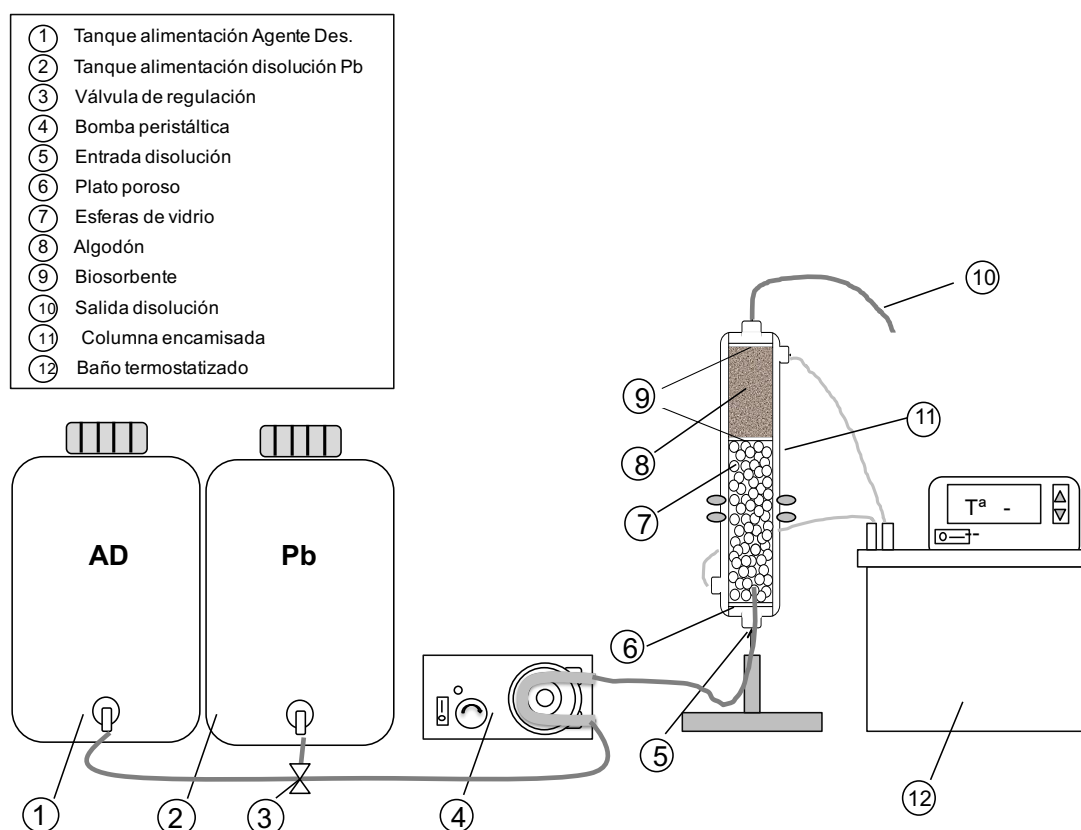


Figura 5.4: Esquema del dispositivo experimental para los ciclos de sorción-desorción

En la Tabla 5.4 se recogen las condiciones de operación y los experimentos realizados para el estudio de las curvas de sorción-desorción de ambos biosorbentes.

Tabla 5.4: Series de experimentos para el estudio de los ciclos sorción-desorción

| Serie | Biosorb. | Condiciones | Sorción | | | Desorción | | |
|-------|---------------------------------|--|---------------|----|-------------------|-----------|---------|-------------------|
| | | | [Plomo], mg/L | pH | $t_{oper.}$, min | AD | [AD], M | $t_{oper.}$, min |
| 1 | Hueso HNO ₃ , 2 M | Q=6 mL/min T ^a =25 °C m _{biosorb} =5g Nº ciclos = 5 | 150 | 5 | 1440 | HCl | 0,3 | 120 |
| 2 | Ramón NaOH, 1 M | Q=6 mL/min T ^a =25 °C m _{biosorb} =5g Nº ciclos = 5 | 150 | 4 | 1440 | HCl | 0,3 | 120 |

A partir de esta serie de experimentos se obtienen las curvas de biosorción (curvas de ruptura) y de desorción para cada uno de los sólidos estudiados. Así mismo, se determinan los parámetros característicos de cada una de ellas, que definen el proceso y la eficiencia de los ciclos. Los parámetros característicos de las etapas de biosorción son los definidos previamente en el apartado 5.2.1, mientras que los parámetros característicos de las curvas de desorción son:

- La **cantidad total de plomo desorbida** en cada ciclo, $q_{d\ total}$ (mg), que puede ser determinada mediante la siguiente expresión:

$$q_{d\ total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total\ d}} C_f \cdot dt \quad (5.8)$$

donde C_f es la concentración de metal desorbida en mg/L.

- La **capacidad de desorción de plomo en el equilibrio**, $q_{d\ e}$ (mg de metal desorbido/g de biosorbente), que puede ser determinada mediante la siguiente expresión:

$$q_{d\ e} = \frac{q_{d\ total}}{m} \quad (5.9)$$

- La **eficacia del proceso de biosorción** de plomo, que se determina para cada ciclo a partir de la expresión:

$$\%E = \frac{q_{d\ e}}{q_i + q_{b\ e}} \cdot 100 \quad (5.10)$$

donde q_i representa a la cantidad de plomo queda retenido en la superficie del sólido después de cada ciclo de desorción. En el primer ciclo, el biosorbente está libre de iones plomo y $q_i = 0$, pero en los siguientes ciclos es diferente de cero ya que el proceso de desorción no es totalmente eficiente. Por tanto, la parte del plomo que queda retenido en la superficie del sólido habrá que sumarla al que queda retenido en el correspondiente ciclo de biosorción.

Además, se definen otros parámetros característicos de estas curvas como:

- La **concentración de pico**, C_p (mg/L), la cual indica la concentración de Pb^{2+} en disolución (que ha sido desorbida) en el punto en que se alcanza el pico máximo.
- El **tiempo de pico**, t_p (min), que es el tiempo que transcurre hasta que la concentración en el efluente alcanza este valor máximo.
- El **factor de concentración del proceso de biosorción**, C_{Fp} , como el cociente entre la concentración máxima de pico y la concentración inicial de metal, C_p/C_i . Este término expresa el factor que relaciona la concentración de metal desorbida con respecto a la inicial de la disolución y, por tanto, para desorber la máxima cantidad de metal en el menor tiempo posible, lo cual implica la utilización de un bajo volumen de agente desorbente, es importante que el factor C_{Fp} sea lo más alto posible (Lodeiro et al., 2006).

5.3. Discusión de resultados

A continuación se comentan los resultados obtenidos en el estudio de las curvas de ruptura para los dos residuos sin tratar y tratados químicamente con los agentes y las concentraciones seleccionadas en el Capítulo 2. Finalmente, se elige el tratamiento con mejores resultados para cada uno de los biosorbentes (a partir de todos los datos anteriores) y se analizan los resultados obtenidos de la regeneración del biosorbente y el estudio de los ciclos de sorción-desorción.

5.3.1. Estudio de las curvas de ruptura

Las curvas de rupturas obtenidas para el hueso sin tratar y con cada uno de los tratamientos y el ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos se representan en las Figuras 5.5 y 5.6 respectivamente.

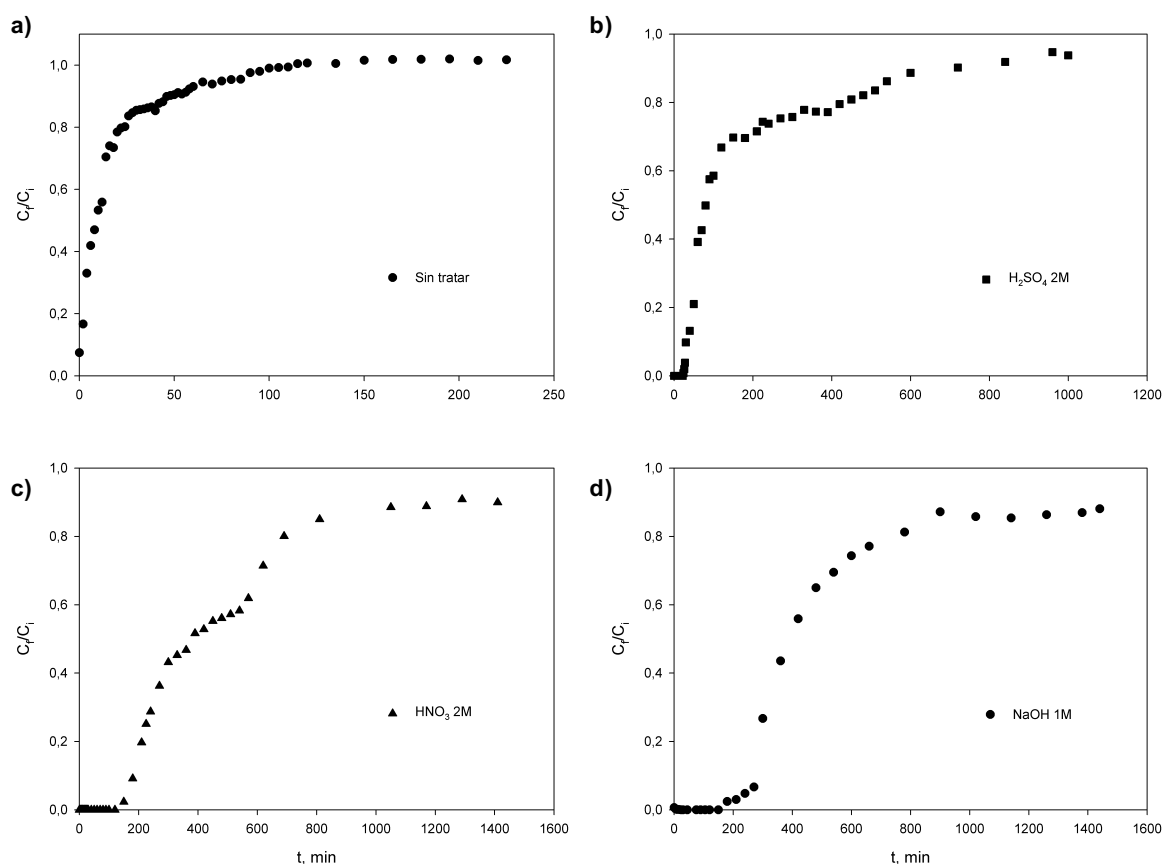


Figura 5.5: Curvas de ruptura obtenidas para el hueso de aceituna sin tratar (a), tratado con H_2SO_4 2 M (b), tratado con HNO_3 2 M (c) y tratado con NaOH 2 M (d)

Al analizar estas curvas se observa que para los dos sólidos sin tratar la curva presenta una mayor pendiente, lo que indica una saturación más rápida del biosorbente. Además, para el ramón, las curvas de ruptura obtenidas muestran menos pendiente que para el hueso de aceituna, ya que este biosorbente muestra una mayor capacidad de biosorción que el hueso.

En el caso del hueso de aceituna (Fig. 5.5), se observa mayor diferencia entre los distintos tratamientos. Así, para el hueso de aceituna tratado con HNO_3 la curva muestra menos pendiente, mostrando una saturación más lenta del mismo. Además, como se indicó en la metodología, el tiempo de operación para cada una de las curvas es diferente, ya que se ha seguido el criterio de asegurar que se alcanza la saturación de la misma. Se observa que para el hueso sin tratar la saturación se alcanza perfectamente en los 240 min. de operación, para el hueso tratado con H_2SO_4 se necesita un tiempo cercano a 1000 min., mientras que con el hueso tratado con HNO_3 y NaOH se necesita un tiempo de operación de 1440 min. Se observa también que, la retención total (concentración de salida de plomo igual a 0 mg/L) se mantiene durante más tiempo para los dos últimos tratamientos (5.5 c y d).

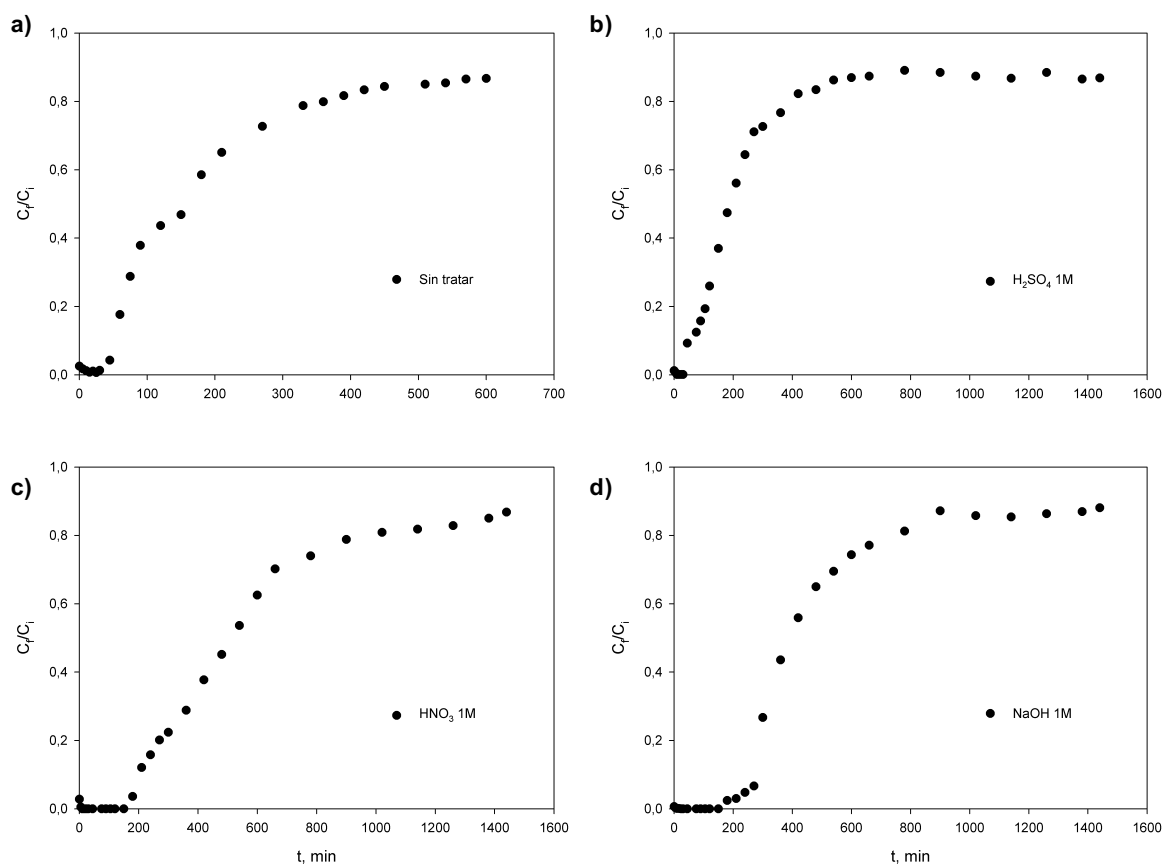


Figura 5.6: Curvas de ruptura obtenidas para el ramón sin tratar (a), tratado con H_2SO_4 1 M (b), tratado con HNO_3 1 M (c) y tratado con $NaOH$ 1 M (d)

En el caso del ramón (Fig. 5.6) se observa que existen menos diferencias entre unos tratamientos y otros (como se ha visto también en los capítulos anteriores), y no se ve una tendencia tan clara al observar las curvas, aunque se aprecia una ligera mejora para los tratamientos con HNO_3 y con $NaOH$. Sin embargo, este efecto se analizará más profundamente al obtener los parámetros de las curvas.

A partir de las curvas de ruptura con cada uno de los biosorbentes se han obtenido los parámetros característicos de cada una de ellas de acuerdo con el modelo matemático anteriormente indicado en la sección 5.2.1 (ecuaciones 5.1 a 5.6). Los valores de estos parámetros para el hueso de aceituna y el ramón sin tratar y con cada uno de los tratamientos se muestran en las Tablas 5.5 y 5.6 respectivamente.

Tabla 5.5: Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes al hueso de aceituna sin tratar y con los tres tratamientos realizados

| Parámetros | Hueso | | | |
|------------------|------------|--------------------------------------|------------------------|-----------|
| | Sin tratar | H ₂ SO ₄ , 2 M | HNO ₃ , 2 M | NaOH, 2 M |
| V_{ef} , mL | 1350 | 6000 | 8460 | 6000 |
| q_{total} , mg | 13,63 | 204,20 | 475,48 | 226,07 |
| m_{total} , mg | 182,25 | 922,50 | 1300,73 | 957,60 |
| % R, % | 7,48 | 22,16 | 36,55 | 23,62 |
| q_e , mg/g | 2,73 | 40,88 | 95,10 | 45,21 |
| C_e , mg/L | 129,91 | 119,68 | 97,57 | 121,92 |
| t_r , min | — | 24 | 140 | 70 |
| t_s , min | 30 | 540 | 810 | 280 |
| Δt , min | 30 | 516 | 670 | 210 |

Tabla 5.6: Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes al ramón sin tratar y con los tres tratamientos realizados

| Parámetros | Ramón | | | |
|------------------|------------|--------------------------------------|------------------------|-----------|
| | Sin tratar | H ₂ SO ₄ , 1 M | HNO ₃ , 1 M | NaOH, 1 M |
| V_{ef} , mL | 3600 | 8640 | 8640 | 8640 |
| q_{total} , mg | 196,23 | 343,22 | 606,93 | 560,05 |
| m_{total} , mg | 544,86 | 1419,12 | 1378,94 | 1459,30 |
| % R, % | 36,01 | 24,18 | 44,01 | 38,38 |
| q_e , mg/g | 39,25 | 68,64 | 121,39 | 112,01 |
| C_e , mg/L | 96,84 | 124,53 | 89,35 | 104,08 |
| t_r , min | 30 | 35 | 165 | 160 |
| t_s , min | 510 | 540 | 1380 | 900 |
| Δt , min | 485 | 505 | 1210 | 740 |

Para el hueso de aceituna, como se apreciaba en la Figura 5.5, se observan importantes diferencias entre el sólido sin tratar y tratado con los tres agentes. Así, la capacidad de biosorción, q_e , es muy inferior para el hueso sin tratar, 2,73 mg/g, frente al máximo valor obtenido de 95,10 mg/g con el hueso tratado con HNO₃, lo que, por otra parte, vuelve a poner de manifiesto que este tratamiento proporciona los mejores resultados con este biosorbente. Igualmente ocurre con el porcentaje de plomo retirado que no llega al 10% con el hueso sin tratar, alcanzándose un valor próximo al 40% con el hueso tratado con HNO₃. Con respecto a los tiempos de saturación y de ruptura, se observa que, con el hueso sin tratar, no se obtiene el punto de ruptura ya que la concentración inicial de plomo en el efluente supera la correspondiente al tiempo de ruptura, mientras que con el hueso tratado si se obtiene en todos los casos, siendo el valor más alto el encontrado para el hueso tratado con HNO₃, con un tiempo de ruptura de aproximadamente 140 min. El tiempo de saturación tiene un comportamiento similar, obteniéndose un mayor valor para la zona de transferencia de materia con el hueso tratado con HNO₃.

Los resultados obtenidos para el ramón del olivo presentan una tendencia similar a los del hueso, en cuanto que los tratamientos mejoran la respuesta del sólido en todos los casos. No

obstante, las diferencias entre el ramón sin tratar y tratado con los distintos agentes son menos acusadas, ya que, aunque la capacidad de biosorción es bastante superior con el ramón tratado (por encima de 100 mg/g para el ramón tratado con H_2SO_4 y con NaOH, frente a 39,25 mg/g para el ramón sin tratar), el porcentaje de plomo retirado es similar en todos los casos. Igualmente, los tiempos de saturación y de ruptura son muy variables, encontrándose que para el ramón sin tratar y tratado con H_2SO_4 , los valores son similares, aproximadamente 30 minutos de tiempo de ruptura y 540 minutos de tiempo de saturación, mientras que los mayores valores para la zona de transferencia de materia se encuentran con el ramón tratado con HNO_3 y con NaOH, necesiándose en ambos casos aproximadamente 160 minutos para conseguir la ruptura y más de 900 min para conseguir la saturación.

No obstante, estos resultados no son totalmente comparativos ni permiten obtener conclusiones acerca del efecto de los tratamientos ya que los tiempos totales de funcionamiento de la columna no han sido los mismos en todos los experimentos, lo que condiciona los resultados mostrados en las tablas anteriores. Por ello, se ha determinado la capacidad de retención en cada caso cuando se alcanza la saturación de la columna, q_{es} , considerando ésta cuando C_f/C_i es superior a 0,85 y el correspondiente porcentaje de plomo retirado. Por otra parte, en operaciones reales la columna debería detenerse cuando se alcanza el tiempo de ruptura, por lo que se ha determinado la capacidad de retención a este valor de tiempo para cada caso, q_{er} . En este punto es apropiado introducir el concepto de "longitud de lecho no usado", LUB , que se definiría como la longitud de lecho equivalente si se sumara toda la capacidad de adsorción no utilizada en el instante $t=t_r$ y se equiparara a la capacidad de adsorción de una longitud de lecho limpia, sin tocar, o lo que es lo mismo, la longitud de lecho más pequeña posible que sería necesaria para obtener el tiempo de ruptura a $t=0$. Esta longitud puede obtenerse a partir de la siguiente expresión (Ruthven, 1984; Cooney, 1999b):

$$LUB = L \cdot \left(1 - \frac{q_{er}}{q_{es}}\right) = L \cdot \left(1 - \frac{t_r}{t^*}\right) \quad (5.11)$$

donde q_{er} y q_{es} son las capacidades de retención en el punto de ruptura y en el punto de saturación respectivamente, mg/g; L es la longitud total del lecho y t^* es un tiempo llamado tiempo estequiométrico, que en una curva exactamente simétrica correspondería al tiempo en el que la concentración de salida es exactamente igual a la mitad de la de entrada ($C_f/C_i = 0,5$) y que puede obtenerse a partir de la siguiente expresión (Cooney, 1999b):

$$t^* = \int_{t=0}^{t=t_{total}} \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \cdot dt \quad (5.12)$$

En las Tablas 5.7 y 5.8 se muestran los valores de las capacidades de retención a tiempo de ruptura y a tiempo de saturación, el tiempo estequiométrico y la longitud de lecho no usada para el hueso de aceituna y el ramón respectivamente.

Tabla 5.7: Capacidades de retención a tiempo de ruptura y a tiempo de saturación, porcentaje de metal retenido, tiempo estequiométrico y *LUB* para el hueso de aceituna sin tratar y tratado con los distintos agentes

| Parámetros | Hueso | | | |
|-------------------|------------|--------------------------------------|------------------------|-----------|
| | Sin tratar | H ₂ SO ₄ , 2 M | HNO ₃ , 2 M | NaOH, 2 M |
| q_{er} , mg/g | 0 | 4,43 | 25,80 | 13,40 |
| q_{total} , mg | 9,42 | 166,20 | 411,75 | 161,81 |
| %R, % | 38,77 | 33,36 | 55,10 | 59,29 |
| q_{es} , mg/g | 1,883 | 33,24 | 82,35 | 32,36 |
| t_{exp}^* , min | 12 | 100 | 420 | 150 |
| t_{cal}^* , min | 11,62 | 180,14 | 446,4 | 169,0 |
| <i>LUB</i> , cm | 4,4/4,4 | 3,81/3,81 | 3,02/3,02 | 2,58/2,58 |

Tabla 5.8: Capacidades de retención a tiempo de ruptura y a tiempo de saturación, porcentaje de metal retenido, tiempo estequiométrico y *LUB* para el ramón sin tratar y tratado con los distintos agentes

| Parámetros | Ramón | | | |
|-------------------|------------|--------------------------------------|------------------------|-----------|
| | Sin tratar | H ₂ SO ₄ , 1 M | HNO ₃ , 1 M | NaOH, 1 M |
| q_{er} , mg/g | 5,38 | 6,48 | 31,56 | 34,42 |
| q_{total} , mg | 184,72 | 233,75 | 598,81 | 485,15 |
| %R, % | 39,89 | 50,47 | 45,31 | 53,19 |
| q_{es} , mg/g | 36,94 | 46,74 | 119,76 | 97,02 |
| t_{exp}^* , min | 180 | 190 | 540 | 420 |
| t_{cal}^* , min | 203,4 | 237,1 | 625,4 | 478,7 |
| <i>LUB</i> , cm | 3,75/3,75 | 3,79/3,79 | 3,24/3,24 | 2,84/2,84 |

Para ambos biosorbentes los resultados siguen mostrando que todos los tratamientos mejoran sensiblemente las capacidades de biosorción.

Finalmente, y teniendo en cuenta tanto los resultados obtenidos en este apartado, como los resultados obtenidos en los capítulos anteriores, se ha determinado que los tratamientos que proporcionan una mejora más significativa en la biosorción de plomo son el tratamiento con HNO₃ 2 M para el hueso de aceituna y el tratamiento con NaOH 1 M para el ramón. A partir de aquí, el resto del estudio se realizará con estos dos sólidos como biosorbentes.

5.3.2. Regeneración del biosorbente. Ciclos sorción-desorción

En este apartado se ha analizado la regeneración del hueso de aceituna y del ramón del olivo y su utilización en sucesivos ciclos biosorción-desorción. Para ello, de acuerdo con los resultados obtenidos en todo el estudio realizado hasta ahora, se ha seleccionado el tratamiento que mejor resultado ha mostrado para cada uno de los biosorbentes: HNO_3 2 M para el hueso de aceituna y NaOH 1 M para el ramón del olivo.

5.3.2.1. Regeneración del biosorbente

En primer lugar, se han realizado unos ensayos previos para elegir el agente desorbente más adecuado para cada biosorbente. Para ello, de acuerdo con los datos encontrados en bibliografía se han seleccionado siete agentes: ácido acético, ácido clorhídrico, agua, ácido sulfúrico, hidróxido sódico, cloruro sódico y carbonato sódico. Los experimentos se han realizado en discontinuo, con un biosorbente saturado previamente con una concentración de plomo de 150 mg/L durante 120 min., utilizando los agentes desorbentes con una concentración de 0,1 M y un tiempo de contacto para la etapa de desorción de 120 min.

En las Figuras 5.7 y 5.8 se muestran el porcentaje de metal desorbido con cada uno de los agentes utilizados para cada uno de los sólidos.

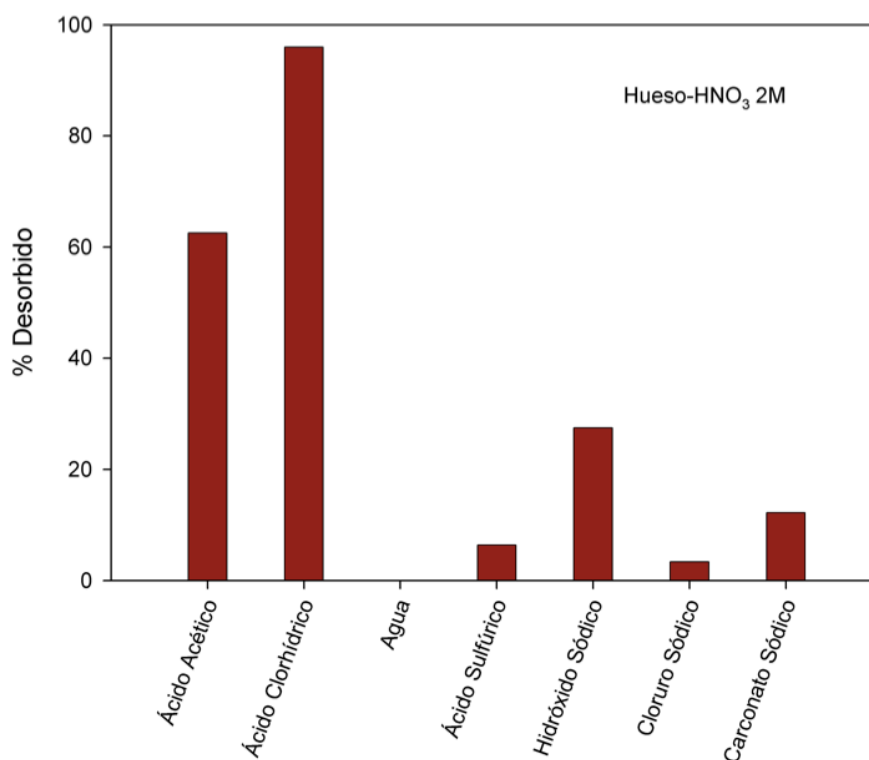


Figura 5.7: Porcentaje de plomo desorbido con distintos agentes desorbentes para el hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M

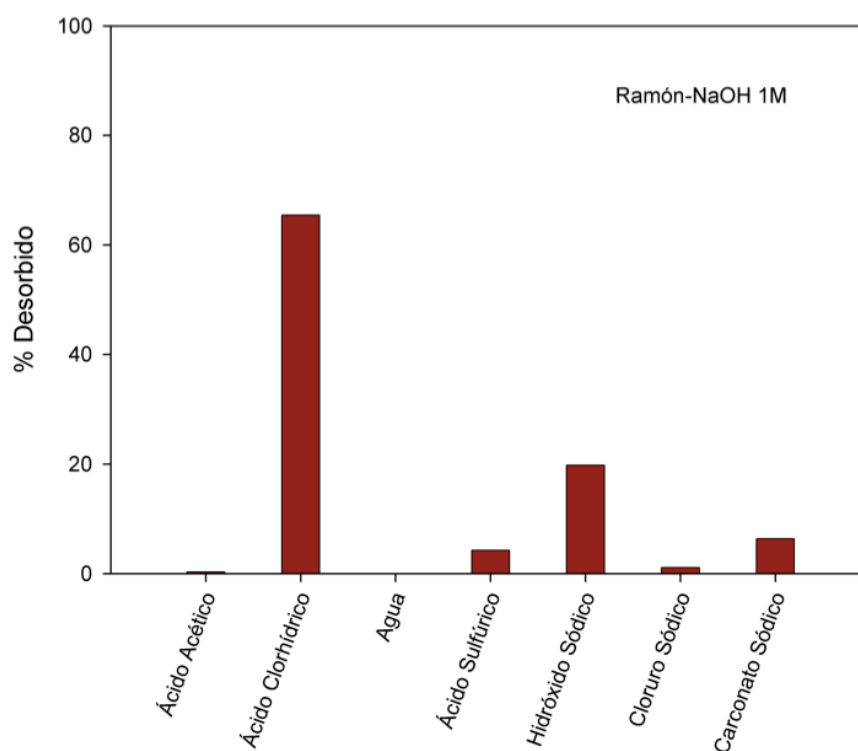


Figura 5.8: Porcentaje de plomo desorbido con distintos agentes desorbentes para el ramón del olivo tratado con NaOH 1 M

Se observa que, en ambos casos, el ácido clorhídrico es el agente que mejores resultados proporciona, obteniéndose un porcentaje de plomo desorbido próximo al 95 % para el hueso de aceituna y al 70 % para el ramón del olivo. El ácido acético también permite desorber el 60 % del plomo retenido por el hueso de aceituna y el hidróxido sódico es el agente básico que mejores resultados ofrece, con un porcentaje de desorción próximo al 30 y al 20 % para el hueso y el ramón respectivamente.

Una vez seleccionado el agente desorbente, HCl, se realizaron experimentos para determinar la concentración más adecuada del mismo. El resto de variables operacionales se han mantenido en los mismos valores utilizados en los experimentos anteriores. En las Figuras 5.9 y 5.10 se muestran los resultados para el hueso de aceituna y el ramón del olivo, respectivamente.

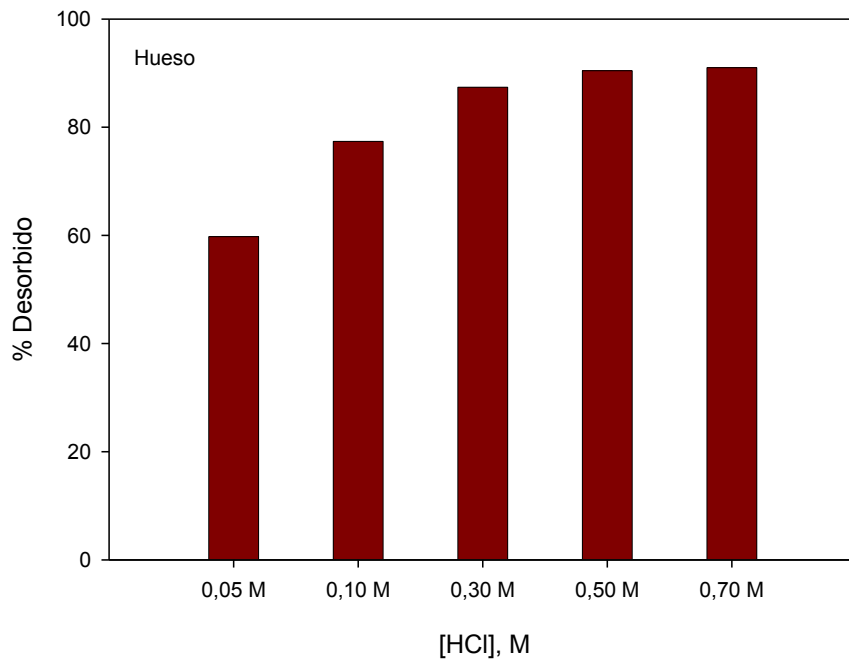


Figura 5.9: Porcentaje de plomo desorbido del hueso tratado con HNO_2 2 M saturado, con HCl a diferentes concentraciones del agente

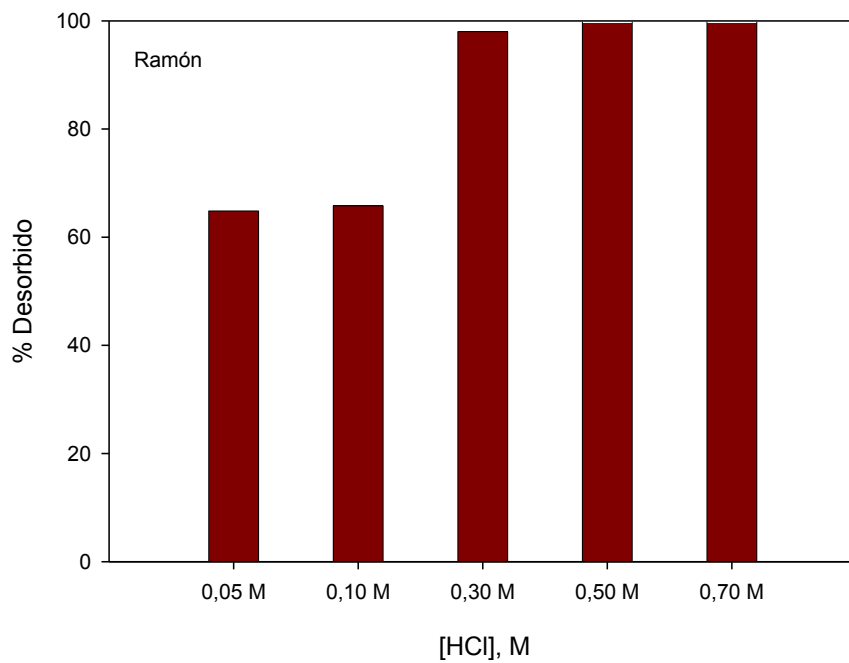


Figura 5.10: Porcentaje de plomo desorbido del ramón tratado con NaOH 1 M saturado, con HCl a diferentes concentraciones del agente

Se observa que, a medida que aumenta la concentración de HCl, se eleva el porcentaje de plomo que se desorbe, llegando a un valor próximo al 90% para el hueso de aceituna y del 100% para el ramón del olivo, a concentraciones de HCl iguales o superiores a 0,3 M. De acuerdo con estos resultados, se seleccionó una concentración de agente desorbente igual a 0,3 M.

5.3.2.2. Ciclos sorción-desorción

Se han realizado un total de 5 ciclos de sorción-desorción consecutivos, en el dispositivo experimental descrito en el apartado 5.2.2.2 para cada uno de los biosorbentes. La etapa de sorción tenía 1440 min de duración, y la de desorción 120 min. Con el fin de analizar la evolución de cada uno de los ciclos, en las Fig. 5.11 y 5.12 se representan las cinco curvas de sorción para el hueso tratado con HNO_3 2 M y el ramón tratado con NaOH 1 M respectivamente.

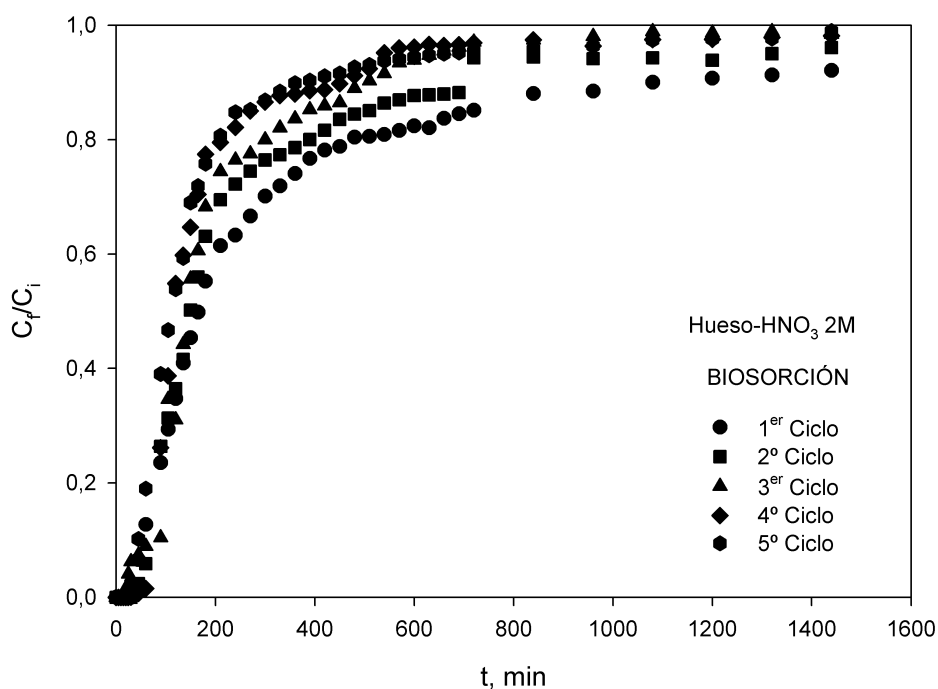


Figura 5.11: Curvas de ruptura obtenidas para cada uno de los ciclos de biosorción realizados con hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M

Se observa como, en el caso de hueso tratado con HNO_3 2 M, las curvas son muy similares, aunque la pendiente de la curva incrementa progresivamente con el avance de los ciclos, indicando una disminución en el tiempo de saturación. Además, para el primer ciclo, al tiempo final de operación (1440 min) la curva se mantiene en torno a un valor de $C_f/C_i = 0,85$, mientras que para el quinto ciclo, a este tiempo, la curva se aproxima a 1.

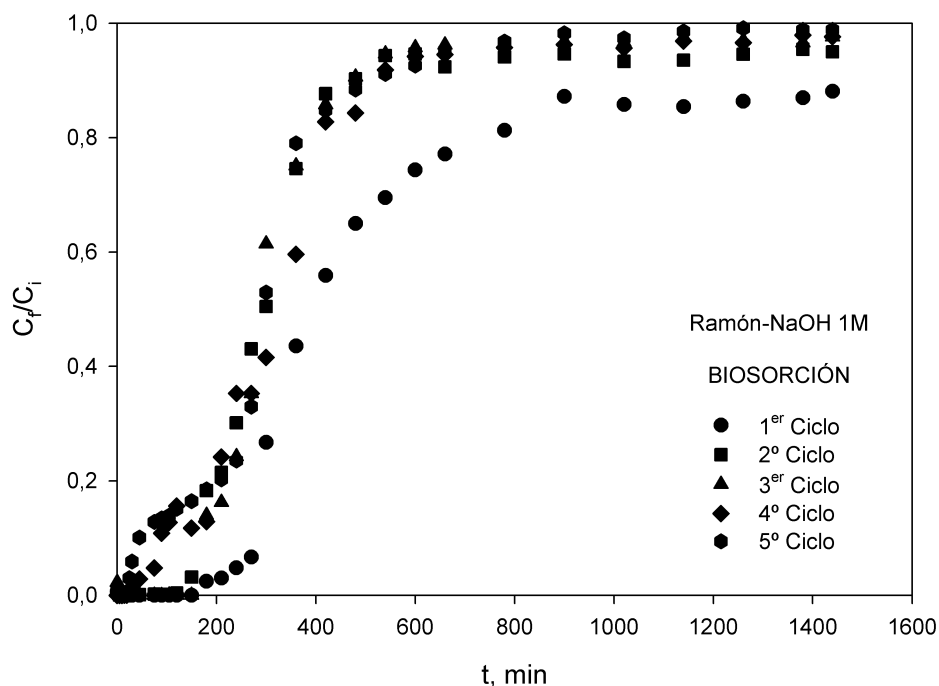


Figura 5.12: Curvas de ruptura obtenidas para cada uno de los ciclos de biosorción realizados con ramón tratado con NaOH 1 M

Sin embargo, en el caso del ramón tratado con NaOH 1 M, se observa una gran diferencia entre el primer ciclo y los consecutivos (siendo los otros cuatro muy similares entre ellos). En este caso no se ve una tendencia consecutiva entre los ciclos, si no que el comportamiento se ve marcado por una diferencia notable entre el primer ciclo y el resto.

Para estudiar mejor los ciclos de biosorción para cada sólido, se han obtenido los parámetros característicos de las curvas de ruptura de acuerdo con el modelo matemático indicado anteriormente (ecuaciones 5.1 a 5.6). Además, en todos los ciclos se ha tratado el mismo volumen de efluente, con el fin de poder comparar mejor los resultados obtenidos en cada uno de los ciclos. En cada parámetro se ha incluido el subíndice “*b*” para distinguir que se trata de los valores obtenidos en las curvas de biosorción de los ciclos biosorción-desorción. En las Tablas 5.9 y 5.10 se muestran los resultados obtenidos para cada biosorbente.

Tabla 5.9: Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes al hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M de los cinco ciclos de biosorción realizados

| Parámetro | Ciclo | | | | |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| V_{ef} , mL | 8640 | 8640 | 8640 | 8640 | 8640 |
| q_{total} , mg | 300,3 | 253,3 | 195,9 | 184,4 | 172,5 |
| m_{total} , mg | 1264,5 | 1327,1 | 1286,5 | 1351,7 | 1323,7 |
| R_b , % | 23,8 | 19,1 | 15,2 | 13,6 | 13,0 |
| q_{be} , mg/g | 60,07 | 50,67 | 39,18 | 36,88 | 34,50 |
| C_{be} , mg/L | 111,6 | 124,3 | 126,2 | 135,1 | 133,2 |
| t_{br} , min | 35 | 35 | 25 | 45 | 25 |
| t_{bs} , min | 720 | 510 | 420 | 300 | 270 |
| Δt , min | 685 | 475 | 395 | 255 | 245 |
| $t_{b\ exp}^*$, min | 180 | 165 | 140 | 120 | 115 |
| $t_{b\ calc}^*$, min | 282,6 | 217,9 | 187,8 | 149,9 | 134,8 |
| LUB_b , cm | 3,87/3,87 | 3,57/3,57 | 3,92/3,92 | 2,63/2,63 | 3,45/3,45 |

Tabla 5.10: Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes al ramón tratado con NaOH 1M de los cinco ciclos de biosorción realizados

| Parámetro | Ciclo | | | | |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| V_{ef} , mL | 8640 | 8640 | 8640 | 8640 | 8640 |
| q_{total} , mg | 569,2 | 345,7 | 312,4 | 304,6 | 286,2 |
| m_{total} , mg | 1459,3 | 1399,7 | 1338,8 | 1338,8 | 1307,7 |
| R_b , % | 38,9 | 24,7 | 23,3 | 22,8 | 21,9 |
| q_{be} , mg/g | 113,60 | 69,13 | 62,49 | 60,92 | 57,24 |
| C_{be} , mg/L | 103,1 | 122,0 | 118,8 | 117,4 | 118,2 |
| t_{br} , min | 160 | 130 | 160 | 30 | 15 |
| t_{bs} , min | 900 | 420 | 420 | 480 | 420 |
| Δt , min | 740 | 290 | 260 | 450 | 405 |
| $t_{b\ exp}^*$, min | 420 | 300 | 290 | 330 | 300 |
| $t_{b\ calc}^*$, min | 478,5 | 291,1 | 301,6 | 312,9 | 284,4 |
| LUB_b , cm | 2,84/2,84 | 2,36/2,36 | 2,15/2,15 | 3,92/3,92 | 4,04/4,04 |

Para el hueso de aceituna se observa que, la eficacia de biosorción disminuye progresivamente con los ciclos. Se pasa de una cantidad de 300,3 mg de plomo retenidos en el primer ciclo a 172,5 mg de plomo retenidos en el 5. El porcentaje de plomo retenido también disminuye de un 23,8% para el primer ciclo a un 13,0% para el quinto. Otro parámetro muy importante en el análisis de estas curvas es el tiempo de saturación, que también disminuye, pasando de 720 min para el primero a 270 min para el último. Sin embargo, el tiempo de ruptura no cambia prácticamente entre los ciclos, incluso es superior en el 4 ciclo. Estos resultados indican la viabilidad del biosorbente para ser regenerado y usarse en ciclos sucesivos de sorción-desorción, ya que aunque baja su eficacia con cada ciclo, la disminución es muy lenta y progresiva y el tiempo que indica la operabilidad de la columna (por debajo del límite de vertido) se mantiene en el mismo rango.

Se observa que, para el ramón, aunque se produce una disminución progresiva de la capacidad de retención en los sucesivos ciclos, se produce un efecto anómalo en el comportamiento de la columna. El cambio entre el primer y el segundo ciclo es mucho más acusado que en el resto, ya que la capacidad de biosorción disminuye de 113,6 mg/g a 69,13 mg/g entre los dos primeros ciclos. Por otra parte, si se observan los tiempos de saturación y de ruptura se pone de manifiesto que el tiempo de saturación disminuye prácticamente a la mitad al pasar del primer al segundo ciclo, para después permanecer prácticamente constante en los restantes ciclos. Sin embargo, el tiempo de saturación empieza a disminuir de forma importante a partir del tercer ciclo, lo que indica que a medida que se producen los sucesivos ciclos biosorción-desorción, la concentración de ruptura de la columna se alcanza forma más rápida, mientras que el tiempo necesario para saturar la columna varía muy lentamente.

Con objeto de explicar esta disminución tan importante de la capacidad de retención al pasar del primer al segundo ciclo, se analizó la presencia de Na^+ en la disolución a medida que transcurre la primera etapa de biosorción. En la Figura 5.13 se ha representado la concentración de iones Na^+ y Pb^{2+} en disolución a medida que transcurre el primer ciclo de biosorción.

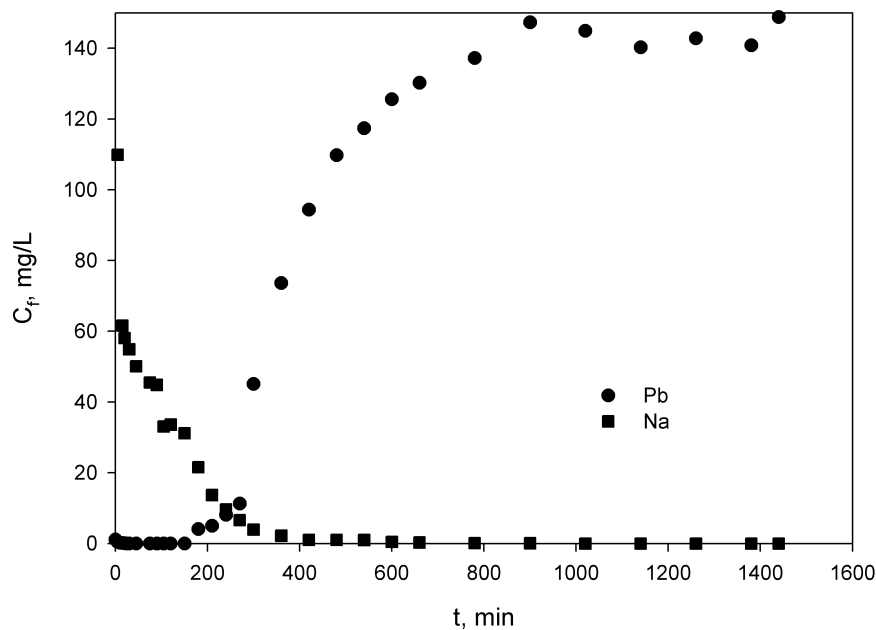


Figura 5.13: Variación de la concentración en disolución de iones Na^+ y los Pb^{2+} durante el primer ciclo de biosorción utilizando ramón tratado con NaOH 1M como biosorbente

El objeto era determinar si los iones Na^+ retenidos en el ramón durante el tratamiento con NaOH 1 M, eran liberados a la disolución durante este primer ciclo, lo que podría explicar que en los sucesivos ciclos al no tener el sólido iones Na^+ en su superficie se produzca una disminución tan significativa de la capacidad de retención. Por otra parte, este fenómeno, sería un indicativo de que uno de los mecanismos principales del proceso de biosorción podría ser el intercambio iónico entre los iones Na^+ y los Pb^{2+} .

Analizando la Figura 5.13 se observa que, en los primeros minutos del ensayo, se produce una liberación importante de iones Na^+ a la disolución, al mismo tiempo que todo el plomo presente en la misma es retenido por el sólido. A medida que transcurre el tiempo, se produce una

disminución en la liberación de iones Na^+ hasta llegar prácticamente a cero, mientras que se va produciendo una menor retención de iones Pb^{2+} , llegando a alcanzar la disolución que abandona la columna una concentración de plomo prácticamente igual a la inicial, lo que coincide por tanto con la saturación de la misma. Sin embargo, en los sucesivos ciclos de biosorción no se produce liberación de iones Na^+ , ni tampoco en los ciclos de desorción, lo que podría explicar el comportamiento de este sólido al pasar del primero de los ciclos realizados a los restantes.

Además, se ha determinado el “factor de vida” de cada uno de los biosorbentes, para explicar mejor la disminución progresiva detectada en la capacidad de biosorción con el progreso de los ciclos. Este factor es un indicador de la actividad del biosorbente, y puede ser obtenido a partir de la siguiente ecuación (Volesky, 2003):

$$q_{be} = q_0 + k_L \cdot n \quad (5.13)$$

donde q_0 es la retención inicial de la columna, mg/g, n es el número de ciclos y k_L es el correspondiente factor de vida (por ciclo). Representando los valores de q_{be} frente a n (Fig. 5.14) y mediante el ajuste lineal de los mismos se puede obtener las expresiones 5.14 y 5.16 para el hueso de aceituna y para el ramón respectivamente.

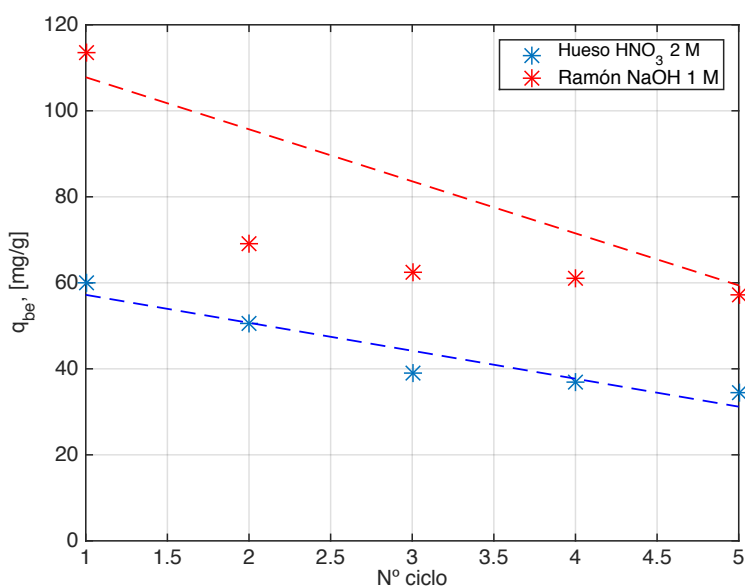


Figura 5.14: Determinación factor de vida para el hueso tratado con HNO_3 2 M y ramón tratado con NaOH 1 M

$$\text{Hueso} \longrightarrow q_{be} = 63,7 - 6,5 \cdot n \quad (5.14)$$

$$\text{Ramon} \longrightarrow q_{be} = 111,9 - 12,1 \cdot n \quad (5.15)$$

El ajuste lineal de los datos proporciona unos valores del coeficiente de regresión de 0,90 para el hueso de aceituna y de 0,70 para el ramón del olivo respectivamente. De estas expresiones se

puede estimar que el lecho estaría completamente saturado (capacidad de retención cero) después de aproximadamente 10 ciclos para el hueso y 9,5 ciclos para el ramón.

Sin embargo, se observa que los datos del ramón no se ajustan bien a una línea recta, ya que el primer punto se desvía mucho del resto. Por ello, si se supone que después del primer ciclo el resto mantienen la misma tendencia de comportamiento, se podría ajustar la ecuación propuesta por Volesky (2003) (ec. 5.13) sin tener en cuenta los datos correspondientes al primer ciclo, obteniéndose la ecuación 5.16, con un coeficiente de regresión mucho mayor (0,94). Este ajuste indica que el número de ciclos para que se sature el lecho es de aproximadamente 20.

$$q_{be} = 75,5 - 3,7 \cdot n \quad (5.16)$$

Una vez analizadas las curvas de biosorción, se representan las curvas de desorción. Estas curvas son equivalentes a las curvas de ruptura pero referidas a las etapas de desorción, y representan la cantidad de plomo desorbido del biosorbente por el agente desorbente. En ellas se representa la concentración de salida de la columna en función del tiempo. Normalmente tienen una forma asimétrica, con un rápido incremento en la concentración de metal desorbido, seguida de una rápida disminución de la concentración en disolución, lo que produce que aparezca un pico que proporciona dos parámetros de especial importancia en estas curvas (la concentración de pico y el tiempo de pico).

En las Figuras 5.15 y 5.16 se muestran las curvas de biosorción para los 5 ciclos realizados obtenidas para el hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M y el ramón tratado con NaOH 1 M respectivamente.

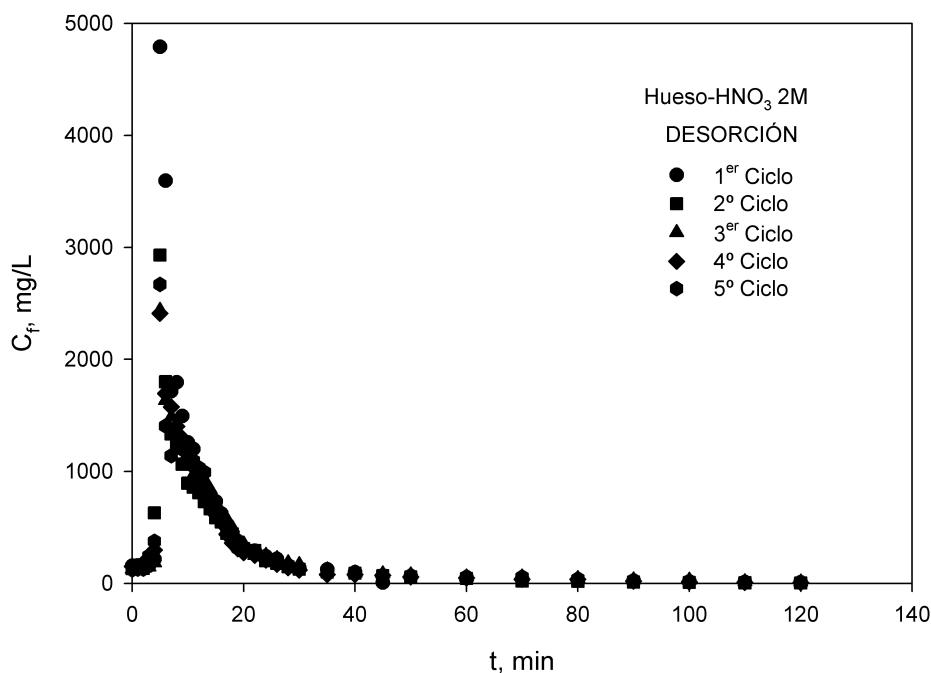


Figura 5.15: Curvas de ruptura obtenidas para cada uno de los ciclos de desorción realizados con hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M

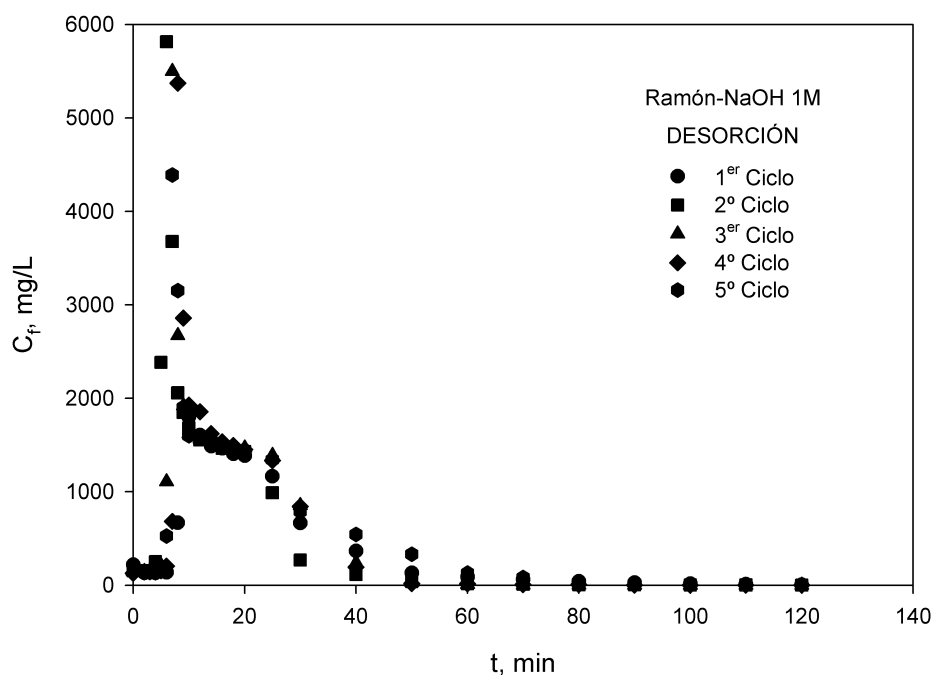


Figura 5.16: Curvas de ruptura obtenidas para cada uno de los ciclos de desorción realizados con ramón tratado con NaOH 1 M

A simple vista se observa que el proceso de desorción es muy rápido, obteniéndose la concentración de pico en menos de 10 min para los dos biosorbentes. Además se observa que la forma de la curva es muy similar en todos los ciclos, superponiéndose unas con otras. Sin embargo, si se observa como la concentración de pico disminuye a media que los ciclos avanzan.

Para estudiar mejor el proceso de desorción, se han determinado los parámetros característicos de las curvas de desorción para el hueso tratado con HNO_3 2 M y el ramón tratado con NaOH 1 M respectivamente. Los resultados para cada uno de los ciclos se muestran en las Tablas 5.11 y 5.12, para el hueso y el ramón respectivamente.

Tabla 5.11: Parámetros característicos de las curvas de desorción de los cinco ciclos biosorción-desorción realizados con hueso tratado con HNO_3 2 M

| Parámetro | Ciclo | | | | |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| q_i , mg/g | 0,00 | 26,53 | 51,77 | 62,31 | 73,06 |
| $q_{d\text{total}}$, mg | 167,68 | 127,14 | 143,19 | 130,66 | 137,24 |
| q_{de} , mg/g | 33,54 | 25,43 | 28,64 | 26,13 | 27,45 |
| q_{be} , mg/g | 60,07 | 50,67 | 39,18 | 36,88 | 34,50 |
| $q_i + q_{be}$, mg/g | 60,07 | 77,20 | 90,95 | 99,19 | 107,6 |
| %E, % | 55,8 | 32,9 | 31,5 | 26,3 | 25,5 |
| t_p , min | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| C_p , mg/L | 4790 | 2930 | 2440 | 2410 | 2670 |
| C_{Fp} | 31,93 | 19,53 | 16,27 | 16,07 | 17,8 |

Tabla 5.12: Parámetros característicos de las curvas de desorción de los cinco ciclos biosorción-desorción realizados con ramón tratado con NaOH 1 M

| Parámetro | Ciclo | | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| q_i , mg/g | 0,00 | 64,38 | 79,51 | 84,09 | 89,31 |
| $q_{d\text{ total}}$, mg | 246,08 | 270,02 | 289,55 | 278,51 | 296,4 |
| $q_{d e}$, mg/g | 49,22 | 54,00 | 57,91 | 55,70 | 59,28 |
| $q_{b e}$, mg/g | 113,6 | 69,13 | 62,49 | 60,92 | 57,24 |
| $q_i + q_{b e}$, mg/g | 113,6 | 133,5 | 142,0 | 145,0 | 146,5 |
| %E, % | 43,3 | 40,4 | 40,8 | 38,4 | 44,4 |
| t_p , min | 10 | 6 | 7 | 8 | 7 |
| C_p , mg/L | 1798 | 5814 | 5500 | 5372 | 4390 |
| C_{Fp} | 11,99 | 38,76 | 36,67 | 35,81 | 29,27 |

En el caso del hueso de aceituna se observa como a medida que aumentan los ciclos, la eficacia del proceso de desorción disminuye, ya que queda una determinada cantidad de plomo retenida en el sólido del ciclo anterior. Así mismo, la concentración de pico también disminuye después del primer ciclo, aunque se mantiene en el mismo rango para el resto de los ciclos, manteniéndose el factor de concentración del proceso de biosorción también en un mismo rango (16-20).

Para el ramón, al igual que se ponía de manifiesto en las curvas de biosorción correspondientes a cada ciclo, existe un comportamiento anómalo en el primer ciclo, produciéndose una baja desorción, de forma que hay una gran cantidad de iones plomo que permanecen en el sólido después de la desorción (64,38 mg/g), cantidad que se va incrementando de forma más ligera a medida que transcurren los ciclos. No obstante, como se ha indicado anteriormente, no se ha detectado la presencia de iones Na^+ en el efluente de la desorción, lo que parece indicar que los iones Na^+ no son retirados por el agente desorbente y sólo se liberan durante la primera etapa de biosorción. La capacidad de desorción es muy similar en todos los casos, mientras que la concentración de pico varía mucho del primer a los restantes ciclos, disminuyendo ligeramente a partir del segundo ciclo. Sin embargo, el tiempo al que se produce esta concentración, t_p , se mantiene en un margen muy estrecho, entre 6 y 10 min. Así mismo, la eficacia del proceso se mantiene prácticamente constante en un valor próximo a 40%. El factor de concentración disminuye desde el segundo al quinto ciclo, lo que indica que la capacidad de desorción del HCl disminuye con los ciclos realizados.

Para determinar con mayor claridad cómo transcurre el proceso de desorción, en las Figuras 5.17 y 5.18 se ha representado el porcentaje de plomo desorbido en función del tiempo, para los dos sólidos biosorbentes. Se observa que, la desorción alcanza prácticamente un 90% en todos los ciclos antes de los 40 minutos de operación para el hueso y 45 minutos de operación para el ramón. El 10% restante se va desorbiendo gradualmente a lo largo del tiempo restante de funcionamiento.

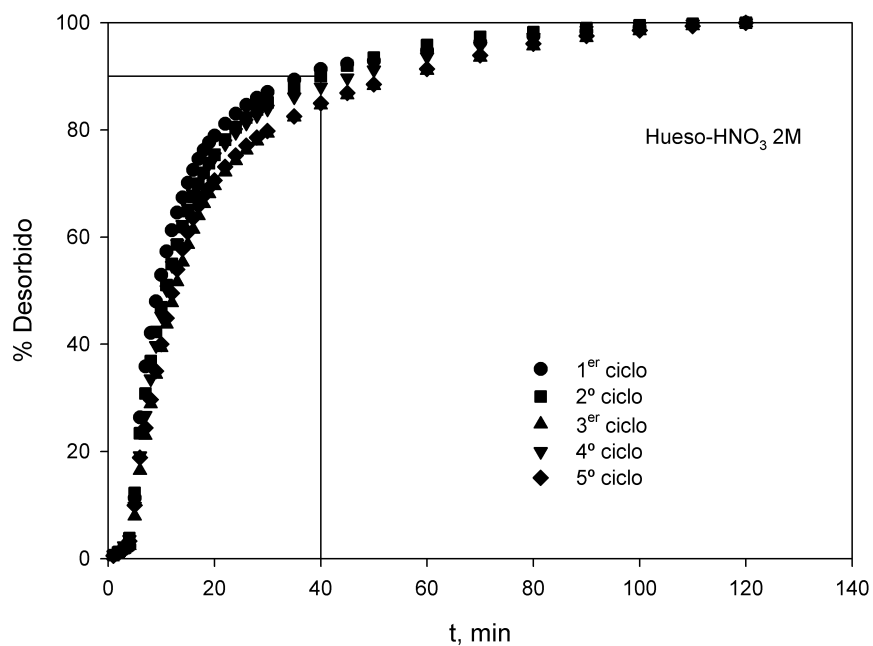


Figura 5.17: Porcentaje de plomo desorbido en función del tiempo en cada uno de los ciclos realizados con hueso tratado con HNO₃ 2 M

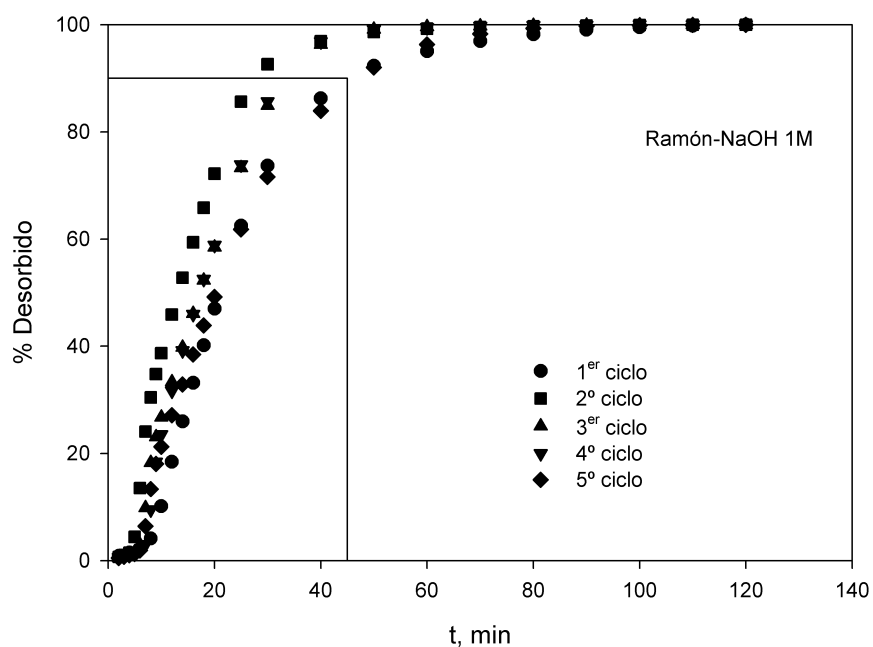


Figura 5.18: Porcentaje de plomo desorbido en función del tiempo en cada uno de los ciclos realizados con ramón tratado con NaOH 1 M

Finalmente, teniendo en cuenta estos resultados y para optimizar la operación de la colum-

na y minimizar el consumo de agente desorbente, la Tabla 5.13 muestra el volumen de agente desorbente consumido cuando se alcanza el 90 % y el 100 % de la desorción.

Tabla 5.13: Volumen de agente desorbente consumido en función del número de ciclo y el porcentaje de plomo desorbido

| Biosorbente | % Desorbido | Volumen de agente desorbente consumido, mL | | | | |
|----------------------------|-------------|--|---------|---------|---------|---------|
| | | Ciclo 1 | Ciclo 2 | Ciclo 3 | Ciclo 4 | Ciclo 5 |
| Hueso-HNO ₃ 2 M | 90 | 220 | 240 | 330 | 282 | 330 |
| | 100 | 720 | 720 | 720 | 720 | 720 |
| Ramón-NaOH 1 M | 90 | 270 | 168 | 210 | 210 | 270 |
| | 100 | 720 | 720 | 720 | 720 | 720 |

Se observa que para el hueso de aceituna, aproximadamente entre un 30 y un 45 % del volumen total de agente desorbente es usado para desorber el 90 % del plomo retenido por el sólido, mientras que el 10 % del metal que queda necesita entre un 55-70 % del volumen total de agente desorbente. Para el ramón ocurre algo similar, entre un 25 y un 35 % del volumen total es usado para desorber el 90 % del plomo retenido por el sólido, mientras que el 10 % del metal que queda necesita entre un 65-75 % de dicho volumen. Estos resultados son de interés desde el punto de vista de elegir el tiempo necesario para llevar a cabo la operación de desorción.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado el proceso de biosorción de plomo mediante un sistema en continuo y se han analizado las curvas de ruptura de los dos biosorbentes sin tratar y con cada uno de los tratamientos, determinándose además los parámetros característicos de cada una de ellas. Además, se ha estudiado la regeneración del biosorbente con los tratamientos óptimos para cada residuo mediante cinco ciclos sucesivos de sorción-desorción, previa elección del agente activante y la concentración óptima del mismo. Las principales conclusiones obtenidas en este capítulo son:

- Las curvas de ruptura para los sólidos sin tratar muestran una mayor pendiente, indicando una saturación más rápida del sólido. Comparando los dos sólidos sin tratar, el ramón muestra una mayor capacidad de biosorción que el hueso.
- La activación química del hueso de aceituna mejora notablemente su capacidad de biosorción de plomo en continuo, siendo el tratamiento más eficaz el realizado con HNO₃ 2 M. Analizando las curvas de ruptura, se observa perfectamente esta mejora con la activación en todos los parámetros característicos. Destaca, la cantidad total de plomo retenido en la columna (q_{total}), que pasa de un valor de 13,63 mg para el hueso sin tratar a valores de 204,20, 475,48 y 226,07 mg/g para el hueso tratado con H₂SO₄, HNO₃ y NaOH, respectivamente, y el tiempo de saturación (t_s) que pasa de 30 minutos para el hueso sin tratar a 540, 810 y 280 min para para el hueso tratado con H₂SO₄, HNO₃ y NaOH respectivamente.
- En el caso del ramón, la mejora con la activación no es tan apreciable a simple vista en las curvas de ruptura, sin embargo, al obtener los parámetros característicos de las mismas, se observa perfectamente la activación química del material. En este caso, no existe tanta diferencia entre los distintos tratamientos, y todos mejoran prácticamente por igual la capacidad de biosorción de plomo del ramón en continuo.

- Se han elegido como tratamientos óptimos para cada biosorbente el tratamiento con HNO_3 2 M para el hueso de aceituna y el tratamiento con NaOH 1 M para el ramón, como conclusión de los resultados obtenidos en el estudio de la biosorción de plomo en continuo junto con los obtenidos en los capítulos anteriores (capacidad de biosorción máxima y porcentaje de pérdida para cada tratamiento entre otros).
- El agente desorbente seleccionado para los dos biosorbentes fue el ácido clorhídrico con una concentración de 0,3 M. De los siete agentes desorbentes estudiados, el HCl es el que presenta mayor porcentaje de plomo desorbido para los dos biosorbentes, con unos valores del 95 y 70% para el hueso de aceituna y el ramón respectivamente. Además, a medida que aumentaba la concentración de HCl , aumenta el porcentaje de plomo desorbido, pero a partir de una concentración de 0,3 M, el aumento es muy pequeño, por lo que no interesa seguir aumentando la concentración de agente desorbente.
- El estudio de los cinco ciclos sucesivos de sorción-desorción muestran la viabilidad del hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M para ser regenerado en continuo. La eficacia de la biosorción de plomo disminuye lentamente con los ciclos, sin embargo, en los cinco ciclos estudiado el tiempo de ruptura se mantiene en el mismo rango. Además, la determinación del “factor de vida” indica que el hueso puede ser utilizado en un total de 10 ciclos hasta su completa saturación.
- Para el ramón se observa un comportamiento anómalo entre el primer y el segundo ciclo, ya que la disminución en la capacidad de biosorción es mucho mayor entre estos dos ciclos que entre el resto, pasando de un valor de 113,6 mg/g en el primero, a 69,13 mg/g para el segundo y 57,24 mg/g para el quinto. Este comportamiento se debe a que los iones Na^+ retenidos en el ramón por el tratamiento con NaOH 1 M, son liberados a la disolución durante el primer ciclo, explicando, que en los sucesivos ciclos al no tener esta cantidad de iones Na^+ en su superficie, disminuye drásticamente la capacidad de retención. Este comportamiento indica además, que la mejora en la retención de plomo del ramón con el tratamiento, se debe además de al cambio de las propiedades (principalmente las físicas como se vió en el Capítulo 2), en la incorporación de iones Na^+ en la superficie del biosorbente. Por ello, para el caso del ramón tratado con NaOH 1 M, el intercambio iónico entre los iones Na^+ y los Pb^{2+} es uno de los mecanismos principales del proceso de biosorción. Debido a este comportamiento anómalo, el “factor de vida” obtenido para el ramón es de 9,5 ciclos.
- Finalmente, se observa que el proceso de desorción es muy rápido, obteniéndose la concentración de pico en menos de 10 min para los dos biosorbentes. Aunque la curva de desorción es muy similar en todos los ciclos, la concentración de pico disminuye lentamente a media que los ciclos avanzan, indicando la saturación de los biosorbentes.

Capítulo 6

Conclusiones

El gran aumento de la generación de residuos y la necesidad de depuración de las aguas industriales para reducir sus niveles de contaminación a los límites que marca la legislación, generando el menor impacto posible y fomentando la reutilización de materiales sin utilidad aparente, hacen que la biosorción aparezca como una tecnología alternativa para el tratamiento de las aguas residuales. Sin embargo, la elección de un material biosorbente con una alta capacidad de retención de metales y un bajo coste, y la posibilidad de maximizar su uso, son los principales retos con los que se encuentra esta tecnología para una aplicación industrial. Para poder responder a estas cuestiones, esta tesis se ha centrado principalmente en (1) la preparación de biosorbentes de alta capacidad de biosorción mediante su activación química y (2) un estudio completo de todo el proceso de biosorción para su aplicación en un sistema continuo, incluyendo la posible regeneración del biosorbente.

El objetivo principal fijado en esta tesis doctoral es la “preparación y aplicación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo de medios acuosos, maximizando su uso mediante la regeneración de los mismos”. Para completar este estudio, se han identificado las variables significativas en el proceso y las condiciones de tratamiento óptimas para cada uno de los residuos. Después, se han caracterizado los residuos y se han analizado los principales cambios físico-químicos relacionados con su capacidad de biosorción. A continuación se ha modelado el equilibrio y la cinética del proceso para conocer sus parámetros característicos, así como los valores máximos de capacidad de biosorción. Además, se ha tenido en cuenta la pérdida de masa durante los tratamientos, obteniendo un valor relativo de capacidad de biosorción referida a la masa inicial de sólido, que permite determinar la aplicabilidad de estos residuos a escala industrial. Finalmente, se ha realizado un estudio del proceso en continuo y se ha elegido el tratamiento óptimo de cada biosorbente para estudiar la regeneración de los mismos y analizar el comportamiento en varios ciclos sucesivos de sorción-desorción.

Las conclusiones más importantes de la Tesis se resumen a continuación como respuesta a los objetivos específicos que se formularon en la sección 1.8.2:

1. *Estudiar el efecto de la activación química de dos biosorbentes en la biosorción de plomo, mediante un sistema discontinuo. Analizar las principales variables que intervienen en el proceso y elegir las condiciones óptimas de tratamiento para cada uno de los sólidos.*

El proceso de biosorción de plomo es muy complejo, y la activación química de los biosorbentes influye a su vez en el resto de variables del proceso. A pesar de ello, la activación química mejora la capacidad de biosorción de los dos residuos estudiados, siendo más notable el efecto en el hueso de aceituna (el cual parte de un valor muy inferior al del ramón, para los residuos sin tratar). Se determinó que todos los factores estudiados: el pH, la concentración de tratamiento y la concentración inicial de plomo, son factores significativos en

el biosorción de plomo con hueso de aceituna, mientras que la significancia de los mismos disminuye en el caso del ramón, en el que la repuesta depende principalmente de la concentración inicial de metal. Finalmente se puede concluir que para el hueso de aceituna los tratamientos con H_2SO_4 , HNO_3 y $NaOH$ proporcionan mejores resultados a una concentración de 2 M y a un pH de trabajo de 5. Mientras que para el ramón, los tratamientos con H_2SO_4 y HNO_3 proporcionan los mejores resultados a una concentración de 1 M y un pH de 5, y el tratamiento con $NaOH$ muestra su óptimo a una concentración de 1 M y un pH de 4.

2. *Caracterizar los biosorbentes sin tratar y tras su activación química, analizando los cambios producidos en las propiedades físico-químicas más relacionadas con su capacidad de biosorción.*

La modificación química de los biosorbentes mejora la capacidad de biosorción de plomo, como consecuencia de los cambios físico-químicos producidos en ellos. Los resultados obtenidos en cada uno de los análisis muestran cambios significativos en la mayoría de las propiedades físico-químicas de los dos biosorbentes estudiados. Se puede concluir que la mejora en la capacidad de biosorción producida con los tratamientos ácidos se debe principalmente a un aumento en los grupos activos de los biosorbentes, principalmente un aumento del número de grupos carboxilos, mientras que la mejora de los tratamientos básicos, es debida sobre todo a los cambios físicos producidos en los materiales (como el aumento de la superficie específica y el volumen de poros o la disminución del tamaño de partícula de los sólidos). Finalmente, las pérdidas de peso producidas durante los tratamientos indican que desde un punto de vista económico, la activación química del hueso es más viable que la del ramón, ya que presenta menos pérdida de material.

3. *Estudiar el equilibrio y la cinética del proceso y modelar los datos experimentales para obtener los valores de capacidad máxima de biosorción para cada uno de los biosorbentes.*

Se produce un aumento muy importante en la capacidad máxima de biosorción de plomo para los dos biosorbentes cuando son tratados químicamente. La capacidad máxima de biosorción del hueso pasa de 6,3 mg/g, para el hueso sin tratar, a valores de 14,8, 49,1 y 38,9 mg/g, para el hueso tratado con H_2SO_4 , HNO_3 y $NaOH$, respectivamente. Para el ramón, la capacidad máxima de biosorción pasa de un valor de 26,7 mg/g para el residuo sin tratar, a valores de 72,78, 86,4 y 123,8 mg/g para el ramón tratado con H_2SO_4 , HNO_3 y $NaOH$, respectivamente. Además, teniendo en cuenta el porcentaje de pérdida durante los tratamientos, los valores de capacidad de biosorción referidos a 1 gramo de biosorbente natural, para los biosorbentes tratados químicamente siguen siendo muy superiores al de los residuos sin tratar. Para el hueso de aceituna se obtiene valores de 12,70, 42,30 y 24,60 mg/g para el tratamiento con H_2SO_4 , HNO_3 y $NaOH$ respectivamente, y de 52,76, 56,07 y 65,98 mg/g para el ramón tratado con H_2SO_4 , HNO_3 y $NaOH$ respectivamente. Por otra parte, los valores experimentales se ajustan muy bien a la isoterma de Langmuir, por lo que se puede concluir que la atracción entre los iones de plomo y la superficie de los biosorbentes se basa principalmente en fuerzas físicas, asumiendo que el proceso de sorción tiene lugar en lugares específicos de la superficie del material. Además se determina que la cinética del proceso es rápida y el equilibrio se alcanza antes de los 30 min. Los datos experimentales se ajustan al modelo de difusión doble exponencial, indicando que el proceso de biosorción está relacionado con dos etapas de unión, una primera en la que el plomo se une al sólido de forma rápida y otra mucho más lenta.

4. *Elegir un tratamiento óptimo para cada residuo para estudiar la regeneración de los mismos mediante ciclos sucesivos de sorción-desorción.*

Los resultados del estudio de las curvas de ruptura para los biosorbentes sin tratar y tratados químicamente, junto con los resultados obtenidos en el resto de análisis de la Tesis Doctoral, determinan que los tratamientos óptimos para la activación de la capacidad de biosorción de plomo de los dos residuos, son el tratamiento con HNO_3 2 M para el hueso de aceituna y el tratamiento con NaOH 1 M para el ramón. Además, el hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M, muestra una alta capacidad de regeneración en ciclos consecutivos de sorción-desorción, con un total de 10 ciclos de uso hasta su completa saturación (lo que implicaría el tratamiento de 86,4 L de disolución de plomo con 5 gramos de biosorbente). Los resultados obtenidos para el ramón, indican que la elevada capacidad de retención del biosorbente en el primer ciclo, se debe a la incorporación de iones Na^+ en la superficie del sólido durante el tratamiento con NaOH 1 M. Por ello, a pesar de su alta capacidad de biosorción en el primer ciclo, el “factor de vida” para este biosorbente es de 9,5 ciclos, menor que en el hueso de aceituna tratado con HNO_3 2 M.

Otros trabajos realizados y líneas futuras de investigación relacionadas

Durante la realización de esta Tesis Doctoral, se han planteado algunas cuestiones paralelas, y aunque no forman parte de los objetivos planteados inicialmente, algunos se han comenzado a abordar como parte de futuras líneas de investigación. Algunas de las cuestiones planteadas y que se han intentado resolver son: *¿Qué pasa con el biosorbente una vez que se ha agotado completamente? ¿Se puede emplear el biosorbente agotado como combustible en plantas de gasificación? ¿Qué pasa con el plomo que queda retenido en el material durante los procesos térmicos? ¿Existe riesgo de autoignición durante el transporte y el almacenamiento de los materiales biosorbentes?*. En este Capítulo, se pretende resumir el trabajo realizado hasta el momento para dar respuesta a las preguntas planteadas anteriormente.

En este Capítulo, se pretende resumir el trabajo realizado hasta el momento para dar respuesta a las preguntas planteadas anteriormente.

7.1. Reutilización del material biosorbente

El trabajo realizado en esta Tesis Doctoral se centra en el aprovechamiento de dos residuos muy abundantes en Andalucía (el hueso de aceituna y el ramón), preparando biosorbentes de alta capacidad de eliminación de plomo. Los resultados obtenidos han demostrado que la activación química de estos residuos mejora mucho la capacidad de biosorción de los mismos, por lo que pueden ser utilizados en procesos de depuración de efluentes industriales. Sin embargo, y a pesar del esfuerzo por optimizar su uso mediante ciclos sucesivos de sorción-desorción, finalmente la biosorción genera un residuo cargado de metal, el cual tiene que ser gestionado. En este punto, se propuso su aprovechamiento en procesos térmicos como alternativa a su acumulación en vertederos. La mayoría de los residuos agroindustriales se consideran un recurso autónomo como fuente de energía, que reduce la dependencia de petróleo y que beneficia la sostenibilidad económica y medioambiental. Son muchos los autores que han propuesto la utilización de la biomasa como suministro de energía para procesos de calefacción (Narodoslawsky and Obernberger, 1996; Font et al., 2009; Collazo et al., 2012). Por ello, si la presencia del plomo en la biomasa no presenta ningún problema para su combustión, el uso de los biosorbentes agotados como combustible estaría perfectamente justificado.

En este apartado se presenta un resumen de los resultados obtenidos en el estudio de la apli-

cación del biosorbente saturado con plomo como combustible, que se llevó a cabo durante una estancia de 3 meses en el Departamento de Ingeniería Química e Industrial de la Universidad de Padua (Italia). Los principales objetivos de este estudio fueron el análisis de todos los productos de salida de un proceso de combustión del biosorbente cargado con plomo, para determinar el destino del plomo tras el proceso de combustión. Parte de los resultados obtenidos han sido publicados en Ronda et al. (2016).

Para la realización de este estudio se utilizó el ramón previamente saturado (se eligió el ramón por tener un mayor contenido de plomo retenido). El material cargado con plomo (Pb-R) fue caracterizado desde un punto de vista de sus propiedades como combustible, por ello, además del análisis elemental, análisis próximo y el análisis IR, realizado según la metodología descrita en el Capítulo 3, se ha determinado el contenido energético de la muestra (sin plomo y cargada con plomo) y se han analizado las dos muestras mediante calorimetría diferencial de barrido (en inglés *Differential Scanning Calorimetry* o DSC) y análisis termogravimétrico (en inglés *Thermal Gravimetric Analysis* o TGA).

Los resultados mostraron un poder calorífico un poco inferior para el ramón cargado con metal que para el residuo original, justificado por la presencia de plomo, que no aporta ningún poder calorífico a la muestra. Los resultados del análisis DSC indicaron un comportamiento normal para este tipo de residuos, con una primera parte endotérmica y a continuación una zona exotérmica. Las diferencias observadas cuando el material estaba cargado con plomo fue una disminución de la región endotérmica (debido a que el material había sido secado tras su uso como biosorbente), y un ligero desplazamiento de los picos de combustión hacia la derecha (indicando que cuando el material tiene un mayor contenido en plomo necesita una temperatura ligeramente mayor para su combustión). En cuanto al análisis TGA la principal diferencia se obtuvo en el porcentaje de cenizas, un 2,67% mayor para el ramón cargado con plomo (lo cual correspondía con el contenido inicial de plomo en la muestra).

Una vez caracterizado el material se llevó a cabo la combustión del ramón cargado con plomo (Pb-R) en un reactor de acero inoxidable con flujo continuo de aire. Un esquema del dispositivo experimental utilizado se muestra en la Figura 7.1.

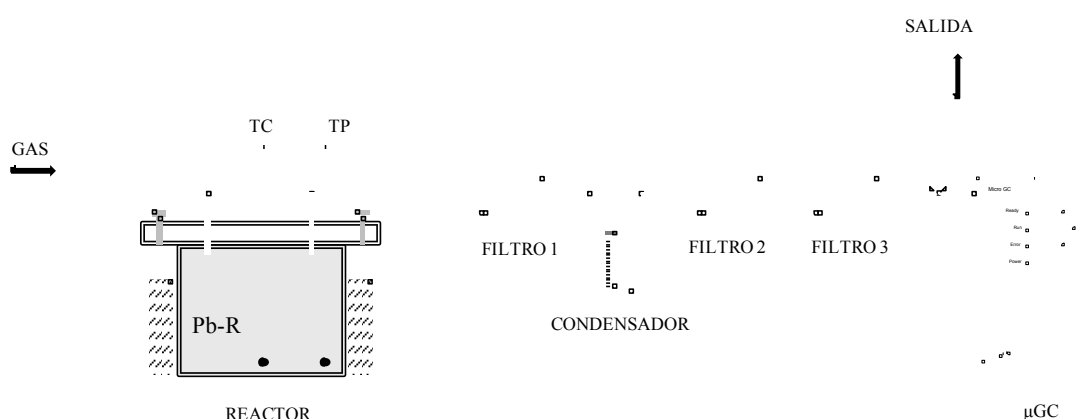


Figura 7.1: Esquema del dispositivo experimental para la combustión de la muestra (reactor y línea de gases)

Para ello se introdujo 3 g de muestra y se calentó hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y utilizando un caudal continuo de 10 mL/min de aire. Se colocaron dos termopares en el interior del reactor para el control de la temperatura. A lo largo de la línea se instalaron tres

filtros y un condensador con el fin de que el aire llegue limpio al Micro Gascromatógrafo de gases (μ GC) para su análisis y recoger todos los productos que salgan con los gases. Así, en el Filtro 1 (de acetato de celulosa con un tamaño de poro de $0,8 \mu\text{m}$) recogía las posibles partículas sólidas arrastradas con el gas, a continuación, el condensador donde se acumulaban las especies condensables a temperatura ambiente, los dos filtros siguientes (de algodón y de gel de sílice respectivamente) servían para asegurar la entrada del gas completamente limpio para su análisis. Los gases se analizaron mediante un Micro Gascromatógrafo (Varian CP-4900 GC).

El análisis de cada uno de los productos de salida proporcionó los siguientes resultados:

- **Cenizas:** Todos los metales presentes en el residuo original (Pb-R) eran recuperados en su mayoría en las cenizas, siendo el Cr el que mostraba un menor porcentaje de recuperación (un 52,5 %). En todo caso, los valores emitidos eran muy inferiores a los límites permitidos según la normativa. En el caso del plomo, a la temperatura de trabajo se recuperaba el 100 % en las cenizas.
- **Partículas sólidas arrastradas:** En el filtro 1 se recopilaron las posibles partículas sólidas arrastradas con los gases, sin embargo, su análisis mediante espectrometría de rayos indicó que las partículas arrastradas contenían principalmente C, O y S y algunas trazas de Cu.
- **Productos condensados:** Se analizó el contenido en Pb de la muestra condensada, obteniéndose un valor de 0 mg/L , por lo que el plomo tampoco formaba compuestos volátiles a la temperatura de trabajo y que condensaban posteriormente a temperatura ambiente.
- **Gases:** El gas previamente filtrado y secado se analizó por cromatografía a tiempo real y los resultados mostraron las composiciones de CO_2 , CO , O_2 , H_2 , CH_2 y C_2OH_6 a la salida frente al tiempo (o temperatura) de reacción. Las curvas obtenidas fueron semejantes a las obtenidas para el ramón sin metal y similares a las obtenidas por otros residuos agroindustriales.

Por tanto, como conclusión de este estudio se determinó que los residuos saturados con plomo pueden ser utilizados como combustible en procesos térmicos sin que el plomo interfiera en los mismos. Además, su uso como combustible no provoca ningún problema medioambiental a las temperaturas de trabajo estudiadas.

7.2. Estudio de la gasificación usando los biosorbentes saturados como combustible

Una vez que se ha comprobado la viabilidad del uso de los biosorbentes saturados con plomo como combustibles a una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y a escala de laboratorio se planteó el problema a una escala mayor (planta piloto) y a una temperatura superior ($800 \text{ }^\circ\text{C}$). Para ello se realizó la parte experimental en un gasificador de lecho fluidizado de planta piloto, con medida directa de los gases de salida. Este trabajo se ha realizado durante una estancia de 3 meses en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla. En este caso, se recogieron también las cenizas volantes (ya que a esta temperatura de trabajo el plomo presente en la muestra formará compuestos volátiles que condensaran en el ciclón situado a la salida del gasificador).

El objetivo principal de este estudio fue comparar la composición del gas de salida durante la gasificación del residuo original y del residuo saturado con plomo. Al igual que en la sección 7.1 se utilizó como material de referencia el ramón, por tener un mayor contenido de plomo retenido en

él. Los resultados se compararon con los obtenidos tras la gasificación en las mismas condiciones del ramón original. La gasificación se realizó a 800 °C, con un 10% de oxígeno y un volumen total de 11,2 NI/min. Se determinaron las concentraciones de los gases de salida (CO_2 , CH_4 , H_2 y CO) con el tiempo. El tiempo de residencia fue marcado por el final de la gasificación, es decir, cuando la concentración de los gases de salida era 0.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.2.

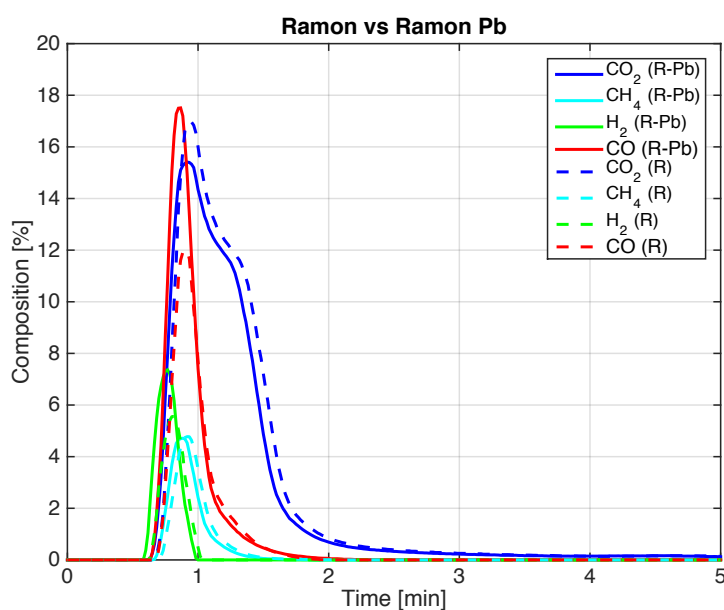


Figura 7.2: Análisis de los gases de salida durante la gasificación de ramón (R) y ramón saturado con plomo (Pb-R)

Se observa que las composiciones de los gases de salida son muy similares en ambos casos, incluso en los tiempos de salida de dichos gases, indicando que ambos procesos muestran el mismo comportamiento con la gasificación. La mayor diferencia se observó en la concentración de CO , que era mayor en el caso del residuo con plomo. Este efecto se puede deber a que el plomo tiende a reaccionar con el oxígeno para formar óxidos, haciendo que la cantidad de oxígeno disponible para la combustión del carbono sea menor. A pesar de las pequeñas diferencias, se puede determinar que el uso de los biosorbentes saturados con plomo pueden en plantas de gasificación es viable. Finalmente, hay que tener en cuenta, que el gasificador empleado tiene que tener un sistema de filtrado de gases y recolección de cenizas volantes con el fin de minimizar el impacto ambiental del proceso, al igual que si se usara como combustible otro tipo de residuos, como residuos sólidos urbanos, lodos de depuración, etc.

7.3. Estudio del punto de ignición de residuos agroindustriales

Otro aspecto importante desde el punto de vista de seguridad, es el transporte, almacenamiento y procesamiento de los residuos agroindustriales, debido al riesgo de autoignición que presentan. Además, estos residuos presentan una velocidad de combustión mucho mayor que otros combustibles, por lo que la llama se propaga más rápidamente (Jones et al., 2015). Por ello,

se ha considerado que el estudio de la temperatura de autoignición y los parámetros que intervienen en la misma es un aspecto muy importante desde un punto de vista de seguridad industrial.

El objetivo principal de este estudio fue determinar el punto de ignición de varios residuos agroindustriales (usados frecuentemente como biosorbentes y abundantes en el área Mediterránea). La parte experimental de este trabajo se llevó a cabo durante una segunda estancia de 3 meses en el Departamento de Ingeniería Química e Industrial de la Universidad de Padua (Italia). En este caso, además del ramón se utilizaron otros residuos similares, que suelen ser utilizados como biosorbentes y como combustibles, entre ellos, la cáscara de piña, la corteza de pino, los pellets, el ramón y el serrín. Se estudió también el efecto de diferentes parámetros sobre la temperatura de ignición: contenido en humedad, tamaño de partícula, cantidad de material, velocidad de calentamiento, geometría del almacenamiento, atmósfera, etc. Los ensayos se realizaron en un horno en el que se instalaron diferentes termopares que permitían el control y regulación de la temperatura, tanto de la muestra como del aire. Para el estudio del efecto de la atmósfera, los ensayos se realizaron en un reactor a escala de laboratorio que permitía el control de los gases de entrada y salida.

Los resultados mostraron que cada residuo tiene una temperatura de ignición diferente, en función de sus características y composición, aunque la mayoría de ellos se encuentran en el mismo rango (Tabla 7.1). Además, el comportamiento durante su combustión lenta (“smouldering”) estaba muy relacionado con el contenido en lignina y celulosa.

Tabla 7.1: Temperatura de autoignición y máxima temperatura alcanzada para varios residuos agroindustriales

| Residuo | T ^a ignición, °C | Máx. temperatura, °C |
|-----------------|-----------------------------|----------------------|
| Cáscara de piña | 250 | 370 |
| Corteza de pino | 240 | 430 |
| Pellets | 180 | 450 |
| Ramón | 220 | 450 |
| Serrín | 230 | 470 |

Sin embargo, los valores de la Tabla 7.1 son orientativos, ya que los resultados también indican que la temperatura de ignición de un material depende de muchos factores:

- El contenido de humedad no afecta a la temperatura de ignición (sólo al tiempo que tarda en alcanzar dicha temperatura).
- El empaquetamiento y distribución del material es un factor muy importante, ya que está relacionado a su vez con el contacto directo de oxígeno y los procesos de difusión del calor en el interior del material.
- El tamaño de partícula es otro factor muy importante, y a su vez está relacionado con la densidad aparente del residuo durante su almacenamiento.
- Cuanto mayor es la cantidad de material, la temperatura de ignición disminuye, existiendo mayor riesgo durante la manipulación del residuo.
- La atmósfera y consecuentemente la cantidad de oxígeno es el factor más importante para la autoignición del material. Así, cuanto mayor sea el contenido de oxígeno en la atmósfera, menor será la temperatura de ignición del material.

Se concluyó por tanto, que para el uso de este tipo de residuos en aplicaciones industriales es necesario un estudio previo de las condiciones de transporte, almacenamiento y manipulación, ya que presentan un alto riesgo de autoignición. Actualmente se está trabajando con los resultados de este estudio, y van a ser enviados a la revista *Fuel* durante las próximas semanas para su posible publicación.

7.4. Aplicación de la metodología propuesta en la tesis doctoral en otros trabajos de investigación

Además de los trabajos comentados en los apartados anteriores, que surgen a partir de cuestiones relacionadas con la presente tesis doctoral, he colaborado en la realización de otros trabajos en los que se ha aplicado la metodología propuesta en la misma.

- Una vez planteada y desarrollada la metodología para una caracterización detallada de los residuos, dicha metodología ha sido aplicada a otros materiales (alpeorajo, “compost” y corteza de pino).
- Los modelos de equilibrio y cinéticos estudiados en esta tesis, se han aplicado también para el estudio de otros sistemas de biosorción en discontinuo, tanto de sistemas simples como de mezclas de metales.
- También se ha aplicado la biosorción para la eliminación de otros residuos frecuentes en las aguas industriales (azul de metileno, bisfenol A y otros iones metálicos).

Como resultado de estos estudios se han publicado diferentes trabajos tanto en revistas JCR como en congresos nacionales e internacionales.

7.5. Líneas futuras de investigación

Tras el análisis de los resultados, quedan aún muchas preguntas al respecto y líneas de trabajo relacionadas con la presente Tesis doctoral. Después de la realización de este trabajo, se presentan varias líneas principales para continuar y completar la investigación:

1. La primera línea de trabajo debería ser el diseño de un sistema de depuración mediante biosorción a escala real y con efluentes industriales reales. Para ello habría que evaluar la selectividad de los biosorbentes cuando hay mezcla de metales y en presencia de otros elementos. Hasta el momento, la mayoría de los estudios se centran en la viabilidad de la biosorción con muestras sintéticas, sin embargo, las condiciones reales de los efluentes difieren bastante de esta “idealidad”. Además, un sistema de biosorción aplicable a un efluente real debería considerar la capacidad de adaptación a las condiciones de entrada (como pH, sólidos en suspensión, etc). Para completar esta línea se debería realizar un estudio económico que justifique el uso de la biosorción como tecnología alternativa a las usadas convencionalmente.
2. La segunda línea y como continuación del trabajo ya iniciado, se debería profundizar en la aplicación del biosorbente saturado como combustible. Dentro de este punto destacaría el diseño del sistema de depuración de gases necesario y el aprovechamiento de los gases de

salida ya limpios. Esta línea debe de estar enfocada principalmente desde un punto de vista medioambiental y económico, es decir, que el sistema de depuración de gases diseñado sea viable económica y prácticamente para su aplicación a escala industrial. Además, se debería estudiar la posibilidad de añadir algún catalizador durante la gasificación de manera que el metal se acumule en las cenizas volantes, quedando unas cenizas de fondo limpias y más fáciles de aprovechar, aumentando así el valor añadido de los productos del proceso.

3. Por último, y en relación con la anterior, se podría plantear la posibilidad de usar las cenizas tras su aprovechamiento térmico, como nuevo material biosorbente. De esta manera, se disminuiría el coste de la biosorción, ya que las cenizas de gasificación son un residuo muy abundante en este tipo de procesos sin ninguna aplicación. Esta línea se podría presentar como alternativa a la activación química, ya que se puede considerar la gasificación como una activación térmica del residuo. Además, existen varios estudios que realizan un tratamiento térmico a los residuos, mejorando así su capacidad de biosorción (Sreenivas et al., 2014; Zhang et al., 2014; Koshy and Singh, 2016). Por lo que esta línea de trabajo tendría dos consecuencias positivas: la reutilización de un residuo sin ninguna aplicación actual (que ha sido activado térmicamente de manera secundaria) y un coste cero de activación.

Conclusions

The strong increase in waste generation and the necessity of wastewater treatments of reducing their pollutant load under the environmental levels established by governments by a low-impact technology, which also encourage the recycling and reuse of waste materials without applications, make that biosorption arises as an alternative technology to wastewater treatment. However, it presents two main challenges for its industrial application: the selection of a high-biosorption capacity material with a low cost, and the possibility of a long-life use by regeneration. To gain insight into the previous questions, this PhD Thesis is mainly focused on (1) the preparation of high biosorption capacity biosorbents by chemical activation and (2) a complete study of the biosorption process for its use in continuous applications, including the regeneration of the biosorbent.

The main objective of this Thesis is “the preparation and application of chemically activated biosorbents to remove lead from wastewater, maximizing their use through their regeneration”. To accomplish this aim, a sequential methodology was performed. First, the biosorption of lead was studied in a batch system to identify the most significant operational parameters in the process and the optimal treatment conditions for each biosorbent. Then, raw and chemically modified wastes were characterized in detail to analyze the main physic-chemical changes related with their biosorption capacity. After that, experimental data were fitted according several equilibrium isotherm and kinetic models to determine the characteristic parameter of the biosorption process and maximum biosorption capacity values. Besides, the mass loss was taken into account to obtain a relative value for the biosorption capacity refers to initial mass of the solid. Finally, the ability of raw and treated biosorbents to remove lead ions from aqueous solution was investigated in a packed bed column to determine the best treatment for each biosorbent. The regeneration of them was studied by several biosorption/desorption cycles.

The most important conclusions of the Thesis are summarized by presenting the conclusions obtained for the specific objectives that are formulated in Section 1.8.2:

1. *To study the effect of the chemical activation of two biosorbents in the lead biosorption by a batch system, analyzing the main variables involved in the process and choosing the optimal treatment conditions for each solid.*

The lead biosorption is a very complex process, where the chemical activation of biosorbents affects in conjunction with other variables. However, results showed that the chemical activation improves the biosorption capacity of two studied solids, being more significant for the olive stone (which, leaves from a lower value than olive tree pruning, without treatment). All the studied factors (pH, treatment concentration and initial lead concentration) are significant in the lead biosorption by olive stone, while their significances are lower for olive tree pruning, which response depends mainly to initial lead concentration. It was concluded that optimal conditions for olive stone treatments with H_2SO_4 , HNO_3 and NaOH

are 2 M and pH 5. Nevertheless, for olive tree pruning the treatments with H_2SO_4 and HNO_3 , give best results at 1 M and pH 5 and the NaOH one at 1 M and pH 4.

2. *To characterize raw and chemically treated biosorbent, analyzing main physico-chemical produced changes related with their biosorption capacity.*

The chemical activation of biosorbent improves their biosorption capacity of lead due to the physico-chemical changes produced in them. The results obtained from each analysis performed show significant changes in physico-chemical properties of two studied biosorbents. It was concluded that acid treatments increase the biosorption capacity due to an increase of active groups of biosorbents (mainly an increase of carboxile groups), while the basic treatment improves the biosorption capacity due to physical changes in solids (as the increase of surface area and porous volume, or the decrease of particle size). Finally, the mass loss during treatments determines that from an economical point of view, the chemical activation of olive stone is more promising than for olive tree pruning.

3. *To study the equilibrium and kinetics of the process and to model experimental data, obtaining values of maximum biosorption capacity for each biosorbent.*

An important improvement onto maximum biosorption capacity of lead is produced by two biosorbents when they are chemically treated. For olive stone, the maximum biosorption capacity increases from 6.3 mg/g for raw solid to 14.8, 49.1 and 38.9 mg/g for H_2SO_4 , HNO_3 and NaOH treated olive stone, respectively. For olive tree pruning, values increase from 26.7 mg/g for raw material 72.78, 86.4 and 123.8 mg/g for H_2SO_4 , HNO_3 and NaOH treated olive tree pruning, respectively. Furthermore, taking into account the mass losses during treatments, values referred to 1 gramme of raw biosorbent, are still far higher than raw ones. Hence, obtained values for treated olive stone were 12.70, 42.30 and 24.60 mg/g for the treated solid with H_2SO_4 , HNO_3 and NaOH, respectively and 52.76, 56.07 and 65.98 mg/g for the treated olive tree pruning with H_2SO_4 , HNO_3 and NaOH, respectively. Otherwise, experimental values are well fitted to Langmuir isotherm, concluding that the attraction between lead ions and biosorbent surface is based mainly in physical forces, assuming that the absorption process occurs at specific places on the biosorbent surface. Moreover, it was determined that the kinetic of biosorption is fast, and the equilibrium is reached in less than 30 min. Finally, experimental data were fitted to the double exponential model, indicating that the biosorption process is related to two binding steps, a first one in which the lead is attached to the solid quickly and a second one much slower.

4. *To chose the optimal treatment for each solid and to study their regeneration by several biosorption-desorption cycles.*

Results from breakthrough curves analysis, along with results obtained previously, determined that the optimal treatments to increase the biosorption capacity of lead are the treatment with 2 M HNO_3 for olive stone and the treatment with 1 M NaOH for olive tree pruning. Furthermore, the olive stone treated with 1 M HNO_3 shows a high regeneration capacity during biosorption/desorption cycles, with a total of 10 cycles of use until the exhaustion (treating 86.4 L of lead solution with 5 g biosorbent). Obtained results for olive tree pruning indicated that the solid had a too high biosorption capacity in its first cycle, due to the incorporation of Na^+ ions in solid surface during treatment with 1 M NaOH. For that, its biosorption capacity is lower in following cycles and the "life factor" for this biosorbent is lower than for treated olive stone, with a total of 9.5 cycles until the exhaustion.

Bibliografía

- AAE, 2013. Agencia Andaluza de la Energía. La Biomasa en Andalucía.
- Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W., Lu, S., Chen, S. S., Nguyen, N. C., Zhang, X., Wang, J., Wu, Y., 2016. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Science of the Total Environment* 542, 603–611.
- Aftab, K., Akhtar, K., Jabbar, A., Bukhari, I., Noreen, R., 2013. Physico-chemical study of zinc removal and recovery onto native/chemically modified *Aspergillus flavus* NA9 from industrial effluent. *Water Research* 47, 4238–4246.
- Ahmad, A., Khatoon, A., Mohd-Setapar, S.-H., Kumar, R., Rafatullah, M., 2016. Chemically oxidized pineapple fruit peel for the biosorption of heavy metals from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* 57, 6432–6442.
- Ahmad, M. F., Haydar, S., 2016. Evaluation of a newly developed biosorbent using packed bed column for possible application in the treatment of industrial effluents for removal of cadmium ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 62, 122–131.
- Ahmady-Asbchin, S., Andrès, Y., Gérente, C., Le Cloirec, P., 2008. Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresource Technology* 99, 6150–6155.
- Ahmed, S., Mohammad, S., 2014. Egyptian apricot stone (*Prunus armeniaca*) as a low cost and eco-friendly biosorbent for oxamyl removal from aqueous solutions. *American Journal of Experimental Agriculture* 4, 302–321.
- Akar, S. T., Arslan, S., Alp, T., Arslan, D., Akar, T., 2012. Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from *Cucumis melo* for the removal of Pb(II) ions from aqueous media: equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal* 185-186, 82–90.
- Akar, T., Çabuk, A., Tunali, S., Yamac, M., 2006. Biosorption potencial of the *Macrofungus Ganoderma carnosum* for removal of lead (II) ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 41, 2587–2606.
- Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Ozkara, E., Yeni, O., Sahin, E., Akar, S., 2009. An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1217–25.

- Akar, T., Tunali, S., 2006. Biosorption characteristic of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution. *Bioresource Technology* 97, 1780–1787.
- Akar, T., Tunali, S., Kiran, I., 2005. *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal* 25, 227–235.
- Akgül, R., Kizilkaya, B., Akgül, E., Dogan, F., 2012. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by nonliving *Scenedesmus quadricauda* biomass. *Fresenius Environmental Bulletin* 21, 2922–2928.
- Al-Homaidan, A. A., Al-Abbad, A. F., Al-Hazzani, A. A., Al-Ghanayem, A. A., Alabdullatif, J. A., 2016. Lead removal by *Spirulina platensis* biomass. *International Journal of Phytoremediation* 18, 184–189.
- Albuquerque, T. L. D., da Silva, I. J., de Macedo, G. R., Rocha, M. V. P., 2014. Biotechnological production of xylitol from lignocellulosic wastes: A review. *Process Biochemistry* 49, 1779–1789.
- Aldor, I., Fourest, E., Volesky, B., 1995. Desorption of cadmium from algal biosorbent. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 73, 516–522.
- Allen, S., Brown, P., 1995. Isotherm analyses for single component and multicomponent metal sorption onto lignite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 62, 17–24.
- Alloway, B., 1995. *Heavy Metals in Soils*. Chapman & Hall, London.
- Alslaibi, T., Abustan, I., Ahmad, M., Foul, A., 2014. Microwave irradiated and thermally heated olive stone activated carbon for nickel adsorption from synthetic wastewater: A comparative study. *AIChE Journal* 60, 237–250.
- Altun, T., Pehlivan, E., 2007. Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by walnut, hazelnut and almond-shells. *Clean - Soil, Air, Water* 35, 601–606.
- Amaral, J., Azevedo, A., Etchepare, E., Rubio, J., 2016. Removal of sulfate ions by dissolved air flotation (DAF) following precipitation and flocculation. *International Journal of Mineral Processing* 149, 1–8.
- Andrade, A., Rollemberg, M., Nóbrega, J., 2005. Proton and metal binding capacity of the green freshwater alga *Chaetophora elegans*. *Process Biochemistry* 40, 1931–1936.
- Araújo, M., Bolnick, D., Machado, G., Giaretta, A., dos Reis, S., 2007. Using δ ¹³C stable isotopes to quantify individual-level diet variation. *Oecologia* 152, 643–654.
- Arbanah, M., Najwa, M. R. M., Ku, H. H. M., 2012. Biosorption of Cr(III), Fe(II), Cu(II), Zn(II) ions from liquid laboratory chemical waste by *Pleurotus ostreatus*. *International Journal of Biotechnology for Wellness Industries* 1, 152–162.
- Argun, M., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., 2007. Heavy metal adsorption by oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 141, 158–162.
- Arief, V. O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S., 2008. Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *Clean - Soil, Air, Water* 36, 937–962.

- Arimini, M., Namango, S., Götz, G., Zhang, Y., Kiriamiti, K., Geibena, S.-U., 2016. The abrasion effects of natural organic particles on membrane permeability and the size distribution of recalcitrants in a colored effluent. *Journal of Membrane Science* 509, 1–9.
- Asberry, H. B., Kuo, C., Gung, C., Conte, E. D., Suenc, S., 2014. Characterization of water bamboo husk biosorbents and their application in heavy metal ion trapping. *Microchemical Journal* 113, 59–63.
- Asgarzadeh, S., Rostamian, R., Faez, E., Maleki, A., Darael, H., 2016. Biosorption of Pb(II), Cu(II), and Ni(II) ions onto novel low cost *P. eldarica* leaves-based biosorbent: isotherm, kinetics, and operational parameters investigation. *Desalination and Water Treatment* 57, 14544–14551.
- Asgher, M., Bhatti, H. N., 2012. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of *Citrus* waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecological Engineering* 38, 79–85.
- ATSDR, 2005. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Aydin, H., Bulut, Y., Yerlikaya, C., 2008. Removal of copper(II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal Environmental Management* 87, 37–45.
- Aziz, H., Adlan, M., Ariffin, K., 2008. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: post-treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology* 99, 1578–1583.
- Babic, B., Milonjic, S., Polovina, M., Kaludierovic, B., 1999. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon* 37, 477–481.
- Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., Montiel, A., 2009. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1522–1529.
- Bailey, S., Olin, T., Bricka, R., Adrian, D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33, 2469–2479.
- Barakat, M. A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 4, 361–377.
- Baysal, Z., Çınar, E., Bulut, Y., Alkan, H., Dogru, M., 2009. Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto *Candida albicans* biomass. *Journal of Hazardous Materials* 161, 62–67.
- Bingöl, D., Hercan, M., Elevli, S., Kilic, E., 2012. Comparison of the results of response surface methodology and artificial neural network for the biosorption of lead using *black cumin*. *Biore-source Technology*, 111–115.
- Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G., Martín-Lara, M., 2010. Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. *Chemical Engineering Journal* 160, 615–622.
- Blázquez, G., Calero, M., Ronda, A., Tenorio, G., Martín-Lara, M. A., 2013. Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 2754–2760.

- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Ruiz-Núñez, L., 2005. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry* 40, 2649–2654.
- Blázquez, G., Martín-Lara, M., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G., Calero, M., 2011a. Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17, 824–833.
- Blázquez, G., Martín-Lara, M., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G., Calero, M., 2012. Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 1741–1750.
- Blázquez, G., Martín-Lara, M., Tenorio, G., Calero, M., 2011b. Batch biosorption of lead(II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal* 168, 170–177.
- Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M. A., Pérez, A., Calero, M., 2015. Comparative study of isotherm parameters of lead biosorption by two wastes of the olive-oil production. *Water Science and Technology* 72, 711–720.
- Bódalo, A., Gómez, J., Gómez, E., Hidalgo, A., Alemán, A., 2005. Viability study of different reverse osmosis membranes for application in the tertiary treatment of wastes from the tanning industry. *Desalination* 180, 277–284.
- Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N., Villaescusa, I., 2012. Uptake of Cd(II) and Ni(II) metal ions from aqueous solutions by activated carbons derived from waste olive stones. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 3, 232–236.
- Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309–319.
- Bueno, B., Torem, M., de Carvalho, R. J., Pino, G., de Mesquita, L., 2011. Fundamental aspects of biosorption of lead (II) ions onto a *Rhodococcus opacus* strain for environmental applications. *Minerals Engineering* 24, 1619–1624.
- Cañizares Villanueva, R. O., 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología* 42, 131–143.
- Cabuk, A., Akar, T., Tunali, S., Gedikli, S., 2007. Biosorption of Pb(II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: equilibrium and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal* 131, 293–300.
- Calero, M., Blázquez, G., Dionisio-Ruiz, E., Ronda, A., Martín-Lara, M., 2013a. Evaluation of biosorption of copper ions onto pinion shell. *Desalination and Water Treatment* 51, 2411–2422.
- Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Martín-Lara, M. A., 2009. Study of Cr(III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 171, 886–93.
- Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M., 2013b. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering* 58, 344–354.

- Calero, M., Ronda, A., Martín-Lara, M., Pérez, A., Blázquez, G., 2013c. Chemical activation of olive tree pruning to remove lead(II) in batch system: Factorial design for process optimization. *Biomass & Bioenergy* 58, 322–332.
- Celekli, A., Yavuzatmaca, M., Bozkurt, H., 2010. An eco-friendly process: Predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials* 173, 123–129.
- Cerchiara, T., Chidichimo, A., Aloise, A., Chidichimo, G., 2016. Use of Spanish Broom (*Spartium junceum L.*) Fibers for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions. *Journal of Natural Fibers* 13, 77–84.
- Chand, P., Bafana, A., Pakade, Y. B., 2015. Xanthate modified apple pomace as an adsorbent for removal of Cd(II), Ni(II) and Pb(II), and its application to real industrial wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 97, 60–66.
- Chen, B., Yuan, M., Liu, H., 2011. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent. *Journal of Hazardous Materials* 188, 436–442.
- Chen, S., Shen, W., Yu, F., Hu, W., H., W., 2010. Preparation of amidoximated bacterial cellulose and its adsorption mechanism for Cu(II) and Pb(II). *Journal of Applied Polymer Science* 117, 8–15.
- Chiron, N., Guilet, R., Deydier, E., 2003. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. *Water Research* 37, 3079–3086.
- Cho, Y., Kim, S., Park, H., Komarneni, S., Hong, Y., 2014. Removal of inorganic pollutants in rainwater by a peat-derived porous material. *Journal of Porous Materials* 21, 387–394.
- Chojnacka, K., Chojnacka, A., Górecka, H., 2005. Biosorption of Cr(III), Cd(II) and Cu(II) ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere* 59, 75–84.
- Choudhary, S., Sar, P., 2009. Characterization of a metal resistant *Pseudomonas sp.* isolated from uranium mine for its potential in heavy metal (Ni(II), Co(II), Cu(II), and Cd(II)) sequestration. *Bioresource Technology* 100, 2482–2492.
- Chu, K., 2004. Improved fixed bed models for metal biosorption. *Chemical Engineering Journal* 97, 233–239.
- Collazo, J., Antonio, J., Granada, E., Saavedra, Á., Eguía, P., 2012. Determination of the specific heat of biomass materials and the combustion energy of coke by DSC analysis. *Energy* 45, 746–752.
- Cooney, D., 1999a. Adsorption design for wastewater treatment. CRC, Boca Raton.
- Cooney, D., 1999b. Adsorption design for wastewater treatment. CRC Press, INC., Florida.
- Copeland, R., 1971. Non-destructive neutron activation analysis of environmental samples. 161st. Annu. Meet., American Chemical Society, Washington.
- Corapcioglu, M., Huang, C., 1987. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. *Water Research* 21, 1031–1044.

- Cox, J., Smith, D., Warren, L., Ferris, F., 1999. Characterizing heterogeneous bacterial surface functional groups using discrete affinity spectra for proton binding. *Environmental Science and Technology*, 33, 4514–4521.
- Şener, M., Reddy, D. H. K., Kayan, B., 2014. Biosorption properties of pretreated sporopollenin biomass for lead(II) and copper(II): Application of response surface methodology. *Ecological Engineering* 68, 200–208.
- Das, D., Chakraborty, S., Bhattacharjee, C., Chowdhury, R., 2016. Biosorption of lead ions (Pb²⁺) from simulated wastewater using residual biomass of microalgae. *Desalination and Water Treatment* 57, 4576–4586.
- Daughney, C., Fein, J., Yee, N., 1998. A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria. *Chemical Geology* 144, 161–176.
- Davis, T., Volesky, B., Mucci, A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37, 4311–4330.
- de los Ríos, C., 2011. Toxicología de los Metales. Universidad Autónoma de Madrid.
- Deng, S., Ting, Y., 2005. Characterization of PEI modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II). *Water Research* 39, 2167–2177.
- Deniz, F., 2013. Dye removal by almond shell residues: Studies on biosorption performance and process design. *Materials Science and Engineering: C* 33, 2821–2826.
- Deniz, F., Tezel Ersanli, E., 2016. Removal of colorant from simulated wastewater by phyco-composite material: Equilibrium, kinetic and mechanism studies in a lab-scale application. *Journal of Molecular Liquids* 220, 120–128.
- Din, M., Farooq, U., Athar, M., Mirza, M., 2014. Environmentally benevolent urea modified *Saccharum bengalense* as a high capacity biosorbent for removal of Pb(II) ions: metal uptake modeling and adsorption efficiency. *Desalination and Water Treatment* 52, 31–33.
- Dionisio-Ruiz, E., 2012. Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción. Ph.D. thesis, Universidad de Granada.
- Driss-Alami, S., 2010. Aprovechamiento de hueso de aceituna. biosorción de iones metálicos. Ph.D. thesis, Universidad de Granada.
- Duarte, V., Carrillo, R., Gutierrez, C., 2011. Lead sorption-desorption from organic residues. *Environmental Technology* 32, 353–361.
- Dubinín, M., Radushkevich, L., 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section* 55, 331–333.
- Duffus, J. H., 2002. Heavy metal: a meaningful term? (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry* 74, 793–807.
- Dzombak, D., Morel, F., 1990. *Surface Complexation Modeling*. John Wiley & Sons, New York.
- Elangovan, R., Philip, L., Chandraraj, K., 2008. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: kinetics and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials* 152, 110–112.

- Fagundes-Klen, M., Veit, M., Borba, C., Bergamasco, R., De Lima Vaz, L., Da Silva, E., 2010. Copper biosorption by biomass of marine alga: Study of equilibrium and kinetics in batch system and adsorption/desorption cycles in fixed bed column. *Water, Air, and Soil Pollution* 213, 15–26.
- Farajzadeh, M., Monji, A., 2004. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. *Separation and Purification Technology* 38, 197–207.
- Farooq Umar, U., Khan, M., Athar, M., Kozinski, J., 2011. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 171, 400–410.
- Faust, S., Aly, O., 1987. Adsorption processes for water treatment. Butterworths Publisher, Stoneham.
- Fein, J., Daughney, C., Yee, H., David, T., 1997. A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3319–3328.
- Feng, N., Guo, X., 2012. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22, 1224–1231.
- Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials* 185, 49–54.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology* 50, 132–140.
- Floquet, C., Sieben, V., MacKay, B., Mostowfi, F., 2016. Determination of boron concentration in oilfield water with a microfluidic ion exchange resin instrument. *Talanta* 154, 304–311.
- Flores-Garnica, J. G., Morales-Barrera, L., Pineda-Camacho, G., Cristiani-Urbina, E., 2013. Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by *Litchi chinensis* seeds. *Bioresource Technology* 136C, 635–643.
- Font, R., Moltó, J., Gálvez, A., Rey, M., 2009. Kinetic study of the pyrolysis and combustion of tomato plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85, 268–275.
- Freundlich, H., 1906. Über die adsorption in losungen. *Physical Chemical* 57, 385–470.
- Freundlich, H., 1926. *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London.
- Fritz, W., Schluender, E., 1974. Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chemical Engineering Science* 29, 1279–1282.
- Ganji, T., Khosravi, M., Rakhshae, R., 2005. Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from the wastewater by treated *Azolla filiculoides* with $H_2O_2/MgCl_2$. *International Journal of Environmental Science Technology* 1, 265–271.
- García, M. M., López, F., Alfaro, A., Ariza, J., Tapias, R., 2008. The use of Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) from different origins for biomass and paper production. *Bioresource technology* 99, 3451–7.

- García-Rosales, G., Colín-Cruz, A., 2010. Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge. *Journal of Environmental Management* 91, 2079–2086.
- Gerola, G. P., Boas, N. V., Caetano, J., Tarley, C. R. T., Gonçalves, A. C., Dragunski, D. C., 2013. Utilization of passion fruit skin by-product as lead(II) ion biosorbent. *Water, Air, & Soil Pollution* 224, 1446.
- Gong, R., Ding, Y., Liu, H., Chen, Q., Liu, Z., 2005. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *spirulina maxima* biomass. *Chemosphere* 58, 125–30.
- González de Molina, M., 1993. *Historia y Medio Ambiente*. Eudema, Madrid.
- Graeme, K., Pollack, C., 1998. Heavy metal toxicity, part II: lead and metal fume fever. *The Journal of Emergency Medicine* 2, 171–177.
- Gupta, V. K., Rastogi, A., 2008. Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable *cyanobacterium Nostoc muscorum* biomass. *Journal of Hazardous Materials* 154, 347–54.
- Günay, A., Arslankaya, E., Tosun, I., 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pre-treated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 146, 362–371.
- Han, R., Zhang, J., Zou, W., Xiao, H., Shi, J., Liu, H., 2006. Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 133, 262–268.
- Hasan, S., Srivastava, P., Talat, M., 2010. Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization. *Journal of Hazardous Materials* 177, 312–322.
- He, C., Vidic, R., 2016. Application of microfiltration for the treatment of *Marcellus Shale* flowback water: Influence of floc breakage on membrane fouling. *Journal of Membrane Science* 510, 348–354.
- Ho, Y., Mckay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto *sphagnum moss* peat. *Water Research* 34, 735–742.
- Ho, Y., Ng, J., Mckay, G., 2001. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Separation Science and Technology* 36, 241–261.
- Ho, Y. S., Porter, J. F., Mckay, G., 2002. Divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1–33.
- Hrubik, J., Glisic, B., Tubic, A., Ivancev-Tumbas, I., Kovacevic, R., Samardzija, D., Andric, N., Kaisarevi, S., 2016. Toxicological and chemical investigation of untreated municipal wastewater: Fraction- and species-specific toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 127, 153–162.
- Hu, J., R., S., Heijman, B., Rietveld, L., 2016. Influence of activated carbon preloading by EfOM fractions from treated wastewater on adsorption of pharmaceutically active compounds. *Chemosphere* 150, 49–56.
- Huang, L., Z.Y., O., Boving, T., Tyson, J., Xing, B., 2009. Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers. *Chemosphere* 76, 1056–1061.

- Huang, W., Liu, Z.-m., 2013. Biosorption of Cd(II)/Pb(II) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: isotherm kinetic characteristic and mechanism studies. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* 105, 113–119.
- Hubbe, M., Hasan, S. H., Ducoste, J. J., 2011. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 1. Metals. *Bioresource* 6, 2161–2287.
- Iqbal, M., Saeed, A., Zafar, S. I., 2009. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. *Journal of Hazardous Materials* 164, 161–71.
- Izquierdo, M., 2010. Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. evaluación de materiales y modelación del proceso. Ph.D. thesis, Universitat de València.
- Javaid, A., Bajwa, R., Shafique, U., Anwar, J., 2011. Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*. *Biomass & Bioenergy* 35, 1675–1682.
- Jayaram, K., Murthy, I., Lalhruaitluanga, H., Prasad, M., 2009. Biosorption of lead from aqueous solution by seed powder of *Strychnos potatorum* L. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 71, 248–254.
- Jiménez, L., Rodríguez, A., Ferrer, J., Pérez, A., Angulo, V., 2005. Paulownia, a fastgrowing plant, as a raw material for paper manufacturing. *Afinidad* 62, 100–105.
- Jing, X., Cao, Y., Zhang, X., Wang, D., Wu, X., Xu, H., 2011. Biosorption of Cr(VI) from simulated wastewater using a cationic surfactant modified spent mushroom. *Desalination* 269, 120–127.
- Jones, J., Saddawi, A., Dooley, B., Mitchell, E., Werner, J., Waldron, D., Weatherstone, S., Williams, A., 2015. Low temperature ignition of biomass. *Fuel Processing Technology* 134, 372–377.
- Jossens, L., Prausnitz, J., Fritz, W., Schlunder, E., Myers, A., 1978. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Science* 33, 1097–1106.
- Juned, M., Ahmed, K., Ahmaruzzaman, M., 2016. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering* 10, 39–47.
- Kakalanga, S. J., Jabulani, X. B., Olutoyin, O. B., Utieyin, O. O., 2012. Screening of agricultural waste for Ni(II) adsorption: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *International Journal of Physical Sciences* 7, 2525–2538.
- Kanu, S. A., Moyo, M., Zvinowanda, C. M., Okonkwo, J. O., 2016. Biosorption of Pb(II) from aqueous solution using Rooibos shoot powder (RSP). *Desalination and Water Treatment* 57, 5614–5622.
- Kausar, A., Nawaz, H., Mackinnon, G., 2016. Re-use of agricultural wastes for the removal and recovery of Zr(IV) from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 59, 330–340.
- Khemis, M., Tanguy, G., Leclerc, J., Valentin, G., Lopicque, F., 2005. Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions. *Process Safety and Environmental Protection* 83, 50–57.
- Khokhar, A., Siddique, Z., 2015. Removal of heavy metal ions by chemically treated *Melia azedarach* L. leaves. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 944–952.

- Khormaei, M., Nasernejad, B., Edrisi, M., Eslamzadeh, T., 2007. Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. *Journal of Hazardous Materials* 149, 269–274.
- Khosravihaftkhany, S., Morad, N., Teg, T., Abdullah, A., Norli, I., 2013. Biosorption of Pb(II) and Fe(III) from aqueous solutions using oil palm biomasses as adsorbents. *Water, Air and Soil Pollution* 224, 1455–1469.
- Kim, S. B., Park, C., Kim, S. W., 2014. Process design and evaluation of production of bioethanol and β -lactam antibiotic from lignocellulosic biomass. *Bioresource technology* 172, 194–200.
- King, P., Rakesh, N., Beenalahari, S., Prasanna Kumar, Y., V.S.R.K., P., 2007. Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials* 142, 340–347.
- Koshy, N., Singh, D. N., 2016. Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 1460–1472.
- Kostic, M., Radovic, M., Mitrovic, J., Antonijevic, M., Bojic, D., Petrovic, M., Bojic, A., 2014. Using xanthated *Lagenaria vulgaris* shell biosorbent for removal of Pb(II) ions from wastewater. *Journal of the Iranian Chemical Society* 11, 565–578.
- Kratochvil, D., Volesky, B., 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology* 16, 291–300.
- Kumar, A., Bandyopadhyay, M., 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology* 97, 104–109.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W.-H., Babel, S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* 118, 83–98.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien Handlingar* 24, 1–39.
- Lalhruaitluanga, H., Jayaram, K., Prasad, M., Kumar, K., 2010. Lead(II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of *Melocanna baccifera Roxburgh* (bamboo)-A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 175, 311–318.
- Landrigan, P., Silbergeld, E., Froines, J., Pfeffer, R., 1990. Lead in the modern workplace. *American Journal of Public Health* 80, 907–918.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemistry Society* 40, 1361–1403.
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S., Ibrahim, H. S., 2010. Adsorption/ desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences* 14, 202–210.
- Lawal, O., Sanni, A., Ajayi, I., Rabiou, O., 2010. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead(II) ions onto the seed husk of *Calophyllum inophyllum*. *Journal of Hazardous Materials* 177, 829–835.
- Lee, B., Rowell, R. M., 2004. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using lignocellulosic fibers. *Journal of Natural Fibers* 1, 97–108.

- Lee, M., Hong, K., Kajiuchi, T., Yang, J., 2004. Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 1388–1394.
- Lein, M., Namer, R., Harpur, E., Cobin, R., 1970. Earthenware containers as a source of fatal lead poisoning: case study and public health considerations. *New England Journal of Medicine* 283, 669–677.
- Leyva-Ramos, R., Berber-Mendoza, M., Salazar-Rabago, J., Guerrero-Coronado, R., Mendoza-Barron, J., 2011. Adsorption of lead(II) from aqueous solution onto several types of activated carbon fibers. *Adsorption* 17, 517–526.
- Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L., Acosta-Rodriguez, I., 2005. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology* 45, 41–49.
- Li, Q., Chai, L., Wang, Q., Yang, Z., Yan, H. and Wang, Y., 2010. Fast esterification of spent grain for enhanced heavy metal ions adsorption. *Bioresource Technology* 101, 3796–3799.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N., Tian, Q., 2009. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 170, 425–429.
- Lim, A., Aris, A., 2014. Review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. *Reviews in Environmental Science Biotechnology* 13, 163–181.
- Liu, B., Ren, Q., 2006. Sorption of levulinic acid onto weakly basic anion exchangers: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 294, 281–287.
- Lodeiro, P., Barriada, J., Herrero, R., Sastre de Vicente, M., 2006. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution* 142, 264–273.
- López, F., Pérez, A., A.M. Zamudio, M., De Alva, H. E., García, J. C., 2012. Paulownia as raw material for solid biofuel and cellulose pulp. *Biomass & Bioenergy* 45, 77–86.
- López, F. J. S., García, M. D. G., Morito, N. P. S., Vidal, J. L. M., 2003. Determination of heavy metals in crayfish by ICP-MS with a microwave-assisted digestion treatment. *Ecotoxicology and environmental safety* 54, 223–228.
- Lu, D., Cao, Q., Cao, X., Luo, F., 2009. Removal of Pb(II) using the modified lawn grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 166, 239–247.
- Lu, S., Gibb, S., 2008. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent. *Bioresource Technology* 99, 1509–1517.
- Lyche, A., Austnes, K., Kristensen, P., Peterlin, M., Kodes, V., Collins, R., Semerádová, S., Kunitzer, A., Filippi, R., Prchlová, H., Spiteri, C., Prins, T., 2012. Ecological and chemical status and pressures in Europe Waters. Thematic assessment for EEA Water 2012 Report, Prague.
- MAAMA, 2016. Calidad y evaluación ambiental. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.

- Madala, S., Mudumala, V. N. R., Vudagandla, S., Abburi, K., 2015. Modified leaf biomass for Pb(II) removal from aqueous solution: Application of response surface methodology. *Ecological Engineering* 83, 218–226.
- Majumdar, S., Das, S., Chakravarty, R., Saha, T., Bandyopadhyay, T., Guha, A., 2010. A study on lead adsorption by *Mucor rouxii* biomass. *Desalination* 251, 96–102.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2006. Fixed bed studies for the sorption of chromium(VI) onto tea factory waste. *Chemical Engineering Science* 61, 4363–4372.
- Martín-Lara, M., 2008. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Ph.D. thesis, Universidad de Granada.
- Martín-Lara, M., Blázquez, G., Calero, M., Almendros, A., Ronda, A., 2016. Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns. *International Journal of Mineral Processing* 148, 72–82.
- Martín-Lara, M., Blázquez, G., Ronda, A., Pérez, A., Calero, M., 2013. Development and characterization of biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions by chemical treatment of olive stone. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52, 10809–10819.
- Martín-Lara, M., Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Tenorio, G., 2009. Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal* 44, 151–159.
- Martín-Lara, M. A., Pagnanelli, E., Mainelli, S., Calero, M., Toro, L., 2008. Chemical treatment of olive pomace: effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. *Journal of Hazardous Materials* 156, 448–57.
- Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I., Poch, J., 2006. Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials* 133, 203–211.
- Mata, Y., Blázquez, M., Ballester, A., González, F., Muñoz, J., 2008. Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials* 158, 316–323.
- Matte, T., 2003. Efectos del Plomo en la Salud de la Niñez. *Salud Pública de México* 45, 220–224.
- Maurya, N. S., Mittal, A. K., 2007. Applicability of equilibrium isotherm models for the biosorptive uptakes in comparison to activated carbon-based adsorption. *Journal of Environmental Engineering* 132, 1589–1599.
- Menéndez, J., Illán-Gómez, M., León, C., Radovic, L., 1995. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon* 33, 1655–1657.
- Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., 2013. State of the art for the biosorption process - A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 170, 1389–1416.
- Michard, P., Guibal, E., Vincent, T., Le Cloirec, P., 1996. Sorption and desorption of uranyl ions by silica gel: pH, particle size and porosity effects. *Microporous Materials* 5, 309–324.

- Mitic-Stojanovic, D., Zarubica, A., Purenovic, M., Bojic, D., Andjelkovic, T., Bojic, A., 2011. Biosorptive removal of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) ions from water by *Lagenaria vulgaris* shell. *Water SA*, 303–312.
- Mohammed, A. A., Abed, F. I., Al-Musawi, T. J., 2016. Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by spent black tea leaves and separation by flotation. *Desalination and Water Treatment* 57, 2028–2039.
- Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B., Biswas, M., 2006. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*. *Chemical Engineering Journal* 117, 71–77.
- Morsy, E., 2004. *Cunninghamella echinulata* new biosorbent of metal ions from polluted water in Egypt. *Mycologia* 96, 1183–1189.
- Murphy, V., Hughes, H., McLoughlin, P., 2008. Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. *Chemosphere* 70, 1128–1134.
- Murphy, V., Hughes, H., McLoughlin, P., 2009. Enhancement strategies for Cu(II), Cr(III) and Cr(VI) remediation by a variety of seaweed species. *Journal of Hazardous Materials* 166, 318–326.
- Mutjé, P., Pèlach, M., García, J., Presta, S., Vilaseca, E., Jiménez, L., 2006. Comparison of cationic demand between olive wood organosolv pulp and eucalyptus kraft pulp. *Process Biochemistry* 41, 1602–1607.
- Nadeem, R., Ansari, T., Akhtar, K., Khalid, A., 2009. Pb(II) sorption by pyrolysed *Pongamia pinnata* pods carbon (PPPC). *Chemical Engineering Journal* 152, 54–63.
- Nadeem, R., Ansari, T., Khalid, A., 2008. Fourier Transform Infrared spectroscopic characterization and optimization of Pb(II) biosorption by fish (*Labeo rohita*) scales. *Journal of Hazardous Materials* 156, 64–73.
- Naiya, T., Bhattacharya, A., Das, S., 2008. Adsorption of Pb(II) by sawdust and neem bark from aqueous solutions. *Environmental Progress* 27, 313–328.
- Narodoslawsky, M., Obernberger, I., 1996. From waste to raw material—the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* 50 (2-3), 157–168.
- Ngah, W., Hanafiah, M., 2008. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal* 39, 521–530.
- Nguyen, T., Ngo, H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q., Li, Q., Nguyen, T., 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 148, 574–585.
- Nieto, L., Driss, S., Hodaifa, G., Faur, C., Rodríguez, S., Giménez, J., Ochando, J., 2010. Adsorption of iron on crude olive stones.
- O'Brien, J., Myers, A., 1984. Physical adsorption of gases on heterogeneous surfaces. Series expansion of isotherms using central moments of the adsorption energy distribution. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 80, 1467–1477.

- Ofomaja, A., Naidoo, E., 2011. Biosorption of copper from aqueous solution by chemically activated pine cone: A kinetic study. *Chemical Engineering Journal* 175, 260–270.
- Ofomaja, A., Naidoo, E., Modise, S., 2010. Biosorption of copper(II) and lead(II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder. *Journal of Environmental Management* 91, 1674–1685.
- Oh, S., Hassan, S., Joo, J., 2009. Biosorption of heavy metals by lyophilized cells of *Pseudomonas stutzeri*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 25, 1771–1778.
- Oo, C., Kassim, M., Pizzi, A., 2009. Characterization and performance of *Rhizophora apiculata mangrove polyflavonoid* tannins in the adsorption of copper(II) and lead(II). *Industrial Crops and Products* 30, 152–161.
- Osifo, P. O., Neomagus, H. W. J. P., Everson, R. C., Webster, A., vd Gun, M. a., 2009. The adsorption of copper in a packed-bed of chitosan beads: modeling, multiple adsorption and regeneration. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1242–5.
- Oves, M., Saghir Khan, M., Zaidi, A., 2013. Biosorption of heavy metal by *Bacillus thuringiensis* strain OSM29 originating from industrial effluent contaminated north Indian soil. *Saudi Journal of Biological Sciences* 20, 121–129.
- Ozdemir, S., Kiling, E., Okumus, V., Poli, A., Nicolaus, B., Romano, I., 2016. Thermophilic *Geobacillus galactosidasius* sp. nov. loaded γ - Fe_2O_3 magnetic nanoparticle for the preconcentrations of Pb and Cd. *Bioresource Technology* 201, 269–275.
- Ozer, A., 2007. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials* 141, 753–761.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Vegliò, F., Toro, L., 2003. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science* 58, 4709–4717.
- Pagnanelli, F., Papini, M., Toro, L., Trifoni, M., Vegliò, F., 2000. Biosorption of metal ions on *Arthro bacter sp.*: biomass characterization and biosorption modeling. *Environmental Science and Technology* 34, 2773–2778.
- Pagnanelli, F., Vegliò, F., Toro, L., 2004. Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent materials used for heavy metal removal from aqueous solutions. *Chemosphere* 54, 905–915.
- Pakshirajan, K., Worku, A., Acheampong, M., Lubberding, H., Lens, P., 2013. Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by cheaply available fruit waste and algal biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 170, 498–513.
- Palin, D., Rufato, K. B., Linde, G. A., 2016. Evaluation of Pb(II) biosorption utilizing sugarcane bagasse colonized by *Basidiomycetes*. *Environmental Monitoring and Assessment* 188, 279–293.
- Pan, J., Liu, R., H.X., T., 2007. Surface reaction of *Bacillus cereus* biomass and its biosorption for lead and copper ions. *Journal of Environmental Sciences* 19, 403–408.
- Pandey, P., Sharma, S., Sambhi, S., 2015. Removal of lead(II) from waste water on zeolite-NaX. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 2604–2610.

- Park, D., Yun, Y., Park, J., 2010. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 15, 86–102.
- Park, D., Yun, Y.-S., Park, J., 2005. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp.* *Chemosphere* 60, 1356–1364.
- Park, D., Yun, Y.-S., Park, J., 2011. Optimum condition for the removal of Cr(VI) or total Cr using dried leaves of *Pinus densiflora*. *Desalination* 271, 309–314.
- Pehlivan, E., Altun, T., Celtin, S., Iqbal Bhangar, M., 2009. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1203–1208.
- Pehlivan, E., Tran, H. T. ., Ouedraogo, W. K. I., Schmidt, C., Zachmann, D., Bahadir, M., 2013. Sugar-cane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of As(V) from aqueous solutions. *Food Chemistry* 138, 133–138.
- Pelit, L., Ertas, F. N., Eroglu, E., Shahwan, T., Tural, H., 2011. Biosorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solution by natural spider silk. *Bioresource Technology* 102, 8807–8813.
- Pepper, K. W., Reichenberg, D., Hale, D. K., 1952. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. IV. Swelling and shrink age of sulfonated polystyrenes of different cross-linking. *Journal of the Chemical Society*, 3129–3136.
- Pipiska, M., Horni, M., Remenarova, L., Ausgustin, J., Lesny, J., 2010. Biosorption of cadmium, cobalt and zinc by moss rhytidiadelphus squarrosus in the single and binary component systems. *Acta Chimica Slovenica* 57, 163–172.
- Pirayesh, H., Khazaeian, A., 2012. Using almond (*Prunus amygdalus L.*) shell as a bio-waste resource in wood based composite. *Composites Part B43*, 1475–1479.
- Radke, C., Praunits, J., 1972. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution of activated carbon. *Industrial Engineering Chemistry Fundation* 11, 445–451.
- Rajputa, S., Pittman, C. U., Dinesh, M., 2016. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 468, 334–346.
- Ramachandra, T., Ahalya, N., Kanamadi, R., 2005. Biosorption: Techniques and Mechanisms. CES Technical Report 110 Centre for Ecological Sciences, Indian Institute of Science, Bangalore.
- Ramana, D. K. V., Reddy, D. H. K., Kumar, B. N., Harinath, Y., Seshaiyah, K., 2012. Removal of nickel from aqueous solutions by citric acid modified *Ceiba pentandra* hulls: Equilibrium and kinetic studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 90, 111–119.
- Rathod, M., Haldar, S., Basha, S., 2015. Nanocrystalline cellulose for removal of tetracycline hydrochloride from water via biosorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Ecological Engineering* 84, 240–249.
- Reddad, Z., Gérente, C., Andrès, Y., Ralet, M., Thibault, J., LeCloirec, P., 2002. Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers* 49, 23–31.

- Reddy, D., Seshaiyah, K., Reddy, A., Lee, S., 2012. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. *Carbohydrate Polymers* 88, 1077–1086.
- Redlich, O., Peterson, D., 1959. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry* 63, 1024–1026.
- Remenarova, L., Pipiska, M., Hornik, M., Rozložnik, M., Augustin, L., Lesny, J., 2012. Biosorption of cadmium and zinc by activated sludge from single and binary solutions: Mechanism, equilibrium and experimental design study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43, 433–443.
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M., Moreno-Castilla, C., 2003. Bioadsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon* 41, 323–330.
- Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., Fernández-Bolaños, J., 2008. Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource Technology* 99, 5261–5269.
- Ronda, A., Calero, M., Blázquez, G., Pérez, A., Martín-Lara, M. A., 2015a. Optimization of the use of a biosorbent to remove heavy metals: Regeneration and reuse of exhausted biosorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 51, 109–118.
- Ronda, A., Martín-Lara, M., Blázquez, G., Moreno-Bachs, N., Calero, M., 2013a. Copper biosorption in the presence of lead onto olive stone and pine bark in batch and continuous systems. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 33, 192–204.
- Ronda, A., Martín-Lara, M., Calero, M., Blázquez, G., 2013b. Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. *Ecological Engineering* 58, 278–285.
- Ronda, A., Martín-Lara, M., Calero, M., Blázquez, G., 2015b. Complete use of an agricultural waste: application of untreated and chemically treated olive stone as biosorbent of lead ions and reuse as fuel. *Chemical Engineering Research and Design* 104, 740–751.
- Ronda, A., Martín-Lara, M., Dionisio-Ruiz, E., Blázquez, G., Calero, M., 2013c. Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44, 466–473.
- Ronda, A., Martín-Lara, M. A., Almendros, A. I., Pérez, A., Blázquez, G., 2015c. Comparison of two models for the biosorption of Pb(II) using untreated and chemically treated olive stone: Experimental design methodology and adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 54, 45–56.
- Ronda, A., Martín-Lara, M. A., Dionisio-Ruiz, E., Blázquez, G., Calero, M., 2013d. Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44, 466–473.
- Ronda, A., Zassa, M. D., Martín-Lara, M., Calero, M., Canu, P., 2016. Combustion of a Pb(II)-loaded olive tree pruning used as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials* 308, 285–293.

- Rosas Rodríguez, N., 2001. Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del llobregat. Ph.D. thesis, Universidad Politecnica de Cataluña.
- Ruthven, D., 1984. Chitin Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, New York.
- Safa, Y., Bhatti, H., 2010. Factors affecting biosorption of direct dyes from aqueous solution. Asian Journal of Chemistry 22, 6625–6639.
- Safa, Y., Bhatti, H., 2011. Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of factorial design analysis. Chemical Engineering Journal 167, 35–41.
- Salazar-Rabago, J., Leyva-Ramos, R., 2016. Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. Journal of Environmental Management 169, 303–312.
- Salman, M., Athar, M., Farooq, U., 2015. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 14, 211–228.
- Salman, M., Athar, M., Farooq, U., Rauf, S., Habiba, U., 2014. A new approach to modification of an agro-based raw material for Pb(II) adsorption. Korean Journal of Chemical Engineering 14, 467–474.
- Santos, F. A., Alban, L., Frankenberg, C., Pires, M., 2016. Characterization and use of biosorbents prepared from forestry waste and their washed extracts to reduce / remove chromium. International Journal of Engineering Science and Technology 13, 327–338.
- Sarada, B., Prasad, M., Kumar, K., Murthy, C., 2013. Potential use of leaf biomass, *Araucaria heterophylla* for removal of Pb(II). International Journal of Phytoremediation 15, 756–773.
- Schiewer, S., Volesky, B., 1995. Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption. Environmental Science and Technology 29, 3049–3058.
- Sen, A., Pereira, H., Olivella, M. A., Villaescusa, I., 2015. Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent. International Journal of Environmental Science and Technology 12, 391–404.
- Sheng, P., Ting, Y., Chen, J., Hong, L., 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. Journal of Colloid and Interface Science 275, 131–141.
- Shroff, K., Vaidya, V., 2011. Effect of pre-treatments on biosorption of Ni(II) by dead biomass of *Mucor hiemalis*. Engineering in Life Sciences 11, 588–597.
- Shroff, K., Vaidya, V., 2012. Effect of pre-treatments on the biosorption of chromium(VI) ions by the dead biomass of *Rhizopus arrhizus*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 87, 294–304.
- Singh, A., Kumar, D., Gaur, J., 2008. Removal of Cu(II) and Pb(II) by *Pithophora oedogonia*: Sorption, desorption and repeated use of the biomass. Journal of Hazardous Materials 174, 623–634.

- Singh, A., Kumar, D., Gaur, J. P., 2012. Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor. *Water Research* 46, 779–788.
- Singh, R., Chadetrik, R., Kumar, R., Bishnoia, K., Bhatia, D., Kumar, A., Bishnoi, N., Singh, N., 2010. Biosorption optimization of lead(II), cadmium(II) and copper(II) using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling. *Journal of Hazardous Materials* 174, 623–634.
- Singha, B., Das, S., 2011. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 84, 221–232.
- Sips, R., 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *Journal of Chemical Physics* 16, 490–495.
- Skoog, D., West, D., 1987. *Análisis Instrumental* (2^a ed.). Nueva Editorial Interamericana, México.
- Sonune, A., Ghate, R., 2004. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination* 167, 55–63.
- Southichak, B., Nakano, K., Nomura, M., Chiba, N., Nishimura, O., 2006. *Phragmites australis*: A novel biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research* 40, 2295–2302.
- Sreenivas, K. M., Inarkar, M. B., Gokhale, S. V., Lele, S. S., 2014. Re-utilization of ash gourd (*Benincasa hispida*) peel waste for chromium(VI) biosorption: Equilibrium and column studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 455–462.
- Subbaiah, M., Kim, D.-S., 2016. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 128, 109–117.
- Sublet, R., Simonnot, M.-O., Boireau, A., Sardin, M., 2003. Selection of an adsorbent for lead removal from drinking water by a point-of-use treatment device. *Water Research* 37, 4904–4912.
- Sun, S., Wang, L., Wang, A., 2006. Adsorption properties of crosslinked carboxymethylchitosan resin with Pb(II) as template ions. *Journal of Hazardous Materials* 136, 920–937.
- Suteu, D., Malutan, T., Bilba, D., 2010. Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modeling. *Desalination* 255, 84–90.
- Swain, B., Mishra, C., Hong, H., Cho, S.-S., 2016. Selective recovery of pure copper nanopowder from indium-tin-oxide etching wastewater by various wet chemical reduction process: Understanding their chemistry and comparisons of sustainable valorization processes. *Environmental Research* 147, 249–258.
- Talebian, A., Keshtkar, A. R., Moosavian, M. A., 2016. Continuous biosorption of U (VI) and Fe (II) using *Cystoseira indica* biomass packed bed column: Breakthrough curves studies in single, binary and multi-component systems. *Korean Journal of Chemical Engineering* 32 (4), 1–10.
- Tam, N., Yao, M., 1998. Normalisation and heavy metal contamination in mangrove sediments. *Science of The Total Environment* 216, 33–39.

- Tang, X., Wang, H., Hou, M., Song, L., Zhou, C., Zhao, H., Shi, L., 2016. Highly efficient adsorption of cadmium(II) onto durable coconut fiber residue. *Desalination and Water Treatment* 57, 15098–15107.
- Taty-Costodes, V., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A., 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials* 105, 121–142.
- Temkin, M., Pyhev, V., 1940. Kinetics of ammonio synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochemical* 12, 327–356.
- Tenorio Rivas, G., 2006. Caracterización de la biosorción de corno con hueso de aceituna. Ph.D. thesis, Universidad de Granada.
- Terdkiatburana, T., Wang, S., Tadó, M., 2008. Competition and complexation of heavy metal ions and humic acid on MCM-22 and activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 139, 437–444.
- Toledano, A., Serrano, L., Pineda, A., Balu, A., Luque, R., Labidi, J., 2013. Fractionation of organosolv-lignin from olive tree pruning and its valorisation to simple phenolic compounds. *Chem Sus Chem* 6, 529–536.
- Tosun, I., 2012. Ammonium removal from aqueous solutions by clinoptilolite: Determination of isotherm and thermodynamic parameters and comparison of kinetics by the double exponential model and conventional kinetic models. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 9, 970–984.
- Toth, J., 1962. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. Akademiai Kiado, Budapest, Hungary.*
- Tran, V. S., Ngo, H. H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., Zhang, X., 2015. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource Technology* 182, 353–363.
- Tsekova, T., Todopova, D., Ganeva, S., 2010. Removal of heavy metals from industrial wastewater by free and immobilized cells of *Aspergillus niger*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 64, 447–451.
- Tunali, S., Çabuk, A., Akar, T., 2006. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chemical Engineering Journal* 115, 203–211.
- Vagheti, C., Lima, E., Royer, B., da Cunha, B., Cardoso, N., Brasil, J., Dias, S., 2009. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 162, 270–280.
- Vázquez, G., Calvo, M., Freire, M., González-Alvarez, J., Antorrena, G., 2009. Chestnut shell as heavy metal adsorbent: Optimization study of lead, copper and zinc cations removal. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1402–1414.
- Vegliò, F., Beolchini, F., 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* 44, 301–316.
- Vegliò, F., Beolchini, F., Prisciandaro, M., 2003. Sorption of copper by olive mill residues. *Water Research* 37, 4895–4903.

- Velazquez-Jimenez, L., Pavlick, A., Rangel-Mendez, J., 2013. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products* 43, 200–206.
- Venkatesh, P., Balraj, M., Ayyanna, R., Ankaiah, D., Arul, V., 2016. Physicochemical and biosorption properties of novel exopolysaccharide produced by *Enterococcus faecalis*. *LWT - Food Science and Technology* 68, 606–614.
- Vigneswaran, S., Ngo, H., Chaudhary, D., Hung, Y., 2004. *Physicochemical Treatment Processes*. Vol. 3. Human Press, New Jersey, Ch. Physico-chemical treatment processes for water reuse.
- Vijayaraghavan, K., Balasubramanian, R., 2015. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management* 160, 283–296.
- Vilar, V.J.P.; Botelho, C. L. J. B. R., 2008. Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column. *Bioresource Technology* 99, 5830–5838.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research* 38, 992–1002.
- Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., 2000. Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75, 812–816.
- Vogel, M., Günther, A., Rossberg, A., Li, B., Bernhard, G., Raff, J., 2010. Biosorption of U(VI) by the green algae *Chorella vulgaris* in dependence of pH value and cell activity. *Science of the Total Environment* 409, 384–395.
- Volesky, B., 1990. *Removal and recovery of heavy metals by biosorption*. CRC Press, Florida.
- Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59, 203–216.
- Volesky, B., 2003. *Sorption and Biosorption*. BV Sorbex, Montreal-St Lambert, Quebec, Canada.
- Wan, J., Chen, C., 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27, 195–226.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, Y., Li, C., Zhang, C., 2010. Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresource Technology* 101, 5808–5814.
- Wang, Y., Wang, X., Liur, M., Wang, X., Wu, Z., Yang, L., Xia, S., Zhao, J., 2012. Cr(VI) removal from water using cobalt-coated bamboo charcoal prepared with microwave heating. *Industrial Crops and Products* 39, 81–88.
- Webber, W., Van Vliet, B., 1979. *A general isotherm explicit in terms of solution concentration*. Environmental and Water Resources Laboratories, Michigan.
- Weber, W., Morris, J., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal Sanitary Engineering Division American Society Civil Engineering* 89, 31–60.

- Wilczak, A., Keinath, T., 1993. Kinetics of sorption and desorption of copper(II) and lead(II) on activated carbon. *Water Environment Research* 65, 238–244.
- Wise, L., Murphy, M., Daddieco, A., 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Technical Association Papers* 29, 210–218.
- Xu, P., Zenga, G., Huang, D., Hu, S., Feng, C., Lai, C., Zhao, M., Huang, C., Li, N., Wei, Z., Xie, G., 2013. Synthesis of iron oxide nanoparticles and their application in *Phanerochaete chrysosporium* immobilization for Pb(II) removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 419, 147–155.
- Yahaya, Y. A., Don, M. M., Bhatia, S., 2009. Biosorption of copper(II) on to immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials* 161, 189–195.
- Yan, G., Viraraghavan, T., 2003. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Research* 37, 4486–4496.
- Yang, R., Doong, S., 1985. Gas separation by pressure swing adsorption. *AIChE Journal* 31, 1829–1842.
- Yazici, H., M., K., Solak, M., 2008. Biosorption of copper(II) by *Marrubium globosum subsp. Globosum* leaves powder: Effect of chemical pre-treatment. *Journal of Hazardous Materials* 151, 669–675.
- Yee, N., Bennning, L., Phoenix, V., Ferris, E., 2004. Characterization of metal-cyanobacteria sorption reactions: a combined macroscopic and infrared spectroscopic investigation. *Environmental Science and Technology* 38, 775–782.
- Yu, Q., Kaewsarn, P., 2001. Desorption of Copper from a biosorbent derived from the marine alga *Durvillaea potatorum*. *Separation Science and Technology* 36, 1495–1507.
- Yun, Y., Park, D., Park, J., Volesky, B., 2001. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environmental Science and Technology* 35, 4353–4358.
- Zein, R., Suhaili, R., Earnestly, F., Indrawati, Munaf, E., 2010. Indrawati y Munaf E; Removal of Pb(II), Cd(II) and Co(II) from aqueous solution using *Garcinia mangostana L.* fruit shell. *Journal of Hazardous Materials* 181, 52–56.
- Zhang, Y., Ghaly, A., Li, B., 2012. Physical properties of rice residues as affected by variety and climatic and cultivation conditions in three continents. *American Journal of Applied Sciences* 9, 1757–1768.
- Zhang, Y., Liu, W., Xu, M., Zheng, F., Zhao, M., 2010. Study of the mechanisms of Cu(II) biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass. *Journal of Hazardous Materials* 178, 1085–1093.
- Zhang, Y., Zhao, J., Jiang, Z., Shan, D., Lu, Y., 2014. Biosorption of Fe(II) and Mn(II) ions from aqueous solution by rice husk ash. *BioMed Research International* 2014, 1–10.
- Zhou, D., Zhang, L., Guo, S., 2005. Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads. *Water Research* 39, 3755–3762.

Zulkali, M., Ahmad, A., Norulakmal, N., 2006. *Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution. *Bioresource Technology* 97, 21–25.