

UNIVERSIDAD DE GRANADA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA



Tesis Doctoral

Para obtener el grado de Doctor con mención Europea

Por

Saloua Ben Driss Alami

Aprovechamiento de hueso de aceituna

BIOSORCIÓN de iones metálicos

Directores:

Leopoldo Nieto Martínez: Profesor Catedrático de la Universidad de Granada

Salvador Rodríguez Vives: Profesor Titular de la Universidad de Granada

José Antonio Giménez Casares: Profesor Titular de la Universidad de Granada

Julio 2010

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Saloua Ben Driss Alami
D.L.: GR 3795-2010
ISBN: 978-84-693-6025-5

Agradecimiento

Al profesor Dr. Leopoldo Martínez Nieto y a los codirectores Dr. Salvador Rodríguez Vives y Dr. José Antonio Giménez Casares por la orientación, la ayuda y el apoyo recibidos desde el primer día que se empezó la trayectoria de realización de este trabajo de investigación.

A la Dra. Catherine Faur y al Director del Laboratorio CIRAD-016-Universidad de Montpellier II Dr. Alain Grasmick por su disposición durante el desarrollo de mis prácticas

A Dr. Gassan Hodaifa Merí por su ayuda en los trabajos realizados.

De igual forma, agradezco a todos mis compañeros, mis amigos en España, Francia y Marruecos por sus diferentes contribuciones.

A mis padres

A mis hermanos

A Consuelo

A Inma

Índice

Resumen.....	1
Résumé.....	4
I. Introducción.....	20
I.1 Industria de producción de aceite de oliva.....	23
I.1.1. Proceso Tradicional.....	24
I.1.2. Proceso de tres y dos fases.....	25
I.2 Industria de las aceitunas de mesa.....	28
I.3 Generación y aprovechamiento de los residuos generados en ambas industrias.....	29
I.3.1. Residuos líquidos.....	29
I.3.1.1 Problema de las aguas residuales de la extracción del aceite de oliva.....	29
I.3.1.2 Problema de las aguas residuales de la industria de aderezo.....	33
I.3.2. Los residuos sólidos de ambas industrias.....	34
I.3.2.1 El orujo.....	35
I.3.2.2 El alpeorujo.....	35
I.3.2.3 El hueso de aceituna.....	36
I.4 Legislación para el tratamiento de los efluentes.....	44
I.5 Referencias.....	52
I*. Objetivo del trabajo.....	56
II. Biosorción.....	57
II.1 Definición de biosorción.....	59
II.1.1 Naturaleza del adsorbente.....	63
II.1.2 Naturaleza del adsorbato.....	70
II.2 Mecanismo de biosorción.....	72
II.3 Influencia de diferentes parámetros en el proceso de biosorción.....	78
II.3.1 Composición físico químico del adsorbente y del adsorbato.....	78
II.3.2 Concentración del adsorbente y del adsorbato.....	79
II.3.3 Pretratamiento del adsorbente.....	80
II.3.4 Temperatura.....	81
II.3.5 pH.....	82
II.3.6 Interferencia de algunos metales en la adsorción de otros.....	84
II.3.7 Sistema de contacto.....	85
II.4 Desorción y regeneración de la biomasa.....	86
II.5 Cinética de proceso.....	87
II.6 Equilibrio del proceso.....	87
II.7 Referencias.....	90
III. Materiales y Métodos.....	99
III.1 Materiales.....	99
III.2 Métodos Analíticos.....	100
III.3 Preparación de la biomasa.....	111
III.3.1 Determinación Estructural del hueso de aceituna.....	111
III.3.1.1 Determinación de la porosimetría del hueso.....	111
III.3.1.2 Determinación de la superficie BET.....	113
III.3.1.3 Microanálisis.....	114
III.3.2 Determinación química de la superficie del hueso.....	115
III.3.2.1 Determinación de punto de carga nulo.....	115
III.3.2.2 Determinación de grupos funcionales de la superficie (Método de Boehm).....	116
III.3.2.3 Determinación del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina.....	117
III.4 Procedimiento experimental.....	119

III.4.1	Preparación de biomasa.....	119
III.4.2	Preparación de la solución del metal.....	120
III.4.3	Preparación de los experimentos.....	120
III.4.3.1	Sistema en discontinuo.....	120
III.4.3.2	Sistema en continuo.....	123
III.4.3.3	Aplicación a escala planta piloto.....	125
III.5	Referencias.....	128
IV.	Resultados y Discusión.....	129
IV.1	Determinación de las características físico químicas de la biomasa.....	129
IV.1.1	Análisis elemental.....	129
IV.1.2	Contenido lignocelulósico.....	129
IV.1.3	Punto de carga nula de la biomasa.....	129
IV.1.4	Determinación de grupos ácidos y básicos de la superficie de la biomasa.....	130
IV.1.5	Determinación estructural del hueso de aceituna.....	130
IV.1.5.1	Superficie de BET.....	130
IV.1.5.2	Porosidad.....	132
IV.1.5.3	Microanálisis.....	132
IV.2	Determinación de las características del metal.....	135
IV.3	Resultados del estudio en discontinuo.....	137
IV.3.1	Influencia de pretratamiento de biomasa.....	138
IV.3.2	Influencia de velocidad de agitación.....	141
IV.3.3	Influencia de tamaño de partícula.....	145
IV.3.4	Influencia de concentración de biomasa y de metal.....	148
IV.3.5	Influencia de temperatura.....	155
IV.3.6	Desorción del metal.....	158
IV.3.7	Influencia de pH.....	159
IV.4.	Estudio de la cinética y el equilibrio.....	166
IV.4.1.	Estudio cinético.....	166
IV.4.1.1	Ecuación de pseudo-primer orden.....	167
IV.4.1.2	Ecuación de pseudo- segundo orden.....	167
IV.4.1.3	Ecuación de Elovish.....	168
IV.4.2.	Estudio de equilibrio.....	180
IV.4.2.1	Modelo de Langmuir.....	181
IV.4.2.2	Modelo de Freundlich.....	182
IV.4.2.3	Modelo de Sips.....	182
IV.4.3	Estudio termodinámico del proceso.....	189
IV.4.4	Uso de hueso de aceituna para adsorción de otros metales y su competición con el hierro.....	193
IV.5	Estudio en continuo.....	197
IV.5.1	Curva de saturación.....	198
IV.5.2	Ciclos de regeneración.....	202
IV.5.3	Aplicación a escala piloto.....	213
IV.5.4	Aplicación a escala industrial actual.....	228
IV.5.5	Una nueva alternativa de aprovechamiento de hueso de aceituna.....	229
IV.6.	Referencias.....	232
V.	Conclusiones.....	238
V*.	Conclusions.....	241
VI.	Nomenclatura.....	244
VII.	Trabajos realizados.....	246

Resumen

El aprovechamiento de los residuos agroalimentarios, es una de las soluciones para la eliminación de los contaminantes de la industria que los genera. El hueso de aceituna es uno de estos residuos que ha encontrado algunas salidas, entre ellas usarlo como bioadsorbente de iones metálicos.

En este trabajo, después de realizar una revisión bibliográfica del tema, se realizó en primer lugar una caracterización física y química del hueso de aceituna. Para ello se han determinado parámetros como la superficie BET, la estructura superficial mediante fotografía en tres dimensiones SEM y la fijación del metal adsorbido mediante microanálisis, como indicadores de la naturaleza física del hueso de aceituna. En cuanto a las características químicas se han realizado un análisis elemental, el punto de carga nula, los grupos funcionales que presenta la superficie del hueso y el contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina.

El metal elegido como metal principal –adsorbato- en este trabajo es el hierro, debido a que la investigación realizada tiene como origen los trabajos anteriormente realizados sobre el tratamiento de aguas de lavado de aceite y aceituna utilizando el proceso pseudo Fenton usando el hierro como catalizador. Este proceso se encuentra actualmente patentado. Las aguas así tratadas contienen una determinada cantidad de hierro disuelto. La idea inicial, por tanto, era ver si se puede eliminar el hierro que queda en el agua final después de someterlo a una precipitación previa y posteriormente mediante la instalación de filtros de hueso de aceituna, como adsorbente.

El estudio en discontinuo se realizó para determinar los factores que puedan afectar a la adsorción como la velocidad de agitación, el pretratamiento del hueso de aceituna, el tamaño de la partícula del hueso, la cantidad de hueso, la concentración del metal elegido, el pH del medio, la temperatura y la influencia de otros metales. En este caso se eligió cromo, cadmio y arsénico

La desorción del metal se ha hecho con HCl para determinar el tipo del mecanismo y los posibles ciclos de regeneración realizados en continuo.

A escala piloto se ha estudiado un sistema de adsorción arena –hueso- carbón activo como un tratamiento terciario de depuración de aguas de lavado de aceite y de aceituna después de tratarla con el proceso pseudo Fenton.

Los resultados de la primera parte del trabajo demuestran que el hueso de aceituna es un material no poroso con una superficie de BET $<1\text{m}^2/\text{g}$, algo que se confirma con las fotos de SEM.

La determinación del punto de carga nula se encuentra en $\text{pH}_{\text{PCZ}}=5,7$, los grupos funcionales revelados por el método de Boehm son los grupos carboxílicos, fenólicos y básicos, se trata de un residuo de carácter lignocelulosico con un porcentaje de celulosa de 24% y de 41% de lignina.

El punto de precipitación del hierro ($\text{pH}>3,5$) y de los otros metales ha sido determinado por el programa Hydra Medusa. Dicho punto nos determina el intervalo en que es posible la adsorción de los metales.

Los resultados obtenidos mediante el estudio en discontinuo indican que la capacidad de adsorción del hierro con el hueso de aceituna aumenta con el aumento de la cantidad de la biomasa y con la disminución del tamaño de la partícula es decir cuanto mayor es la superficie de contacto ofrecida, con el aumento de la concentración del metal y con el aumento de la temperatura ($5-70^\circ\text{C}$). El pH se ha mostrado como el parámetro más sensible ya que al aumentar el pH la adsorción se encuentra dificultada debido a la precipitación del metal. También cabe señalar que a un pH inferior al pH de precipitación del metal, la adsorción del hierro por el hueso de aceituna ocurre por cambio de iones H^+ liberados por la biomasa con los iones de Fe^{3+} encontrados en el medio. La capacidad de adsorción del hierro no se afecta por la presencia del Cr(VI) mientras que la presencia de As y de Cd provoca precipitación del metal.

Para el ajuste de los valores experimentales y el estudio de la cinética del proceso se han estudiado tres modelos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. Los valores experimentales se ajustan bien con los tres modelos aunque cabe señalar que el mejor ajuste es el que se produce con el modelo pseudo segundo orden.

En cuanto al estudio del equilibrio, los resultados experimentales se ajustaron a tres modelos para estudiar el equilibrio del proceso: el modelo Langmuir, el de Freundlich y el de

Sips. El mejor ajuste se ha obtenido con el modelo de Sips ya que el equilibrio es rápido lográndolo en todos los casos en menos de 20 min. Los ajustes matemáticos en todo el trabajo se han realizado con Matlab.

Los resultados de la desorción y de las características de biomasa, junto con los valores obtenidos de la E_a indican que la adsorción del hierro con el hueso de aceituna es de tipo cambio iónico, los valores negativos de ΔG indican que se trata de un proceso espontáneo algo que se confirma con el valor positivo obtenido de ΔS , el valor positivo de ΔH indica que se trata de un proceso endotérmico.

El estudio en continuo demuestra que se pueden realizar hasta tres ciclos de regeneración del filtro de hueso de aceituna. Los espectros de microanálisis revelan la presencia de los picos del hierro después de su adsorción por el hueso y la desaparición de los mismos después de cada lavado con HCl (0,1N).

A escala piloto, la mejor combinación de los filtros de arena, hueso y carbón activo como tratamiento terciario de aguas de lavado de aceite y aceituna después del proceso pseudo Fenton, ha sido la que empieza con filtro de hueso para retener los microfloculos del hierro que se escapan del decantador y adsorber los iones Na^+ procedentes de NaOH usado para la precipitación del hierro utilizado como catalizador en dicho proceso, seguido por un filtro de arena gruesa que retiene el resto de materia orgánica y por último un filtro de carbón activo grueso.

Para aprovechar los lodos de hidróxido de hierro resultantes de la precipitación del hierro usado en el proceso pseudo Fenton, se ha pensado en recubrir el hueso de aceituna con estos hidróxidos con el objeto de tener un posible adsorbente de metales pesados. Según los primeros resultados, este posible adsorbente ha demostrado su eficacia en adsorción de metales como cromo, cadmio y arsénico en comparación con el hueso de aceituna solo, y eso debido a que la estructura de los hidróxidos ofrece más superficie de contacto con los metales y por supuesto más adsorción de estos últimos. La investigación seguirá adelante en cuanto a los ensayos de la mejor preparación de la biomasa y otros aspectos del proceso.

Résumé

La réutilisation des résidus agro-alimentaires est l'une des solutions adéquates pour réduire leurs volumes de production et de créer des nouvelles voies de la valorisation. Les noyaux d'olive sont parmi ces résidus (extraction d'huile d'olive et préparation des olives de table), sont très répandus au niveau des pays méditerranéens

A l'heure actuelle, l'utilisation des noyaux d'olive pour l'adsorption en phase aqueuse se situe à l'échelle du laboratoire avec certaine application industrielle

Tout d'abord, un récapitulatif des principales études menées dans ce domaine est proposé. Dans un premier temps, une synthèse bibliographique est présentée qui rassemble les différentes voies de réutilisation des noyaux d'olives. Dans un second temps, les études de biosorption des ions métalliques sont abordées misant l'accent sur les facteurs qui influent sur l'adsorption (comme la concentration d'adsorbent et d'adsorbat, la nature du matériel adsorbent, la température, le pH et enfin les phénomènes de compétition et de sélectivité), la cinétique, l'équilibre et la désorption. En suite, certaines applications industrielles envisagées grâce à des études pilotes sont détaillées, chacune des eux se positionne dans des filières de traitement de l'eau.

L'étude expérimental a mené durant cet oeuvre a pour objet de déterminer les caractéristiques physiques et chimiques de cette biomasse résiduelle pour qu'on puisse avoir sa capacité d'adsorption.

Le métal principal choisi comme adsorbant dans ce travail est le Fe(III). L'origine de ce choix est dû que les travaux de recherche qui sont récemment réalisés sur le traitement des eaux du lavage d'huile et olive et des olives en utilisant le processus Pseudo Fenton en présence du Fe(III) comme catalyseur. L'idée de notre travail est de voir, si on peut éliminer le Fe(III), qui reste dans l'eau finale après l'avoir soumis à une précipitation préalable, par l'installation des filtres des noyaux d'olive, comme adsorbants.

L'étude en discontinu a été effectuée pour déterminer les facteurs qui affectent l'adsorption comme la vitesse d'agitation, le prétraitement, la taille de la particule des noyaux et sa quantité, la concentration du métal choisi, le pH du milieu, la température ainsi que l'influence des autres métaux (Cr(VI), Cd(II) et As(IV)).

La desorption du métal a été faite avec HCl pour déterminer le type du mécanisme et les cycles possibles de régénération que se peuvent se réaliser en mode continu, en suite, on a étudié la possibilité de régénération de biomasse au cas des applications industrielles.

Pour étudier l'influence des autres métaux sur l'adsorption du fer par les noyaux d'olive, des expériences d'adsorption des mélanges des ions sont réalisées en mode continu et en discontinu. Les ions métalliques choisis dans ce cas sont Cr(IV), Cd(II) et As(V)

Pour l'application à l'échelle pilote, on a étudié une série des filtres formée de combinaison du filtre de sable, des noyaux d'olive et de charbon actif pour améliorer la qualité d'eau du lavage d'huile d'olive et des olives après avoir soumis à un processus oxydant pseudo Fenton. La précipitation du fer qu'a été déjà utilisé comme un catalyseur dans le processus pseudo Fenton produit une quantité considérable de boues qui peut être recyclées vers l'entrée de la plante pilote ou être prouver un nouveau adsorbant en pouvant utiliser cetttes dernières en couvrant les particules des noyaux d'olive afin d'améliorer leur capacité d'adsorption.

Dans le cadre de ce travail, les valeurs expérimentales sont obtenues on basant sur les méthodes analytiques qui suivent:

- Détermination de fer : Méthode de colorimétrie en utilisant le kit de Spectroquant (Fe: 1.14761.0001).
- Détermination des Chlorures : Méthode de colorimétrie en utilisant le kit de Spectroquant (Cl- 1.14897.001).
- Détermination d'ions de sodium : Chromatographie d'ions (CI)
- Détermination de demande chimique d'oxygène (mg/l O₂) : Méthode d'oxydation avec dichromate potassique suit par digestion des échantillons durant 2h à 150°C.
- Détermination d'arsenic : Technique de spectrométrie de masse (ICP)
- Détermination du chrome (VI) : Méthode de difenilcarbazine
- Détermination de cadmium : Technique de spectrométrie de masse (ICP)
- Détermination des phénols : Méthode de chlorométrie avec 4-aminoantipirine par Kit de Spectroquant (Phénol 1.00856.0001)
- Détermination du point de précipitation de métal : Programme Hydra Médusa
- Détermination du point de charge nulle de biomasse : Méthode citée dans la bibliographie par Newcombe (1993), Ferro-Garcia (1998) et Rivera Ultrilla (1998-2001).

- Détermination des groupes acides et basiques de surface de biomasse : Méthode de Boehm (1990).
- Détermination du contenu ligno-cellulosique : Normes de TAPPI (1978).
- Détermination de porosimétrie des noyaux d'olive : Porosimétrie au Mercure : (porosimètre de Thermo Électron Corporation, série 440 et 140 Pascal).
- Microanalyse des noyaux d'olive : SEM (Microscope Électronique à Balayage) permettant la capture des microphotographies des noyaux d'olive, accompagné par des spectres de microéléments de chaque échantillon.
- Détermination de superficie spécifique : Adsorption d'azote selon la méthode de BET. (Brauner, Emmett et Teller, 1938) (analyste Micrometrics 2010 après avoir dénazifié les échantillons à 300°C pendant 24 heures).

Les résultats obtenues dans la première partie du travail montrent que les noyaux d'olive ce sont des matières de nature non poreuse (photos SEM) avec une valeur de surface de BET < 0,6 m²/g.

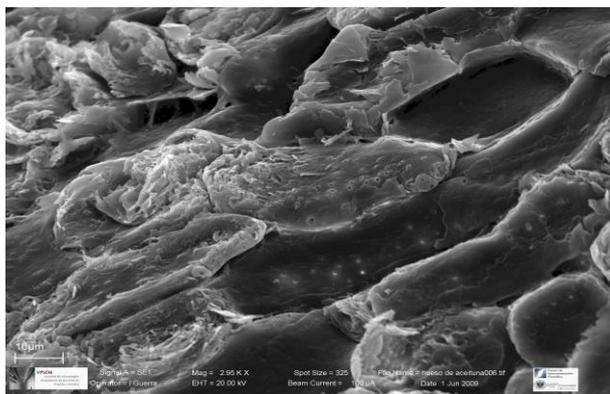


Figure 1 Image tridimensionnelle de surface d'une particule de noyau d'olive

* Image tridimensionnelle d'une particule de noyau d'olive (1 cm= 100, 20 et 10µm)

Table 1 Résultats des caractéristiques physico- chimiques de noyaux d'olive

Paramètres		Valeur	
Analyse élémentaire (%)	Carbone	50,8	
	Oxygène	42,7	
	Hydrogène	7,1	
	Nitrogène	0,48	
	Sulfure	0,04	
Produit ligno cellulosique (g /Kg)	Lignine	410	
	Hémicellulose	342	
	Cellulose	248	
COT(mg/L)*		Négligeable	
Phénol libéré (mg/L)*		<0,5	
Graisses (%)*		Négligeable	
Groupes acides de la superficie (meq/g) <i>B.L= Biomasse lavée</i> <i>B.N.L= Biomasse non lavée</i>	G. carboxyliques fortes	<i>B.L</i>	<i>B.N.L</i>
		1,1	1,2
	Groupes carboxyliques débiles	0,025	0,125
	Groupes phénoliques	1,47	1,6
Groupes basiques de superficie (meq/g)		0,5	0,5
pH point de charge nulle		5,75	
Volume des pores (cm ³ /g)	V _{Macropores}	0,163	
	V _{Micropores}	0,034	
Superficie spécifique de BET (m ² /g)		0,600	

*Données bibliographiques

Selon le programme Hydra Médusa, on obtient des diagrammes d'espèce de différents métaux selon leur concentration, la figure 2 montre que le pH de précipitation du Fe(III) est égale à 20 mg/l quand sa concentration vaut pH=3

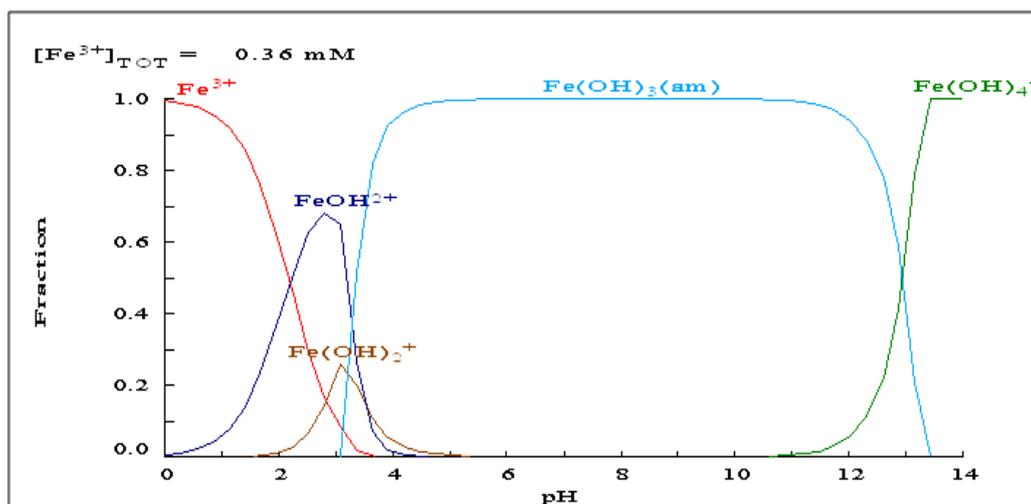


Figure 2 Dominance d'espèce du fer en fonction de pH et la concentration initiale. $Fe_0 = 20$ (mg/l)

Les résultats obtenus en mode discontinu indiquent que la capacité d'adsorption du Fe(III) varie en fonction des différents facteurs.

- Influence de type de prétraitement de la biomasse :

Table 2 Influence de type de prétraitement sur la capacité d'adsorption

Numero d'échantillon	1	2	3	4	5
Type de pretraitement	H.S.L	H.L	H.E.H	H.E.AE	H.E.H.AE
q_{eq} (mg/g)	0,381	0,298	0,225	0,209	0,192

H.S.L= noyau sans lavage, H.L= noyau lavé avec l'eau chaude, H.E.H= noyau lavé avec hexane, H.E.AE= noyau lavé avec acétate d'éthyle, H.E.H.AE= noyau lavé avec hexane et acétate d'éthyle.
 q_{eq} = Capacité d'adsorption de Fe(III) en équilibre

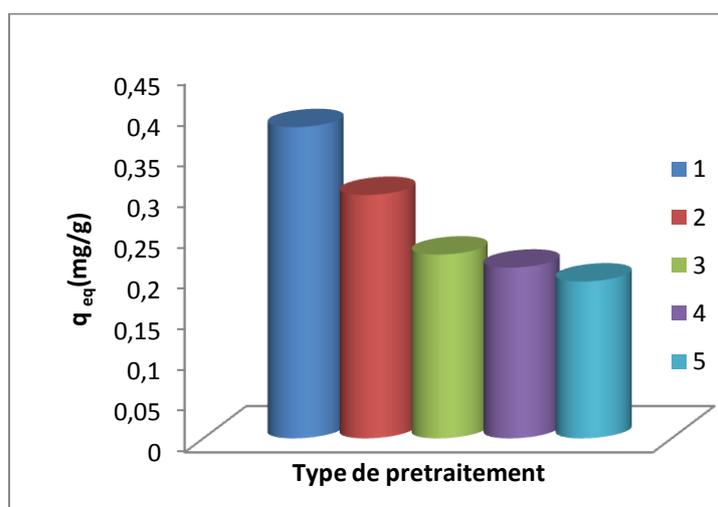


Figure 3 Influence du prétraitement sur la capacité de l'adsorption

$C_0 = 20$ mg/l; $m = 7,5$; $T = 20^\circ C$; $V = 200ml$; $pH = 2,96$.

- Influence de vitesse d'agitation

Table 3 Variation de capacité d'adsorption en fonction de la d'agitation

Vitesse d'agitation (rpm)	0	60	75	117
q_{eq} (mg/g)	0,19	0,2	0,21	0,3
Temps $_{eq}$ (min)	210	80	30	20

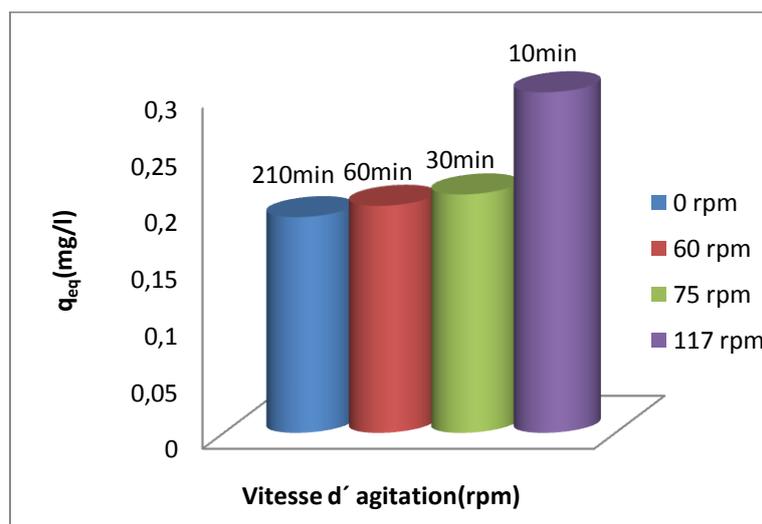


Figure 4 Variation de capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation.

$C_0 = 20 \text{ mg/l}$; $m = 7,5$; $T = 20^\circ\text{C}$; $V = 200\text{ml}$; $pH = 2,96$.

- Influence de taille des particules des noyaux d'olive

Table 4 Influence de taille de particule sur la capacité d'adsorption

Fraction	1	2	3	4	5
Taille (mm)	<4,76*	3-2	2-1,4	1,4-1	<1
q (mg/g)	0,298	0,318	0,341	0,371	0,396

*taille de noyaux à la sortie du séparateur des noyaux et de pulpe

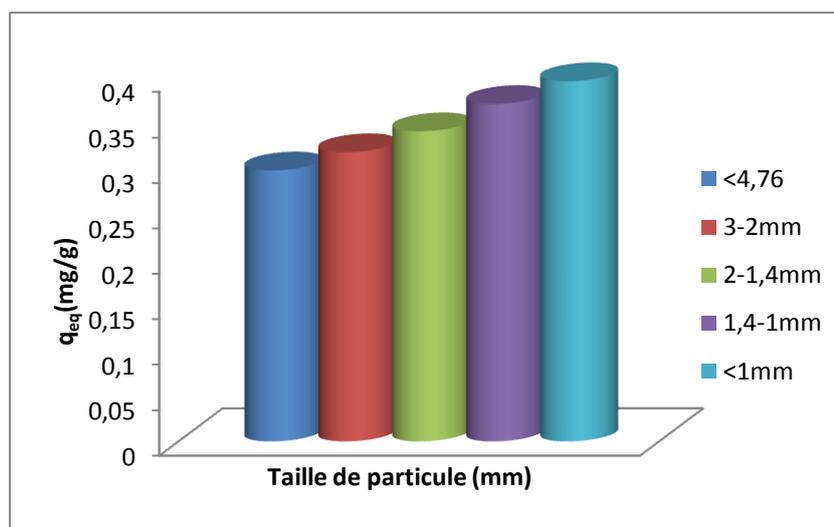


Figure 5 Influence de taille de particule de noyau sur la capacité d'adsorption

$C_0 = 20\text{mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,25$, $V = 200\text{ml}$, V de agitación = 117rpm

- Influence de la quantité de biomasse

Table 5 Capacité d'adsorption du fer par les noyaux d'olive et le pourcentage du fer éliminé en fonction de la quantité de biomasse employée.

Concentration de biomasse(g)	5	7,5	10	15	20
$q(\text{mg/g})$	0,249	0,299	0,216	0,174	0,138
% Fer _{ads}	31,455	55,950	54,335	64,280	67,750

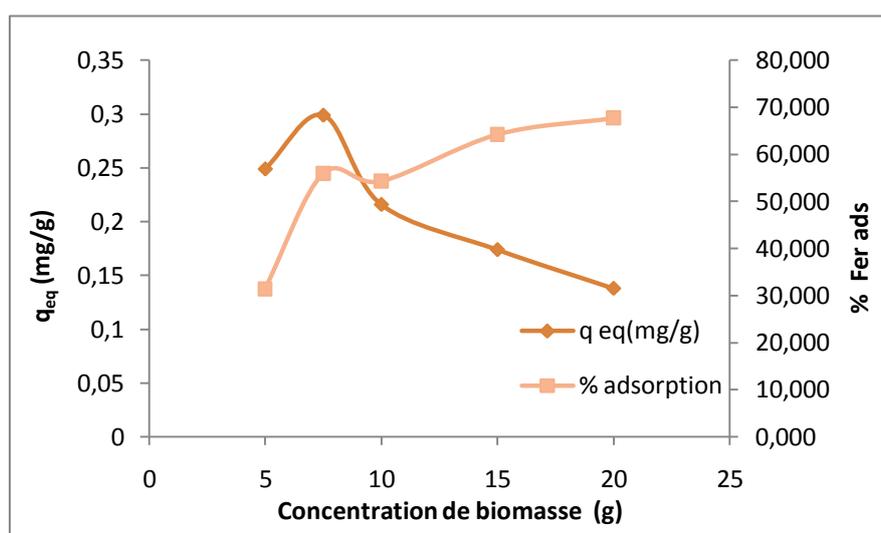


Figure 6 Influence de quantité de biomasse sur la capacité d'adsorption de cette dernière sur le pourcentage d'adsorption

$C_0 = 20\text{mg/L}$, $\Phi < 4,76 \text{ mm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,96$, $V = 200\text{ml}$, V de agitation = 117rpm.

- Influence de concentration du fer

Table 6 Influence de concentration de métal sur la capacité d'adsorption

Concentration du fer (mg/l)	5	10	15	20	30	40	50	70	80	90	100
q(mg/g)	0,059	0,121	0,201	0,298	0,383	0,596	0,687	0,820	0,883	0,928	1,010

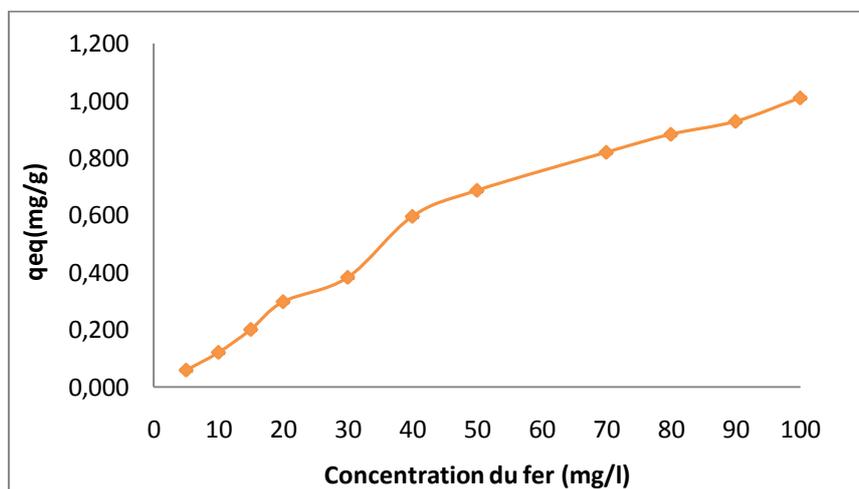


Figure 7 Influence de concentration du fer sur la capacité d'adsorption de

$C_0 = 5-100\text{mg/L}$, $\Phi < 4,76\text{ mm}$, $m=7,5\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$, $V= 200\text{ml}$, $\text{pH}= 2,5-3,7$, $V\text{ de agitation}=117\text{rpm}$

- Influence de température

Table 7 Influence de température sur la capacité d'adsorption

Température (°C)	5	20	30	50	70
q _{eq} (mg/g)	0,212	0,298	0,343	0,448	0,497

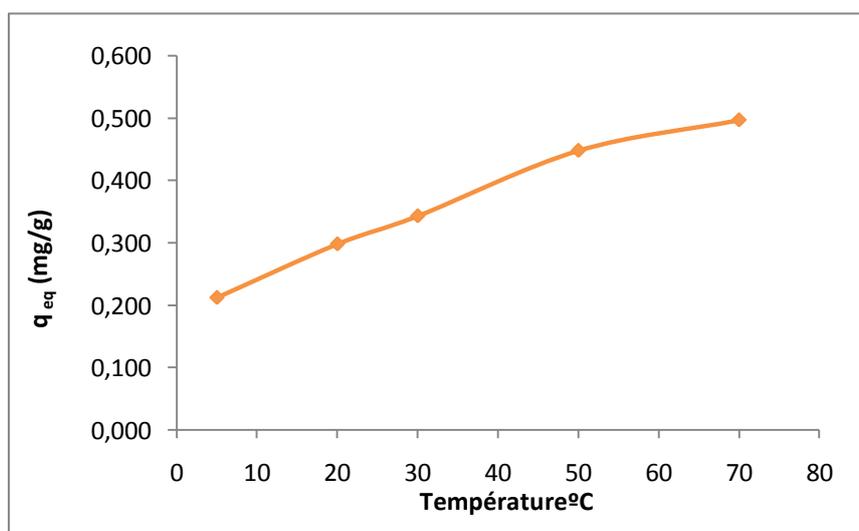


Figure 8 Influence de température sur la capacité d'adsorption

$C_0 = 20\text{ (mg/L)}$; 7,5 g de biomasse; $T= 5-70\text{ }^\circ\text{C}$; Volume=200ml, $V\text{ de agitation}=117\text{rpm}$, $\text{pH}= 2,98$.

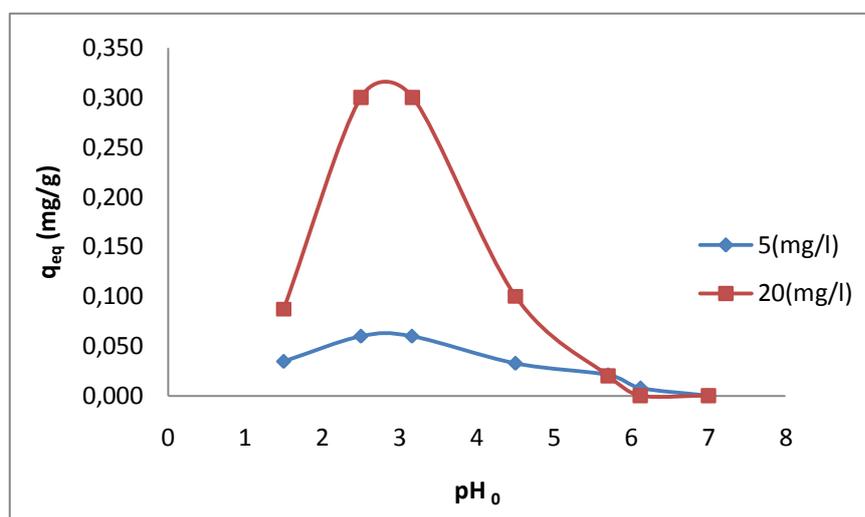
- Influence de pH

Table 8 Influence de pH sur la capacité d'adsorption

$C_0 = 5-20 \text{ mg/L}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitation: } 117 \text{ rpm}$

pH	1,5	2,5	3,16	4,5	5,7	6,12	7
$C_0 = 5,160 \text{ (mg/l)}$	3,864	2,900	2,770	3,937	4,374	4,870	0,000
* $C_{\text{ads}} \text{ (mg/l)}$	1,296	2,260	2,390	1,223	0,786	0,290	5,160
$q \text{ (mg/g)}$	0,035	0,060	0,060	0,033	0,021	0,008	0,000
$C_0 = 19,880 \text{ (mg/l)}$	16,563	8,890	8,890	16,913	17,496	0,000	0,000
* $C_{\text{ads}} \text{ (mg/l)}$	3,317	10,990	10,990	2,967	2,384	19,880	19,880
$q \text{ (mg/g)}$	0,087	0,300	0,300	0,100	0,020	0,000	0,000

* C_{ads} = concentration résiduel du métal dans le milieu liquide

Figure 9 Influence de pH sur la capacité d'adsorption

$C_0 = 5-20 \text{ mg/L}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitation} = 117 \text{ rpm}$

- Désorption du métal

Table 9 Pourcentage de désorption du fer en fonction de la concentration de HCl

$C_0 = 50-20 \text{ mg/L}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $V \text{ HCl} = 100 \text{ ml}$, $V \text{ de agitation: } 117 \text{ rpm}$, $\text{Temps de contact} = 15 \text{ min}$

Concentration de HCl(M)	% désorption $C_0 = 50 \text{ (mg/L)}$	% désorption $C_0 = 20 \text{ (mg/L)}$
0	0	0
0,05	62,397	69,109
0,1	97,970	93,524
0,2	93,305	93,123
0,3	88,251	93,390

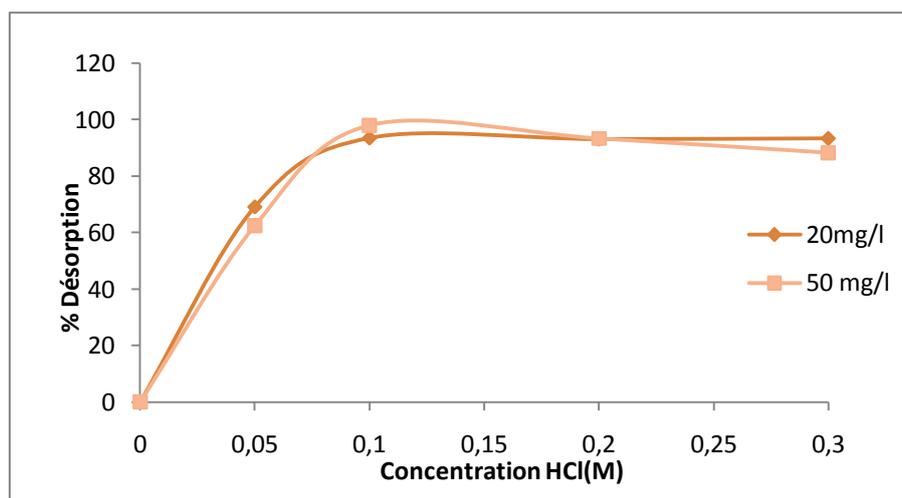


Figure 10 Pourcentage de désorption du métal en fonction de la concentration de HCl

$$C_0=20-50 \text{ mg/L } m=7,5\text{g, } V_{HCL}=100\text{ml, } T= 20 \text{ }^\circ\text{C, } t= 15\text{min}$$

- Cinétique de l'adsorption

Deux intervalles du temps sont étudiés, 90 et 360 (min). Les résultats expérimentaux sont ajustés à trois modèles cinétiques : Pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et Elovich. Les ajustements mathématiques ont été effectués sous Matlab. Les deux premières figures représentent la cinétique de l'adsorption à différentes températures et les deux dernières figures représentent la cinétique de l'adsorption des différents concentrations initiales de Fe(III) et a température constante.

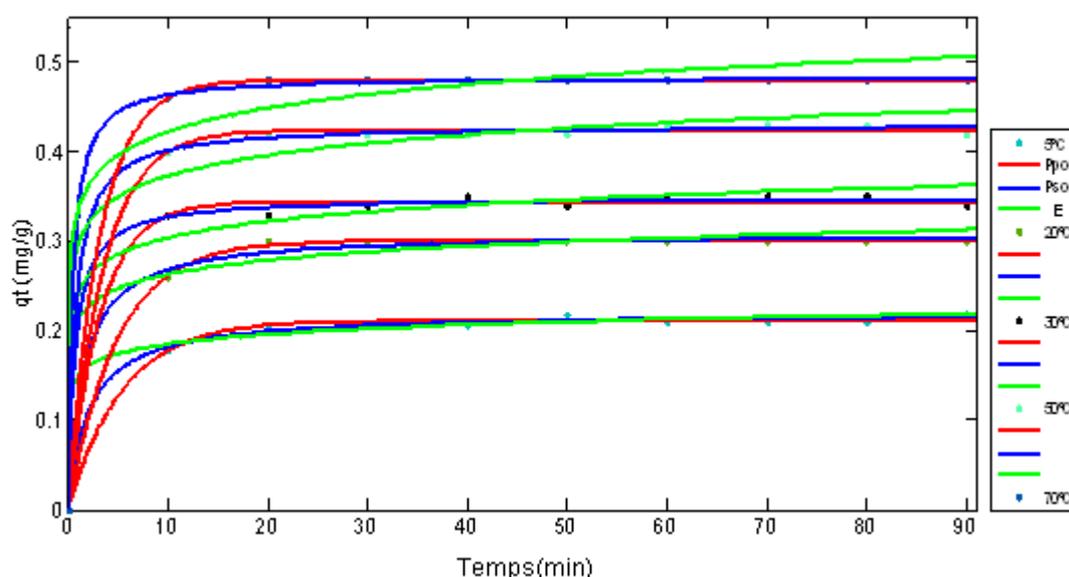


Figure 101 Ajustement mathématique des trois modèles choisis

$$C_0= 20 \text{ mg/l, } m= 7,5, V= 200 \text{ ml, } V \text{ de agitation}= 117 \text{ rpm, } pH_0=2,96, T= 5-70^\circ\text{C, } t= 90\text{min.}$$

*Ppo=Pseudo du premier ordre, Pso=Pseudo du deuxième ordre, E=Elovich

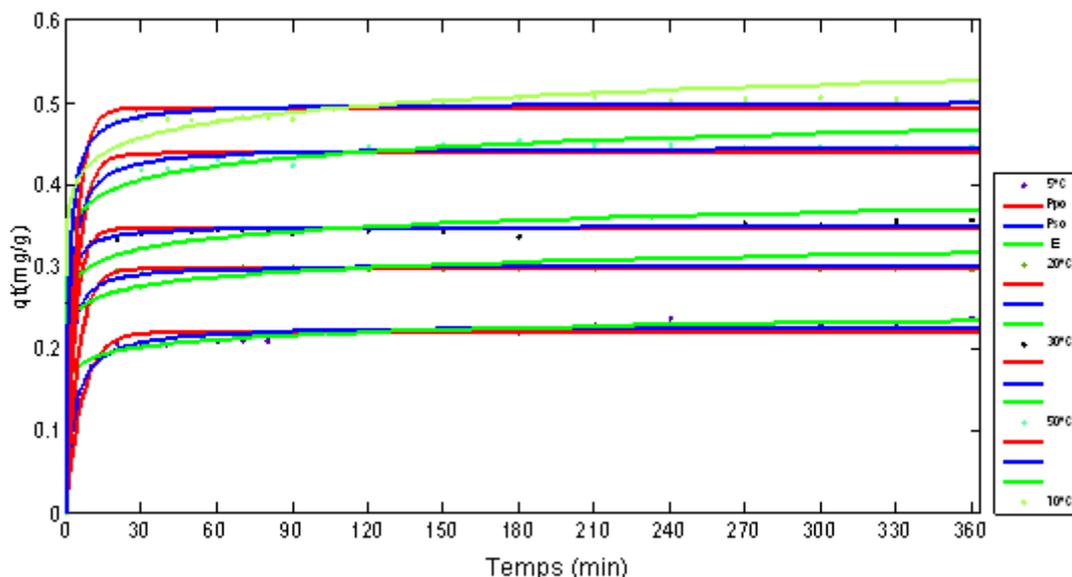


Figure 112 Ajustement mathématique des trois modèles choisis

$C_0 = 20 \text{ mg/l}$, $m = 7,5$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitation} = 117 \text{ rpm}$, $pH_0 = 2,96$, $T = 5-70^\circ\text{C}$, $t = 360 \text{ min}$.

*Ppo=Pseudo du premier ordre, Pso=Pseudo du deuxième ordre, E=Elovich

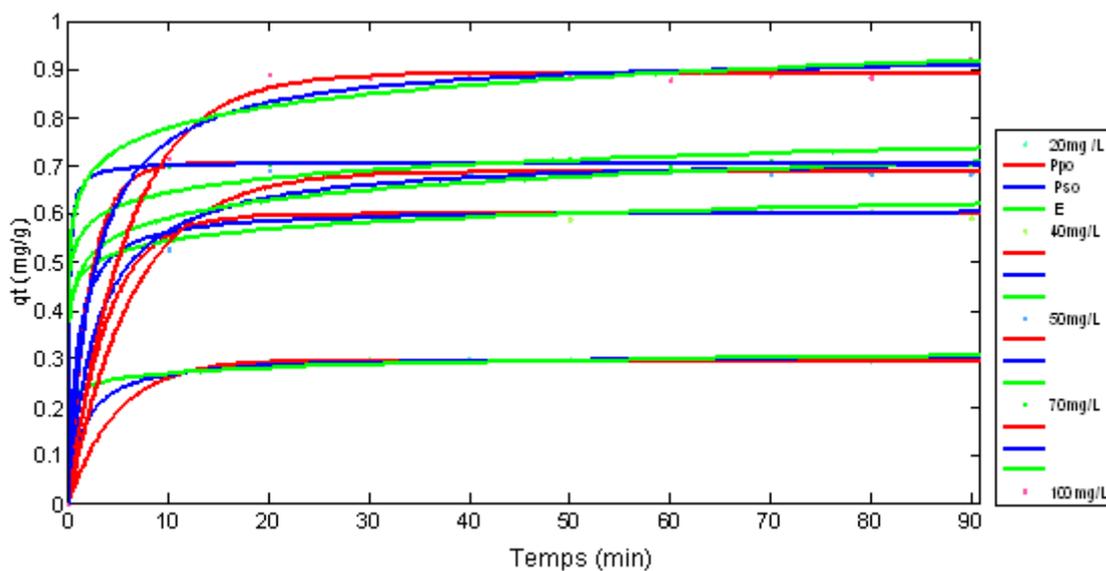


Figure 123 Ajustement mathématique des trois modèles choisis

$C_0 = 20-100 \text{ mg/l}$, $m = 7,5$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitation} = 117 \text{ rpm}$, $pH_0 = 2,96$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$.

*Ppo=Pseudo du premier ordre, Pso=Pseudo du deuxième ordre, E=Elovich

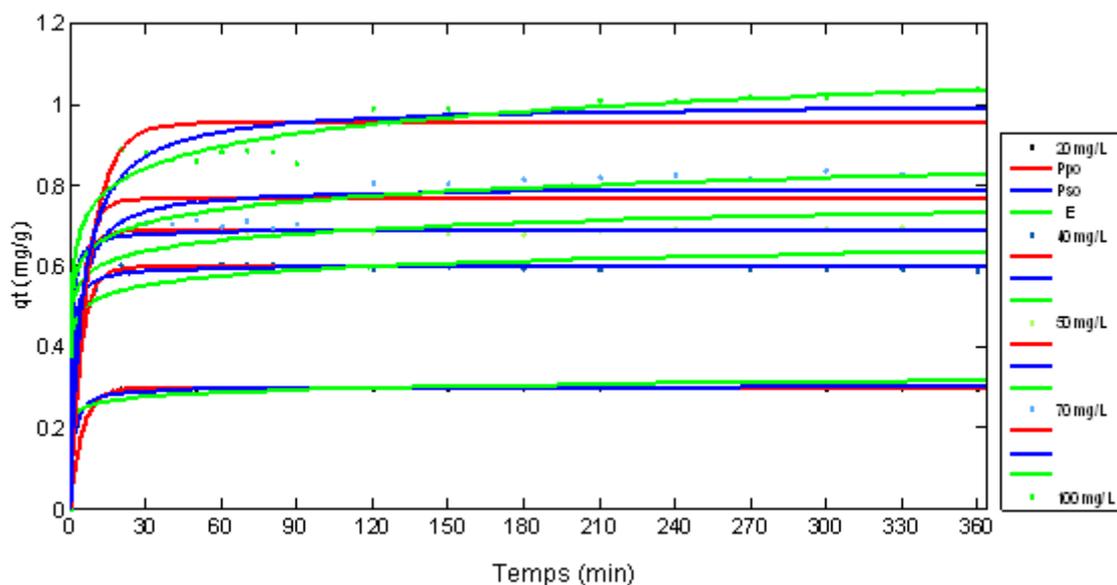


Figure 134 Ajustement mathématique des trois modèles choisis

$C_0 = 20-100 \text{ mg/l}$, $m = 7,5$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitation} = 117 \text{ rpm}$, $pH_0 = 2,96$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 360 \text{ min}$.

* Ppo =Pseudo du premier ordre, Pso =Pseudo du deuxième ordre, E =Elovich

* qt = Capacité d'adsorption en fonction du temps

- Equilibre de l'adsorption

Pour étudier l'équilibre du processus, les résultats expérimentaux en forme des isothermes ont été adaptés à trois modèles : le modèle Langmuir, celui de Freundlich et celui de Sips. L'étude est effectuée en deux intervalles du temps (90 et 360 minutes). En général l'équilibre est rapide et on l'obtient dans tous les cas durant les premiers 20 minutes de contact. Les ajustements mathématiques ont été effectués sous logiciel Matlab.

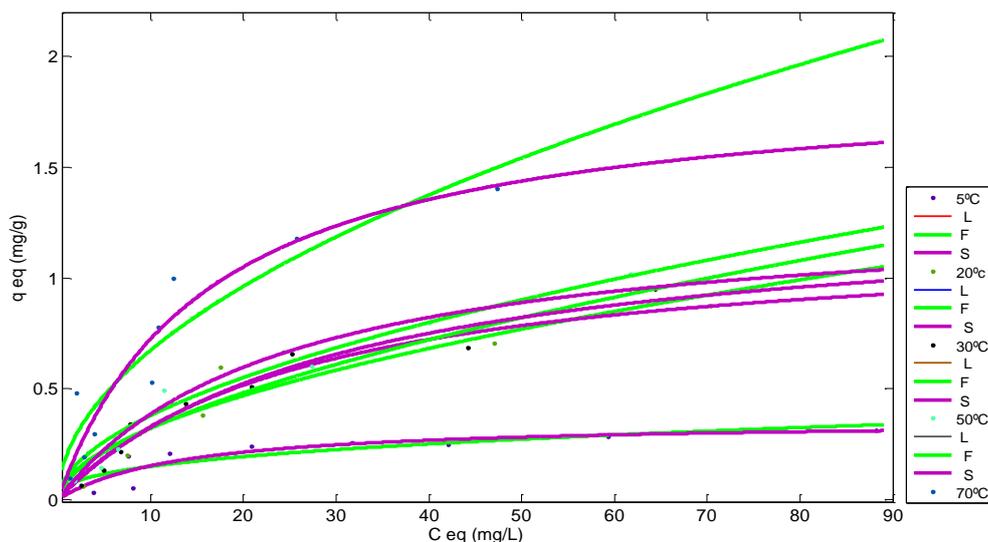


Figure 145 Ajustement mathématique des différents modèles des équilibre choisis

$C_0 = 5-100$ (mg/L), $m = 7,5$ (g), $T=20^\circ\text{C}$, $2,8 < \text{pH} < 3,5$, $V = 200$ (ml), V agitation = 117(rpm), $t = 90$ min.

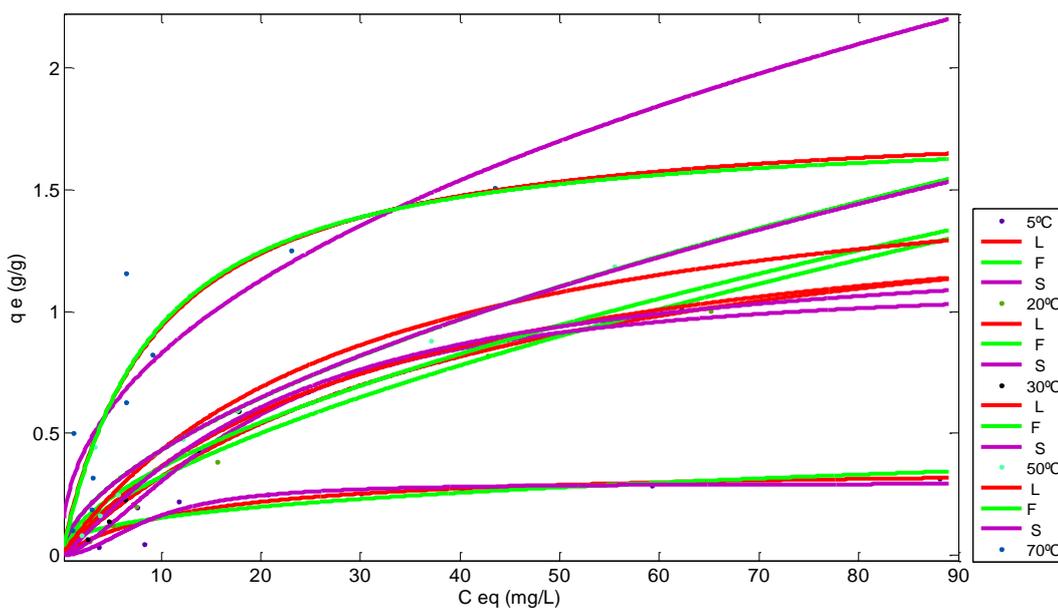


Figure 156 Ajustement mathématique des différents modèles des équilibre choisis

$C_0 = 5-100$ (mg/L), $m = 7,5$ (g), $T = 20^\circ\text{C}$, $2,8 < \text{pH} < 3,5$, $V = 200$ (ml), V agitation = 117(rpm), $t = 360$ min.

$L = \text{Langmuir}$, $F = \text{Freundlich}$, $S = \text{Sips}$.

* C_{eq} = Concentration résiduel de Fe(III) dans le milieu liquide

- Etude thermodynamique

La détermination des certains paramètres thermodynamiques comme l'énergie d'activation E_a , l'énergie du Gibbs ΔG , l'entropie ΔS et l'enthalpie ΔH se fait possible à partir des paramètres cinétiques et d'équilibre obtenus par l'ajustement réalisé sous Matlab.

Tabla 110 Valeurs de E_a obtenues du travail

E_a (Kj/mol)	90 min	360 min
$K_2 = A \exp^{-E_a/RT}$	12,65	26,04

Tabla 121 Valeurs de ΔG selon l'intervalle d'équilibre

Temperatura °C		5	20	30	50	70	
ΔG (Kj/mol)	90(min)	ΔG_1	-19,184	-18,906	-19,887	-21,844	-23,422
	360(min)	ΔG_2	-19,247	-17,542	-18,703	-20,194	-24,772

Tabla 132 Valeurs de ΔH y ΔS selon l'intervalle d'équilibre

	ΔH (Kj/mol)	ΔS (J/mol)
90(min)	0,755	91,188
360 (min)	2,254	135,792

- Influence des autres ions sur la capacité d'adsorption de fer par les noyaux

La capacité d'adsorption du fer diminue en présence du Cr (VI) et de Cd(II), toutefois la présence d'As (V) et de Cd(II) provoque une précipitation du métal. La adsorption des différents métaux essayés par les noyaux des olives est favorable dans cet ordre : Fe(III)>Cd(II)>Cr(VI)>As(V).

L'étude en continu montre que la régénération du filtre des noyaux d'olive se peuvent effectués pour le moins deux fois. Les spectres de microanalyse révèlent la présence des piques du fer après son adsorption par les noyaux d'olive et la disparition de ces derniers après chaque lavage avec HCl (0,1N).

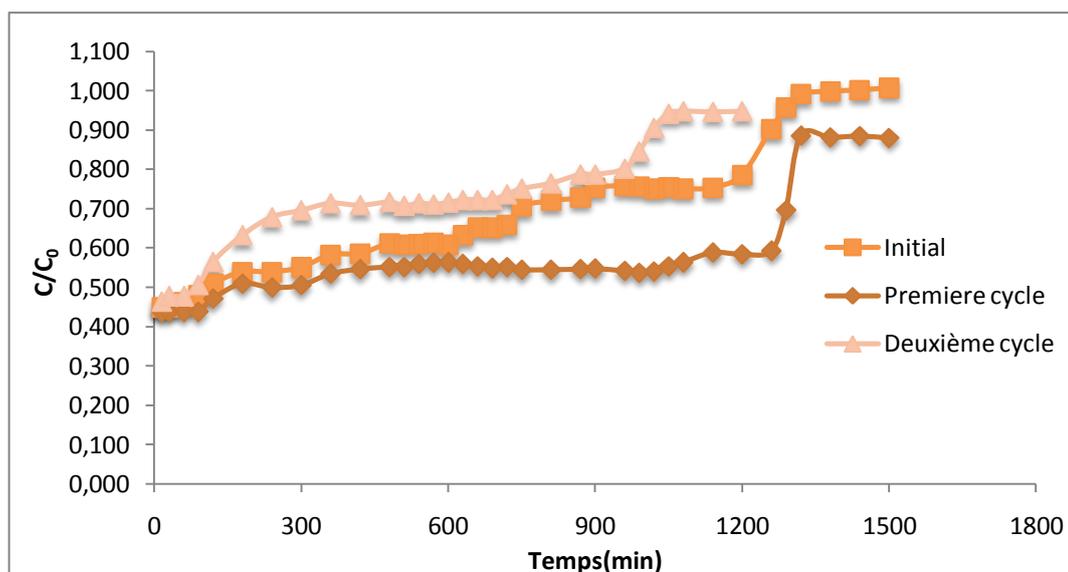


Figure 167 Cycles de regeneration de filtre des noyaux d'olive

$C_0 = 20\text{mg/L}$, $m = 22,5$, Débit = $0,055\text{ ml/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$

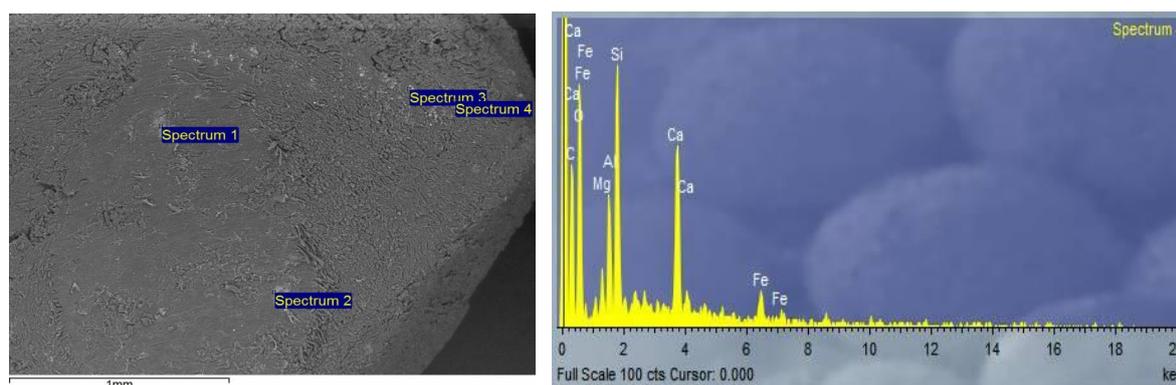


Figure 178 Photo QDSE d'une particule de noyau d'olive après l'adsorption de Fe(III) et le spectre des analyses élémentaires

$C_0 = 5\text{mg/L}$, $m = 22,5$, Débit = $0,055\text{ ml/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$

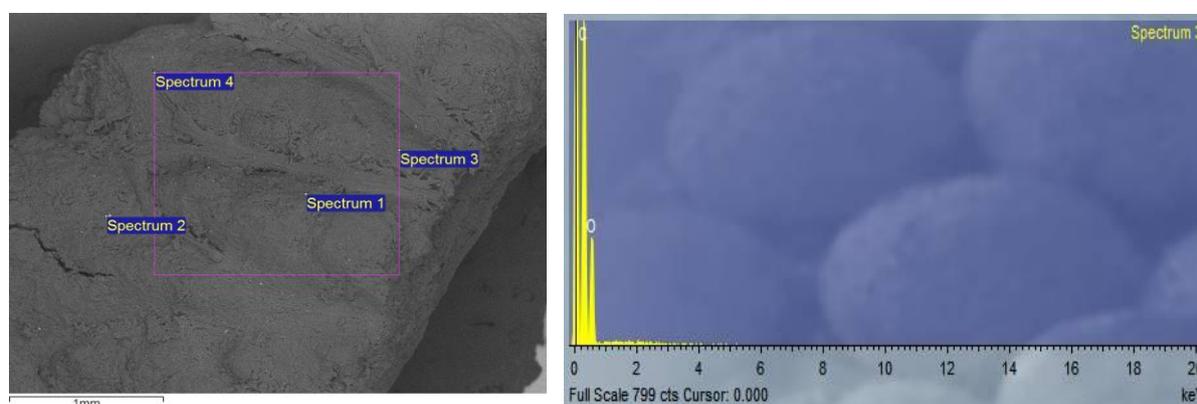


Figure 189 Photo QDSE d'une particule de noyau d'olive après la première cycle de lavage et le spectre des analyses élémentaires

$C_0 = 5\text{mg/L}$, $\text{CHCl} = 0,1\text{M}$, $t = 30\text{min}$, $T = 20^\circ\text{C}$

À l'échelle pilote, la meilleure combinaison des filtres de sable, noyaux et charbon actif comme un traitement tertiaire des eaux du lavage d'huile d'olive et des olives après leur traitement avec le processus Pseudo Fenton, est celle qui commence par un filtre des noyaux d'olive, suivi par un filtre de sable et finalement un filtre de charbon actif.

Le filtre des noyaux d'olive renaient les microfocules du fer qui s'échappent du décanteur et adsorber les ions de Na^+ qui provient de la NaOH utilisée pour la précipitation du catalyseur (Fe(III)). Le filtre de sable retient le reste de matière organique et le filtre de charbon actif élimine la matière organique et les composés phénoliques qui contiennent l'eau à traiter.

Afin de valoriser les boues d'hydroxyde du fer produit après la précipitation du fer utilisé dans le processus Pseudo Fenton, on a essayé de créer un nouveau adsorbant des métaux lourds en couvrant les noyaux d'olive avec ces hydroxydes.

Table 143 Résultats d'adsorption des différents métaux avec HAH et HAS en mode continuo

$C_0 = 10\text{-}20 \text{ mg/L}$, $m = 22,5 \text{ g}$, Débit = $0,055 \text{ mL/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 120\text{min}$.

	C_0 (mg/L)	HAH*	HAS*
Cr(VI)ads	19,570	5,791	0,454
Cr(Total)		4,304	0,388
As(V)ads	18,000	11,055	0,515
Cd(II) ads	10,000	9,952	9,744

HAH= Noyaux d'olive entouré par une couche des hydroxydes du fer

HAS= Noyaux d'olive sans couverture

ads= adsorbé

I. Introducción

El cultivo del olivo tiene orígenes muy antiguos y su área característica de crecimiento era la ribera del Mediterráneo, comprendida entre los paralelos 35° y 45° de latitud Norte. Hoy, en cambio, también encontramos olivares en regiones lejanas como los Estados Unidos, o en países como Argentina, Nueva Zelanda o Australia, Japón, China, África del sur y hasta en India (Figura I. 1)



Figura I. 1. Repartición geográfica actual del olivar en el mundo

El olivo (*Olea Europea*) es un árbol resistente que llega a desarrollarse y a conseguir una completa maduración de sus frutos en alturas comprendidas entre los 600-700 metros sobre el nivel del mar, aunque en algunas regiones de España y Marruecos también se cultiva más allá de los 1000 m. de altura; resiste temperaturas por debajo de los 7 grados bajo cero y es capaz de soportar largas sequías en verano. Es cultivado en áreas con pluviosidad media de 350/400 mm anuales y temperaturas veraniegas de hasta 40 grados.

El fruto del olivo es una drupa y está formada por tres partes: la parte exterior o epicarpio o piel, la parte mediana o mesocarpio o pulpa de la que se saca el aceite y la parte interna o endocarpio o hueso de aceituna y la almendra o el núcleo (Figura I.2.y tabla I.1.).

Tabla. I. 1. Composición del fruto del olivo en % del peso seco (Nefzaoui, 1983)

Epicarpio	Mesocarpio	Endocarpio	Almendra
2,0-2,5	17,5-80,5	17,3-23,0	2,2- 5,5

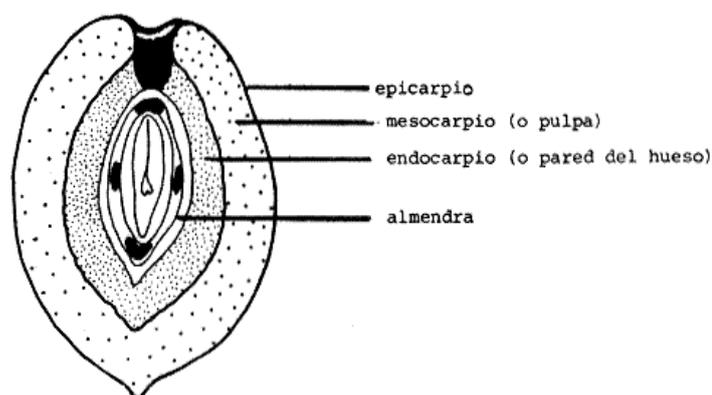


Figura I. 2. Sección transversal del fruto de aceituna (Maymone, 1961).

Existen muchas variedades de aceituna. En España hay más de 250 variedades de las que podemos citar como las más importantes: Picual, Hojiblanca, Cornicabra, Lechín, Arbequina, Picudo, Empeltre, Farga y Gordal.

La densidad de la plantación es un factor muy importante a la hora de la producción y la comercialización del producto final. Según Barranco (2007), la densidad de plantación en el sistema tradicional es inferior a 100 árboles/ha con una producción en secano entre 1000 y 3000 kg/ha y en riego entre 3000-7000 kg/ha, algo que hoy día ha cambiado bastante con la mejora de las técnicas de riego, con la fertilización y con la mecanización del sector, adoptando nuevos sistemas de plantación como el intensivo y el superintensivo. Según la misma fuente, la densidad de la plantación en el olivar intensivo es entre 200-400 árboles/ha con una producción que varía del secano al riego entre 5000-6000 a 8000-12.000 kg/ha. En el superintensivo la densidad de plantación es superior a 1500 árboles/ha con unas producciones altas entre 10.000 y 15.000 kg /ha. Arbequina, Koroneiki, Urano y Chiquita son algunas de las variedades que mejor se adaptan a este nuevo marco.

Según Pastor (2000), el marco de plantación del olivar intensivo es del orden de 7x7m con una densidad de 250 a 300 árboles/ha, el marco de plantación del olivar superintensivo es de (3 x2, 22) m y (3x 1, 33) m con una densidad de 1500 a 2500 árboles /ha.

Acosta (2009) recomienda densidades de plantación comprendidas entre 1.400 y 2.000 olivos/ha. Se recomienda emplear una calle de 3,75 a 4,00 m, con separaciones entre árboles en la línea en función de la calidad de suelo y la orientación de la plantación, pero siempre en un margen de 1,30 a 1,50 m, que permiten obtener la densidad adecuada.

El cultivo del olivar se dedica a dos usos, que son la obtención de aceite de oliva y la producción de aceitunas de mesa. La proporción más importante se dedica a la extracción de aceite de oliva.

Las cantidades de aceite de oliva y aceitunas de mesa que se producen a escala mundial son de una gran trascendencia económica y social. Por ello, desde hace tiempo, existe un organismo dependiente de las Naciones Unidas, el Consejo Oleícola Internacional (COI), encargado de la regulación, promoción, fomento de la investigación, etc., de ambos productos.

La superficie actual (COAG, 2009) del olivar en España es de 2.552.727 ha de la cual 2.459.305 ha es para aceitunas de almazara y 93.422 ha para aceitunas de mesa.

Según el COI (COI, 2009), para la campaña 2008-2009, la producción mundial de aceite de oliva ha sido en torno de 2,7M t de los que 1M t corresponde a España, siendo Andalucía la principal productora con aproximadamente 0,9 M t. En esa misma campaña la exportación de la EU en materia de aceite de oliva a países no comunitarios llega a 650 000 t.

Según las mismas fuentes, la producción mundial de aceituna de mesa se ha reducido de 780 000 t de la campaña (2007-2008) a 640 000 t. correspondiente a la campaña (2008-2009), de las que 560 mil t se han producido en la UE, de de ellas 500 mil t corresponden a España.

El sector del aceite de oliva en España afrontará un desafío grande en los próximos años debido al aumento de la producción no solo en España sino en otros países donde tanto las administraciones como las empresas están potenciando las nuevas plantaciones (olivar intensivo y superintensivo), por lo que para absorber este aumento en la producción mundial de aceite se hace necesario buscar nuevos mercados.



Figura. I. 3. Plantación de Superintensivo en Marruecos (zona de Marrakech, 2009)

En Portugal se están reconvirtiendo miles de hectáreas de olivar tradicional en olivares de intensivo y superintensivo de alto rendimiento. En Marruecos, el Gobierno tiene previsto duplicar la superficie de olivar para el año 2020 y alcanzar 1.200.000 ha con una producción de 340.000 toneladas (Figura I.3.). Para ello está otorgando concesiones de explotación de

tierra con uso prioritario al olivar, bajo el lema del plan Marruecos Verde (PMV) promovido por la agencia del Desarrollo de la Agricultura (ADA) creada en 2009 por el Ministerio de Agricultura y de Pesca. Algunas empresas españolas se están instalando allí. En Argentina, las superficies de olivar intensivo están en aumento importante.

I.1 Industria de producción de aceite de oliva

En el centro productivo del aceite, la almazara, se puede obtener el aceite mediante dos vías según las instalaciones: vía tradicional, que actualmente, en España, queda de uso restringido en algunas almazaras protegidas como patrimonio, o por vía moderna donde la mecanización del sector ha hecho posible la producción en continuo del aceite, y donde se puede distinguir entre el proceso de extracción de tres fases que se ha ido cambiando con el tiempo por el proceso de dos fases debido a cuestiones medioambientales. En el siguiente esquema se refleja el flujo de las operaciones realizadas durante la extracción del aceite de oliva en los tres procesos.

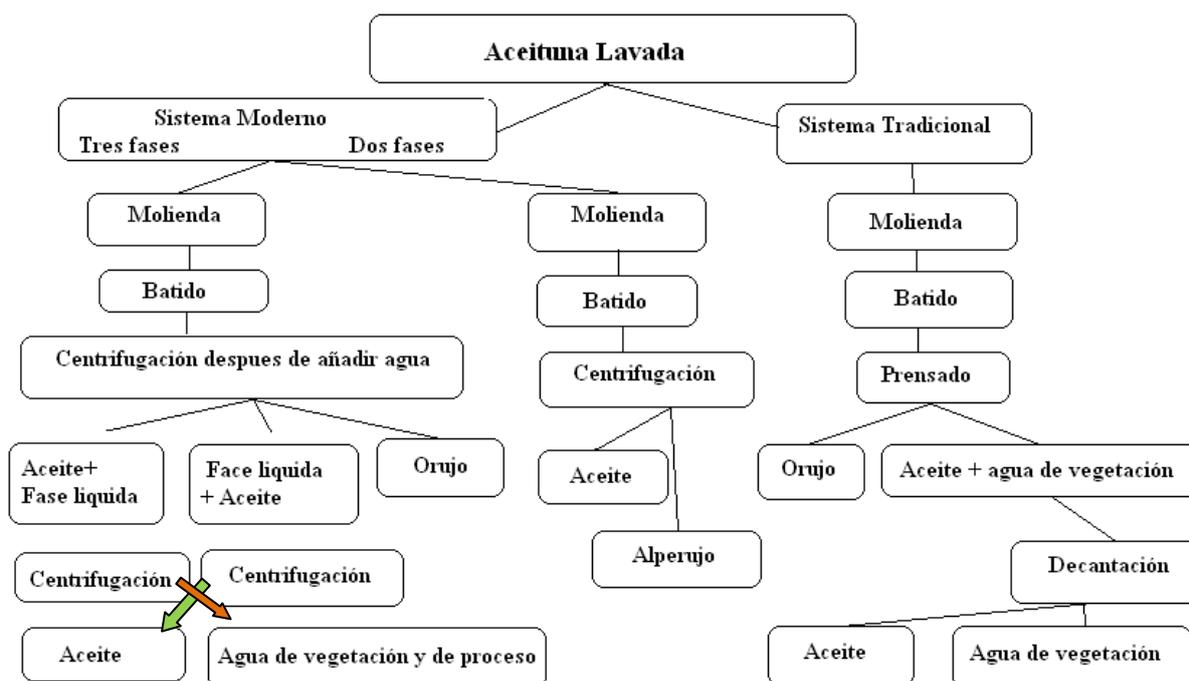


Figura I. 4. Diagrama de flujo en los tres procesos de extracción de aceite de oliva

Lavado y Pesado: Cuando llegan las aceitunas a la almazara y después de eliminar las hojas mediante ventiladores, se llevan a un tambor rotatorio en el que circula agua y en el que se separan los materiales más pesados y las sustancias extrañas. A continuación se pesan las aceitunas para saber la cantidad limpia aportada por cada agricultor.



Figura I. 5. Lavadora y instalación de pesado de la aceituna

I.1. 1 Proceso Tradicional

La separación de la fase líquida de la fase sólida, durante este proceso, se hace por presión. Las aceitunas se trituran en molinos, que disponen de 3 a 4 piedras cilíndricas o troncocónicas sobre una base de granito y girando alrededor de un eje con una velocidad de 12 - 15rpm. Esta operación pretende romper las células de la pulpa para dejar que el aceite salga de las vacuolas permitiendo la formación de gotas más grandes.



Figura I. 6. Molino de piedras cilíndricas

La aceitunas molidas pasan a la batidora para agitarse lentamente con objeto de aumentar el tamaño de las gotas de aceite para una separación más fácil de otras fases. Esta operación dura de 10 a 20 minutos.

La extracción por prensas se considera el método más antiguo y consiste en la aplicación de presión a una pila de discos filtrantes, entre cada dos de ellos se dispone una capa de pasta de aceituna. Luego todo ello se coloca sobre un carro que lleva un eje central. La presión aplicada se encuentra entre 120-200 kg/ cm² durante 1 a 1,5 horas.



Figura I. 7. Extracción de aceite mediante prensado.

Después del prensado se retira la fase sólida mediante tamiz vibratorio, y mediante la decantación se separan los dos constituyentes de la fase líquida por diferencia de densidad, se decanta el agua de vegetación de mayor densidad (1,01 kg/l) quedando el aceite arriba con menos densidad (0,91 kg/l).

I.1. 2 Proceso de tres y dos fases

Se denominan sistemas continuos porque al contrario que el tradicional en el que la prensa tiene que parar para descargarse y cargarse de nuevo, en estos la obtención es en continuo. La centrífuga no para de ser alimentada por un extremo y por el contrario sale el aceite y los subproductos. Los dos procesos se diferencian en la centrifugación, operando de la misma manera en el resto de las etapas.



Figura I. 8. Planta de extracción de aceite en continuo

Molienda: se emplean molinos metálicos (martillo, disco) donde es posible fijar el tamaño de las partículas salientes. Tienen la ventaja de un elevado rendimiento y ocupan menos espacio que los molinos de piedra.

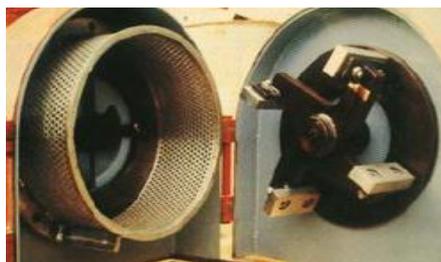


Figura I. 9. Interior de molino de martillos

Batido: Para eliminar las emulsiones de aceite y agua formadas durante la molienda, se realiza el batido para aumentar el tamaño de las gotas de aceite durante un tiempo que no supera una hora. Las batidoras consisten generalmente en cubas horizontales semicilíndricas que disponen de una cámara exterior para la circulación del agua caliente y una interior donde la mezcla de la pasta de aceituna se realiza mediante paletas giratorias. Para optimizar el proceso se aporta calor siendo el intervalo 30-35°C como el más eficiente para la calidad del aceite y se añaden agua y coadyuvantes tecnológicos de filtración como el talco. Estas últimas están siendo cuestionadas en algunos foros a nivel europeo debido a la contradicción con la definición de aceite de oliva virgen, ya que se introducen procesos biotecnológicos y no puramente físicos como está descrito en la definición de aceite virgen (Pardo, 2002).



Figura I. 10. Interior de una batidora

Centrifugación de la pasta: En este proceso, la separación de la fase sólida y la fase líquida se realiza por medio de la aplicación de fuerzas centrífugas que aprovechan las diferencias entre las densidades de las diferentes fases.

La centrifuga horizontal o decánter tiene un rotor cilíndrico-cónico y un rascador helicoidal de eje hueco, que gira coaxialmente en el interior del mismo. La diferencia de la velocidad entre uno y otro hace que los sólidos se adosen a la pared interior del rotor y sean arrastrados hacia un extremo por el tornillo sinfín. La fase líquida forma anillos concéntricos más interiores según su densidad y sale al exterior. Las partículas sólidas que se pueden escapar con la fase líquida, se eliminan mediante un tamiz vibratorio.

A continuación se realiza una segunda centrifugación de la fase líquida mediante centrifugas de platos verticales para recuperar la fracción de aceite que puede acompañar la fase líquida.

La diferencia entre el proceso de dos fases y tres fases es básicamente en la centrifuga horizontal o decánter, en el sistema de dos fases se realiza sin añadir agua a la pasta que viene de la batidora y en vez de tener dos fases líquidas y una fase sólida se obtienen solo dos fases: aceite y alpeorujo. Los decantadores de dos fases salieron por primera vez al mercado a principio de la década de 1990 para eliminar vertidos líquidos.

Después de la centrifugación, las almazaras suelen disponer de decantadores para eliminar parte del agua y pulpa que aún quedan, más densos, y que se acumulan en el fondo.

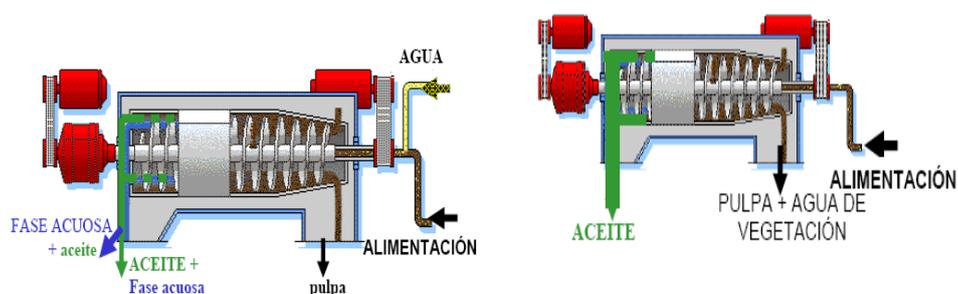


Figura I. 11. Decánter de tres y de dos fases

La calidad del aceite producido por el sistema de dos fases es superior a la obtenida en el proceso de tres fases. Ello se debe a la mayor concentración de polifenoles y o-difenoles que se produce con el nuevo sistema, lo que da más estabilidad durante el almacenamiento, siendo esta calidad similar a la obtenida por el sistema clásico de presión en el aspecto del contenido en polifenoles (AMA, 1994).

Almacenamiento: El aceite, que se produce durante 3 a 4 meses se consume a lo largo del año, por lo que su almacenamiento es necesario. Debe conservarse en unas condiciones que no alteren ni sus características organolépticas ni su calidad nutritiva. Para ello actualmente se utilizan depósitos de acero inoxidable con control de temperatura y humedad donde el aceite se almacena en mejores condiciones, también suelen tener atmosfera de N₂.



Figura I. 12. Depósitos de acero inoxidable en una almazara en Marruecos

Filtración: antes del envasado hay aceites que se someten a un proceso de filtración y algunos no; se recomienda no filtrar si el envasado se hace en volúmenes de menos de 5 litros y si el aceite se consume en poco tiempo. Cuando se realiza la filtración se utilizan filtros formados por una pasta de celulosa y tierra de diatomeas que eliminan la humedad y las impurezas dando brillo al aceite de oliva virgen.

Envasado: consiste en introducir el aceite en las botellas, pudiendo realizarse de forma manual o automática. El volumen del llenado de la botella no será nunca inferior al 90 por 100 de la capacidad del mismo (Pardo, 2003).

Como instalación auxiliar al sistema básico de extracción y envasado del aceite de oliva virgen, algunas almazaras cuentan con un sistema de repaso del alpeorujo obtenido en el proceso de dos fases, utilizándose una batidora y un decánter horizontal para agotar el contenido en aceite del alpeorujo, este aceite se destina al posterior refinado para su uso como aceite de oliva refinado.

I.2 Industria de las aceitunas de mesa

Existen distintas variedades que se destinan a la elaboración de aceitunas de mesa como Manzanilla sevillana que es la variedad más difundida internacionalmente debido a su productividad y la calidad del fruto, Gordal sevillana, Hojiblanca, Cacereña y Verdal . En todos los casos, el fruto debe tener un buen tamaño, un excelente sabor, una buena relación pulpa/hueso y un deshuesado fácil.

Hay muchas maneras de preparar las aceitunas de mesa pero en general se puede distinguir entre aceitunas aderezadas o sin aderezar o al natural.

El proceso de aderezo de la aceituna se desarrolla según la siguiente secuencia (Fernández, 1985 y Garrido): recolección y transporte, escogido (ó clasificación), tratamiento

con lejía, lavados, colocación en salmuera, fermentación, clasificación, deshuesado opcional y finalmente envasado.

En este proceso, los frutos, de color verde a verde amarillento, una vez recolectados se transportan a las plantas de aderezo y, después de ser escogidos y parcialmente clasificados, se tratan con una solución diluida de hidróxido sódico, operación denominada cocido, para eliminar el amargor; seguidamente, los frutos se lavan varias veces con agua en períodos variables de tiempo, para eliminar el exceso de lejía. Finalmente se colocan en una salmuera donde sufren la típica fermentación láctica de duración variable. Los frutos, una vez fermentados, se seleccionan y se clasifican por tamaños para ser envasados como enteros, deshuesados, o rellenos con diversos ingredientes.

Para las aceitunas de color negro, una vez recolectado y transportado, el fruto se lava y se escoge y enseguida se almacena en salmuera o solución ácida, después de un segundo escogido y separación por tamaño pasan a la fase de ennegrecimiento que consiste en un tratamiento con lejía y una oxidación con aire seguidos de múltiples lavados y una fijación de color. Finalmente las aceitunas se encuentran preparadas para el deshuesado, esterilización y envasado.

I.3 Generación y aprovechamiento de los residuos generados en ambas industrias

Los residuos generados pueden ser de dos tipos líquidos y sólidos.

I.3.1 Residuos líquidos

I.3.1.1 Problema de las aguas residuales de la extracción del aceite de oliva

Las cifras del consumo de agua por la industria de extracción de aceite de oliva reflejan el enorme vertido líquido que genera este sector de manera discontinua entre noviembre y marzo. Solo en Europa, esta industria consume 8.000.000 toneladas de agua fresca para generar 4.600.000 toneladas de agua residual y 6.800.000 de residuos sólidos (orujo) (TDC Olive, 2004).

Agua de lavado de aceitunas: el agua de vegetación de la aceituna es de color rojizo oscuro, contiene en suspensión restos de tejidos blandos, pectinas, aceite, todo en forma de emulsión relativamente estable (Martínez Nieto, 1993) con unas características que dependen de las condiciones edáficas del suelo, clima, variedad, cultivo, época y manera de recolección.

En la tabla (I. 2.) se reflejan los valores encontrados para los parámetros analizados en algunas de las aguas residuales de máquinas de lavado de aceitunas examinadas procedentes de Córdoba (Co) y Jaén (J) durante la campaña 2002-2003 (Martínez Nieto, 2003 y 2004).

Tabla. I. 2. Parámetros de aguas de lavadoras de aceitunas

Muestra	pH	Sólidos totales (%)	Cenizas (%)	Materia orgánica (%)	Sólidos suspendidos (%)	Sólidos Sedimentados (%)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)
1(Co)	6,34	0,27	0,17	0,1	n.s.f	n.d	500	809,7
2(Co)	5,65	0,49	0,27	0,22	n.s.f	n.d	1.820	4.858,3
3(Co)	6,22	0,23	0,07	0,15	0,005	0,225	348	1.639,6
4(Co)	6,66	0,18	0,08	0,10	0,006	0,174	148	222,6
5(Co)	6,03	0,87	0,34	0,49	n.s.f	n.d (Flot.)	1.145	4.494,0
6(Co)	4,32	0,87	0,25	0,62	n.s.f	n.d	350	7.522
7(J)	6,02	0,28	0,21	0,07	0,006	0,274	121	809,7
8(J)	5,30	0,62	0,18	0,20	0,002	0,143	1.900	2.226
9(J)	6,00	0,47	0,22	0,08	0,004	0,270	300	810,1

n.s.f = No se observa separación de fases después de una hora

n.d. = No se puede detectar sedimentación

Flot. = Se observa flotación con una capa superficial

Alpechín: El mayor problema del proceso de tres fases es el elevado volumen de alpechín generado (1,2-1,3 l/kg de aceituna procesada) debido a la adición de agua a la pasta de aceituna antes de entrar al decánter horizontal. El alpechín tiene un alto contenido en azúcares (entre 30-60 por 100 de la materia orgánica) sustancias nitrogenadas (entre 10-24 por 100 de la materia orgánica) y una fracción inorgánica con un 60 por 100 de contenido en sales potásicas. La presencia de un alto contenido fenólico le confiere una elevada capacidad antimicrobiana que inhibe su autodepuración. En general presenta una actividad fitotóxica sobre el poder germinativo de las plantas (Martínez Nieto, 2003).

En 1981, el gobierno español prohibió el vertido al río de las aguas residuales procedentes de las almazaras y concedió subvenciones para la construcción de balsas de almacenamiento y evaporación de los alpechines. Otros países del mediterráneo tomaron medidas parecidas para eliminar el vertido directo de estas aguas en los ríos después de llegar a situaciones críticas en algunos de ellos, como el transporte de estas aguas desde las almazaras que no tienen balsas a otra balsa de uso común, solución no definitiva a la espera de otras alternativas (Caso de ciudad de Fes en Marruecos hasta el 2008).



Figura I. 13. Balsa de almacenamiento de Alpechín (Fes, Marruecos)



Figura I. 14. Un camión de transporte de alpechín (Fes, Marruecos)

Las balsas no fueron una solución idónea debido al volumen del agua generado en continuo y a los largos periodos de almacenamiento provocando la aparición de malos olores así como el impacto visual.

La reducción de este problema se hizo posible con la llegada del sistema de dos fases o el sistema ecológico que ahorra de un 60 a un 70 por 100 de agua.

Otras soluciones: el alpechín se concentra en sistemas de evaporación para usarlo como fertilizante orgánico.

Agua de lavado de aceite en el sistema de dos fases: tiene una composición similar a los alpechines pero con menos concentración, ya que gran parte de los compuestos se quedaron en los orujos.

En la tabla I. 3 se encuentran los valores de los parámetros analizados para aguas de centrifugas de las mismas almazaras para las que se tomaron muestras de aguas de lavado de aceituna (Martínez Nieto, 2003 y 2004).

Tabla. I. 3. Parámetros de aguas de centrifugas verticales

Muestra	pH	Sólidos totales (%)	Cenizas (%)	Materia orgánica (%)	Sólidos suspendidos (%)	Sólidos Sedimentados (%)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)
1(Co)	5,69	0,18	0,040	0,14	n.s.f	n.d	790	2.874,5
2(Co)	5,40	0,15	0,050	0,10	n.s.f	n.d	520	5.935,2
3(Co)	5,67	0,24	0,040	0,20	n.s.f	n.d	465	3.805,7
4(Co)	5,73	0,33	0,07	0,26	n.s.f	n.d	690	4.230,7
5(Co)	5,16	0,59	0,10	0,49	n.s.f	n.d	790	10.931,2
6(Co)	5,13	1,00	0,136	0,91	n.s.f	n.d	2.040	8.000
7(J)	5,11	1,47	0,050	1,42	n.s.f	n.d	915	12.078,2
8(J)	5,70	0,35	0,080	0,28	n.s.f	n.d	690	4.230
9(J)	5,16	1,49	0,090	1,47	n.s.f	n.d	2.230	11.080

n.s.f = No se observa separación de fases después de una hora

n.d. = No se puede detectar sedimentación

Se han probado varias vías de eliminación y de tratamiento de estos efluentes, entre las cuales se encuentran su aplicación parcial y directa como fertilizantes que resulta generador de otros problemas como contaminación de aguas subterráneas, malos olores, y una degradación lenta, también se ha empleado en fabricación de pienso pero tiene un contenido bajo en proteínas y una alta concentración en celulosa, y para tratarlos a nivel de depuradoras de aguas residuales se plantea el problema de su alto contenido en materia orgánica (20.000-40.000 mg/L frente a la carga de aguas residuales urbanas entre 400-800 mg/L) y debido al contenido alto en polifenoles, estas aguas se degradan muy mal por los procesos biológicos (Maestro, 1991); aun así la generación de biogás , compostaje o fermentación son otras vías de tratamiento biológico que se han ensayado.

Como tratamientos físico-químicos se pueden citar: filtración, floculación, sedimentación, incineración, evaporación, tecnología de membranas y oxidación química. De todos ellos, si tenemos en cuenta la composición, el coste y los problemas ambientales asociados, el más adecuado puede ser el de la oxidación química.

Dentro de la oxidación química, este grupo de investigación ha desarrollado un proceso basado en el proceso oxidativo Fenton denominado pseudo Fentonel cual ha sido optimizado a escala piloto y que ha dado lugar a una patente (P200600808, con número de publicación 2.282.043) (Martínez Nieto, 2008).

El proceso pseudo-Fenton es una variante del proceso Fenton. En este caso se emplea como catalizador Fe(III) en lugar de Fe(II). Tanto en el proceso Fenton como el pseudo-Fenton, se distinguen dos etapas bien diferenciadas: en la primera se consume gran parte del H_2O_2 , y se consigue la mayor degradación de materia orgánica, a raíz de la formación de radicales hidroxilo (HO^\cdot), en un tiempo reducido del orden de 3 minutos. En la segunda etapa, estacionaria o de equilibrio, la velocidad de reacción es mínima. La duración de esta etapa es del orden de 3 horas, obteniendo una baja degradación de la materia orgánica. El hecho de emplear Fe(III) como catalizador evita la reacción improductiva de radicales hidroxilos en la oxidación de Fe(II). (Martínez Nieto, 2009).

El reactivo de Fenton es efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCB's, nitroaromáticos, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como el hexadecano o dieldrín.

I.3.1.2 Problema de las aguas residuales de la industria de aderezo

En la preparación comercial de las aceitunas verdes aderezadas se produce un gran volumen de vertidos líquidos. Por kilo de fruto se generan 0,5 L de lejía de cocido, al menos 0,5 L de aguas de lavado y 0,5 L de salmuera madre de fermentación, siendo los dos primeros producidos en los meses de campaña y la salmuera durante el resto del año. En un año normal puede estimarse un volumen total de 200.000 m³.

De los diferentes estudios realizados los sistemas que han tenido mayor aplicación industrial en la reducción del volumen de vertidos son los siguientes:

Reutilización de lejías de cocido. Es una modificación que resulta muy rentable pues se aprovecha gran parte del hidróxido sódico que se perdería. Con ello, se reduce el volumen de los vertidos, se evita una gran cantidad de materia contaminante y también se ahorra agua. Se ha comprobado, repetidamente, que la fermentación y las características organolépticas de los frutos elaborados con lejías reutilizadas son normales y no se diferencian de los obtenidos por el proceso tradicional.

Eliminación de lavados. Consiste en eliminar uno o dos lavados. Los resultados demostraron que se obtiene una fermentación y un producto final que no se diferencian de los obtenidos por el proceso tradicional. De hecho, hoy ya se considera normal la aplicación de un solo lavado.

Depuración y reutilización de salmueras. Se pueden utilizar dos alternativas de depuración: la primera consiste en la adsorción con carbón activo y la segunda en una ultrafiltración a través de una membrana de un determinado tamaño de poro, con lo que se logra una reutilización como líquido de envasado de las aceitunas, reduciendo la contaminación y ahorrando en la cantidad de ácido láctico y sal que se precisa para el envasado final y que son componentes iniciales de las salmueras (Brenes, 1990).

I.3. 2 Los residuos sólidos de ambas industrias

Los subproductos sólidos que se generan están constituidos por biomasa cuyo aprovechamiento se describe a continuación.

La definición de la biomasa según la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 y la asociación española de la Normalización y Certificación AENOR es: todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización.

Otras definiciones reducen el concepto de biomasa a toda materia de origen biológico que puede ser convertida en energía.

En la tabla. I.4. se resume los diferentes tipos de biomasa que puede ser natural o residual como los residuos de agricultura, forestales y sus industrias.

Tabla. I. 4. Diferentes tipos de biomasa

Biomasa Natural	Biomasa Residual	Biomasa energética
Disponible en ecosistemas	Residuos de actividades agrícolas: Podas de olivar	Cultivos con fin de producción de energía: biocarburantes, energía térmica o eléctrica. -Semilla -Biomasa lignocelulósica: hueso de aceituna
	Residuos de aprovechamiento e industrias forestales	
	Residuos de industrias agrícolas: Orujo, Orujillo, Hueso de aceituna	
	RSU y de procesos de residuos biodegradables para producción de biogás	
	Serrín prensado: Pellets de serrín y Pellets de poda de olivo	

La industria de aderezo genera como residuo sólido el hueso de aceituna entero cuyo aprovechamiento se describirá más adelante.

La industria de extracción de aceite de oliva genera unas cantidades grandes y variables de residuos sólidos que están constituidos por el orujo y del que se pueden separar la pulpa y el hueso triturado.

También se añade a estos residuos concentrados, los residuos dispersos como hojas y ramones que acompañan a las aceitunas en el proceso de recolección y que se eliminan previamente al lavado de aceituna en la entrada de las almazaras y que pueden ser quemadas o aprovechadas en otros fines.

I.3.2.1 El orujo

Es el residuo sólido generado durante la molturación del las aceitunas por el sistema continuo de tres fases, conteniendo la pulpa y el hueso de aceituna (50% humedad).

I.3.2.2 El alpeorujo

Es el residuo semi-sólido generado durante la molturación del las aceitunas por el sistema continuo de dos fases, resultante de la mezcla de hueso, resto de pulpa y agua de vegetación. Este subproducto tiene una elevada humedad 70%.

El aprovechamiento de ambos materiales consiste en pasarlo por una separadora de pulpa y hueso, después se lleva a una almazara para extraer aceite de orujo de oliva denominado de repaso, generando de nuevo alpechín y orujo con un 50% de humedad, este orujo pasara a un secadero en el que el porcentaje de la humedad pasará a 12% obteniendo orujillo (orujo seco) que se vende como combustible. También se permite la combustión de mezclas de diferentes porcentajes de orujillos y alperujo o concentrado de alpechín.

La ventaja del uso de estos residuos como combustible se debe a su poder calorífico, al bajo impacto desde el punto de vista de las emisiones gaseosas de SO₂ (no supera el 0,14% en todos los residuos) y a su coste económico, actualmente beneficiado por el protocolo de Kioto

Otra vía de aprovechamiento del orujo y el alpeorujo es usar la pulpa en la alimentación de rumiantes, aunque se debe modificar debido a su bajo contenido en proteínas y a su alto contenido en fenoles, este último se puede solucionar por adición de agentes bloqueantes como el polietilenglicol (PEG). Molina (1996) y Martín García (2004) recomiendan la adición de suplementos proteicos para la obtención de un pienso apto para el consumo.

I.3.2.3 El hueso de aceituna

El hueso de aceituna es uno de los residuos sólidos más importantes que genera la industria del olivar tanto la de aderezo como la de extracción de aceite, por lo que se han encontrado algunas vías de aprovechamiento debido a sus grandes volúmenes de generación.

Según los datos de la agencia andaluza de energía, Andalucía dispone de 1.400.000 ha de olivar, que produjeron, según los datos de la campaña 2008-2009, 4.000.000 de toneladas de aceitunas de las cuales 3.700.000 toneladas fueron destinadas para la producción de 800.000 toneladas de aceite de oliva generando un total de 370.000 toneladas de hueso triturado, y las 300.000 toneladas de aceitunas de mesa que generan unos 22.000 toneladas de hueso entero. (Agencia Andaluza de Energía 2008).

Un análisis previo nos permite elaborar una comparación del contenido del hueso de aceituna con el resto de residuos sólidos de olivar (Tabla. I. 5)

Tabla. I. 5. Comparación del contenido del hueso con el resto de residuos sólidos del olivar. Fuente: OPET, 2002.

	Poda de olivar	Orujo	Orujillo	Hueso
Análisis inmediato (% peso)				
Carbono	14,67	7,31	22,13	21,98
Volátiles	72,83	30,65	72,29	76,40
Cenizas	1,55	6,75	4,58	1,62
Humedad	10,95	55,29	12,69	13,12
Análisis elemental (% peso)				
Carbono	49,52	47,03	50,54	50,79
Hidrogeno	5,9	5,64	5,86	5,95
Nitrógeno	0,39	0,97	0,97	0,48
Azufre	<0,05	0,09	0,07	0,04
Oxigeno	44,19	46,27	42,56	42,74
Poder Calorífico (Kcal/kg seco)				
Superior	4600	4500	4500	4800
Inferior	4300	4250	4300	4500

Teniendo en cuenta el elevado porcentaje que representa el hueso con respecto al total del fruto (entre 18 y 23 %), su aprovechamiento ha despertado la atención de numerosos investigadores en los últimos años.

Desde hace tiempo, la composición química del hueso de aceituna ha sido objeto de investigación; se han realizado estudios sobre su grasa (Mingo, 1953), proteínas (Fernández, 1961), azúcares, polioles y oligosacáridos (1983, Rivas) y contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina del mismo (Heredia, 1983).

Según Marchal (1992), los compuestos fenólicos presentes en la fracción acuosa de diversos materiales lignocelulosicos sometidos a una hidrólisis son: los ácidos vainílico, siringico, p-cumárico, ferulico, p-hidroxibenzoico, vainillina, siringaldeído y alcohol coniferílico. Maestro (1994) también trabajó sobre los glúcidos fenólicos de este residuo lignocelulósico.

Según Fernández- Bolaños (1998, 1999, 2001), una autohidrólisis rápida del hueso de aceituna genera compuestos de degradación de azúcares como furfural y hidroximetilfurfural, componentes de degradación de lignina como ácido vanílico, ácido siringico, vainillina y siringaldéido y finalmente tirosol y hidroxitirosol.

Según Cuevas (2009) los productos finales de una autohidrólisis del hueso de aceituna en un intervalo de temperatura entre 150 y 225°C son azúcares procedentes de la fracción hemicelulosa. Estos azúcares, principalmente D-glucosa, pueden ser transformados, previa hidrólisis enzimática, en etanol y otros productos de valor añadido (como el xilitol) por fermentación de los mismos con levaduras (*Pachysolen tannophilus*) u otros microorganismos.

En las almazaras, tanto en las de dos fases como las de tres fases, una vez se genera la fracción sólida de los residuos después de la centrifugación, tanto el orujo como el alpeorajo pasan por unas nuevas máquinas llamadas separadoras de hueso y pulpa o deshuesadoras (Figuras I.15. y I.16.) que se instalan a la salida del sistema en continuo y se alimentan mediante bombas elevadoras de residuos y después de la separación, el hueso húmedo se acumula en tolvas o amontonado en una superficie de la propia almazara esperando su venta o su aprovechamiento. (Figura I.14.)

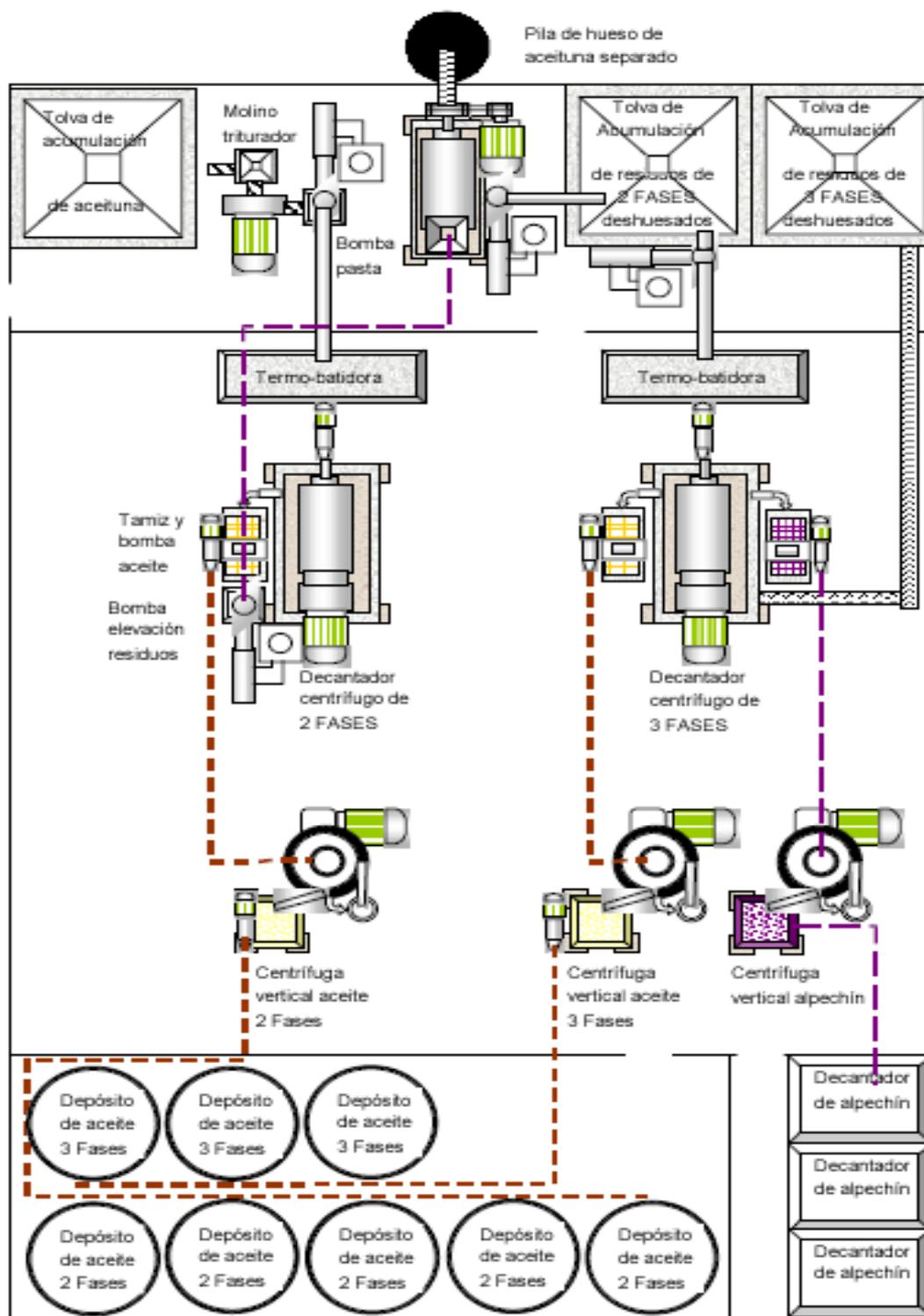


Figura I. 15. Esquema de Almazara con decantadores de 2 y 3 fases y separación de hueso,

Fuente: Ortega Jurado (2004).



Figura I. 16. Modelos de Separadoras de hueso-pulpa= Deshuesadoras

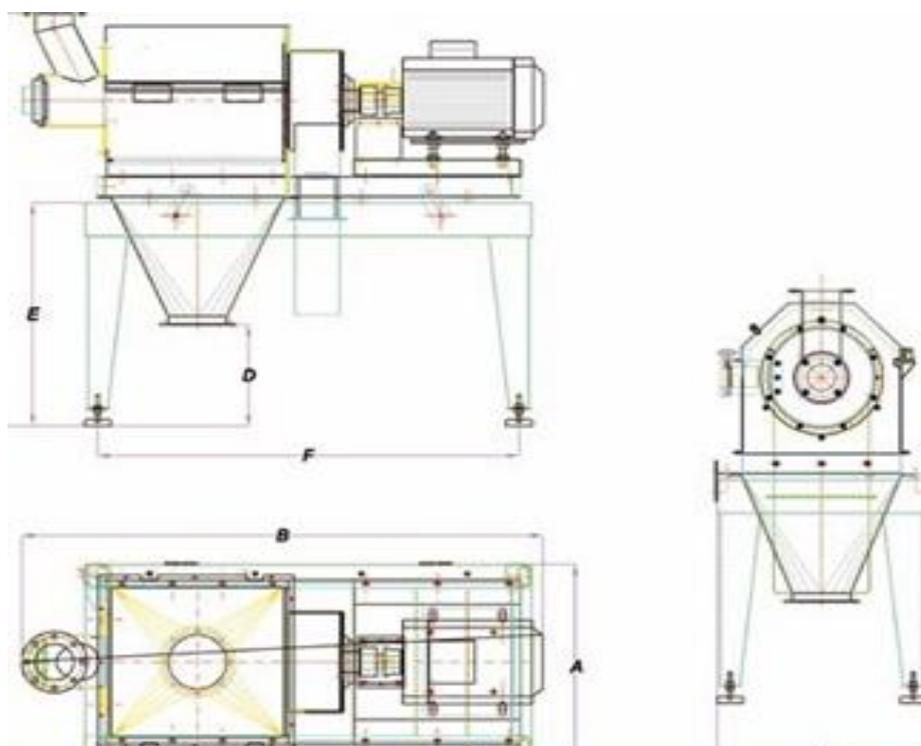


Figura I. 17. Esquema de separadora de hueso- pulpa (Fuente: Safi, 2010)

La maquinaria separadora de hueso y pulpa tiene una estructura sencilla, basada en la técnica de centrifugación por diferencia de densidad, parecida a la de decánter horizontal (Figura I.17), pose un tamaño estándar del tamiz de 4 mm, que se puede cambiar en función de las necesidades de producto y / o la producción.

Estas maquinarias aparecen como un producto nuevo en el mercado (Gómez, 1976) y están formadas por un bastidor sobre el que se monta una tolva abatible con dos entradas una de aire y otra del orujo, en los laterales del bastidor están dispuestas una cartelas sobre las que se montan unos cojinetes en los que gira el eje de un núcleo que se mueve por un motor. El núcleo presenta unas barras separadoras las cuales interconectan unos platos, cada uno de los

cuales dispone en su periferia de una serie de martillos que son rectos en casi toda la longitud del núcleo y tienen como finalidad separar la pulpa del hueso. En uno de los extremos del martillo los martillos son perpendiculares a los anteriores con objeto impulsar el hueso separado de la pulpa hacia su conducto de salida. La pulpa acumulada en el fondo de la maquina se colecta a través de unos tubos con la fuerza de un potente ventilador. A uno de estos tubos se conecta un conducto acodado, dispuesto encima del conducto de salida de hueso de aceituna, para eliminar las pequeñas cantidades de pulpa que se puede escapar con los huesos (Figura I.18).

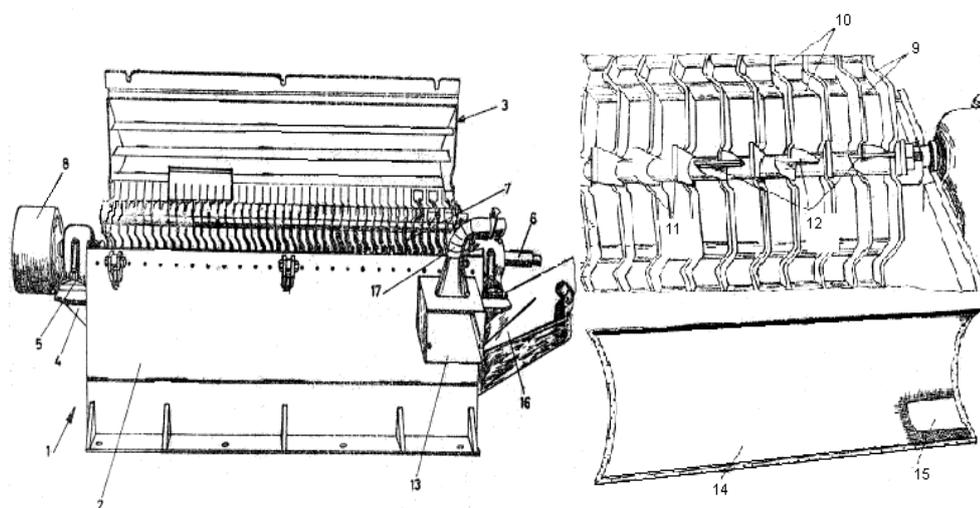


Figura I. 18 Esquema de la maquina separadora de hueso y pulpa de aceitunas (Gómez, 1976)

Donde: 1. Maquina, 2. Bastidor, 3. Tolva, 4. Cartelas, 5. Cojinetes, 6. Eje, 7. Núcleo, 8. Tambor conducido que conecta el eje con el motor, 9. Platos, 10. Barras separadas, 11. Martillos, 12. Martillos perpendiculares, 13. Conducto de salida de hueso separado, 14. Criba, 15. Abertura que conduce a 13, 16. Tubos colectores de pulpa por fuerza de ventilación, 17. Conducto acodado de la pulpa que sale con el hueso.

En 1985, Viladoms Domenech inventó otra máquina separadora de partículas solidas, ligeras, de subproductos de origen vegetal que sirve especialmente para separar el hueso de la pulpa. La máquina también se basa sobre el principio de la separación por diferencia de densidad. La maquina está constituida a partir de un bastidor a la que se fija debidamente una cascada en forma de tubo alargado con un eje vertical, con una boca superior de carga y una salida inferior, en su interior se establece una pluralidad de chapas deflectoras inclinadas y en posición alternada. A la cascada acceden lateralmente y a diferente altura dos tubos de aspiración, el tubo superior absorbe las partículas más ligeras es decir de menos densidad, mientras que el tubo inferior absorbe las partículas más densas y que corresponde a las partículas del hueso. Los dos tubos luego se ajuntan en sola conducción para llegar a un separador horizontal en el que se lleva a cabo la separación de las partículas correspondiente a

la piel y la pulpa de la aceituna por un lado y por otro lado el polvo generado en el proceso operativo de la maquina (Figura I.19).

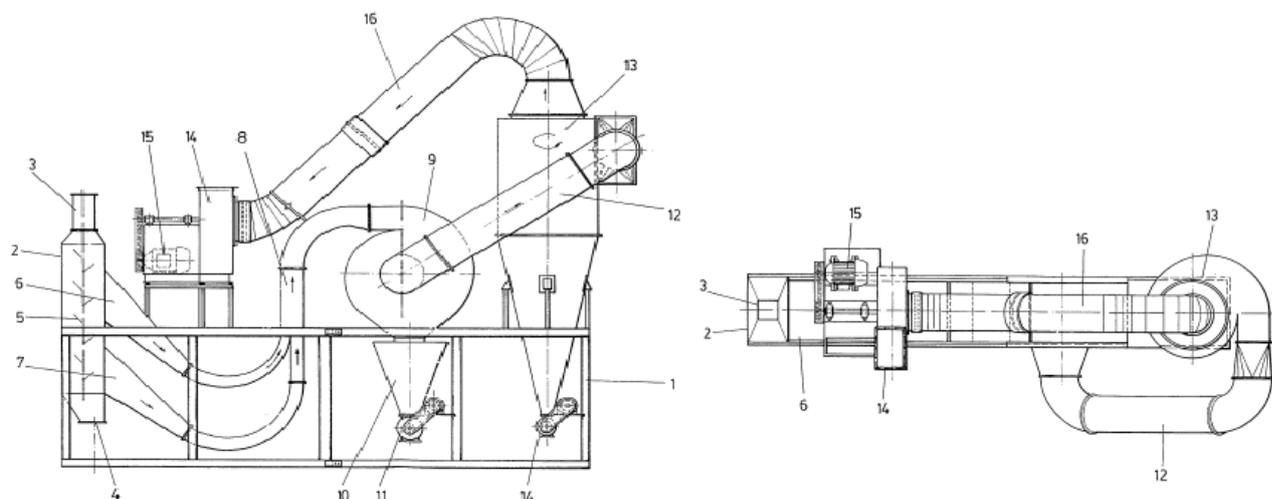


Figura I. 19. Esquema lateral y vista en plata de la separadora de hueso de pulpa según Viladoms(1985)

Donde: 1. Bastidor, 2. Cascada, 3. Boca superior de carga, 4. Salida de hueso de aceituna, 5. Chapas deflectoras, 6. Tubo superior de absorción de pulpa y piel, 7. Tubo de absorción de hueso, 8. conducción común, 9. Separador horizontal, 10. Tolva, 11. Salida de pulpa y piel, 12. Conducción de polvo generado por el funcionamiento de la maquina, 13. Ciclos, 14. Ventilador-aspirador, 15. Motor, 16. Tubería de conexión del 13 con 14 que estable una circulación de aire en el sentido indicado en la figura.

Entre las distintas vías de aprovechamiento del hueso de aceituna, tanto el triturado como el entero, podemos destacar la dedicada a producir energía térmica y electricidad.

Sabiendo que 1kg de hueso de aceituna, con una humedad de 9,3%, tiene un poder energético de 5,16 Kwh, 2 kg de hueso de aceituna tienen un poder calorífico equivalente a un litro de gasóleo o 1 Nm³ de gas natural. Esto le convierte a una biomasa muy cotizada en la actualidad debido también a su homogeneidad y a su bajo efecto a la hora de evaluar las emisiones.



Figura I. 20. Calderas de combustión de hueso de aceituna en una almazara en Meknes (Marruecos)

Actualmente el hueso de aceituna se utiliza como biocombustible en las propias almazaras (Figura I. 20), o se vende a otras industrias para producir energía térmica y también se puede usar en la calefacción de casas, hoteles e instalaciones municipales como piscinas, parques tecnológicos (parque del Olivar en Mengibar – Geolit).

Una empresa sacó al mercado unas pastillas de huesos de aceituna carbonizados que se utilizan para asar productos alimentarios en la parrilla y que sustituyen ventajosamente al carbón tradicionalmente utilizado ya que duran más tiempo sin consumirse. (Azti Tecnalia, 2008)

Otro uso que se puede dar al hueso de la aceituna, tanto el entero como el triturado, es usarlo como adsorbente después de someterlo a un proceso de carbonización. Una empresa carboniza el hueso entero sin añadirle ningún tipo de sustancias químicas, aumentando su superficie específica y su porosidad en general (Figura I. 21), consiguiendo comercializarlo bajo una gama de productos naturales como: cambiador iónico, adsorbente de olores, productos de bienestar (relleno de almohadas que se destinan al mercado japonés, productos de uso en Spa y de decoración de hoteles).(Charcolive, 2008).

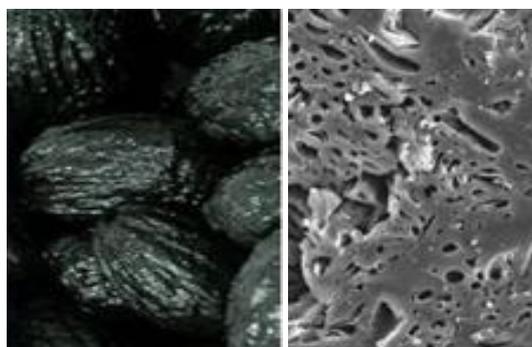


Figura I. 21. Hueso entero carbonizado con demostración del aumento de su porosidad.

El hueso de aceituna triturado también se usa como adsorbente después de transformarlo a carbón activo aumentando su superficie específica. Este hueso de aceituna después de carbonizarlo se activa y se somete a un proceso de tamizado y finalmente a un acondicionamiento, en forma de polvo o granular (González, 1994), con diversas aplicaciones en la industria alimentaria y como filtro para tratamiento de aguas de industrias químicas y farmacéuticas.

Cabe señalar que existen dos vías de activación de carbón activo:

Activación física: consiste en un tratamiento térmico realizado en dos etapas, en la primera etapa se lleva a cabo la carbonización parcial o pirólisis del material y en la segunda etapa la propia activación. Ramon (2008) obtuvo carbón activo a partir del hueso de aceituna por medio de una activación física relacionando el tamaño de los poros con el tipo de gas generado durante la activación y activación química posterior que consiste en sumergir inicialmente el producto en un agente químico, ácido o básico, la mezcla se calienta después a temperaturas entre 450-700°C.

Activación química: consiste en reducir la producción de subproductos por lo cual aumenta la producción del carbón obtenido. La naturaleza del agente químico añadido influye mucho en la calidad y la cantidad del producto final. Martínez (2006) llegó a la conclusión que el uso del KOH como agente químico en la activación del hueso de aceituna contribuye en el desarrollo de los microporos internos de la estructura del carbón obtenido y que su uso a una concentración del 75% aumenta la superficie del adsorbente más que en el caso de usar este agente con una concentración de solo de 50%.

Se pueden citar otras aplicaciones para aprovechar el hueso de aceituna como la obtención de hidroxitirosol (uno de los fenoles presentes en el mismo con alto poder antioxidante). El hueso se somete a un proceso de autohidrólisis rápida, después se realiza un fraccionamiento del material tratado con el fin de separar los principales constituyentes por solubilización selectiva (Fernández- Bolaños, 2000).

Puede ser utilizado también para su uso en electrodos en las baterías de litio (proyecto desarrollado por el grupo PAI: FQM-175 de la universidad de Córdoba bajo título: “Aprovechamiento de carbones activos procedentes de residuos agrícolas: huesos de aceituna. Como electrodos para supercondensadores y baterías de ión-litio”, 2007-2010, bajo la dirección de Julián Morales).

Un grupo empresarial de la industria del queso desarrolló una patente para usar el hueso de aceituna en polvo mezclado con otros polímeros para el recubrimiento de quesos

maduros, que da un aspecto más natural y tacto rugoso y mate, que hace que dicho recubrimiento se aproxime al aspecto de la corteza natural del queso que está generado por un crecimiento irregular de mohos (Mariotto, 2004).

Finalmente, en los últimos años, se ha utilizado el hueso de aceituna obtenido de la deshuesadora como adsorbente sin tratamiento previo o con una serie de pretratamientos, para la eliminación de los iones metálicos en aguas residuales industriales, que es la base de la investigación llevada a cabo para la realización de esta tesis doctoral.

I.4 Legislación para el tratamiento de los efluentes

Con objeto de proteger el medio ambiente y luchar contra el deterioro de los recursos hidráulicos debido al exceso de su uso por actividades humanas que los pone en peligro, la legislación de diferentes países ha impuesto una serie de normas que fijan el límite de muchos parámetros a la hora de verter los efluentes a los cauces públicos. Debido al gran debate que ha movido y seguirá moviendo la protección del medio ambiente, muchos gobiernos cambian, modifican y añaden a sus legislaciones medidas cada vez más exigentes para asumir este reto.

La directiva marco del agua aprobada por el Parlamento Europeo y el Consejo en el 2000, estableció un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas considerando lo siguiente:

- El agua no es un bien comercial como los demás, sino un patrimonio que hay que proteger, defender y tratar como tal.
- Mejorar la calidad ecológica de las aguas superficiales comunitarias a raíz de las conclusiones del seminario ministerial sobre la política de aguas de la comunidad celebrado en Fráncfort en 1988 y que puso de manifiesto la necesidad de una legislación comunitaria.
- Necesidad de protección de las aguas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas en el marco de una política general de protección de aguas dulces.
- Es necesario desarrollar una política comunitaria integrada de aguas y establecer un marco para una política europea de las aguas.
- El abastecimiento de agua es de interés general (servicios de interés general en Europa).

- La comunidad, en la elaboración de su política en el área del medio ambiente, tendrá en cuenta los datos científicos y técnicos disponibles, las condiciones del medio ambiente en las diversas regiones de la comunidad, el desarrollo económico y social de la comunidad en su conjunto y el desarrollo equilibrado de sus regiones, así como las ventajas y cargas que pueden resultar de la acción o de la falta de acción.
- La comunidad, en el ámbito del medio ambiente, debe contribuir a alcanzar los objetivos siguientes: la conservación, la protección y la mejora de la calidad del medio ambiente y la utilización prudente y racional de los recursos naturales, asimismo, debe basarse en el principio de cautela y en los principios de acción preventiva, de corrección de los atentados al medio ambiente preferentemente en la fuente misma, y de quien contamina paga.
- La presente directiva debería contribuir a la progresiva reducción de los vertidos de sustancias peligrosas en el agua.
- El éxito de esta directiva depende de una colaboración estrecha y una actuación coherente de la comunidad, los estados miembros, las autoridades y la participación del público.

En cuanto a las normativas que España, siendo un país de la EU, ha modificado, cabe destacar el Real Decreto 140/2003 por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua para consumo humano (Tabla I.6.) y se entiende también por de consumo humano todas aquellas aguas utilizadas en las industrias alimentarias (las almazaras) para fines de fabricación, tratamiento, conservación o comercialización de productos o sustancias destinadas al consumo humano, así como las utilizadas en la limpieza de las superficies, objetos y materiales que puedan estar en contacto con los alimentos.

Tabla. I. 6. Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (Parámetros microbiológicos y químicos) según el Real Decreto 140/2003

Parámetro	Valor
Parámetros biológicos	
Escherchia coli	0 UFC en 100 ml
Bacterias coliformes	0 UFC en 100 ml
Clostridium perfringens	0 UFC en 100 ml
Parámetros químicos	
Aluminio	200 (µg/l)
Amonio	0,5 (mg/l)
Antimonio	5,0 (µg/l)
Arsénico	10,0 (µg/l)
Benceno	1,0 (µg/l)
Boro	1,0 (mg/l)
Bromato	10 (µg/l) se aplico a partir de 10/01/2009
Cadmio	5,0(µg/l)
Cianuro	50 (µg/l)
Cobre	2,1 (mg/l)
Cromo	50 (µg/l)
Cloruro	250 (mg/l)
Conductividad	2500(µS/cm ⁻¹)
Fluoruro	1,5 (mg/l)
Hierro	200 (µg/l)
Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos(HPA)	0,1 (µg/l)
Manganeso	50 (µg/l)
Mercurio	1,0 (µg/l)
Níquel	20 (µg/l)
Nitrato	50 (µg/l)
Nitritos	0,5(mg/l) en Red de distribución y 0,1(mg/l) en la salida de ETAP
Total plaguicidas	0,5 (µg/l)
pH	6-5 valor mínimo y 9-6 valor máximo
Plomo	25 (µg/l)
Selenio	10 (µg/l)

A partir de las aguas de consumo humano empleadas durante la cadena industrial alimentaria, se genera un enorme volumen de agua residual que según su carga contaminante, se clasificará como vertido no permitido por lo que queda totalmente prohibido verterlo directa o indirectamente a la red de saneamiento publica, a menos que cumplan con los valores de la tabla I.7.

Tabla. I. 7. Valores límites de vertido a cauces públicos, fuente (Navarro Rodríguez, 2004)

Parámetro o Sustancia	Valor límite
pH	6-9
Sólidos en suspensión (mg/l)	35
DQO(mg O ₂ /l)	125 *(vertido 0 en el horizonte de 2010)
DBO(mg/l)	25
Conductividad (µS/cm)	2000
Amoniaco(mg/l NH ₄)	15
Aceites y grasas (mg/l)	20

En Andalucía, la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, encargada de la administración y control del dominio público hidráulico y de la administración y control de los aprovechamientos de interés general, ha emitido resoluciones entre el año 2002 y 2006 acerca de esparcimiento de aguas de lavado de almazaras, limitando los parámetros de emisión de las aguas a esparcir e imponiendo condiciones funcionales de separación de las distintas aguas de lavado, de aceitunas y de centrifugas de aceite, con objeto de que a través de un plan de reducción, pueda adecuarse en los próximos años, las aguas esparcidas a las condiciones de reutilización (Tabla.I.8).

Tabla. I. 8. Resoluciones de la comisaría de aguas de la C.H.G Parámetros límites para esparcimiento

Parámetro	Año			
	2002	2003	2004	2006
pH	6-9	6-9	6-9	6-9
SS (mg/L)	600	500	500	500
DQO(mg O ₂ /L)	2500	2000	1500	1000
DBO5(mg O ₂ /L)	2000	-----	-----	-----

Debido al gran volumen de aguas residuales generadas hay que pensar en su aprovechamiento y su reutilización para el riego o para su uso en otros procesos industriales cumpliendo en cada caso con las normas de uso establecidas.

Lo último legislado acerca de aguas residuales ha sido recogido en el Real Decreto 1620/2007 (BOE número 294, 8 de diciembre 2007), donde se estableció el régimen jurídico para la reutilización de las aguas depuradas de acuerdo con el artículo 109.1 del Texto Refundido de la ley de aguas aprobado por el Real decreto legislativo 1/2001 (BOE 176, de 24 de julio 2001).donde se introdujo el concepto de la reutilización de aguas regeneradas bajo

la siguiente definición: *aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso que se destinan*”.

En el anexo I.A. del Real Decreto 1620/2007 se recogen los usos admitidos para la reutilización de aguas y los criterios de calidad que estas deben tener (Tabla.I.9).

Tabla. I. 9. Criterios de calidad para la reutilización de aguas en riego de cultivos no alimentarios, industriales, viveros, cereales y semillas oleaginosas.

Parámetro	Valor Máximo Admisible
Conductividad	3,0 dS/m
Relación de Adsorción de Sodio (RAS)	6 meq/L
Boro	0,5 mg/L
Arsénico	0,1 mg/L
Berilio	0,1 mg/L
Cadmio	0,01 mg/L
Cobalto	0,05 mg/L
Cromo	0,1 mg/L
Cobre	0,2 mg/L
Manganeso	0,2 mg/L
Molibdeno	0,01 mg/L
Níquel	0,2 mg/L
Selenio	0,02 mg/L
Vanadio	0,1 mg/L
Nematodos Intestinales	1 huevo/10 L
Escherichia Coli	10.000 UFC/100 mL
Sólidos en Suspensión	35 mg/L
Turbidez	No se fija límite

Este Real Decreto tiene el carácter de legislación básica sobre la sanidad y medio ambiente, de aplicación en las cuencas hidrográficas, cuya gestión corresponde a la Administración General del Estado. Desde el 1 de enero de 2009, cuando se hizo efectivo el traspaso de competencias de la cuenca hidrográfica del Guadalquivir al ejecutivo autonómico, uniéndose así a la gestión de la Cuenca Mediterránea y Atlántica por parte de la Administración Autónoma mediante la Agencia Andaluza del agua, no ha habido ninguna resolución en lo que respecta a la reutilización de aguas procedentes de almazaras.

Dependiendo del tipo de la reutilización de estas aguas, se deberán cumplir unas normas u otras, de tal forma que en el proceso de fabricación deberían cumplir las normas de

aguas de consumo humano citadas en el Real Decreto 140/2003 y si se pretende usarlas en el riego, cumplir con los criterios de calidad citados en el Real Decreto 1620/2007.

Cabe señalar que a la hora de implantar un regadío con aguas reutilizadas, en función de su calidad deben tener en cuenta aspectos fundamentales como la elección del sistema de riego, el cultivo a regar, la variedad utilizada, los diferentes componentes de la instalación de riego y el tipo de tratamientos que es preciso realizar al agua para poder regar con ella.

La unidad de salinidad del laboratorio Staff (USA) utiliza cuatro parámetros para evaluar la calidad de agua de riego: salinidad, sodicidad, toxicidad por boro y concentración de CO_3Na_2 . Sin embargo, la Organización Mundial para la Agricultura y la Alimentación se basa en tres criterios para evaluar la calidad del agua destinada al riego, que son: Salinidad, sodicidad y toxicidad iónica específica.

Así, en la tabla I.10., se encuentran los valores considerados como normales en los análisis de agua de riego por la FAO.

Tabla. I. 10. Valores considerados como normales en los análisis de aguas de riego según el FAO (Sancho, 2000)

Parámetros	Valor	Unidad
Conductividad eléctrica	0-3	dS/m
Sales disueltos	0-2000	mg/L
Calcio	0-400	mg/L
Manganeso	0-60	mg/L
Sodio	0-920	mg/L
Potasio	0-20	mg/L
Cloruros	0-1065	mg/L
Sulfatos	0-960	mg/L
Bicarbonatos	0-610	mg/L
Carbonatos	0-3	mg/L
$\text{N}(\text{NO}_3^-)$	0-10	mg/L
$\text{N}(\text{NH}_4^+)$	0-5	mg/L
$\text{P}(\text{PO}_4^-)$	0-2	mg/L
Boro	0-2	mg/L
pH	6-8,5	
Relación de adsorción de Boro	0-15	

La concentración de los oligoelementos se considera como uno de los valores que revela mucho interés a la hora de reusar el agua debido a la toxicidad a corto y a largo tiempo que pueden provocar, En la tabla I.16., se encuentran los valores de las concentraciones

máximas de dichos oligoelementos recomendadas por la FAO que se pueden permitir en un agua de riego.

Tabla. I. 11. Valores limites en agua de riego según la recomendación de FAO (Ayers, 1993).

Elemento	Concentración (mg/L)	Elemento	Concentración (mg/L)
Aluminio	5	Litio	2,5
Arsénico	0,1	Manganeso	0,2
Berilio	0,1	Molibdeno	0,01
Cadmio	0,01	Níquel	0,2
Cobalto	0,005	Plomo	5
Cromo	0,1	Selenio	0,02
Cobre	0,2	Vanadio	0,1
Flúor	1	Cinc	2
Hierro	5		

A continuación, en las siguientes tablas se indica la calidad de aguas de riego según la cantidad de sales disueltas y según la salinidad.

Tabla. I. 12 Calidad del agua de riego según la calidad de sales disueltas

Sales disueltas	Calidad		
	Buena	Media	Baja
g/L	< 0,77	0,77-2,24	>2,24

Tabla. I. 13. Calidad del agua –salinidad

Conductividad eléctrica (dS/m)	Calidad del agua	Peligro de salinidad
0 a 1	Excelente a buena	Bajo a medio
1 a 3	Buena a marginal	Alto
Mayor de 3	Marginal a inaceptable ¹	Muy alto

¹ para determinados cultivos

Para definir la tolerancia a la salinidad de un cultivo suele usarse el valor de conductividad eléctrica del extracto saturado del suelo, valor por encima del cual comienza a observarse caída del rendimiento (lo que se conoce como umbral de tolerancia).

El cultivo de olivar se suele considerar tolerante a la salinidad. Benlloch (1994) calificó las variedades más comunes en España, Grecia e Italia en variedades tolerantes como

Arbequina, Picual y Lechín de Sevilla, moderadamente tolerante como Gordal, Manzanilla, Hojiblanca, Frantoio y variedades moderadamente sensibles como Pajarero y Lechín.

Tous (1990) cita que concentraciones de 2g/L de NaCl son normalmente toleradas por el olivo y afirma que algunas variedades del olivo toleran unas concentraciones de 4 g/l de NaCl (6 dS/m aproximadamente).

Según Mass y Hoffman (1977), el umbral de tolerancia para las variedades sensibles a la salinidad podría situarse alrededor de 4dS/m y podría llegar a 6dS/m en variedades más tolerantes, mientras que la disminución relativa del rendimiento podría llegar al 7,5 por 100 por cada unidad de aumento de la conductividad eléctrica del extracto saturado.

Según Vega (2001) la densidad de plantación influye en la tolerancia del olivar a la salinidad de las aguas de riego, de manera que se recomienda el riego salino cuando mayor es la densidad de plantación.

En Andalucía, se aprobó la Orden de 18 de julio de 2002, por la que se aprueba el reglamento específico de producción integrada de olivar, donde se recomienda practicas de riego con aguas cuya conductividad es inferior a 4 (dS/m).

En esta introducción se han expuesto generalidades sobre de la industria del olivar ya que genera el hueso de aceituna que es el material bioadsorbente estudiado en este trabajo y se han revisado las legislaciones para la reutilización de aguas en el riego o en el proceso industrial ya que se pretende usar este bioadsorbente para mejorar la calidad del agua antes de reusarla. A continuación se hablará del fenómeno de la biosorción abordando los diferentes aspectos de este tema.

I.5 Referencias

Acosta, E., Estudio básico de implantación de nuevo olivar superintensivo, 2009, <http://www.olivarintensivo.com/modules.phpname=News&file=article&sid=5>.

AgenciaEnergíaAndalusa(2008)www.Agenciaandaluzadelaenergia.es/agenciadelaeneria/portal/com/bin/contenidos/proyectos/areas/energiasrenovables/proy_biomasa1202479474122_la_biomasa_en_andalucia_en08.pdf.

AMA, Sistemas de obtención de aceite de oliva sin producción de alpechín: situación actual, informe nº 1/94. Departamento de investigación, Consejería de cultura y medio ambiente, junta de Andalucía, 1994.

Azti-Tecnalía, Aduriz, A.L., <http://www.diariovasco.com/20080124/comarca/combustible-ecologico-huesos-aceituna-20080124.html>, 2008.

Ayers, R. S., Westcot, D.W., Calidad del agua para la agricultura cuadernos de riego y drenaje. FAO, Roma (Italia), 1994, n. 29, ISBN 92-5-102263-1.

Barranco, D., Jornadas sobre el futuro del olivar y del aceite de oliva en Andalucía, Modelos productivos en el olivar tradicional, intensivo y superintensivo, 2007, <http://www.olivarsosteniblejaen.com/anexo.pdf>

Benloch, M., Marín, L. y Fernández-Escobar, R., Salt tolerance of various olive varieties, *Acta Horticulturae*, 1994, 356, 215-217.

Brenes, M., Sanchez, F., Garcia, P., Garrado, P., Procedimiento de regeneración de salmueras y otros productos vegetales para su utilización posterior, Publicación Nº: ES20164706A, 1990.

Charcolive, www.charcolive.es, 2008.

COAG, Coordinadora de organizaciones de agricultores y ganadores, Aceite de oliva, Análisis Agroganadero, Anuario Agrario, 2009, 1-6. <http://www.coag.org/index.phps=1&n=1-4&np=1>

COI, 2009, <http://www.inversionesagricolas.com/noticias/noticia62.html>

Cuevas, M., Sánchez, S., Bravo, V., García Martín, J.F., Fermentation of enzymatic hydrolysates from olive Stone by *Pachysolen tannophilus*, *Journal Technology Biotechnology*, 2009, 84, 461-467.

Fernandez diez, M.J. Las proteínas de la semilla de Aceitunas. La fracción soluble en agua destilada, *Grasa y Aceites*, 1961, 12, 67-72.

Fernández-Bolaños J., Felizón B., Heredia A., Rodríguez R., Guillén R., Jiménez A., Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. *Bioresource Technology*, 1999, 68, 121-132

Fernández-Bolaños J., Felizón B., Heredia A., Rodríguez R., Guillén R., Jiménez A., Steam-explosion of olive stones: hemicellulose solubilization and enhancement of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Bioresource Technology*, 2001, 79, 53-61.

Fernández-Bolaños J., Heredia A., Felizón B., Brenes, M., Guillén R., Rodríguez R., Procedimiento de obtención de hidroxitirosol a partir de hueso de aceituna, numero de patenete: 2145701, fecha de publicación: 01/07/2000.

Fernández-Bolaños, J., Felizon, B., Brenes, M., Guillén, R., Heredia, A., Hydroxytyrosol and tyrosol as the main compounds found in the phenolic fraction of steam-exploded olive stones, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1998, 1643-1649.

Gomez, A. y Fernández, L., JELUSE, S.A., Entidad Española, residente en UTREA Sevilla, Memoria Descriptiva, Maquina separadora del hueso y pulpa de Aceitunas y /o productos similares, Modelo de Utilidad, BAD ORIGINAL, Patente con numero de solicitud: 210640, Referencia: orden nº 205, firmada en 10/10/1975 y conseguida 26/07/1976, 1975.

González, M.T., Molina- Sabio, M y Rodriguez- Reinoso, F., Steam activation of olive Stone chars, development of porosity, Carbon, 1994, 32, 1407-1413.

Heredia, A., Guillén, R., Fernández-Bolaños, J. y Rivas, M, Olive stones as a source of fermentable sugars, Biomass, 1987, 14, 2 ,143-148

Jiménez Martínez, R., El mercado de las aceitunas de mesa en Italia, Oficina Economica y Comercial de la Embajada de España en Milán, Instituto Español de Comercio Exterior ICEX, Notas sectoriales, 2009, 7.

LEY 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, Anejo3, lista de los principales sustancia contaminantes que se tomaran obligatoriamente en confederación si son pertinentes para fijar valores limites de emisiones, BOE número 157, 23926.

Maestro-Durán, León-Cabello, R., Ruíz-Gutiérrez, R., Fiestas, P. y Vázquez-Roncero, A., Glucósidos Amargos de las semillas del olivo (*Olea europea*), Grasa y Aceites, 1994, 45, 332-335.

Marchal, R., Ropars, M., Pourquoi, J., Fayole, F. y Vandescasteele, J.P., Large scale enzymatic hydrolysis of agricultural lignocellulosic biomass, Bioresource Technology, 1992, 42, 205-217.

Mariotto, Ch., Grupo empresarial queserías Ibéricas, S.L., Método de recubrimiento de queso maduro, patente n: 2 207 401, fecha de publicación, 16/05/2004.

Martin- Garcia, I., Yañez-Ruiz, D., Moumen, A., Molina Acaide, E., Effect of polyethylene glicol, urea and sunflower meal supply on two stage olive cake fermentation, Animal Res. , 2004, 53, 245-257

Martínez Nieto, L et al., Grupo de investigación de Procesos Químicos y Agroalimentarios, Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, título de patente P200600808, con número de publicación 2.282.043, fecha 03/09/2008.

Martínez Nieto, L. et al., I Jornadas de demostración y transferencia de tecnología, Estudio de la composición y tratamiento de las aguas de lavado de aceituna y de lavado de aceite, INFOLIVA edición, 2003, 39-41. ISBN: 84-607-8679-X.

Martínez Nieto, L. et al., II Jornadas Demostración y transferencia de tecnología, aguas de lavado de aceituna y aceite: Procesos de tratamiento, INFOLIVA edición, 2004, 89. ISBN: 609-2716-4.

Martinez Nieto, L., Hodaifa, H., Rodriguez Vives,S., Gimenez Casares, J. A., Ben Driss, S., Grueso R., Tratament of olive-mill wastewater from a two-phase process by chemical oxidation on an industrial scale, Water Science & technology-WST, 2009, 59, 10, 2017-2026.

Martínez Nieto, L., Tecnologías complementarias en la industria alimentaria, Córdoba, 1993, 175-207, ISBN: 84-88218-24-9.

Martínez, M.M, Torres, M.M., Guzmán, C.A. y Maestri, D.M., Preparation and characteristics of ativated carbón from olive stones and walnut shells, Industrial Corps and Products, 2006, 23, 23-28.

- Mass, E.V. y Hoffman, M.O., Crop salt tolerance- current assessment, Journal of Irrigation and Drainage Division, Proceedings American Society of Civil Engineers, 1977, 103, 115-134.
- Mass, E.V. y Hoffman, M.O., Crop salt tolerance- current assessment, Journal of Irrigation and Drainage Division, Proceedings American Society of Civil Engineers, 1977, 103, 115-134.
- Maymone, B., Battaglini, A. y Tiberio, M., Ricerche sul valore nutritivo della sansa d'olive, Alimentazione Animale, 1961, 5, 4, 219-250.
- Mingo, M. y Romero, J.M., Estudio químico analítico del aceite de huesos de aceitunas., Rev. de la Real Academia de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, 1953, 47, 553-585
- Molina Alcaide, E. y Nefzaoui, A., Recycling of olive oil by-products: possibilities of utilization in animal nutrition, International Biodeterioration & Biodegradation, 1996, 227-235.
- Navarro Rodríguez, J.A., Legislación aplicable a los efluentes líquidos contaminantes del sector de almazaras y aceitunas de mesa, en: II jornadas Proyecto de demostración y transferencia de aguas de lavado e aceituna y aceite. Procesos de tratamiento. INFAOLIVA (ed.) Córdoba: Salón de Plenos de la diputación Provincial de Córdoba, Palacio de la Merced, 2004, 23-33, ISBN: 84-609-2716-4.
- Nefzaoui, A., Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animal en Tunisie, Dirección de Producción y salud Animal, FAO, Roma, 1983.
- OPET Network – European comisión, Programa d trabajo Nº 6 OPET RUE- Biomasa, Potencial y aprovechamiento energético de la biomasa del olivar en Andalucía, 2002, 11.
- Ortega Jurado, A., Palomar Carnicero, J.M. y Cruz Peragón, F., elaboración integral de las aceitunas con autogeneración de electricidad, comparada con el sistema de obtención del aceite de oliva virgen, Grasas y Aceites, 2004, 55, 3, 303-311.
- Pardo, J.E., Pérez, J.I. y Alvarruiz, A., Aplicación del sistema de análisis de peligros y puntos de control crítico (APPCC) en la línea de elaboración de aceite de oliva virgen, Grasas y Aceites, 2002, 53, 3, 309-318.
- Pardo, J.E., Pérez, J.I., Sánchez, J.E., Andrés, M., y Alvarruiz, A., Aplicación del sistema de análisis de peligros y puntos de control crítico (APPCC) en la línea de envasado de aceite de oliva virgen, Grasas y Aceites, 2003, 54, 1, 58-64.
- Pastor, M., Olivar, plantaciones intensivas y superintensivas, Vida rural, 2000, 101, 44-46.
- Ramán, S., González, J.F. y Encinar, J.M., Olive Stone: a source of energy generation and a suitable precursor for activated carbon production, International conference on Renewable energies and Power Quality (ICREPQ), Santander, 2008.
- Rivas, M., Azucares de la semilla de Aceitunas. Identificación por cromatografía sobre Papel y Cromatografía Gas-Líquido, Grasas y Aceites 1983, 34, 13-16.
- Safi, 2010, www.safi.es/Separa.asp
- Sancho Cierva, J., Calidad de las aguas para uso agrícola. Criterios de evaluación. En curso de fertirrigación de cítricos. Giner, J.F. (ed.), Ed. Universidad Politécnica de Valencia- Generalitat Valenciana- Phytoma. Valencia, 2000, 53-92.

TDC Olive, Enciclopedia del aceite, Reutilización de los subproductos de la aceituna y el aceite de oliva , Escrito por Technologie- Transfer – Zentrum(TTZ) y traducido al español por CINDOC-CSIC con el apoyo de la comisión europea(Contrato numero Food-CT-2004-505524 Specific Targeted Project), 2004.

Tous, J., El olivo. Situación y perspectivas en la provincia de Tarragona , edición : Diputación de Tarragona, 1990.

Vega, V., Rojo, J., Fernández, M., Hidalgo, J. y Pastor, M., Calidad de agua de riego. Efecto de salinidad en olivar. En Programación de riegos en olivar. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca. Colección: Agricultura, Serie: Olivicultura y Elaiotecnia, 2001, 75-86.

Viladmos Domenech, J. y Oppelt Gimenez. I., Patente de invención numero de solicitud 546291 con fecha de 20/08/1985, numero de publicación 8608944, Maquina separadora de partículas solidas, ligeras, de subproductos de origen vegetal, 1985.

I. * Objetivo del trabajo

El objetivo principal de este trabajo es aprovechar un residuo abundante en la industria del aceite, el hueso de aceituna, como bioadsorbente de iones metálicos principalmente Fe(III). Para ello se realizó un estudio físico químico de este residuo para determinar su capacidad de adsorción, a continuación se realizó un estudio en discontinuo que pretende determinar la cinética, el equilibrio del proceso y la influencia de todos los parámetros como el pretratamiento, la concentración del adsorbente y el adsorbato, la temperatura y el pH. Todos estos resultados ayudaron a interpretar el mecanismo de la adsorción del hierro. El estudio en continuo se realizó para determinar el punto de ruptura del equilibrio y la posibilidad de la regeneración de los filtros para cualquier aplicación industrial.

La aplicación industrial potencial del hueso de aceituna consistiría en usarlo como filtro de retención, en base a la porosidad que ofrece el propio lecho del hueso, para el hierro residual de las aguas de lavado de aceite y aceitunas procedentes del proceso Fenton como etapa final para eliminar en lo posible el hierro presente en dichas aguas. Es una etapa final del proyecto CTQ “Proceso de depuración de aguas de lavado de aceite y aceitunas con el tratamiento pseudo Fentony posterior purificación con biosorción” financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología.

Una posible aplicación de hueso de aceituna como adsorbente consiste en recubrirlo con los hidróxidos del hierro procedentes de la precipitación del catalizador (cloruro de hierro) empleado en el tratamiento pseudo Fenton, para mejorar su capacidad de adsorción. Según los primeros resultados obtenidos, la capacidad de adsorción de los iones metálicos como Cr(VI), Cd(II) y As(II) es más alta usando el hueso recubierto con los hidróxidos que cuando se usa el hueso solo como adsorbente.

II. Biosorción

Existen procesos comunes para el tratamiento de los efluentes industriales ó urbanos con elevada carga contaminante si este se compone principalmente de materia orgánica que se puede eliminar con tratamientos biológicos, siempre y cuando no haya otros elementos en el agua que puedan ser inhibidores de dichos tratamientos, como la presencia de algunos metales a concentraciones concretas. En general, los metales se pueden eliminar y recuperar por medio de tratamientos como precipitación química, coagulación- floculación, cambio iónico, extracción con disolvente, osmosis inversa y electrodiálisis (Rich y Cherry, 1987).

Sin ánimo de abundar o profundizar en cada uno de estos tipos de tratamiento, a continuación se describen previamente cada uno de ellos poniendo de manifiesto en su caso las posibles ventajas o inconvenientes del mismo.

Precipitación química: Si el metal presente precipita fácilmente por medio del anión de una sal, la adición de la misma conduce a la precipitación del metal deseado, con el inconveniente de que pasa a la disolución el catión que acompaña a la sal. Este proceso puede ser interesante cuando se trata de recuperar un metal de alto valor. En ocasiones la variación de pH de una disolución da lugar a la precipitación del metal en forma de hidróxidos (como le ocurre al hierro), sin embargo la precipitación es compleja por la formación de emulsiones coloidales estables por lo que es necesario acudir al empleo de floculantes y coagulantes de los que existen una amplia gama en el mercado.

Coagulación- Floculación: es una de las técnicas más usadas para la eliminación de los metales pesados. La coagulación se puede definir como la desestabilización de un coloide producido por la eliminación de las dobles capas eléctricas que rodean a todas las partículas coloidales, con la formación de núcleos microscópicos y la floculación como aglomeración de estas partículas desestabilizadas primero en microflóculos y más tarde en aglomerados voluminosos llamados flóculos. Los coagulantes metálicos más usados históricamente son las sales de hierro y de aluminio, tienen la ventaja de actuar como coagulante-floculante al mismo tiempo porque forman especies hidratadas complejas cargadas positivamente $Fe(H_2O)_6^{3+}$ y $Al(H_2O)_6^{3+}$ pero con la desventaja de ser muy sensibles a cualquier cambio de pH. La dificultad de formar flóculos por parte de algunos coloides desestabilizados exige añadir coadyuvantes de la floculación como oxidante, adsorbente o polielectrolitos que son polímeros orgánicos con carga eléctrica. En general se usan los polímeros catiónicos a bajos valores de pH y los aniónicos a altos valores de pH

Cambio iónico: es una operación basada en la transferencia de materia líquido- sólido, implica la transferencia de uno o más iones de la fase líquida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-líquido y de la velocidad de transferencia de materia. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo los más habituales los basados en resinas sintéticas. En este proceso, los iones metálicos son retenidos por resinas cambiadoras de tipo catiónico y posteriormente, el paso por la resina de un ácido da lugar a la recuperación del metal en forma de la sal del ácido empleado (Hugues, 2005).

Extracción con disolventes: es una técnica muy aplicada en la hidrometalurgia y consiste en el contacto de una fase orgánica, que contiene un agente extractor con una fase acuosa que contiene el metal de interés. El agente extractor reacciona químicamente con el metal para formar un complejo órgano-metálico el cual es soluble en la fase orgánica. Las impurezas por lo general no reaccionan con el agente extractor y se quedan en la fase acuosa. La fase orgánica que contiene el complejo órgano-metal es separada de la fase acuosa. El metal es recuperado y concentrado en otra fase acuosa por la reacción química inversa. La extracción por solventes fue inicialmente aplicada a metales de alto valor, pero en la actualidad la tecnología es aplicada a metales de menor valor dado la disponibilidad de nuevos extractantes con mejor selectividad, cinética más rápida y tiempos de liberación de las fases más cortos.

Ósmosis inversa: esta se basa en la aplicación de una presión sobre una disolución concentrada para forzar el paso del disolvente a través de unas membranas semipermeables provocando la retención de la mayor parte de las sales disueltas obteniendo un agua con una concentración salina muy inferior a la disolución de partida. En cuanto a los metales también la separación se hace mediante una membrana semipermeable específica y selectiva según el tamaño del metal a separar; tiene la desventaja de que es un proceso caro tanto por el precio de las membranas como por el proceso de presión que es necesario para su funcionamiento.

Electrodialisis: es un proceso de separación en el que se combina el efecto osmótico y el electrolítico para separar especies iónicas de una solución acuosa. Los metales en forma iónica se separan mediante el uso de unas membranas permeables y selectivas por medio de la aplicación de un potencial eléctrico entre dos electrodos que causa la emigración de cationes y aniones hacia los electrodos, la desventaja del sistema es la formación de hidróxidos que afectan a la porosidad de las membranas.

Se puede combinar más de un proceso para obtener mayor eficacia a la hora de tratamiento de aguas (Sudipta, 2008).

II.1 Definición de biosorción

Debido al coste elevado de los tratamientos citados anteriormente y o inconvenientes que plantean: gestión de los lodos que se generan, tratamiento o la recuperación incompleta del metal, la eficacia y la rentabilidad de estos métodos queda restringida solo al caso de efluentes con concentraciones altas de metales. Por estas razones, surgió la alternativa de encontrar nuevas tecnologías más económicas sobre todo para el tratamiento de efluentes de baja concentraciones de metales (Ahalya, 2003). Entre ellas se encuentra:

La fitorremediación: Esta basada en la aplicación del agua contaminada sobre algunas plantas que pueden acumular los metales absorbidos después de la aplicación del agua. El problema de esta alternativa es la estabilidad de los metales acumulados a largo tiempo y la capacidad de fitoadsorción de la planta. Por otra parte, se plantea el problema de que se hace con la planta una vez que ha efectuado su función, ya que cualquier tratamiento supone una transferencia del metal al medio.

La biorremediación: consiste en la mineralización completa o parcial de los contaminantes (metales, materia orgánica, etc.) mediante el uso de cultivos de microorganismos o plantas a escala de laboratorio o a escala industrial, tiene la ventaja de la posibilidad de tratamiento del contaminante in situ sin necesidad de llevarlo a un lugar de tratamiento. Presenta actualmente un gran campo de investigación y de aplicación en la biotecnología (Gavrilescu 2004).

La biosorción: es el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos o de otras sustancias. Está basada en el aprovechamiento de la propiedad que tienen algunos tipos de biomasa inactivas o muertas para enlazar y acumular a estos elementos por diferentes mecanismos (adsorción física (fuerzas de Van der Waal), complejación, intercambio iónico, etc.) (Aksu, 1991), (Volesky, 1995), (Haluk Çeribasi, 2001).

Ségún Kratochvil y Volesky (1998), las ventajas de este proceso son muchas:

- Bajo coste
- Alta eficacia
- Minimización de los lodos tanto biológicos como químicos
- No requiere la adición de nutrientes
- Regeneración del biosorbente y la posibilidad de recuperación de metal

La capacidad de algunos materiales biológicos de secuestrar los metales de soluciones condujo al desarrollo de biosorbentes. Shumate y Strandberg (1985) definen la biosorción como la interacción fisicoquímica no directa que puede ocurrir entre la especie del metal y los compuestos celulares de especies biológicas. La utilización favorable de biomateriales en el tratamiento de las soluciones con metales se debe principalmente a sus bajos costes y a la alta eficacia para eliminar los metales de las aguas residuales con bajas concentraciones de los mismos.

La biosorción de los contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos se puede realizar mediante el empleo de biomateriales vivos o inertes.

Cañizares y Villanueva (2000) han puesto de manifiesto las distintas ventajas e inconvenientes que tiene el emplear una biomasa inerte o células vivas para la eliminación de los metales.

Con respecto a las células vivas, aunque estas pueden llegar a saturarse, presentan las ventajas de que se auto-restablecen mientras crecen, que se pueden emplear dos o más organismos de una manera sinérgica y mejorar las cepas mediante el aislamiento de mutantes o la manipulación genética.

Los inconvenientes que pueden limitar el uso de las células vivas son:

- Toxicidad, solo se pueden tratar los metales a bajas concentraciones, o bien encontrar cultivos más resistentes a los metales.
- Necesidad de nutrientes para el crecimiento.
- Posibilidad de formación de complejos con los productos metabólicos de las células
- Limitación de recuperación de los metales por desorción, debido a que pueden formar uniones intracelulares.
- Dificultades a la hora de ajustar el sistema a un modelo matemático.

En el uso de la biomasa inerte, esta presenta una serie de ventajas entre las que se pueden citar:

- Independiente del crecimiento ya que es una biomasa muerta por lo cual no necesita nutrientes.
- Resistente a la toxicidad
- Proceso rápido y de mucha eficacia en la retirada de metales debido al comportamiento de la biomasa como intercambiador de iones.
- Recuperación posible y fácil de los metales

Mientras que los inconvenientes más importantes que pueden limitar su uso son la rápida saturación de la biomasa y que el secuestro de los metales por adsorción es sensible al pH.

En el proceso de biosorción hay dos fases, la fase sólida que es la biomasa (biosorbente) y la fase líquida (normalmente agua como solvente) que lleva el contaminante que se pretende eliminar (biosorbato). La alta afinidad que tiene el biosorbente por el biosorbato, viene establecida por medio de diferentes mecanismos físico químicos, hasta que se logra un equilibrio entre el metal adsorbido por el sólido y la porción del mismo que queda disuelta en la disolución.

A continuación se explicarán, detalladamente los diferentes tipos de adsorción. El hecho de usar en adelante la palabra adsorción y no biosorción se debe a que las definiciones se refieren al fenómeno en general sin tener en cuenta la naturaleza del adsorbente en dichas definiciones. La palabra biosorción se emplea cuando el adsorbente usado es de naturaleza biológica, por lo que en este caso hablamos de biosorción en vez de adsorción, de biosorbente en vez de adsorbente y de biosorbato en vez de sorbato.

Según Appelo (1993), la sorción se engloba dentro de un campo general donde podemos hablar de adsorción, cambio iónico y absorción

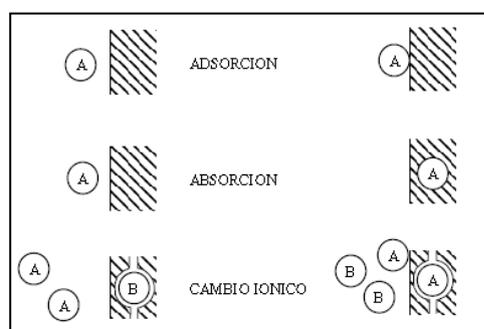


Figura II. 1. Diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1993)

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase, La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato y la fase adsorbente se llama adsorbente. La adsorción puede tener lugar en sistemas diferentes siendo el sistema líquido-sólido el más corriente.

Por el contrario, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una solución con esta segunda.

El cambio iónico supone un intercambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie del sólido.

Se pueden distinguir tres tipos de adsorción según la naturaleza de la atracción entre el soluto y el adsorbente y que puede deberse a fuerzas de Van der Waals o de naturaleza química.

La adsorción por intercambio es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los sitios cargados de la superficie del adsorbente, los sólidos que tienen su superficie cargada eléctricamente y cuando se encuentran en contacto con el agua (aguas residuales o soluciones sintéticas), su carga provoca que iones de carga opuesta presentes en el agua, se concentran en la interface solución-sólido. El intercambio iónico ocurre porque el sólido adsorbente contiene iones lábiles capaces de ser cambiados por otros iones del mismo signo presentes en la solución acuosa. Es el principio de cualquier resina de intercambio iónico que según el signo de los iones lábiles de dicha resina se distingue entre resina catiónica o aniónica. Se trata de un cambio con conservación de carga regulado por un equilibrio dinámico entre los iones adsorbidos y los de la fase acuosa. En general, la fuerza de enlaces de los cationes depende de su valencia, tamaño molecular (radio hidratado) y las características del adsorbente. Los iones de igual carga son adsorbidos sobre la superficie cargada del adsorbente con una fuerza de adsorción que viene determinada por el radio hidratado de cada uno de estos iones, siendo más retenido el de menor radio hidratado, teniendo en cuenta que la hidratación es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional al radio iónico. La fuerza de atracción iónica también se ve afectada por la carga del ion y por lo tanto los iones de elevada valencia son atraídos más fuertemente por el adsorbente (Walter, 1979)

La fisisorción es la adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals. Se conoce como fuerzas de Van der Waals el conjunto de interacciones electrostáticas o el conjunto de fuerzas que se establecen entre moléculas o átomos y que no se puede considerar ni como enlaces covalentes ni como enlace puramente iónico, entre ellos se puede citar las interacciones ión-dipolo, dipolo-dipolo, fuerzas de atracción o de dispersión de London y las fuerzas de repulsión de Van der Waals. La adsorción con estas fuerzas no altera la naturaleza química de la especie adsorbida. Es un fenómeno más general y menos específico. La adsorción de la mayoría de las sustancias orgánicas en el agua con carbón activo es de naturaleza física.

La quimisorción, o adsorción activa se produce cuando la especie adsorbida sufre una transformación o una modificación debida a interacciones químicas con el adsorbente, más o menos intensa. La adsorción queda restringida a una monocapa con necesidad de energía de activación mayor que en el caso de la fisisorción, esta energía es necesaria para las modificaciones químicas de la especie adsorbida, el orden de los enlaces químicos establecidos debido a que el adsorbente forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente.

La adsorción física, en general, predomina a temperatura baja, y se caracteriza por una energía de adsorción relativamente baja, es decir, el adsorbato no está adherido fuertemente al adsorbente como en el caso de la adsorción química donde necesita unas elevadas energías de adsorción debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes en los centros activos del adsorbente. La interacción química entre el adsorbente y el adsorbato viene favorecida por una temperatura más elevada, debido a que las reacciones químicas tienen lugar más rápidamente a temperaturas elevadas que a temperaturas más bajas.(Walter, 1979a)

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción, de hecho, no es fácil distinguir entre ellos.

II.1.1 Naturaleza del adsorbente

Los materiales sólidos que se pueden emplear como adsorbentes son productos naturales o sintéticos. Los adsorbentes naturales suelen tener pequeñas superficies mientras que los adsorbentes industriales como los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener una superficie entre 1000 y 1500 m²/g.

Se puede distinguir entre material poroso o material no poroso, en el primero la adsorción suelen ser de tipo físico, según el tamaño de los poros se adsorben unas partículas o otras, en el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción: la distancia para la cual la energía del sistema respecto a la molécula a ser adsorbida es mínima). Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Sin embargo, en el segundo caso (material no poroso), la adsorción suele ser química o por cambio iónico basando siempre sobre la superficie externa del material y su composición química (Figura II.2.).

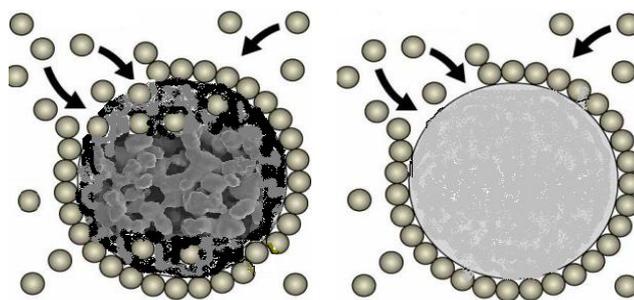


Figura II. 2. Estructura de adsorbente porosa y no porosa y su influencia en el tipo de adsorción

Debido al bajo coste y a la eficacia del empleo de materiales naturales, son muchas las investigaciones que han trabajado con biomasas naturales o residuales como bioadsorbentes de distintos metales. Así tenemos biomateriales marinos, concretamente las algas (Kuyucak, 1989), (Hao, 1994), (Leusch, 1995), bacterias (Remacle, 1982), (Urrutia, 1993), (Sag, 1995), (Singleton, 1996), (Thomas, 1996), hongos y levaduras (Roux, 1990), (Fourest, 1992), (Gardea, 1996a), chitosan (Jaanson, 1996), (Verbych, 2005), sustancias húmicas (Gardea, 1996), lodos (Solari, 1996), (Hammami, 2003) y plantas acuáticas (Keskinkan, 2004), (Ahluwalia, 2007).

Las investigaciones sobre biosorción en estos últimos años han enfocado la atención sobre el aprovechamiento de los materiales residuales y los subproductos que se generan a lo largo de las operaciones realizadas en una industria para usarlos como adsorbentes modificados o sin modificación, como los subproductos sólidos del olivo (Veglio 2003).

Sumanjit (2007) empleó un gran abanico de tipos de adsorbentes derivados de diferentes tipos de residuos agroalimentarios e industriales como el bagazo, estiércol de vaca, cascara de cacahuetes y de guisantes, hojas de té usadas, carbón activo obtenido de paja de trigo, y ceniza residual de hornos de ladrillos y de cementos para adsorber tintes de carácter ácido usados en la industria textil, papel, plástico, cosmética (Acid violet 17, Acid violet 49, Acid violet 54, Acid blue 15, Acid red 119) obteniendo resultados positivos en todos los casos.

Este mismo autor (Sumanjit, 2008) empleó una variedad de biomasa parecida al de su anterior trabajo (bagazo, cenizas residuales, ceniza de la cascara de arroz y serrín) para adsorber una serie de metales pesados como Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II). Los resultados de este trabajo indican que en comparación con todos los adsorbentes usados, las cenizas de arroz han sido las que mejor adsorben mejor el Pb(II) y el Cu(II), las cenizas residuales han sido los mejores adsorbentes de Cd(II) y finalmente el bagazo es el mejor adsorbente del Zn(II).

Unos de los residuos de la industria agroalimentaria que han despertado mayor interés últimamente, son los materiales lignocelulósicos debido a su estructura resistente y a su bajo coste en cuanto a materia prima. Por ello vamos a describir de forma pormenorizada los constituyentes más importantes de un material lignocelulósico que son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina.

Celulosa: es un polisacárido constituido por moléculas de D-glucosa unidas por enlaces β (1-4) glucosídicos que tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, y originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales. Es el compuesto orgánico más difundido en la naturaleza y el principal para la constitución de las paredes celulares vegetales, en las cuales se encuentra junto con hemicelulosa, pectina, extensina (que actúan como aglutinante entre las fibras celulósicas) y lignina. La hidrólisis completa de la celulosa con ácidos produce glucosa, pero la hidrólisis parcial produce el disacárido celobiosa (Casey, 1980).

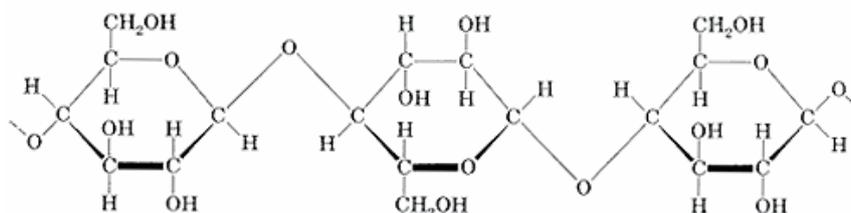


Figura II. 3. Fibra de celulosa, la unión en cadena de “n” moléculas de β -glucosa formando un polisacárido

Hemicelulosa: o poliosa es un heteropolisacárido de gran abundancia en el reino vegetal y en las plantas superiores lignificadas. Se clasifica en pentosanos y hexosanos. Los pentosanos están constituidos fundamentalmente por aldopentosas (monosacáridos de 5 átomos de carbono) y los hexosanos están formados por aldohexosas (monosacáridos de 6 átomos de carbono), enlazados por diferentes tipos de enlaces acetálicos o glicosídicos del tipo α y β . Tienen estructuras ramificadas, de baja masa molecular y son sustancias amorfas con grado de cristalinidad muy bajo (Sjöström, 1981).

La hidrólisis de las poliosas o hemicelulosas origina relativamente pocas unidades de azúcares; los más comunes son: D- xilosa, L-arabinosa, D-glucosa, D-galactosa, D-manosa, ácido glucurónico, 4-O-metilglucurónico y ácido D-galacturónico.

Las hemicelulosas presentan un grupo carbonilo terminal libre o potencialmente libre y varios grupos hidroxilos en cada una de las unidades de monosacáridos de la cadena base así

como en las ramificaciones. Por lo tanto pueden experimentar reacciones debidas a la presencia de estos grupos, como oxidación , nitración, acetilación debido a la presencia del grupo hidroxilo, o como reacción de oxidación y reducción debido a la presencia de grupo carbonilo, o reacciones de hidrólisis en medio acido y enzimático debido a la presencia del enlace glicosídico (Fengel, 1984).

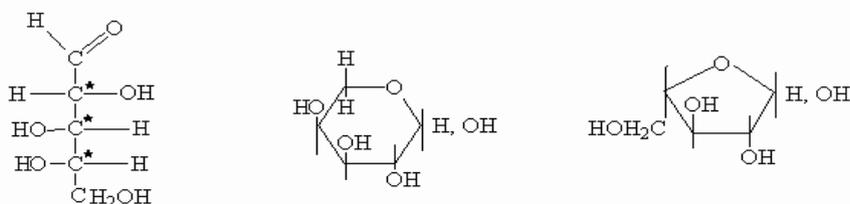


Figura II. 4. L - arabinosa L- arabinopiranososa L- arabinofuranosa

Lignina: A diferencia de la celulosa, que es un polímero formado por unidades repetitivas de glucosa enlazadas por un tipo de unión covalente (fuerte), y la hemicelulosa que es también un polímero, relativamente ramificado y compuesto por varios azúcares, la estructura de la lignina es mucho más compleja; está formada por una unidad de base que comprende un anillo aromático y una cadena lateral de tres carbonos, la lignina presenta una estructura amorfa de gran peso molecular y amplia gama de enlaces, lo que la convierte en un polímero muy heterogéneo (Colodette, 1989), insoluble en cualquier disolvente orgánico, siendo la que ofrece la rigidez y la flexibilidad a los vegetales (Kitayama, 2004).

Después de los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal. Es importante destacar que es la única fibra no polisacárido que se conoce.

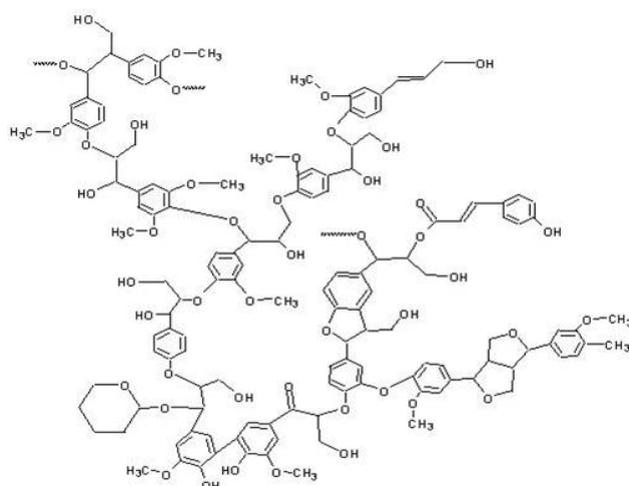


Figura II. 5. Estructura general de Lignina

A continuación, en la tabla II.1 se indica el contenido lignocelulósico de algunos árboles y residuos agrarios.

Tabla II. 1. Contenido lignocelulósico de arboles y residuos agrarios. (según TAPPI(Technical Association for the Pulp, Paper and Converting Industry) , * según los datos de esta tesis)

	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Cenizas
Madera de árbol	40-50	15-34	26-34	1
Bagazo de caña de azúcar	32-44	-	19-24	2-5
Bambú	26-43	-	21-31	2-5
Algodón	80-85	-	3-4	1-2
Paja de trigo	28-36	25	12-16	15-20
Paja de arroz	29-40	26	7-12	4-11
Hueso de aceituna*	24,8	34,2	41	1,62

En la bibliografía existen muchos trabajos que emplearon fuentes de celulosa natural y barata en biosorción de metales como son los restos de productos agrícolas tales como algodón y su semilla, arroz, paja, cáscaras de coco, mazorca de maíz (Odozi, 1985), restos de café después de su uso (Macch, 1986), restos de té después de su uso, mazorca de maíz (Okieimen, 1989), salvado de arroz desengrasado, cáscaras de arroz, cáscaras de soja, salvado de trigo, cascara y fibra de coco (Espinola, 2000 y Hoamán, 2006), serrín de la madera, capsulas de algodón (Duygu Ozsoy, 2006).

Acemioglu (2001), llevo a eliminar el Cu (II) utilizando celulosa en polvo (elegida como modelo de adsorbente por el laboratorio nacional de energía renovable en Turquía). Según este autor, la adsorción se produce por la interacción de los iones metálicos con los tres grupos hidroxilos de la cadena de celulosa vía fuerzas de van der Waals que los ligan con la superficie del adsorbente formando una monocapa.

Según Abia (2002 y 2003), los polisacáridos que se encuentran en los carbohidratos de la celulosa de los restos de mandioca son capaces de eliminar Cd (II), Cu(II) y Zn(II).

Krishnan (2003) usó carbón activo sulfurado obtenido a partir de un material lignocelulósico, la medula del bagazo de caña de azúcar, para la adsorción de Cd(II) obteniendo una eliminación del orden de 98% del metal en un intervalo de pH de 5-9.

Shukla (2005) trabajó con fibras lignocelulósicas del yute modificándolas para aumentar su capacidad de adsorción de metales en solución como Cu(II), Ni(II) y Zn(II). La oxidación de esta biomasa aumentó el doble la capacidad de adsorción de estos metales.

Rezaee (2005) usó la celulosa producida por *Acetobacter xylinum* para la adsorción de Hg(II). Los resultados del estudio de adsorción del metal en discontinuo ponen de manifiesto la eficacia de esta biomasa para eliminar este metal, los experimentos se hicieron con aguas

preparadas en el laboratorio, el equilibrio se logra después 10 minutos de contacto, el porcentaje de adsorción aumenta de 20% al 90% cuando el pH aumenta de 3 a 5.

Sharma (2006) utilizó la semilla de Moringa oleífera como adsorbente de Cd(II). El espectroscopio de transmisión infrarrojo Fournier indica que las interacciones amino-Cd son las responsables de esta adsorción.

Djeribi (2008) afirma que la adsorción de Cu (II) se hace posible mediante la utilización de serrín de cedro (*Cedrus Atlántica Manatti*). Dicha adsorción se ve favorecida con el pretratamiento alcalino de la biomasa.

La cascara del café es un residuo de la industria del café que se produce con abundancia en Brasil en el que una tonelada de granos de café producido genera hasta dos toneladas de cascara de café según el proceso. La mayoría de este residuo se quema a pesar de las emisiones provocadas. Oliviera (2008) buscando otro aprovechamiento mas integral a este residuo, usó esta biomasa en la eliminación de Cu(II), Cd(II), Cr(VI) y Zn(II) estando la eficacia de adsorción en este orden.

Xiaomin (2008) empleó la celulosa de la cascara de naranja, modificada y sin modificar, para adsorber Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II). De acuerdo con los resultados obtenidos, la adsorción es posible en los dos casos, aunque con tratamiento ácido y alcalino se logra aumentar la misma, debido a que la adsorción tiene lugar por cambio iónico según las figuras II. 6. y II.7.

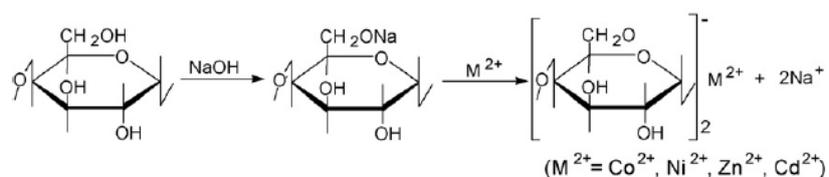


Figura II. 6. Mecanismo de adsorción de los metales pesados por la celulosa de la cascara de naranja después de su modificación alcalina

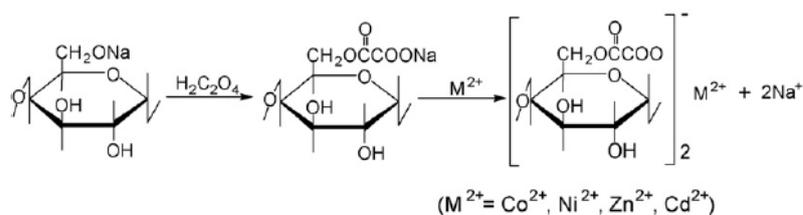


Figura II. 7. Mecanismo de adsorción de los metales pesados por la celulosa de la cascara de naranja después de su modificación ácida

El uso de los residuos lignocelulósicos de la industria oleícola despertó interés desde hace tiempo, debido a la importancia en cuanto al volumen de generación y a la eficacia en el uso.

Gharaibech (1998) trabajó con tres tipos de carbón activo, dos de ellos comerciales y uno procedente de la activación de los residuos sólidos de extracción de aceite de oliva. Los tres carbones demuestran la misma aptitud adsorbiendo seis tipos de contaminantes orgánicos y NH_3 .

Pagnanelli (2002) usó los residuos sólidos de la industria del olivar para la adsorción de serie de una serie de metales: Hg(II) , Pb(II) , Cu(II) , Zn(II) y Cd(II) . Los resultados ponen de manifiesto la ventaja de usar estos residuos de bajo coste y de matriz celulósica con abundancia de sitios activos para la eliminación de los metales pesados con preferencia del Cu(II) . La adsorción ocurre por cambio iónico acompañado con algunas reacciones de formación de complejos.

En 2003, el mismo autor, utilizó únicamente los residuos sólidos procedentes del orujo (pulpa y hueso de aceituna) para la adsorción de tres metales pesados Pb(II) , Cu(II) , Cd(II) . Es una adsorción competitiva entre estos metales y los iones de hidrogeno que hay en la solución, la titulación potenciométrica de la biomasa revela la importancia de los grupos carboxílicos y fenólicos en la adsorción de estos iones metálicos a base de complejación.

En el mismo año (2003) Veglió utilizó los residuos sólidos de la extracción del aceite de oliva para estudiar su capacidad de adsorción del cobre. La biomasa fue lavada para disminuir la DQO, y pretratada con calor (a 105°C durante 24 horas después a 550°C durante 4 horas), luego triturada a tamaños entre $355\ \mu\text{m}$ y $212\ \mu\text{m}$, los microanálisis de la biomasa revelan la presencia de potasio, calcio, sulfuro, cloro y obviamente el C y el O. En un reactor, a temperatura 23°C y a pH 5 como óptimo (ha estudiado valores de 1 a 5 de pH), 10 g de biomasa llegaron a bajar la concentración del cobre en la solución de 40mg/L hasta $15\ \text{mg/L}$ (una eliminación de 62.5% del metal), lo que confirma la capacidad de esta biomasa en la absorción de este metal. Esta adsorción se ve afectada por el tamaño de partícula de la biomasa. La regeneración del material se hace posible con ácido ya que el uso de EDTA daña los sitios activos del mismo.

Blázquez (2005) usó el hueso de aceituna en la adsorción de Cd(II) estudiando diferentes parámetros que afectan al proceso, empleando unos tamaños de partícula entre $0,355$ y $0,250\ \text{mm}$. La eficacia de la adsorción supera el 90% y los datos de la energía de activación indican que las interacciones dominantes son de tipo físico.

Konstantinou (2007) también orientó sus investigaciones hacia el aprovechamiento del orujo (pulpa y hueso de aceituna) para eliminar U(VI). La adsorción ocurre en la superficie mediante la quelación del uranio con los grupos carboxílicos y fenólicos ya que el material no es poroso, los datos termodinámicos indican que se trata de una adsorción endotérmica. En el mismo año, Konstantinou continuo investigando con la misma biomasa la posibilidad de adsorción de Cu(II) y Eu(III) , los resultados muestran una preferencia de adsorción de Cu(II) que compite con Eu(III) para ganar los sitios activos de la biomasa , la evaluación potenciométrica y los resultados de los experimentos de competición indican que el mecanismo que tiene lugar es el cambio iónico.

Rodríguez (2008) describe distintas vías de aprovechamiento del hueso de aceituna, una de las cuales es utilizarlo como material lignocelulósico adsorbente.

Salem (2008) usó el hueso de aceituna para la adsorción del Cd(II), estudiando diferentes parámetros que afectan a la misma. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que la capacidad de adsorción aumenta con la concentración del metal y de la biomasa, operando en un pH entre 3-9 y con la disminución del tamaño de la partícula del hueso empleada.

Tamer (2009) también trabajó con el orujo para eliminar tintes que se suelen usar en la industria textil, indica que se trata de un material poroso lo que contradice a muchos otros resultados con el mismo material. El FTIR, espectro dado por el espectrofotómetro de infrarrojos, revela las interacciones entre la molécula del tinte y los grupos de lignina en la superficie de orujo.

II.1.2 Naturaleza del adsorbato

Los adsorbatos pueden tener una naturaleza muy diversa, entre los que podemos citar materia orgánica, que cuando está en baja concentración se dificulta su eliminación por otro procedimiento, compuestos fenólicos, sustancias coloreadas y metales pesados.

Debido a que este trabajo se basa en eliminación de metales por el proceso de biosorción, a continuación se definirán solo estos contaminantes.

Las diferentes actividades industriales como limpieza de metales, recubrimientos, curados, refinado de fosfato, generación de cloro, fabricación de baterías y teñidos., generan efluentes que contienen grandes cantidades de metales como el cromo, cadmio, cobre, mercurio, plomo y zinc. Los efectos que provocan sobre el medio ambiente son los siguientes:

mortalidad de los peces, envenenamiento de ganado, mortalidad de plancton, daños graves a la salud humana, efecto de acumulación en los tejidos de peces y moluscos.

Otra serie metales como el hierro, calcio, magnesio o manganeso también están presentes en aguas residuales de las industrias de metalúrgica, fabricación de cemento, cerámicas y bombes de gasolina. Sus efectos, menos peligrosos que los anteriores, afectan principalmente al cambio en las características del agua: color, dureza, salinidad e incrustaciones.

Dependiendo de las concentraciones de metales generada, dichos efluentes requieren un tratamiento específico.

El termino metales pesados es ampliamente usado por científicos medioambientales y su definición es complicada. Lesaca (1997) incluye en esta definición a los metales que en la tabla periódica están en el rectángulo que forman Ti, Hf, As y Bi, y además a dos elementos no metálicos, Se y Te.

Según la Directiva Europea 96/61/CE IPPC (Ley 16/2002), los metales como níquel, manganeso, plomo, cromo, cadmio, zinc, cobre, hierro y mercurio, se encuentran catalogados como sustancias contaminantes que deben tenerse obligatoriamente en consideración para fijar valores límites de emisiones, aunque algunos de ellos son imprescindibles para el normal desarrollo de la vida biológica.

En ausencia de una definición oficial generalmente aceptada por un organismo científico de alto nivel como IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), el margen de la definición de los metales pesados es muy amplio y aplicable según cada trabajo. En general se suelen citar bajo la denominación de los metales pesados por el orden alfabético, aluminio, arsénico, bario, berilio, cadmio, cobalto, cobre, cromo, estaño, hierro, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, plata, plomo, selenio, talio, vanadio, zinc, donde todos son metales menos el arsénico que es un semi metal y el selenio que no es un metal. Se pueden clasificar según su densidad considerando como metal pesado cualquier elemento cuya densidad sea superior al intervalo $3,5 - 6 \text{ g/cm}^3$. También se considera metal pesado cualquier elemento de peso atómico elevado o superior al del sodio. Cabe señalar que no solo se habla aquí de los elementos puros sino también de sus diversos compuestos, los que no presentan las mismas propiedades físicas, químicas, tóxicas ni ecotóxicas del metal original y que pueden resultar más nocivos.

II.2 Mecanismo de biosorción

Debido a la amplia gama de tipos de biomasa usada para la eliminación de los metales, desde hace más de 30 años, los diferentes mecanismos de biosorción se han explicado en dos sentidos: un mecanismo basado exclusivamente en la captación pasiva de iones metálicos cuando se usa una biomasa inerte (biosorción) y un mecanismo de transporte a través la membrana celular que solo tiene lugar cuando se usan células vivas (bioacumulación).

Costa (1991) y Huang (1996) establecen que la biosorción por microorganismos vivos abarca básicamente dos pasos: el primero consiste en una fijación rápida de los cationes por los grupos cargados negativamente en la superficie celular, el segundo es el enlace intracelular progresivo de los cationes, dependiendo del metabolismo de la célula.

En general, este mecanismo tiene varias etapas desde el primer contacto de las células con el contaminante:

- El transporte del metal desde la solución hasta la primera capa que rodea la pared celular.
- El transporte del metal desde esta capa hasta la pared de la célula y su penetración a través de las membranas.
- Transporte del metal desde la membrana celular a los puntos activos de enlace.
- Fases de enlace: complejación, adsorción y precipitación en la intramembrana.

La eliminación del metal de la solución puede ocurrir por la formación de un complejo en la superficie de la célula después de la interacción entre el metal y los grupos activos. En 1992, Aksu y col. confirmaron que la biosorción del cobre por el alga verde *Chlorella vulgaris* y la bacteria *Zooglea ramigera* ocurre con la adsorción y la formación de los enlaces de coordinación entre los metales y los grupos amino y carboxilo de polisacáridos de la pared de la célula.

La precipitación del metal puede ocurrir en la solución y en la superficie de la célula (Ercole, 1994). Puede ser dependiente del metabolismo de las células si, en presencia de metales tóxicos, el microorganismo produce los compuestos que favorecen el proceso de la precipitación y puede ser independiente del metabolismo de las células, si ocurre después de una interacción química entre el metal y la superficie de la célula.

En cuando al mecanismo de la biosorción usando biomásas inertes, existen muchos mecanismos que pueden explicar la fijación y la retención de los metales en el biosorbente utilizado:

Adsorción física: En este caso, la absorción es rápida y reversible, ocurre según fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. Los contaminantes de tipo orgánico suelen atraer al adsorbente por fuerzas físicas como es el caso de adsorción de contaminantes orgánicos con carbón activo logrando bajar hasta el 96% de la DQO del agua (Xing, 2008).

Intercambio iónico: Es un proceso también rápido y reversible. En este caso la superficie de la biomasa se asemeja a una resina comercial.

Determinadas biomasas tienen su superficie cargada eléctricamente y, cuando están en contacto con los efluentes a tratar, su carga provoca que iones de carga opuesta presentes en el agua problema se concentren en la interfase solución- sólido. La causa del intercambio obedece a que los iones adsorbidos en la superficie lo están muy débilmente (iones lábiles) de modo que pueden ser fácilmente reemplazados por otros iones, conservándose la carga. Se trata de un fenómeno regulado por un equilibrio dinámico entre los iones adsorbidos y los del agua.

En general, la fuerza de enlace de los cationes depende de su valencia, tamaño efectivo e hidratación y de las características del adsorbente.

En principio, los iones de igual carga son adsorbidos con igual fuerza sobre la superficie sólida cargada. Sin embargo, en la práctica, el radio hidratado determina la fuerza de adsorción, siendo más fuertemente retenidos los de menor radio hidratado.

Hay que tener en cuenta que la hidratación es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional al radio iónico.

Por otra parte, los iones multivalentes se concentran en la doble capa preferentemente sobre los monovalentes. Es decir, los iones divalentes son adsorbidos más fuertemente que los monovalentes. Esta selectividad, que favorece la adsorción de cationes de mayor carga, decrece con el incremento de la fuerza iónica en la solución, mientras que la dilución favorece la retención de los iones de mayor carga.

Bhattacharya y Venkobachar (1984) han usado cáscaras de coco trituradas para la eliminación de Cd (II) El mecanismo está basado en fuerzas electrostáticas e interacciones químicas.

Kuyucak y Volesky (1988), demostraron que la biosorción de Cd(II), Zn(II), Cu(II) y Co(II) por algas *Sargassum natans* y *Ascophyllum nodosum* es posible y con una capacidad de adsorción que supera a la de algunas resinas de intercambio. La biomasa muerta del hongo *Saccharomyces Cerevisiae* y del moho *Rhizopus arrhizus* demostraron una capacidad de

adsorción superior al de estas mismas biomazas estando vivas, en todos los casos la adsorción ocurre mediante interacciones electrostáticas entre los iones del metal en solución y las paredes de las células

Kuyucak y Volesky (1989) demostraron que las membranas de las algas marinas tienen en estado activo sales de K^+ , de Na^+ , de Ca^{2+} y de Mg^{2+} . Estos iones pueden intercambiarse por iones tales como $Co(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ y $Zn(II)$ dando por resultado la biosorción de los metales.

Crist (1990) muestra que la adsorción del $Sr(II)$ mediante el alga *Vaucheria* libera cantidades equivalentes de Ca^{2+} y de Mg^{2+} , por lo que se puede interpretar esta adsorción como un equilibrio de intercambio iónico en la superficie del alga.

Marshall (1993) estudió la adsorción de metales pesados por cáscara de arroz, indicando que las proteínas y hemicelulosa de las cáscaras del arroz poseen grupos cargados negativamente a pH levemente ácido, que son capaces de atraer los iones del metal a través de interacciones electrostáticas.

Leyva-Ramos (2005), afirmó que la adsorción de $Cd(II)$ por maíz natural y modificada con tratamiento ácido, ocurre por intercambio de los protones H^+ liberados por los grupos carboxilos de la superficie de la biomasa, por los iones de $Cd(II)$.

Park (2006), afirmó que la eliminación del $Cr(VI)$ en disolución usando residuos procedentes de agricultura ocurre mediante dos mecanismos, el primer mecanismo consiste en la reducción directa de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ por el contacto con los grupos donantes de electrones de la biomasa, el segundo mecanismo consta de tres etapas: adsorción de $Cr(VI)$ por los grupos funcionales de la biomasa, reducción de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ por los grupos donantes de electrones y finalmente la liberación de $Cr(III)$ en el medio líquido debido a la repulsión electrónica entre los grupos cargados positivamente de la biomasa y los iones de $Cr(III)$ o formación de complejo entre $Cr(III)$ y otros grupos capaces de acomplejarse con este ion.

Complejación, quelación o formación de complejos: El metal gana los sitios activos de la pared de la biomasa formando determinados complejos.

Treen – Sears (1984) atribuyen la fijación del ión uranio $U(VI)$ por la biomasa muerta del *Rhizopus oligosporous* al intercambio iónico o la complejación.

Existe mucha diferencia entre el ion acomplejado (complejos formados por el ion adsorbato y el grupo activo del adsorbente) y un ion que se incorpore al adsorbente por medio de enlace iónico (par iónico). En el complejo existe una fuerte asociación entre los iones, con

hidratación propia distinta a la de ambos componentes, en el par iónico la asociación es solo una atracción semidistante, conservando cada componente su grado de hidratación casi intacto.

Los complejos son más estables que los pares iónicos, se forman mediante uniones de tipo covalente entre un ion central con orbitales de valencia vacíos, que actúa como ácido de Lewis (normalmente son metales de transición), y uno o varios ligandos que poseen pares de electrones libres. Estos últimos pueden ser de tipo aniónico como el Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^{2-} , o bien moléculas orgánicas cuyos grupos funcionales contienen átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, etc. En este sentido, se suele considerar al protón como un metal y los grupos OH^- como ligando. Esta interacción lleva a la formación de un enlace covalente coordinado o dativo, por eso los complejos reciben también el nombre de compuestos de coordinación. (Rodríguez Mellado, 1999).

No se puede distinguir fácilmente un complejo o un enlace iónico, pero se pueden tener en cuenta algunos aspectos que ayudan a la identificación.

- La formación de un complejo obedece al establecimiento de interacciones fundamentalmente covalentes, mientras que un par iónico tiene un carácter predominantemente electrostático.
- Cuando se forma un ion complejo, las capas de hidratación de las especies intervinientes se modifican para dar lugar a una única capa de moléculas de agua que queda envolviendo al complejo en su conjunto.
- La formación de pares iónicos implica variación de la absorción en la zona del espectro correspondiente al ultravioleta, mientras que la formación de ion complejo implica cambios en la parte visible del espectro de absorción.

Todos los ligandos que forman más de una unión con un metal se llaman ligandos quelantes. El conjunto de ligandos alrededor del catión central forman un “clúster”. Los metales de transición son los que tienen más tendencia a formar complejos.

Los metales pesados tienen tendencia a formar complejos con ligandos orgánicos que pueden ser sustancias húmicas o compuestos poliméricos de composición variable que contienen grupos aptos para la coordinación del tipo de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, etc.

Una investigación de complejación de metales realizada por Mantoura (1978) concluye que aproximadamente el 10% del total del cobre en aguas oceánicas está acomplejado con materia orgánica, pero los avances analíticos actuales indican que más del

99 % del cobre total se encuentra en agua de mar en forma de complejos orgánicos (Coale y Bruland, 1990) y (Campos, 1994).

Para conocer el tipo de interacción entre la materia orgánica y los metales, Guo (2000) ha estudiado la interacción de una serie de metales con materia orgánica coloidal de origen marino. Los análisis de la composición química de esta última después de su contacto con los metales demostró que la concentración de los mismos (Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, Be, Fe, Al, Mn, V, Ba, Ti) aumentó desde unas concentraciones de 0,1 hasta 50 $\mu\text{g/g}$ de coloide, excepto el hierro que su concentración llegó hasta 120 $\mu\text{g/g}$.

Andjelkovic (2006) estudio la formación de complejos entre Fe(II) y una serie de ácidos fenólicos. El espectro de absorbancia obtenido por el espectroscopio UV-Vis refleja la absorción máxima de varios ácidos fenólicos en el área 220-350 (nm) , sin embargo, tras la adición de Fe(II) a estos ácidos una nueva banda aparece en el espectro entre 450-650nm indicando la formación del complejo hierro- ácido fenólico. El hidroxitirosol, que es un antioxidante en el aceite de oliva y un componente del hueso de aceituna, quelata el hierro igual que el ácido hidrobenczoico debido al grupo (ortho dihidroxi) que tiene la capacidad de donar electrones.

Precipitación: Cuando tiene lugar la precipitación de una sustancia en una disolución. Los iones o sustancias disueltas en dicha disolución pueden ser retenidos por la superficie del precipitado, originando una concentración de impurezas en la interfase. Esta retención superficial es una adsorción debida a las fuerzas electrostáticas residuales en la superficie de una red cristalina que provocan la atracción de los iones de carga contraria presentes en la disolución, Así, al precipitar Ag con I_2 , la red cristalina del AgI, inicialmente formada, adsorbe los iones Ag que aún se encuentran en la disolución. Existe una especial tendencia de un precipitado a adsorber preferentemente sus iones constitutivos.

Generalmente, la adsorción dificulta las separaciones analíticas y es la causa principal de los fenómenos de coprecipitación, precipitación inducida y en general, de la impurificación de los precipitados.

Algunos hidróxidos precipitan con tamaño de grano muy pequeño y, por tanto, con elevada superficie específica pasando con facilidad al estado coloidal. Esta elevada superficie específica da lugar a que algunos hidróxidos manifiesten una elevada capacidad de adsorción como los hidróxidos de Mg y Al que adsorben y retienen fuertemente a ciertos colorantes orgánicos, dando aductos hidróxido - colorante denominados lacas y metales como es el caso

de Cr(VI) (Ramos-Ramírez, 2009), o también hidróxidos de hierro que adsorbe metales como Ni (II), Co(II) y Cd(II) (Burnett, 1998).

Los diferentes mecanismos de la biosorción mencionados anteriormente pueden ocurrir simultáneamente.

Fourest (1996) trabajó con macroalga *Sargassum* y Kapoor (1997) con hongo *Aspergillus* para eliminación de metales como Cd(II), Pb(II) y Cu(II), los dos aseguran que la superficie externa de estas biomásas están formadas principalmente de polisacáridos, proteínas y lípidos que poseen grupos funcionales tales como carboxilo, sulfato, fosfato y amino que atraen fisicoquímicamente a los metales y los secuestran asegurando su adsorción.

El bloqueo de grupos carboxilos, fosfatos y aminos de los biosorbentes da lugar a la disminución en la capacidad de enlace de estos adsorbentes (Gardea- Torresdey , 1996).

Tee y Khan (1988) indican que los residuos de las hojas té son una biomasa que contiene proteínas estructurales con grupos funcionales ácidos que juegan un papel importante en la eliminación de los metales. Ahluwalia (2005) afirma, después del análisis con espectro de infrarrojos de esta biomasa, la existencia de muchos grupos: carboxilo (C=O), amino (- NH), (-CH₃), (-CH₂-), (C-F), (S=O), (-C-C-) y (C-Cl). Un análisis de la misma muestra después de la adsorción de hierro revela que el grupo (C=O) juega un papel importante en la adsorción del mismo, también se hace posible la adsorción del hierro a nivel del grupo (-C-C-).

Figueira (1999) afirma que la adsorción de Fe(II) y Fe(III) con la alga marina *Sargassum* se hace posible mediante la complejación de estos iones con distintos grupos funcionales que tiene la biomasa. Un análisis mediante el espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS) indica que la complejación del ion se hace con los grupos sulfanatos del alga, mientras que el análisis con el espectroscopio de infrarrojo (FTIR) indica la complejación de Fe(II) y Fe(III) con los grupos carboxilos y también de Fe(III) con los grupos sulfanatos y sulfuro de la biomasa.

Mahmood (2003) usó el alga *Oedogonium sp.* para la adsorción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) y afirma que esta biomasa tiene dos grupos funcionales que se empeñan primordialmente en la adsorción de estos iones, que son los grupos carboxilos y fenólicos.

II.3 Influencia de diferentes parámetros en el proceso de biosorción

Como cualquier fenómeno, la biosorción se ve afectada por una serie de factores que pueden favorecerla o limitarla y que podemos centrar en torno a dos ejes principales:

Factores internos del sistema adsorbente-adsorbato, como la composición físico-química del adsorbente y del adsorbato que determina automáticamente el mecanismo de la adsorción, la cantidad y la concentración de ambos.

Factores externos al sistema adsorbente-adsorbato, como el pretratamiento, el tiempo de contacto, el sistema de contacto, en discontinuo (reactor tipo batch) o en continuo (filtros tipo columna), donde en el primer caso viene afectado por la velocidad de agitación y en el segundo por el caudal del agua a tratar, la temperatura del medio, la composición de la solución problema que aparte del adsorbato puede tener otros componentes que pueden interferir en la adsorción.

El pH es un factor común en ambos casos porque tanto el adsorbente y el adsorbato como el resto de los componentes que pueden acompañar el adsorbato participan de una manera directa o indirecta en la modificación de pH que finalmente influye en la adsorción.

II.3.1 Composición físico química del adsorbente y del adsorbato

Esta composición no solamente influye en la adsorción sino en el tipo de mecanismo de la misma; un adsorbente poroso ofrece más superficie y una variedad de poros para adsorber varios tipos de adsorbatos. Ferro-Garcia (1998) indica que el carbón activo adsorbe las sustancias húmicas debido a su porosidad, mientras que Monneyron (2002) afirma el papel decisivo de los microporos del carbón activo en la adsorción de micro contaminantes orgánicos. Sin embargo si se trata de un adsorbente menos poroso y su superficie tiene grupos funcionales, en este caso las interacciones del adsorbente con el adsorbato no son de tipo físico ya que pueden dominar otros mecanismos como el intercambio iónico (Konstantinou, 2007) o la complejación (Sheng, 2004).

Muchos trabajos de investigación recurren a técnicas analíticas para determinar la composición química de la biomasa como la técnica de SEM mediante microscopio electrónico de barrido y espectroscopia de infrarrojo (IR).

Deng (2005) indica que mediante la espectroscopia de infrarrojo, se ve que los grupos aminos que tiene la biomasa *Penicillium chrysogenum* modificada son los que atraen los metales estudiados en este trabajo: Cu(II), Pb(II) y Ni(II).

Ahluwalia (2005) realizó un análisis con espectro de infrarrojos de las hojas de té usadas antes y después de adsorber Fe(II). El espectro indica que el grupo carboxilo(C=O) juega un papel importante en la adsorción de este metal.

Shraboni (2008) trabajó con biomasa microbiana *Mucor rouxii* para eliminar Cu(II). Las imágenes ofrecidas por el microscopio electrónico de barrido reflejan la fijación del metal en la superficie de la biomasa; un análisis infrarrojo de la biomasa antes y después de la adsorción revelan la presencia de grupos funcionales en la superficie de la masa microbiana como los grupos carboxílicos, fosfatos y aminos, el grupo amino atrae más que otros grupos el cobre por quelación mediante enlaces de coordinación con los dos pares de electrones solitarios de átomos de (N) presentes en los grupos (NH₂) de la biomasa.

II.3.2 Concentración del adsorbente y del adsorbato

Tanto la concentración del adsorbato como la cantidad del adsorbente influyen de manera directa en la eficacia de la adsorción.

El aumento de concentración de metales en una solución a tratar aumenta la capacidad de adsorción debido al gradiente de concentración del metal.

Krishnan (2003) que preparó carbón activo a partir de caña de azúcar para eliminar el Cd (II), afirma lo mismo.

Basha (2008) usó el alga marina *Cystoseira indica* para eliminar Cr(VI), los resultados indican que la adsorción del Cr (VI) aumenta con el aumento de su concentración empleando la misma cantidad de alga en todos los experimentos.

Un aumento en la cantidad del adsorbente o la biomasa empleada para eliminar cualquier tipo de contaminante provoca un aumento en la eficacia de la eliminación, ya que el adsorbente ofrece más poros si es un material poroso o en general mas superficie de contacto.

Gadd (1988) explicó que un aumento en la concentración de la biomasa conduce a interferencia entre los sitios activos. Fourest y Roux (1992) opinan en contra de esta hipótesis atribuyendo la responsabilidad de la disminución específica de la adsorción a la escasez de la concentración del metal de la solución.

Selatnia (2004) demostró que la eficacia de la adsorción del Fe(III) aumenta con el aumento de la concentración de biomasa hasta llegar a un valor óptimo donde el índice de eliminación del metal no aumenta más.

Wang (2006) explicó que la biosorción del Zn(II) aumenta cuando el tamaño de las partículas es más pequeño debido a que el área superficial de contacto del metal con los sitios activos de la biomasa aumenta; es un efecto similar a lo que genera el aumento de la concentración de la biomasa ya que al aumentarla aumentan mas sitios activos disponibles para traer el metal.

Ahalya (2006) usó cáscaras de garbanzos para la adsorción de Fe(III) y confirma que la concentración del metal aumenta con el aumento de la biomasa (de 5 hasta 40 (g/l)) que sigue adsorbiendo hierro hasta que se encuentran todos sus sitios activos ocupados y es cuando no adsorbe más.

II.3.3 Pretratamiento del adsorbente

El pretratamiento del adsorbente es otro parámetro que en la mayoría de los casos tiene como objetivo mejorar y aumentar la capacidad de adsorción. El pretratamiento puede ser un lavado con agua, con ácidos o con bases, o aumento de temperatura.

El pretratamiento de la biomasa con agentes alcalinos aumenta su capacidad de adsorción con algunos metales. En un estudio realizado por Galun (1987), demostró que el pretratamiento de *Penicillium digitatum* con NaOH favorece mas la adsorción de Cd(II), Ni(II) y Zn(II), elimina las impurezas superficiales, rompe la membrana de la célula y facilita que el metal se una con la célula en los sitios activos lo que favorece su adsorción.

El tratamiento químico de la biomasa con NaOH (0.1N) demuestra que los sitios del intercambio iónico pueden intercambiar fácilmente el catión Na^+ por los iones de Fe(III) mejor que cuando los sitios del intercambio iónico se encuentran protonizados. La biosorción del metal depende fuertemente de la protonación o desprotonación de los grupos funcionales que se encuentran en la pared de célula (es decir carboxílico, oxidrilo y grupos amino). (Guibal, 1992), (Fourest, 1997).

Veglio (2003) lavó la biomasa más de una vez para la eliminación de la DQO que bajó de 2250 a 1250 después de un lavado y a 600 después del segundo lavado antes de usarla y la sometió a tratamiento térmico (a 105° C durante 24 horas y luego a 550°C durante 4horas) para la activación de los sitios de enlace.

Horsfall (2003) trabajó con restos de mandioca sin y con tratamiento acido para la adsorción de Cu (II) y de Zn(II). La capacidad de la absorción de los dos metales con la biomasa tratada y sin tratar era del orden de 87.2 (mg/g) y 71.3 (mg/g) de Cu (II) y de 58.1 (mg/g) y 43.4 (mg/g) de Zn(II), así que la adsorción en este caso aumenta cuando se trata la biomasa en medio acido.

Chubar (2004) estudió el efecto del pretratamiento de corcho para la biosorción de metales pesados como Cu(II), Zn(II) y Ni(II), indicando que el pretratamiento del corcho con cloruro de sodio (0,5M) aumenta la capacidad de adsorción de cobre un 30%, sin embargo el pretratamiento de la misma biomasa con cloruro de calcio (0,5M) no afecta en nada al funcionamiento de la biomasa. El lavado de la biomasa con agua desionizada y disoluciones de NaCl y NaOH (0,1M) tampoco afecta, el pretratamiento con agentes activos (NaClO) aumenta la capacidad de adsorción del 70 al 80%, finalmente la activación del corcho al vapor a 700-800°C, produciendo carbón activo, aumenta la porosidad del material y la capacidad de adsorción seis veces más que la capacidad original.

Según, Harshala (2008), la modificación química mediante esterificación de la pulpa de coco, utilizando anhídrido succínico, seguida por activación con NaHCO₃ aumentó su capacidad de adsorción de Co (II) en solución debido a que la modificación genera más sitios activos de adsorción en la superficie de esta biomasa.

II.3.4 Temperatura

El efecto de la temperatura está relacionado con el tipo de adsorción que tiene lugar tras la reacción del metal con la biomasa. Cuando el proceso de la adsorción es físico, es favorable a bajas temperaturas y cuando el proceso es químico, es favorable a temperaturas altas.

Kuyucak (1989) y Aksu (1991) afirman que la adsorción de cationes metálicos aumenta con el aumento de la temperatura usando como biomasa alga marina y trabajando a temperaturas entre 4-55°C.

Según Aksu (1992), la adsorción del Cu (II) por las algas *Vulgaris* y *Zramigera* no resultó afectada por la temperatura en el intervalo de 20-35°C. Low (1995) que trabajó con la médula de plátano para la adsorción de metales residuales del electrochapado Pb(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III), Zn(II) y Sanyahumbi (1998), que trabajo con biomasa no viva de *Azolla filiculoides* para la eliminación de plomo en un intervalo entre 10 y 50°C , afirman que la temperatura no influye en el proceso.

Sag (1995), afirma que la adsorción máxima de Cu(II) y Ni(II) con los lodos activados de la bacteria *Zoogloea ramigera* ha sido a una temperatura de 25°C, mientras que la capacidad de adsorción de Fe(III) y Pb(II) siguió aumentando con el aumento de la temperatura en el intervalo de 25-45°C.

Horsfall (2005) usó la planta *Caladium bicolor* para la adsorción de Pb(II) y Cd(II) trabajando con distintas temperaturas en el intervalo de 30-80°C, asegurando que los resultados óptimos se han obtenido experimentando a 40° C y que la capacidad de adsorción de la planta aumenta con el aumento de la temperatura, lo cual es típico en adsorción de cationes según Manju (1998), Mckay (1999) y Ho (2003).

Ryoma (2006) trabajó con tres residuos agroalimentarios (restos de habas, salvado de trigo y mazorcas de maíz) para eliminar Fe(II) y el Pb(II) del agua potable; los resultados indican que la adsorción de Fe(II) se ve afectada por la temperatura marcando como mejor intervalo de trabajo entre 15-25°C.

Wang (2006) usó cáscaras de arroz para la eliminación del Zn(II) (a 30, 40 y 50°C), también afirma que la eficacia de la adsorción aumenta con el aumento de la temperatura.

II.3.5 pH

Para muchos autores, el pH parece ser el parámetro más importante del proceso de la biosorción porque afecta a la química de la solución de los metales, la actividad de los grupos funcionales de la biomasa y la competición de iones metálicos

Sag (1997), que trabajó con *Rhizopus arrhizus* para la adsorción simultánea del Pb (II) y Ni(II) indica que el pH de la solución debe estar dentro de un rango de 4-5 donde la adsorción de los metales alcanza su valor máximo.

Özer (1999), afirma que el pH óptimo de la adsorción de Fe (III), Pb (II) y Cd(II) con la alga verde *Schizomeris Leibleinii*, es 2,5, 4,5 y 5,0 respectivamente. A valores altos de pH estos metales precipitan por la alta concentración de los iones OH⁻ en el medio. A pH > 3,0 no es posible la adsorción de Fe(III), a pH > 5,0 tampoco la de Pb(II) y a pH > 5,5 la de Cd(II), ya que a valores mayores de estos pH precipitarían los hidróxidos de los metales.

Kadirvelu (2000) estudió la adsorción de Cu(II), Pb(II) y Ni(II) con carbón activo en intervalos de pH entre 2-9, empleando dos tipos de carbón activo. El Cu(II) se adsorbe en un intervalo de pH 2,5-5 precipitando a partir de un pH de 6, el Pb(II) en un intervalo de pH entre 3-4 y precipitando en un pH entre 7 y 8, el Ni(II) se adsorbe favorablemente en un intervalo de pH amplio entre 4 y 9 y a partir de ese pH empieza su precipitación. y propone un mecanismo de adsorción en función de pH basado en el intercambio de los iones H⁺ del carbón activo con los iones metálicos.

Cossich (2002) usó la alga marina *Sargassum.sp* para adsorber el Cr(III). Los resultados obtenidos confirman la presencia de competición entre los iones del metal y los protones sobre los sitios activos en la biomasa a pH bajo.

Selatnia (2004), trató la bacteria *Streptomyces rimosus* previamente con NaOH para protonizarla. El primer contacto de la biomasa con la disolución del hierro provoca una bajada del pH de la solución inicial debido a la liberación de H^+ por la biomasa en el medio. La desprotonación de la biomasa contribuye a la adsorción de Fe(III) ya que se trata de un intercambio de H^+ con los iones de Fe^{3+} . Después de un tiempo, se estabiliza el pH y otros mecanismos pueden tener lugar como formación de complejos y intercambio iónico de Na^+ y Fe(III). La máxima fijación del metal en la biomasa tuvo lugar a $pH = 4$ (33.32 mg Fe /g de biomasa). A valores más bajos de pH, disminuye la adsorción debido a la competición de los protones de H^+ y los iones metálicos en ocupar los sitios activos de la pared celular de la biomasa, una interpretación que surgió antes por otros autores, (Guibal, 1992), (Benedetti, 1995) y (Fourest, 1996 a, 1997).

Kharaishah (2004) usó diatomita modificada con óxidos de magnesio para adsorber los tintes usados en la industria textil. La eliminación de estos contaminantes depende estrictamente del pH que influye en el mecanismo de la adsorción basado en intercambio de H^+ . El contaminante de naturaleza básica se elimina más cuando el pH del medio es inferior al punto de carga nula del adsorbente, algo que se observó en el intervalo de pH de 10 a 11, explicando que a pH muy alto la repulsión electrostática entre el adsorbente y el adsorbato disminuye, lo que indica el papel importante del pH y de las interacciones electrostáticas en este tipo de adsorción.

Cabrera (2005) utilizó zeolita (clinoptilolita y mordenita) para la adsorción de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) de efluentes metalúrgicos; este mineral tiene una estructura microporosa que le confiere propiedades adsorbentes y una gran capacidad de intercambio catiónico. El autor indica que la adsorción de estos metales depende de pH más que de la relación metal/Zeolita, este mineral tiene tendencia de adsorber más el Cu(II), luego Ni(II) y finalmente Zn(II). Inglezakis (2002) usó también Zeolita (clinoptilolita) para adsorción de Pb(II) , Cr(III) , Fe(III) y Cu(II) y afirmó que este mineral es específico para adsorción de cationes.

Ahalya (2006) estudió la biosorción del Fe (III) usando como biomasa la cascara de garbanzo (*Cicer arietinum*) e indica que el pH óptimo para la adsorción del mismo fue establecido en 2,5; a pH superior de 3, la adsorción del hierro se encuentra dificultada.

Silva (2008) indicó que la adsorción de Cr (VI) por la bacteria *Arthrobacter Viscosus* logró su valor máximo a pH 4. Dicha adsorción se va acompañada con la reducción de Cr(VI), al estar en contacto con la biomasa, a Cr(III). Dependiendo del pH de la solución la especie de Cr(VI) puede encontrarse en disolución en forma de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrocromato (HCrO_4^-) o cromato (CrO_4^{2-}) pero siempre en forma aniónica donde su adsorción se encuentra favorecida en pH entre 1-3 donde la superficie de la biomasa está cargada positivamente, a pH más alto la biomasa se encuentra cargada negativamente debido a su desprotonación y entonces atrae los iones de Cr(III) que resultan de la reducción de Cr(VI) y que son cargados positivamente

II.3.6 Interferencia de algunos metales en la adsorción de otros

La biosorción se utiliza principalmente para tratar aguas residuales en las que suelen estar presentes más de un tipo de iones de metales. La eliminación de un ión metálico puede verse influenciada por la presencia de otros iones de metales por lo que se puede hablar de competición del conjunto de metales para enlazar en los sitios activos ofrecidos por el adsorbente. La inhibición o el favorecimiento de la biosorción de un metal por otros depende de las condiciones del agua a tratar, de la concentración de los metales y de la reacción de la biomasa frente al conjunto de los iones metálicos.

La presencia de unos metales puede inhibir o favorecer la adsorción de otros, por ejemplo la presencia de Fe(II) y Zn(II) hace posible la eliminación del U(II) por el mohó *Rhizopus arrhizus* (Tsezos y Volesky, 1982) sin embargo la presencia de Al(III) inhibe la adsorción de U (VI) mediante el mohó *Aspergillus fumigatus*; la presencia de iones de Fe(II), Fe(III) y Zn(II) en este mismo trabajo no afecta al proceso (Kuber, 1999).

Prasad (2000), al estudiar la capacidad de adsorción de diferentes metales en disoluciones separadas Ni(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) mediante la planta *Quercus ilex* obtiene resultados diferentes con respecto a la misma según la parte de la planta empleada en el experimento. Al usar las raíces de la planta el orden de adsorción era $\text{Ni} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu}$, mientras que cuando usó las hojas de la planta, el orden de adsorción cambio en este sentido: $\text{Ni(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)}$.

Chandra (2003), estudio la capacidad de adsorción de la planta *Hemidesmus indicus* utilizando 11 metales As(II), Se(II), Zn(II), Fe(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Mn(II), Hg(II), Cr(III) y Cu(II), obteniendo que el Pb(II) es el que se adsorbe preferentemente seguido por Cr(III) y Zn(II). La presencia de iones de As(II), Se(II) y Hg(II) no afecta a la adsorción de Pb(II) pero provoca la disminución de la adsorción de Zn(II) y Cr(III).

Horsfall (2003), afirma que la adsorción de los metales de forma separada es más eficaz que estando en mezcla de iones en una solución. La capacidad de adsorción del Cu (II) pasó de 71,3 mg/g a 40 mg/g y la del Zn (II) de 43,4 mg/g a 38,6mg/g trabajando inicialmente con estos metales separados y luego juntos. La diferencia de resultados entre la adsorción de los metales juntos o separados es debida a la competición de los iones metálicos para ganar los sitios activos de la biomasa.

Mahmood (2003) relaciona la capacidad de adsorción por el alga *Oedogonium sp.* de los metales Pb(II), Fe(II), Zn(II) y Cd(II), con la presencia de los grupos carboxilos y fenoles. Es una adsorción que está relacionada estrictamente con el pH del medio, a pH 6 la adsorción de Fe (III) y Cd (II) decrece mientras que aumenta la de Hg(II) y Zn(II) , dejando claro la afinidad de esta biomasa con estos metales según este orden Fe(II) > Cd(II) > Hg(II) > Zn(II).

II.3.7 Sistema de contacto

Para estudiar la adsorción de un compuesto químico en una disolución, se pueden utilizar dos técnicas de laboratorio: experimentos en batch (sistema discontinuo) o experimentos con columnas (sistema continuo).

Los experimentos en batch consisten en mezclar y agitar una cantidad determinada de compuesto a adsorber con disoluciones a diferentes concentraciones del soluto estudiado.

En la mayoría de los trabajos de investigación se trabaja en batch debido a la rapidez del proceso a la hora de sacar resultados y poder trabajar a escala muy reducida en cuanto al uso tanto del adsorbente como del adsorbato.

Los experimentos en discontinuo permiten obtener los valores óptimos de los distintos parámetros que influyen en el proceso de adsorción y una vez obtenidos estos valores, en el proceso continuo se estudian las mejores condiciones de funcionamiento del proceso real.

Sag (2000) usó la biomasa *Rhizopus arrhizus* para la biosorción simultanea del Cr (VI) y Fe (III) en columnas. El modelo empírico de Freundlich simple y multicomponentes sirvió para estudiar el equilibrio de la adsorción en el caso de cada metal separado o en mezcla. En el caso del Cr(VI) los resultados obtenidos en columna o con un reactor fueron similares mientras que en el caso del Fe(III) los resultados fueron más favorables usando columnas en vez del reactor, las curvas de ruptura de equilibrio están relacionadas con el caudal de entrada a las columnas y con las concentraciones de las combinaciones iniciales de metales en la solución de partida. También confirma la competición de los iones de los dos metales para establecer enlaces con los sitios activos y disponibles de la biomasa, lo que explica la afinidad de dicha biomasa de un metal frente al otro.

II.4 Desorción y regeneración de la biomasa

La desorción de los metales adsorbidos, a nivel experimental, nos permite confirmar inicialmente el mecanismo de adsorción ya que una recuperación de un porcentaje alto del metal indica que la adsorción ha sido por cambio iónico.

A nivel industrial, la técnica de la desorción nos permite recuperar tanto el adsorbente como el adsorbato, los metales pueden ser usados posteriormente y el adsorbente puede ser reciclado para su reutilización en una posterior adsorción u otra aplicación. Esto depende de su resistencia al tratamiento de la desorción.

Si se utiliza el proceso de la biosorción como alternativa complementaria en el esquema del tratamiento de aguas residuales, la regeneración del biosorbente puede ser un tema importante para mantener bajos los costes de proceso y abrir la posibilidad de recuperar los metales extraídos a partir de la fase líquida. Por eso el proceso de la desorción debe:

- Producir los metales de manera concentrada.
- Permitir la recuperación del biosorbente en condiciones próximas a las condiciones originales para una reutilización eficaz.
- No producir cambios ni daños físicos en la estructura del biosorbente.

Mientras que la regeneración del biosorbente que retiene el metal puede ser lograda lavándolo con una solución apropiada, el tipo y la fuerza de esta solución dependerían del grado de enlace del metal depositado. Las soluciones diluidas más utilizadas para la desorción del metal de la biomasa son: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético y ácido nítrico (Zhou, 1991), (Pignanelli, 2002) y (Bai, 2003).

Según Tiemann (2000), la desorción de Fe (II) y (III) adsorbido por la alfalfa como adsorbente, con HCl(0,1M) permite recuperar 100% de Fe(II) y 58% del Fe(III) ya que a pH muy bajo los iones del hierro se remplazan con protones en solución, puesto que se trata de un cambio iónico. El Fe(II) se recupera más fácilmente que el Fe (III) debido a que este segundo además de estar ligado en los mismos sitios activos que Fe (II) se encuentra también en sitios no accesibles por Fe (II) por la diferencia del tamaño del radio iónico, y resulta más difícil su desorción total con este tratamiento con ácido a baja concentración.

Para recuperar Fe(III) y Al(III), usados como coagulantes en tratamiento de agua potable, de los lodos de la potabilizadora (en forma de FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), Pavón Silvia (2004) empleó tres ácidos: ácido nítrico, clorhídrico y sulfúrico, obteniendo el mejor resultado

usando el ácido clorhídrico recuperando el 60 % de Al(III) y 93% de Fe(III), aunque según las referencias bibliográficas, el ácido sulfúrico es uno de los más utilizados por los autores para recuperar el aluminio (Cornwell, 1979), (Bishop, 1987). Para el caso del hierro hay pocas investigaciones que hayan intentado recuperar el hierro ya que actualmente son pocas las potabilizadoras que usan el cloruro férrico.

Saifuddin (2005), realizó la desorción del Cr(VI) y la regeneración del carbón activo procedente de la cascara de la palma recubierto con una capa de quitosán con hidróxido de sodio NaOH(0,1M).

Ahalya (2006) usó HCl a diferentes concentraciones para la desorción del Fe (III), la desorción aumenta con el aumento de la concentración del ácido. La concentración máxima utilizada ha sido 1M de HCl ya que a valores mayores se rompe la estructura de la biomasa.

II.5 Cinética de proceso

El estudio cinético nos ayuda a conocer la evolución de la adsorción en función del tiempo. El proceso de adsorción incluye tres pasos necesarios.

- En primer lugar el fluido debe entrar en contacto con el adsorbente (donde se establece un equilibrio entre el fluido adsorbido y el fluido que permanece en la fase líquida).
- El fluido no adsorbido debe separarse de la mezcla adsorbente – adsorbato.
- El adsorbente debe regenerarse, mediante la eliminación del adsorbato, o bien, desecharse el adsorbente utilizado y reemplazarse por material nuevo.

Existen muchos modelos matemáticos para ajustar los valores experimentales que se detallaran más adelante en el apartado de Resultados, donde los valores obtenidos por los ajustes probados facilitan calcular otros datos termodinámicos.

II.6 Equilibrio del proceso

El estudio del equilibrio de la adsorción se efectúa mediante las isotermas de adsorción a temperatura constante, que son gráficas donde se representa la cantidad de sustancia adsorbida (adsorbente) por unidad de masa del sólido (adsorbato), frente a la concentración de equilibrio.

Los dos modelos de isoterma de equilibrio de la biosorción más utilizados son las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Ambos modelos se refieren a una adsorción monocapa, son dos modelos que se pueden aplicar a pH constante y en bibliografía se utilizan

para estudiar las isothermas de equilibrio de biosorción en el caso de un solo tipo de metal (aunque en el caso de más de un metal se acude a isothermas de multi componentes).

En general, para describir el equilibrio de la biosorción, y a pesar de los distintos modelos que hay en la bibliografía, a la hora de elegir un modelo que pueda interpretar los distintos fenómenos que pueden tener lugar durante el proceso, hay que utilizar modelos sencillos y con pocos parámetros para poder interpretar mejor los resultados.

Este aspecto, se detallara más adelante en el apartado de los resultados

Sag (1995) estudio la biosorción de los iones de Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Fe(III)(concentración inicial de metales entre 25-200 mg/L) usando biomasa de *Zoogloea ramigera*, indicando que el pH inicial para la biosorción de Pb(II), Ni(II) y Cu(II) está dentro del intervalo 4-4,5, sin embargo el pH optimo para la eliminación del Fe(III) está en 2. La capacidad de adsorción de la biomasa de Pb (II) y Fe(III) aumenta cuando la temperatura está dentro de 25-45C°. Las isothermas de Langmuir y Freundlich se demuestran adecuadas para interpretar la adsorción de estos metales.

Sag (1996) posteriormente trabajó con la biomasa *Rhizopus arrhizus* inactivada para la eliminación de Cr(VI) y Fe(III) juntos en la misma solución, usando el modelo competitivo de Langmuir para estudiar el equilibrio del proceso, que se adaptó bien ya que en la realidad la mayoría de aguas residuales industriales contienen más de un metal con concentraciones distintas, el pH optimo del trabajo fue fijado en 2, la capacidad de adsorción de la biomasa de los dos metales aumentó con el aumento de la temperatura en el rango 25-35-45 °C. La mayor adsorción de hierro que de Cr por parte de la biomasa se debe a la competición de ambos iones de los dos metales para ganar los sitios activos de la misma.

Ahluwalia (2005) trabajó con las hojas de té después de usarlo, para la adsorción de Pb(II), Fe(II), Zn(II) y Ni(II). Tanto en sistema discontinuo como en continuo la adsorción ha logrado unos resultados prometedores, con una concentración de metales en la solución entre 5- 100mg/L, y una concentración de biomasa entre 0,04 – 4 g /ml en el reactor (batch) durante 5 horas, a un pH de 5. La eficacia de la adsorción con esta biomasa ha sido del orden de Pb(II) > Fe(II) > Zn(II) > Ni(II) con un porcentaje de 96, 91, 72 y 58 respectivamente, ajustando los resultados experimentales a las isothermas de Langmuir y Freundlich.

Ahalya (2006) estudió la biosorción del Fe (III) usando como biomasa la cáscara de garbanzos (*Cicer arietinum*), biomasa muy abundante en un país tropical como la India. Los parámetros de equilibrio fueron ajustados también a las isothermas de Langmuir y de Freundlich demostrando una gran adaptación con los dos modelos.

La diversidad de los valores de las constantes de las isothermas de diferentes modelos de equilibrio y de cinética y de la capacidad de adsorción máxima (q_{\max} (mg/g)), se deben principalmente a las condiciones experimentales iniciales, a la naturaleza tanto la física como la química del adsorbente y al pretratamiento (lavado, activación, etc.). Por ejemplo la capacidad de adsorción máxima del hierro usando *Chlorella vulgaris* es del orden de 24,49 según Aksu (1997), de 19,20 usando *Aspergillus niger* según los resultados obtenidos por Chandra (1998) y de 6,04 usando los fangos activados secados según Shokoohi (2009).

La diversidad de los resultados obtenidos por los diferentes trabajos de investigación anima a seguir investigando en este sentido aprovechando el adsorbente y el adsorbato, ya que los dos son residuos de diferentes industrias.

El aprovechamiento de los subproductos como adsorbentes de los iones metálicos que se pueden recuperar posteriormente es una fuente de inversión y una solución económica para las industrias que asumen su responsabilidad entre producción y respeto al medioambiente.

Se puede admitir que la adsorción es una de las soluciones más comunes para el tratamiento de las aguas que generan las diferentes industrias, lo que favorece la investigación en sus diferentes vías como una tecnología con poca complejidad donde la experiencia puede ser adaptada y exportada fácilmente.

II.7 Referencias

- Abia, A.A., Horsfall, M. J. y Aidi, O., The use of chemically modified and unmodified cassava waste for removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 2003, 90, 345-348.
- Abia, A.A., Horsfall, M.J. y Aidi, O., Studies on the use of agricultural by – products for the removal of trace metals from aqueous solution, *Journal Application .Science Environmental*, 2002, 6, 89-95.
- Acemioglu, B. y Hakki, M., Equilibrium studies on adsorption of Cu(II) from aqueous solution onto cellulose, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 243, 81-84.
- Ahalya, N., Ramachandra, T.V., Kanamadi, R.D., Biosorption of heavy metals, *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2003, 7, 4, 71-79.
- Ahalya,N., Kanamadi, R. D.y Ramachandra, T. V., Biosorption of iron(III) from aqueous solutions using the husk of *Cicer arietinum*, *Indian Journal of Chemical Technology*, 2006, 13, 122-127.
- Ahluwalia, S y Goyal, D, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology*, 2007, 98, 2243-2257.
- Ahluwalia, S. y Goya, D., Removal of heavy metals by waste Tea Leaves from aqueous solution, *Engineering Life Science*. 2005, 5, 158-162.
- Aksu, Z., Kutsal, T.y Gun, S., Investigation of biosorption of Cu (II), Ni(II) and Cr(II) ions to activated-sludge bacteria, *Environmental Technology*, 1991, 12, 10, 915-921.
- Aksu, Z., The biosorption of copper (II) by *C. Vulgaris* and *Zramigera*, *Environmental Technology*, 1992, 579-586.
- Aksu,Z., Açikel, U.y Kutsal, T., Application of multicomponent adsorption isotherms to simultaneous biosorption of iron(III) and chromium(VI) on *C.Vulgaris*, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, 70, 368-378.
- Andjelkovic, M., Camp, J.V., Meulenaer, B.D., Depaemelaere, G., Socaciu, C., Verloo, M.y Verhe, R., Iron – Chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups, *Food Chemistry*, 2006, 98, 23-31.
- Appelo, C. y Postma, D., *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Brookfield ,USA, 1993,1 edición, 536.
- Bai, S.R. y Abraham, T.E., Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology*, 2001, 79, 73-81.
- Basha, S., Murthy, Z. y Jba, B., Biosorption of hexavalent chromium by chemically modified seaweed *Cystoseira indica*, *Chemical Engineering Journal*, 2008, 137, 480-488.
- Benedetti, M.F., Milne, C.J., Kinninburg, D.G., Riemsdijk, V. K. y Koopal, L.K., Metal binding to humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model, *Environmental Science Technology*, 1995, 29, 446–450.
- Bhattacharya, K. y Venkobachar, C., Removal of cadmium (II) by low cost adsorbents, *Journal of Environmental Engineering*, 1984,110, 110-112.
- Bishop, M.M.y Rolan, A.T., Bailey, T. y Cornwell, D.A., Testing of alum recovery for solids reduction and reuse, *Journal AWWA*, 1987, 87, 76-83.

- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M. y Ruiz-Núñez, L.F., Removal of cadmium ions with olive stones: The effect of some parameters, *Process Biochemistry*, 2005, 40, 2649-2654.
- Bruland, K.W., Donat, J.R. y Hutchins, D.A., Interactive influence of bioactive trace metals on biological production on oceanic waters, *Limnology and Oceanography*, 1991, 36, 1555-1577.
- Burnett, M.G., Faharty, C., Hardacre, Ch. y Mallon, J.M., Ormerod, R.M. y Saunders, G.C., Adsorption of metal by hydrous aluminium (III) or iron(III) hydroxide precipitates: enhancement by EDTA and related chelate molecules, *Chemistry Communes*, 1998, 2525-2526.
- Cabrera, C., Gabaldon, C. y Marzal, P., Sorption characteristics of heavy metals ions by a natural zeolita, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, 80, 4, 477-481.
- Campos, M.L. y Van den Berg, C.M., Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldoxime, *Analytica Chimica Acta*, 1994, 284, 3, 481-489.
- Cañizares – Villanueva, O. R., Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, *Revista latinoamericana de biomasa microbiana*, 2000, 42, 131-143.
- Casery, J.P., *Pulp and Paper. Chemistry and chemical Technology*, Wiley interscience, New York, 1980, Vol I. Edition 3. 1980
- Chandra, K., Kamala, C.T., Chary, N.S. y Anjanuyulu, Y., Removal of heavy metals using plant biomass with reference to environmental control, *International Journal of Material Process*, 2003, 68, 37-45.
- Chubar, N., Carvalho, J.R. y Nieva Correia, M.J, Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 238, 51-58.
- Coale, K.H. y Bruland, K.W., Spatial and temporal variability in copper complexation in North Pacific., *Deep Sea Research*, 1990, 37, 317-336.
- Colodette, J.L. *Química da Madeira*. Viçosa. UFV. 1989, 50, comp. 4 Ed.1980, 201-338.
- Cornwell, D.A. y James, A.S., Characteristics of acid - treated alum sludges, *Journal Awwa*, 1979, 79, 604-608.
- Cossich, E. S., Tavares, C. R. y Ravagnani, T. M., Biosorption of chromium (III) by *Sargassum sp.* Biomass, *Journal of Biotechnology*, 2002, 5, 133-140.
- Costa, A. y Leite, S., Metals Biosorption by sodium alginate immobilized *Chlorella homosphaera* cells, *Biotechnology Left*, 1991, 13, 8, 555-562
- Crist, R.H., Martin, J.R., Guptill, P.W., Eslinger, J.M. y Crist, D.R., Interaction of metals and protons with Algae.2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons, *Environment Science Technology*, 1990, 24, 337-342.
- Deng, S. y Ting, Y.P., Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II), *Water Research*, 2005, 39, 2167-2177.
- Djeribi, R. y Hamdaoui, O., sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick, *Desalination*, 2008, 95-112.
- Duygu Ozsoy, H. y Kumbur, H., Adsorption of Cu(II) ion son cotton boll, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136, 3, 911-916.

- Ercole, C., Veglió, F., Toro, L., Ficara, G. y Lepidi, A., Immobilisation of microbial cells for metal adsorption and desorption, Mineral Bioprocessing II. Snowboard. Utah , 1994.
- Espinola, A. y Adamian, R.; Gomes, Decontamination of Cadmium from Industrial Liquid Waste by Coconut Fiber, Developments in Mineral Processing, L. M. B , 2000, 13B, B12b-1-B12b-8.
- Fengel, D. Wegener, G: Wood Chemistry, Ultrastructure Reaction, Walter de Grayter, Berlin, 1984, 2, 25-35, 184-20, 217-220.
- Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I. y Moreno-Castilla, C., Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions, Langmuir , 1998, 14, 1880-1886.
- Figueira, M., Volesky, B.y Mathieu, H., Instrumental analysis study of iron species biosorption by *Sargassum* biomass, Environmental Science Technology, 1999, 33, 11, 1840-1846.
- Fourest, E. y Roux, J., Heavy metal biosorption by *fungal mycelial* by-product: mechanisms and influence of pH, Applied Microbiology and Biotechnology, 1992, 37, 399-403.
- Fourest, E., Serre , A., Roux, J.C., Contribution of carboxyl groups to heavy metal binding sites in fungal wall, Toxicological & Environmental Chemistry, 1996 a, 54, 1–10.
- Fourest, E.y Volesky, B., Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of *Sargassum fluitants*, Environmental Science Technology, 1996, 30, 277–302.
- Fourest, E., Volesky, B., Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae, Applied Biochemistry and Biotechnology, 1997, 67, 215–226.
- Gadd, G., Accumulation of metals by microorganisms and algae, Biotechnology - Special Microbial Processes, 1988, 6b, 401–433.
- Galun, M., Galun, E., Siegel, B.Z., Keller, P., Lehr, H. y Siegel, S.M., Removal of metal ions from aqueous solutions by *Penicillium* biomass: kinetic and uptake parameters, Water Air and Soil Pollution, 1987, 33, 359–371.
- Gardea, T. J. L., Cano, A.I., Webb, R., Tiemann, K. y Gutierrez, C. F., Copper adsorption by inactivated cells of *Mucor rouxii*: effect of esterification of carboxyl groups, Journal Hazardous Material, 1996a, 48, 171–180.
- Gardea, T. J. L., Tang, L. y Salvador, J.M., Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of sphagnum peat moss and its different humic acid, Journal Hazardous Material, 1996, 48, 191–206.
- Gavrilescu, M., Removal of heavy metals from the environment by biosorption, Engineering Life Science, 2004, 4, 3, 219-232.
- Gharaiibech, S.H., Moore, S.V.y Buch, A., Effluent treatment of industrial wastewater using processed solid residue of olive mill products and commercial activated carbon, Journal, Chemical Technology Biotechnology, 1998, 71, 291-298.
- Guibal, E., Milot, C.y Tobin, J.M., Metal – anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies, Industrial Engineering Chemistry Research, 1998, 37, 1454-1463.
- Guo, L.P.y Santschi, K.W., Trace metal composition of colloidal organic material in marine environments, Marine chemistry, 2000. 257-275.

- Haluk, Ç. I.y Tetis, U., Biosorption of Ni (II) and Pb(II) by *Phanerochaete chrysosporium* from a binary metal system- Kinetics, *Water SA*, 2001, 27, 15-20.
- Hammamni, A., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L. y Muñoz, J.A., Simultaneous uptake of metals by activated sludge, *Minerals Engineering*, 2003, 16,723-729.
- Hao, Y., Zhao, Y.y Ramelow, G.J., Uptake of metal ions by non living biomass derived from marine organisms: effect of pH and chemical treatments, *Journal Environmental Science Health*, 1994, 29, 2235–2254.
- Harshala, P., Shreeram, J., Niyoti, S., Arvind, L., Sarma, U.S. y Sudersanan, M., Esterified coir pith as an adsorbent for the removal of Co(II) from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 2008, 99, 6, 2083-2086.
- Ho, Y. S., Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, *Water Research*, 2003, 37, 2323-2330.
- Horsfall, M. y Spiff, A., Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by *Caladium bicolor* (*wild Cocoyam*) biomass, *Journal of Biotechnology*, 2005, 8, 2, 162-169.
- Horsfall, M., Abia, A. A., Spiff, A.I., Removal of Cu (II) and Zn(II) ions from wastewater by cassava (*Manihot esculenta Cranz*) waste biomass, *African Journal of Biotechnology*, 2003, 2, 10 , 360-364.
- Huang, C.y Huang, C.P., Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae*for Cu (II) removal. *Water Research*, 1996, 9, 1985-1990
- Hugues, H., Hervé, G., Hervé, S.y Croue, J., Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water, *Water Research*, 2005, 39, 1699-1708.
- Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D. y Grigoropoulou, H.P., Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb⁺², Cr⁺³, Fe⁺³ and Cu⁺² on natural clinoptilolite, *Water Research*, 2002, 36, 11, 2784-2792.
- Jaanson, C. M., Guibal, E., Roussy, J., Belanghe, B. y Le cloirec, P., Vanadium (IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium, *Water Research*, 1996, 30, 3, 465–475.
- Kadirvelu, K., Faur-Brasquet, C.y Le Cloirec, P., Removal of Cu (II), Pb(II), and Ni(II) by Adsorption onto Activated Carbon Cloths, *Langmuir*, 2000, 16, 8404-8409.
- Kapoor, A. y Viraraghavan, T., Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus Níger*, *Bioresource Technology*., 1997, 61, 221-227.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z.L., Basibuyuk, M., y Forster, C.F., Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plan *Ceratophyllum demersum*, *Bioresource Technology*, 2004, 92, 2, 197-200.
- Khraisheh, M. A., Al-Ghouti, M., Allen, S. J. y Ahmad, M. N., The effect of pH, temperature and molecular size on the removal of dyes from textile effluent using manganese oxides modified diatomite, *Water Environmental Research*, 2004, 79, 6, 51-59.
- Kitayama, K., Suzuki, S., Hori, M., Taktu, M., Aiba, S.I., Majalap-Lee, N.y Kikuzawa, K., On the relationships between leaf-litter lignin and net primary productivity in tropical rain forest, *Oecologia*, 2004, 140, 335-339.
- Konstantinou, M., Kolokassidou, K. y Pashalidis, I., Sorption of Cu(II) and Eu(III) ions aqueous solution by olive cake, *Adsorption*, 2007,13, 33-40.
- Konstantinou, M.y Pashalidis, I., Adsorption of hexavalent uranium of biomass by-product, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, 3, 549-552.

- Kratochvil, D.y Volesky, B., Advances in the biosorption of heavy metals, Trends in Biotechnology. 1998, 16, 291-300.
- Krishnan, K.y Anoop Anirudhan, T.S., Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, Water SA, 2003, 29, 2, 147-156.
- Kuber, C.y Stanislaus, F., Biosorption of uranium (VI) by *Aspergillus fumigates*, Biotechnology techniques, 1999, 13, 695-699.
- Kuyucak, N. y Volesky, B., Accumulation of cobalt by marine alga, Biotechnology Bioengineering, 1989, 33, 809–822.
- Kuyucak, N. y Volesky, B., Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotechnology Letters*, 1988, 10, 2, 137-142.
- Lesaca, R.M., Monitoring of heavy metals in Philippine rivers, bay waters and lakes, International Symposium Proc., conf. Heavy metals Environ., Toronto, 1997,2 , 287-307.
- Leusch, A. y Volesky, B., Influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass, Journal Biotechnology, 1995, **43**, 1–10.
- LEY 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, Anejo3, lista de los principales sustancia contaminantes que se tomaran obligatoriamente en confederación si son pertinentes para fijar valores limites de emisiones, BOE número 157, 23926.
- Leyva- Ramos, R., Bernal-Jacome, L.A. y Acosta- Rodriguez, I., Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidize corncob, Separation and Purification Technology, 2005, 45, 41-49.
- Low, K.S., Lee, C.K.y Leo, A.C.: Removal of metals from electroplating waste using banana pith, Bioresource Technology, 1995, 51(3), 227-231.
- Macch, G., Marani, D.y Tiravanti, G., Uptake of mercury by exhausted coffee grounds, Environmental Technology, 1986, 7, 431- 444.
- Mahmood, A. J., Jabbar, M. A., Salam, A.y Islam, M. M., Adsorption of metal ions on an algal biomass (*Oedogonium sp.*) Part II. Effect of pH on the adsorption of Fe (III), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) ions, Dhaka University Journal of Science, 2003, 51, 2, 197-200.
- Manju, G., Raji, C.y Anirudhan, T., evaluation of coconut husk carbon the removal of arsenic from water, Water research, 1998, 32, 10, 30662-30670.
- Mantoura, R.F.C, Dickson, A.y Riley, JP., The complexation of metals with humic materials in naturals waters, Estuarine. Coastal Marine Science, 1978, 6, 387-408.
- Marshall, W.E., Champagne, E.T. y Evans, W.J., Use of rice milling by- products(hull and bran) to remove metal ions from aqueous solution, Journal of environmental Science and Health Part A- Environmental Science and Engineering and Toxic Hazardous Substance Control, 1993, 28, 9, 1977-1992.
- Mckay G., Ho, Y. y Ng, J., Biosorption copper from waste water, Separation and Purification Methods, 1999, 28, 1, 87-125.

Monneyron, P., Faur-Brasquet, C., Sakoda, A. y Le Cloirec, P., Competitive adsorption of organic micropollutants in the aqueous phase onto activated carbon cloth: Comparison of the model and neutral networks in modeling data, *Langmuir*, 2002, 18, 5163-5169.

Odozi, T. y Emelike, R., The sorption of heavy metals with corncob hydroxylate-red onion skin resins, *Journal Applied Polymer Science*, 1985, 30, 2715-2719

Okieimen, F. E. y Okundaye, J.N., Removal of cadmium and copper ions from aqueous solutions with thiolated maize (*Zea mays*) cob meal, *Biological Wastes*, 1989, 30, 3, 225-230.

Ortega Jurado, A., Palomar Carnicero, J.M. y Cruz Peragón, F., Elaboración integral de las aceitunas con autogeneración de electricidad, comparada con el sistema de obtención del aceite de oliva virgen, *Grasas y Aceites*, 2004, 55, 3, 303-311.

Özer, A., Özer, D. y Ekiz, H., Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*, *Process Biochemistry*, 1999, 34, 919-927.

Pagnanelli, F., Mainelli, S., Toro, L. y Veglio, F., Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, 4709-4717.

Pagnanelli, F., Toro, L. y Veglio, F., Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study, *Waste Management*, 2002, 22, 8, 901-907.

Park, D., P., Yun, Y.S. y Park, J. M., Comment on "chromate ion adsorption by agricultural by-product modified with dimethyldihydroxyethylene urea and choline by Wartelle and Marshall, *Water Research*, 2006, 40, 7, 1501-1504.

Pavón Silva, T.B., Pacheco Salazar, V.F. y Cárdenas, L.M., Tratamiento de lodos de una planta potabilizadora para la recuperación de aluminio y hierro como coagulantes, trabajo presentado en el XXIX Congreso Internacional DE Ingeniería Sanitaria y Ambiental, AIDIS Argentina, 2004.

Prasad, M. y Freitas, H., Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak), *Environmental Pollution*, 2000, 110, 277-282.

Ramos- Ramírez, E.; Gutiérrez Ortega, N.L., Contreras Soto, C.A. y Olgúin Gutiérrez, M.T., Adsorption isotherm studies of Chromium(VI) from aqueous solutions using sol-gel hydrotalcite-Like compounds, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172, 1527-1531.

Remacle, J., Houba, C. y Ninane, J., Cadmium fate in bacterial microcosms, *Water Air and Soil Pollution*, 1982, 18, 455-465.

Rezaee, A., Derayat, S.B., Yamini, Y., y Jafarzadeh, M.T., Removal of Mercury from chloro-alkali industry wastewater using *Acetobacter xylium* Cellulose, *American Journal of Environmental Sciences*, 2005, 102-105, ISSN 1553-345X.

Rich, G. y Cherry, K., *Hazardous Waste Treatment Technology*, Pudvan Publishing Co., New York, 1987.

Rodríguez Mellada, J.M. y Galvín, R.M., *Fisicoquímica de aguas*, sección 8: Complejación, 1999, 276, ISBN: 84-7978-382-6

- Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R. y Fernández-Bolaños, J., olive Stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, *Bioresource Technology*, 2008, 99, 5261-5269.
- Roux, J.C., Lhomme, B., Nexton, J., Lenon, G. y Robillon, C., Biosorption of heavy metal from polluted waters by micellial dead biomasses of filamentous fungus *Rhizopus arrhizus*, *The European Congress of Biotechnology*. Copenhagen, 1990, 325–328.
- Ryoma, B., Naohito, K., Fumihiko, O, Tadeo, N., Katsuyori, A. y Seiki, T., Removal of lead and iron by vegetable biomass in drinking water, *Journal of Oleo Science*, 2006, 55,8 , 423-427.
- Sag, Y. y Krustal, T., The simultaneous biosorption process of lead(II) and nickel(II) on *Rhizopus arrhizus*. *Process Biochemistry*, 1997, 32, 591-597.
- Sag, Y. y Kutsal, T., Fully competitive biosorption of chromium (VI) and iron (III) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*: Use of the competitive Langmuir Model, *Process Biochemistry*, 1996, 31, 6, 573-585.
- Sag, Y., Ataço, I. y Kutsal, T., Equilibrium parameters for the single- and multicomponent biosorption of Cr (VI) and Fe(III) ions on *R. Arrhizus* in a packed column , *Hydrometallurgy*, 2000, 55,2 , 165-179.
- Sag, Y. y Kutsal, T., Biosorption of heavy metals by *Zoogloea ramigera*: use of adsorption isotherms and a comparison of biosorption characteristics, *Chemical Engineering Journal and Biochemical Engineering Journal*, 1995, **60**, 181–188.
- Saifuddin, M.N. y Kumaran, P., Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil plam shell charcoal, *Electronic Journal of Biotechnology*, 2005, 8, 1, 43-53.
- Salem, Z. y Allia, K., Cadmium Biosorption on Vegetal Biomass, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2008, 6, A10.
- Sanyahumbi, D., Duncan, J.R., Zhao, M. y Van, H. R., Removal of lead from solution by the non viable biomass of the water fern *Azolla filiculoides*, *Biotechnology Letters*, 1998, 20, 745-747.
- Selatnia A., Boukazoula A., Kechid N., Bakhti M. y Chergui, A., Biosorption of Fe^{3+} from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Process Biochemistry*, 2004, 39, 1643-1651.
- Sharma, P., Kumari, P., Srivastava, M.M. y Srivastava, S., Removal of cadmuim from aqueous system by shelled Moringa oleífera Lam. seed poder, *Bioresource Technology*, 2006, 97, 299-305.
- Sheng, P.X, Ting, Y.P, Chen, J.P y Hong, L. , Sorption of Lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275, 131-141.
- Shokoohi, R., Saghi, H.R., Ghafari, H.R. y Hadi, M., Biosorption of iron from aqueous solution by dried biomass of activation sludge, *Journal Health Science engineering*, 2009, 6, 2, 107-114.
- Shraboni, M., Sujoy, D., Tapan, S., Gopal, P., Tarashankar, B. y Arun, G., Adsorption behavior of copper ions on *Mucor rouxii* biomass through microscopic and FTIR analysis, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, 138-145.
- Shukla, S.R. y Pai, R.S., Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres, *Bioresource Technology*, 2005, 96, 1430-1438.

- Shumate, S. E. I. y Strandberg, G., Accumulation of metals by microbial cells, *Comprehensive Biotechnology, Principles, Applications and regulations of Biotechnology in industry, Agriculture and Medicine*. M. Moo-Young, C.N. Robinson, y J.A. Howell (eds). Pergamon Press, New York, 1985, 4, 235-247.
- Shumate, S. E. y Strandberg, G., Accumulation of metals by microbial cells, *Comprehensive Biotechnology, Principles, Applications and regulations of Biotechnology in industry, Agriculture and Medicine*. M. Moo-Young, C.N. Robinson, y J.A. Howell (eds). Pergamon Press, New York, 1985, 4, 235-247.
- Silva, B., Figueiredo, H., Neves, I.C. y Tavares, T., The role of pH Cr(VI) reduction and removal by *Arthobacter Viscous*, *Proceeding of World academy of Science, Engineering and Technology*, 2008, 33, 2070-3740.
- Singleton, I. y Simmons, P., Factors affecting silver biosorption by an industrial strain of *Saccharomyces Cerevisiae*, *Journal Chemical Technology & Biotechnology*, 1996, 65, 21–28.
- Sjöström, E., *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, Academic Press, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1981, 200.
- Solari, P., Zouboulis, A.I., Matis, K.A. y Stalidis, G.A., Removal of toxic metals by biosorption onto nonliving sewage sludge, *Separation science and technology*, 1996, 31, 1075–1092.
- Sudipta, S., Arup, K., A new hybrid ion exchange-nanofiltration (HIX-NF) separation process for energy-efficient desalination: Process concept and laboratory evaluation, *Journal of Membrane Science*, 2008, 324, 76-84.
- Sumanjit, K., Walia, T.P.S. y Kaur, R., Removal of health hazards causing acidic dyes from aqueous solutions by the process of adsorption, *Online Journal Health Allied Science*, 2007, 6, 3, 1-10.
- Sumanjit, K., Walia, T.P.S. y Mahajan, R.K., Comparative studies of zinc, cadmium, lead and copper on economically adsorbents, *Journal Environmental Science*, 2008, 7, 83-90.
- Tamer, A., Ilknur, T., Zerrin, K., Esra, O. y Onur, Y., An attractive agro-industrial by product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, *Journal Hazardous Material*, 2009, 166, 1217-1225.
- Tee, T.W. y Khan, R.M., Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves. *Environmental Technology*, 1988, 9, 1223-1232.
- Thomas, R. y Macaskie, L.E., Biodegradation of tributyl phosphate by naturally occurring microbial isolates and coupling to removal of uranium from aqueous solution, *Environmental Science Technology*, 1996, 30, 2371–2375.
- Tiemann K., Gardea J., Gamez G., Dokken K., Cano I., Renner M. y Furenlid L., Effects of oxidation state on metal ion binding by *Medicago sativa* (Alfalfa), Atomic and X- ray absorption spectroscopic studies with Fe(II) and Fe(III), *Environment Science Technology*, 2000, 3, 693-698.
- Treen-Sears, M.E., Volesky, B. y Neufeld, R.J., Ion exchange / complexation of uranyl ion by *Rhizophus* biosorbent, *biotechnology and bioengineering*, 1984, 26, 11, 1323-1329.
- Tsezos, M. y Volesky, P., The mechanism of uranium biosorption. *Biotechnology y Bioengineer*, 1982, 24, 385-401.

- Urrutia, M. y Beveridge, T.J., Remobilization of heavy metals retained as oxyhydroxides or silicates by *Bacillus subtilis* cells, *Application in Environmental Microbiology*, 1993, 59, 4323–4329.
- Veglió, F., Beolchini, F. y Prisciandaro, M., Sorption of copper by olive mill residues, *Water Research*, 2003, 37, 4895-4903.
- Verbych, S., Bryk, M., Chornokur, G. y Fuhr, B., Removal of Copper(II) from Aqueous Solutions by Chitosan Adsorption, *Separation Science and Technology*, 2005, 40, 1749-1759.
- Volesky, B. y Holan, Z.R., Biosorption of heavy metals, *Biotechnology. Progr.* 1995, 11, 235-250.
- Walter, J. y Weber, JR., Control de calidad de agua: Procesos fisicoquímicos, versión traducida al español por Bessa Feixas, J. y Areal Guerra, R., Editorial Reverté, 1997a, reimpresión 2003, ISBN: 84-291-7522-9, capítulo de Adsorción, 217.
- Walter, J. y Weber, JR., Control de calidad de agua: Procesos fisicoquímicos, versión traducida al español por Bessa Feixas, J. y Areal Guerra, R., Editorial Reverté, 1997, reimpresión 2003, ISBN: 84-291-7522-9, capítulo de Intercambio iónico, 288.
- Wang, X S., Qin, Y. y Li, Z. F., Biosorption of Zinc from Aqueous Solutions by Rice Bran: Kinetics and Equilibrium Studies, *Separation Science and Technology*, 2006, 41, 4, 747 – 756.
- Xiaomin, L., Yanru, T., Xiuju, L., Dandan, L., Fang, L. and Wenjing, S., Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbent for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering Aspects*, 2008, 317, 512-521.
- Xing, W., Ngo, H.H., Kim, S.H., Guo, W.S. y Hagare, P., Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon(GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal en waste water, *Bioresource Technology*, 2008, 99, 18, 8674-8678.
- Zhou, J.L. y Kiff, R.J., The uptake of copper from aqueous solution by immobilized fungal biomass, *Journal Chemical Technology and. Biotechnology*, 1991, 52, 317-330.

III. Materiales y Métodos

III.1 Materiales

III.1.1 Aparatos

Se han utilizado los siguientes equipos para el análisis de las muestras durante el desarrollo de los experimentos.

- Espectrofotómetro UV-Visible, de la casa HELIOS con lámpara de Tungsteno (Termo Electrón Corporation. UV visible).
- pH-metro de sobremesa, modelo CyberScan 510, con medidor de pH y de temperatura. Sensor Hamilton.
- Conductivímetro de la casa CRISON (GLP31) y preparado para medir la temperatura entre 0 a 110°C.
- Bloque calefactor DINKO modelo D-65.
- Estufa para desecación con regulación y lectura digital de temperatura y tiempo de la casa P. SELECTRA (DIGITHEAT).
- Bomba peristáltica (EYELA, Micro Tube Pump MP-3).
- Recirculador con regulador de temperatura, de la casa PolyScience.

III.1.2 Reactivos y disoluciones

Durante el desarrollo de este trabajo se han empleado los siguientes reactivos.

- Acido clorhídrico, HCl, 37%, PANREAC
- Hidróxido sódico, NaOH. 98%, PRS-PANREAC
- N-Hexano, C₆H₁₄, 99%, para análisis, PANERAC.
- Acetato de etilo, CH₃COOC₂H₅, 99,8%, LAB-SCAN.
- Ácido sulfúrico, H₂SO₄, 96%, PA- ISO PANREAC.
- Sulfato de plata, Ag₂SO₄, 99%, PRS-PANREAC.
- Sulfato de mercurio, HgSO₄, 99%, PRS- PANREAC.
- Hidrogeno- ftalato potásico, C₆H₄COOHCOOK, 99,8%, PA-ISO PANREAC.
- Dicromato potásico, 99,5%, K₂Cr₂O₇, para análisis, PANREAC.

- Fenol (hidroxibenceno), C_6H_5OH , 99%, SIGMA –ALDRICH.
- Cloruro de hierro, $FeCl_3$, 30%, QP-PANREAC.
- Sodio arseniato bifásico, $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, RPE
- Nitrato de cadmio tetrahidrato, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, SCHARLAU.
- Etanol Absoluto, CH_3CH_2OH , PA - PANREAC.
- Benceno C_6H_6 , PRS- PANREAC. S.A.
- Sulfato de amonio ferroso hexahidratado, $Fe(NH_4SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.
- Indicador ferroína, PROLABO.
- Clorito sódico, $NaClO_2$.
- Ácido acético, $C_2H_4O_2$, 100% PA- PROLABO.
- Solución tampón marca Crison de pH 4,01 y pH 7,00(25°C)
- Solución patrón de conductividad marca Crison de 12,88 mS/cm y 1,413 $\mu S/cm(25^\circ C)$.
- Test Fenol: intervalo de medida 0,025-5,00 mg/L de fenol, 1.00856.0001, Merck.
- Test Hierro: intervalo de medida 0,005-1 mg/L de Fe (III), 1.14761.0001, Merck.
- Test Cloruros: intervalo de medida 2,5-25,00 mg/L de cloruros, 1.14897.0001, Merck.
- Agua filtrada por el sistema Milli-Q.(Millipore Bedford, M.A) para el lavado y preparación de todos tipos de disoluciones.

III.2 Métodos Analíticos

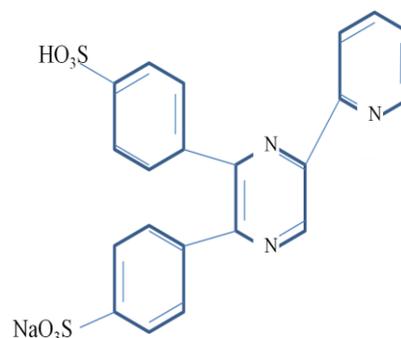
III.2.1 Determinación de Hierro

El método analítico está basado en la reducción de los iones $Fe(III)$ a iones $Fe(II)$, en medio amortiguado con tioglicolato como agente reductor. Seguidamente y con la presencia de un derivado de triazina PDT disulfonato (sal sódica del ácido 3-[2-piridil]-5,6-difenil-1,2,3-triazina-4,4'-disulfónico), los iones de $Fe(II)$ forman un complejo violeta rojizo que se

determina fotométricamente a una longitud de onda de 565 nm. Los resultados finales de la concentración de los iones de hierro se expresan en mg/L.



Acido tioglicolico



PDT disulfonato

Para estas determinaciones, se ha empleado el Test Hierro de casa Merck, con un intervalo de medida de 0,005 – 5, 00 mg/l de hierro. Se añaden unas gotas de un kit de Spectroquant (Fe:1.14761.0001) a la muestra problema, después de diluirla si hace falta, y se deja reaccionar durante tres minutos, al cabo de los cuales la muestra presenta un color violeta procediéndose a la lectura de su absorbancia.

Para establecer la recta de calibrado del hierro, se prepararon distintas concentraciones de hierro entre 0,2 y 1 (mg/l) a partir de la solución patrón de cloruro férrico.

En la tabla III.1 se expresan las absorbancias para las distintas concentraciones empleadas de hierro.

Tabla. III. 1. Absorbancia de distintas concentraciones de hierro

Fe (III) (ppm)	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1
Abs (565nm)	0,078	0,224	0,387	0,454	0,541	0,686	0,841

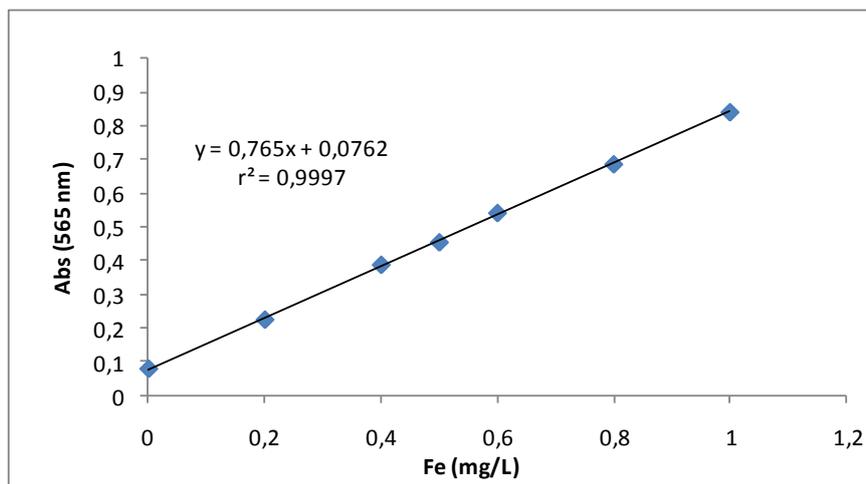


Figura III. 1. Recta de calibrado del hierro.

$y = bx + a$, nivel de confianza 95%, $n=7$

$b = 0,765 \pm t$. $S_b = 0,765 \pm 0,147$

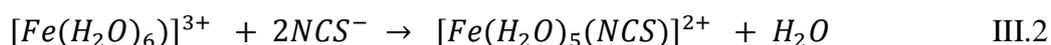
$a = 0,0762 \pm t$. $S_a = 0,0762 \pm 0,00867$

III.2.2 Determinación de Cloruros

El método analítico se basa en la reacción de los iones cloruros con tiocianato de Hg(II) para dar cloruro de Hg(II) poco disociado. El tiocianato aquí liberado reacciona con iones Fe(III) para dar tiocianato de Fe(III) que se determina fotométricamente.



La formación del complejo rojo de Fe^{3+} con sulfocianuro, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$.



Interferencia

Los iones de Fe(III) pueden interferir en la determinación de este parámetro cuando su concentración supera 250 mg/l en la muestra problema, esta interferencia no ha afectado a nuestra determinación debido a que en ningún caso la concentración de hierro en el agua problema superó el límite marcado por el Test Cloruros.

El procedimiento es análogo a EPA 325.1 y US Standard Methods 4550-CIE.

El Test Cloruro lleva dos reactivos, Cl-1 y Cl-2 para un intervalo de medida de 2,5-25,00 mg/L de Cloruros.

Para la determinación, se añade 2,5 mL del reactivo Cl-1 y 0,5 mL del reactivo Cl-2, a 5 mL de muestra a analizar. Se deja en reposo durante un minuto, que es el tiempo de la reacción, y posteriormente se mide su absorbancia en el espectrofotómetro.

Para establecer la recta de calibrado de los cloruros, se prepararon disoluciones de distintas concentraciones de cloruros entre 2,5 y 25,1 (mg/l) a partir de una solución de cloruro sódico (NaCl) de concentración conocida.

En la tabla III.2 se expresan las absorbancias para las distintas concentraciones empleadas de cloruros.

Tabla. III. 2. Absorbancia de distintas concentraciones de cloruros

Cloruros(mg/L)	0	1	5	10	15	20
Abs(450nm)	0,188	0,248	0,502	0,785	1,062	1,343

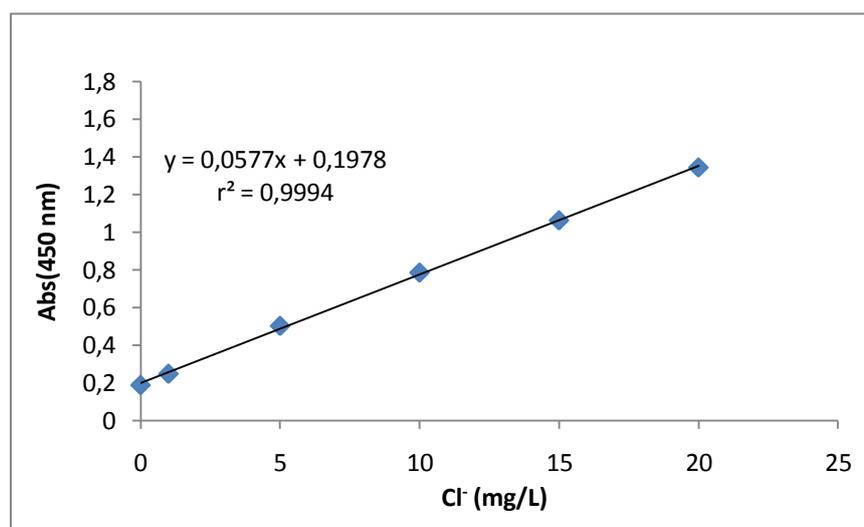


Figura III. 2. Recta de calibrado de los cloruros.

$y = bx + a$, nivel de confianza 95%, $n=8$

$b = 0,0577 \pm t$. $S_b = 0,0577 \pm 0,0311$

$a = 0,1978 \pm t$. $S_a = 0,1987 \pm 0,1012$

III.2.3 Determinación de iones sodio

La determinación de iones sodio se realiza mediante cromatografía iónica (IC) usando columnas de relleno con resinas de intercambio iónico.

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una fija o estacionaria y otra móvil. En cromatografía líquida, la fase móvil es un líquido que fluye a través de una columna que contiene a la fase fija (McNair).

Un equipo para cromatografía líquida de alta resolución, HPLC, contiene los siguientes elementos: fase móvil, bomba, válvula inyectora, columna, detector y un registrador integrado.

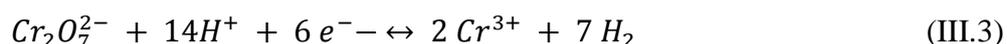
Cuando se produce la separación en la columna, los componentes de la mezcla pasan por el detector. Este produce una señal eléctrica proporcional a la cantidad de materia y esa señal es enviada al registrador que realiza un gráfico de intensidad en función del tiempo (cronograma): cada pico corresponde a un componente de la muestra original. El integrador calcula además el área correspondiente a cada pico, proporcional a la cantidad de sustancia.

El Equipo HPLC usado en este estudio es de la marca Thermo Separations compuesto por una bomba binaria modelo Spectra, válvula inyectora Reodyne, registrador modelo Datajet y columna analítica marca Alltech econosphere C18 de 150 mm de longitud por 4,6 mm de diámetro interno.

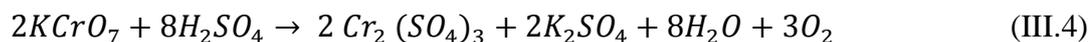
III.2.4 Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro muy importante a la hora de evaluar el grado de contaminación en efluentes líquidos. Es la cantidad equivalente de oxígeno requerida para oxidar la materia orgánica e inorgánica de una muestra (agua natural, residual municipal o industrial) (APHA, 1992 y Cromptan 2000). El valor de (DQO) se expresa en mg O₂/litro.

La determinación de la DQO se lleva a cabo empleando oxidantes fuertes como el dicromato potásico en disolución ácida, donde el dicromato (naranja amarillento) oxida la materia orgánica reduciéndose a Cr³⁺ (verde azulado) según la siguiente reacción:

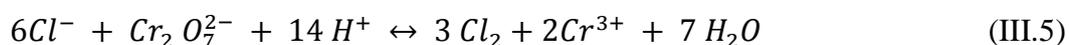


Empleando ácido sulfúrico para mantener el medio fuertemente ácido y en presencia de sulfato de plata, por cada 2 moles de dicromato que se reducen se generan 3 moles de oxígeno para oxidar la materia orgánica según la siguiente reacción:



Interferencias:

Los cloruros resultan ser una interferencia (Clesceri, 1998) pues parte de Cr₂O₇²⁻ se gasta en su oxidación según la ecuación:



En este caso los iones cromo (III) no estarían producidos solo por la oxidación de la materia orgánica, sino también por la oxidación de los iones Cl^- , por lo que se añade sulfato de mercurio para eliminar como cloruro de mercurio los iones Cl^- presentes en la muestra.



Hace unos años, se mejoro el uso de este método reduciendo la cantidad de muestra necesaria para analizar hasta unos 2 ó 3 mL de agua problema, realizando la reacción en tubos de ensayo con cierre (Bullock, 1996). Este método ha sido aprobado por la Agencia de Protección Ambiental americana, Environmental Protection Agency (EPA – USEPA).

El método de determinación de este parámetro consiste en determinar fotométricamente (longitud de onda 620nm) la concentración de Cr(III) tras una digestión de dos horas a 150°C.

Rango de determinación: 150 – 1500 (mg/l).

Preparación del reactivo de dicromato para este rango:

- $K_2Cr_2O_7$. En un vaso de precipitado de 1L, se disuelven 8,166g de dicromato en 200mL de agua destilada.
- Ag_2SO_4 . En un vaso de precipitado de 2L, se disuelven 10 g de sulfato de plata en 600mL de ácido sulfúrico concentrado.
- En un vaso de precipitados de 2L, se mezclan cuidadosamente las dos disoluciones preparadas anteriormente, añadiendo la disolución ácida sobre la disolución de dicromato.

Como la dilución del sulfúrico es fuertemente exotérmica, se dejara enfriar la disolución entre adiciones, para evitar la ebullición con proyección del contenido.

La mezcla obtenida se lleva a un matraz aforado de 1L y se enrasa con agua. En esta operación se vuelve a generar calor, por lo que se procederá a enfriar el matraz, y el enrase final se realizara con agua a 25°C.

La técnica operatoria para la determinación de la DQO, se lleva a cabo en tubos preparados con los reactivos, según el siguiente procedimiento:

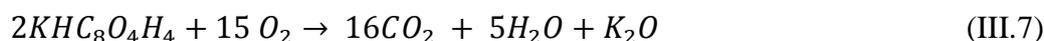
- Se ponen 3mL de reactivo de dicromato en tubos especiales para esta determinación.

- Se añade una dosis de sulfato de mercurio en cada tubo.
- A uno de los tubos preparados se le añaden 2 mL de agua destilada, será el blanco de la determinación.
- En los tubos preparados, se añaden 2mL de disolución de patrones, para calibración.
- En otros tubos preparados, se ponen 2mL de las aguas a examinar.
- Los tubos perfectamente cerrados se llevan a un bloque digestor a 150°C durante 2 horas

Después de dejar enfriar los tubos, se llevan a un espectrofotómetro donde se lee su absorbancia a 620nm.

Los patrones de la medida de la DQO se preparan a partir de hidrógeno-ftalato potásico que se someten a digestión con reactivo de dicromato durante 2h a 150°C , generándose un color verde azulado por la presencia de Cr^{3+} , se dejan enfriar los patrones y se lee su absorbancia.

La reacción de oxidación del hidrógeno-ftalato potásico se expresa:



Esta reacción establece la base para el cálculo de disoluciones de DQO patrón.

El peso molecular del hidrógeno-ftalato potásico es 204,2 y el del oxígeno es 32.

Para calcular la cantidad de hidrógeno-ftalato potásico necesario para preparar un litro de disolución que contenga por ejemplo 500 mg de O₂/DQO:

$$\frac{2 \times 204,2}{15 \times 32} \times 500 = 425,4 \text{ mg/L} \quad (III.7.1)$$

Una disolución de 425,4 mg/L de hidrógeno-ftalato potásico tiene una DQO de 500 mg/L.

El procedimiento es análogo al Test 0-29 DQO 1500 de NANOCOLOR según los Métodos normalizados alemanes para el examen de aguas residuales (DIN 38 409 – H41 -1 y DIN ISO 15 705 – H45).

Se preparó una recta de calibrado para las medidas de la DQO por espectrofotometría para un rango de medida de (0 -1500 mg/l), según los datos que se resumen en Tabla. III. 3 y

que se han sido representados gráficamente en la figura III.3 .para obtener la ecuación de la recta patrón para la determinación de la DQO.

Tabla. III. 3. Absorbancia de distintas concentraciones de DQO.

DQO (ppm)	0	250	500	750	1.000	1.250	1.500
Abs (620 nm)	0,076	0,144	0,210	0,271	0,333	0,410	0,470

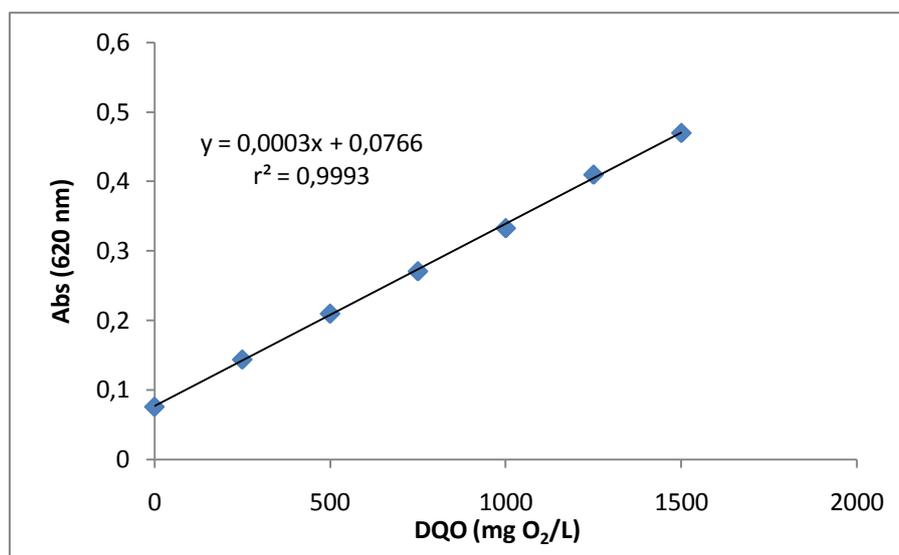


Figura III. 3. Recta de calibrado de DQO.

$y = bx + a$, nivel de confianza 95%, $n=8$

$b = 0,0003 \pm t$. $S_b = 0,0003 \pm 0,00007$

$a = 0,0732 \pm t$. $S_a = 0,0723 \pm 0,05712$

III.2.5 Determinación de fenoles

Para la determinación de los compuestos fenólicos se ha empleado el método para análisis de agua de vertidos industriales UNE 77-053-83. El procedimiento es análogo al EPA 420.1, US Standard Methods 5530 e ISO 6439.

El procedimiento analítico se basa en el método colorimétrico con 4-aminoantipirina. Consiste en que en una solución amortiguada el fenol y sus compuestos orto y meta-substituidos reaccionan, en presencia de ferrocianuro potásico, con 4 – aminoantipirina, a $\text{pH} = 7,9 (\pm 0,1)$ dando un compuesto rojo de antipirina que se determina fotométricamente a una longitud de onda de 475 nm.

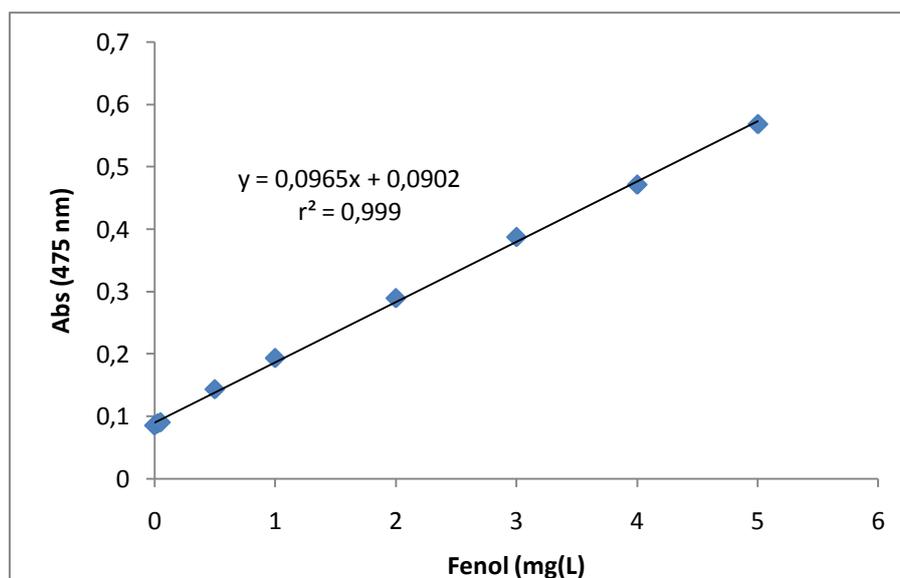


Figura III. 4. Recta de calibrado del contenido en Fenoles

$y = bx + a$, nivel de confianza 95%, $n=9$

$b = 0,0965 \pm t$. $S_b = 0,0965 \pm 0,00276$

$a = 0,0902 \pm t$. $S_a = 0,0902 \pm 0,00683$

III.2.6 Determinación de cromo hexavalente y cromo trivalente

La determinación del Cr(VI) se realiza midiendo la absorbancia a 540 (nm) del compuesto rojo- violeta que se forma en la reacción del Cr(VI) con la difenilcarbazida.

Para determinar el cromo total hay que convertir todo el cromo a la forma hexavalente para ello se digiere la muestra en una mezcla ácida sulfúrico-nítrico y se oxida con permanganato potásico antes de la reacción con difenilcarbazida.

La determinación del Cr(III) se ha realizado según el método detallado en el libro Estandar Methods de 1989. La desviación estándar del método es de 47,8% y el error relativo es de 16,3% ($n=31$).

Interferencia:

El hierro a concentraciones superiores a 1 mg/L, puede producir un color amarillo, pero el color de Fe(III) no es fuerte, normalmente no se encuentran dificultades si se mide la absorbancia fotométricamente a la longitud de onda apropiada.

III.2.7 Determinación de arsénico y cadmio

La concentración de arsénico y cadmio en solución ha sido determinada por medio de la técnica de espectrometría de masas (ICP) en el servicio de datación radiométrica y geología isotópica del centro de instrumentación científica de la Universidad de Granada.

III.2.8 Determinación de pH

El pH es un parámetro muy importante en el análisis químico de aguas.

El principio básico de la determinación electroquímica del pH es la medida de la actividad de los iones H^+ por mediciones potenciométricas, usando para la medida experimental del pH un potenciómetro equipado con un electrodo de referencia (Ag/ AgCl) y un electrodo indicador de membrana de vidrio.

Su medida se basa en la medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana de un electrodo de vidrio, función de la actividad de los iones hidrogeno a ambos lados de la membrana.

Las medidas de pH se llevaron a cabo con un pH- metro de sobremesa, descrito en el apartado de Materiales. El equipo permite la medición simultánea de la temperatura.

III.2.9 Determinación de la conductividad

La conductividad eléctrica (CE), se define como la capacidad que tienen las sales inorgánicas en solución (electrolitos) para conducir la corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la concentración de iones presentes y de su movilidad, valencia, así como de la temperatura a que se realice la medición.

Un aumento en la temperatura, disminuye la viscosidad del agua y permite que los iones se muevan más rápidamente, conduciendo más electricidad. Este efecto de la temperatura es diferente para cada ion, pero típicamente para soluciones acuosas diluidas, la conductividad varía de 1 a 4 % por cada ° C.

Conociendo estos factores, la medición de la conductividad nos permite tener una idea muy aproximada de la cantidad de sales disueltas.

La unidad en el SI es el siemens por metro (S/m), equivalente a 1 mho aunque para trabajar con números más manejables se emplean los submúltiplos:

$$1 \text{ mS/cm} = 1 \text{ dS/m}$$

Como la CE varía según la temperatura de medida, debe ir siempre acompañada de la temperatura a la que se efectúa la medición, 20°C según la norma AFNOR o 25°C según la norma CEE (CE a 25°C, 1.112 x CE a 20°C). Cuando la medida no se realiza a esta temperatura y el conductímetro no posee compensación automática de la misma, se usan unos factores de conversión que existen tabulados para cualquier temperatura.

Mediante un puente de Wheatstone y una célula de conductividad apropiada (platino platinado) se determina la conductividad eléctrica de la muestra por comparación, a la misma temperatura, de la resistencia eléctrica frente a una solución estándar de cloruro de potasio.

Las características del conductímetro utilizado en los experimentos de este trabajo, están recogidas en el apartado de Materiales.

III.3 Preparación de la biomasa

III.3.1 Determinación Estructural del hueso de aceituna

III.3.1.1 Determinación de la porosimetría del hueso

Material poroso: Cualquier material que contenga cavidades, canales o intersticios puede ser considerado como poroso. Existen poros cerrados totalmente aislados de sus próximos y poros abiertos que poseen canales continuos comunicando con la superficie externa del material.

Según la geometría se pueden distinguir entre poros cilíndricos, poros en forma de hendidura, espacios o huecos, poros en forma de embudo o en forma de bote de tinta, etc.

La porosimetría de mercurio permite determinar la macro y la mesoporosidad del material estudiado, sin embargo la microporosidad se estudia con CO₂ a 273°K .

La porosimetría por inyección de mercurio es una técnica para la caracterización del sistema poroso de los materiales, obteniéndose fundamentalmente a partir de ella la distribución de la porosidad en función del tamaño aparente de acceso a los poros.

Se basa en los fenómenos de capilaridad generados por los líquidos que no mojan los sólidos con los que están en contacto. Así, un líquido como el mercurio que no penetra espontáneamente en los conductos capilares, precisa una presión “p” para su introducción que es inversamente proporcional al radio “r” de los mismos.

$$r = \frac{2 \sigma \cos \alpha}{p} \quad (\text{III.8})$$

donde σ es la tensión superficial de mercurio y α el ángulo de contacto sólido-líquido.

El ensayo porosimétrico consiste en inyectar mercurio a presión y registrar el volumen de mercurio absorbido. Para cada intervalo de presión considerado, el volumen de mercurio adsorbido nos indica el volumen de poros de la muestra que tienen un determinado intervalo de tamaño de acceso.

Los resultados vienen expresados en hoja de cálculo Excel incluyendo datos relativos a la muestra ensayada y datos relativos a las condiciones experimentales tales como la densidad, tipos de poros, superficie específica y otros.

También incluye tablas indicando la relación entre el volumen de mercurio introducido en la muestra y la presión aplicada e igualmente las graficas de curvas de distribución del volumen de poros e histogramas de frecuencia, en las que el tamaño de poro se presenta en escala logarítmica.

$$Porosidad = \frac{\text{densidad aparente} - \text{densidad a granel}}{\text{densidad aparente}} \quad (\text{III.9})$$

donde la densidad a granel se calcula dividiendo el peso de la muestra entre su volumen a la presión inicial de llenado de mercurio; se expresa en g/cm^3 .

Igualmente la densidad aparente se calcula dividiendo el peso de la muestra entre su volumen a la máxima presión alcanzada de llenado de mercurio; se expresa en g/cm^3 .

También se puede hacer un estudio de la distribución de tamaño de poros, teniendo en cuenta la clasificación en función de su diámetro recomendado por la IUPAC (Rouquerol, 1994) y que es ampliamente aceptada en toda la literatura.

Tabla. III. 5. Clasificación de los poros según el tamaño en (nm)

Microporos	Mesoporos	Macroporos
< 2 nm	2nm < Φ < 50nm	> 50 nm

El equipo instrumental que se empleo en este estudio es Pascal 140 y Pascal 440 (Thermo Electron Corporation) que trabaja a baja presión y alta presión, para cubrir un intervalo amplio de tamaño de poros.

III.3.1.2 Determinación de la superficie de BET

En el presente trabajo se ha determinado el área superficial específica de las muestras del hueso de aceituna trituradas a distintos tamaños mediante la adsorción de nitrógeno según el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938).

La teoría de BET permite la extrapolación del modelo monocapa de Langmuir a la adsorción en multicapa. La isoterma de adsorción BET permite estimar la cantidad de gas adsorbido para la formación de una monocapa n_m

$$\frac{P}{[n(P_0 - P)]} = \frac{1}{(n_m C)} + \left[\frac{C-1}{n_m C} \right] \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{III.10})$$

donde

P/P_0 : presión relativa (presión de equilibrio/ presión de saturación del N_2 líquido a la temperatura de adsorción).

n : es la cantidad de gas adsorbido a la presión relativa

n_m : cantidad adsorbida cuando una monocapa cubre toda la superficie.

C : constante relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la capa adsorbida.

Normalmente, para determinar el área superficial se trabaja en el rango en que se cumple la linealidad de la ecuación anterior en función de la relación P/P_0 , que suele corresponder al rango entre 0,05 y 0,3. A partir del valor n_m calculado y aplicando la ecuación BET en este intervalo de presiones parciales se puede obtener el valor de la superficie específica como:

$$Se \left(m^2/g \right) = \frac{n_m \times N_{AV} \times A_m \times 10^{-20}}{M} \quad (\text{III.11})$$

donde

N_{AV} : el número de Avogadro

A_m : el área media ocupada por la molécula de adsorbato en la monocapa

M : el peso molecular del adsorbato.

En la presente tesis se ha empleado el equipo Micromeritics modelo ASAP 2020 usando N_2 -77K gas.

La adsorción de N_2 a 77K es la que más se utiliza porque cubre todo el rango de porosidad e interacciona débilmente con la mayoría de sólidos.

El funcionamiento del equipo se basa en la introducción y extracción de volúmenes constantes y conocidos de nitrógeno gas en un portamuestras donde se ha depositado el sólido objeto de estudio (la muestra se desgasifica a 300°C durante 48h) hasta alcanzar el equilibrio a cada presión fijada inicialmente.

Los resultados se expresan en una hoja de cálculo Excel, junto con las isothermas de adsorción-desorción. La representación del volumen de nitrógeno adsorbido frente a la presión relativa constituye la isoterma de adsorción característica de cada sólido.

III.3.1.3 Microanálisis

Este estudio se llevó a cabo en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada: Servicio de Microscopía, empleando el Microscopio Electrónico de Barrido de Presión Variable, LEO 1430-VP con control digital de todas las funciones.

El (SEM) es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. La imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que barre un área determinada sobre la superficie de la muestra.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados da una imagen cualitativa de las zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X da espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

La obtención de un espectro de RX consiste en recoger durante un determinado tiempo, del orden de minutos, los fotones de RX que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía.

Por último, una vez obtenido el espectro, con la ayuda de patrones o sin ellos, y mediante el software adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos.

La preparación de muestras es, en general, sencilla. Las muestras deben estar secas y ser conductoras de la corriente eléctrica. Cuando la muestra no es conductora de la corriente se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. La técnica de recubrimiento con oro se realiza cuando el propósito del análisis de una muestra no incluye la obtención de un espectro de RX, y la técnica de recubrimiento con carbono se realiza en el caso de precisarse un análisis elemental en una muestra no conductora.

III.3.2 Determinación química de la superficie del hueso

La caracterización de la química superficial en los materiales suele ser compleja, por eso se recurre a diferentes técnicas como titulaciones ácido – base (método de Boehm), espectroscopia infrarroja por transformada *de Fourier* en reflectancia difusa (DRIFTS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), titulaciones potenciométricas y descomposición con temperatura programada de CO y CO₂ (DTP), entre otras (Leon, 1993 y Díaz Velásquez, 2001).

En este trabajo y después de determinar el punto de carga nula, hemos elegido al método Boehm por su precisión y su simplicidad.

III.3.2.1 Determinación de punto de carga nulo

El punto de carga nula (pH_{pzc}) es el pH al que la superficie de una sustancia anfótera tiene carga neta cero.

El protocolo de determinación de punto de carga nula viene citado en la bibliografía Newcombe (1993) y Ferro-García (1998), Rivera Ultrilla (2001) con una diferencia leve, recogida en la tabla (III.6).

Tabla. III. 6. Diferencias en el protocolo de la determinación de punto de carga nula

Referencia	Newcombe(1993)	Ferro García (1998)
Solución de NaCl (0,01M) (mL)	500	50
Biomasa(g)	0,10	0,15
Tiempo de agitación(h)	2h30min	3h

Para este método se han seguido las siguientes etapas

- Se introducen 50mL de solución de NaCl (0,01M) en un vaso de 100mL,
- Se ajusta el pH, intervalo de 3 a 9, utilizando soluciones de HCl (0,1 M) y NaOH (0,1 M)
- Se añade 0,15 g de biomasa (hueso de aceituna en nuestro caso)

Se trabaja en ambiente inerte usando una corriente de nitrógeno para evitar que el dióxido de carbono, CO₂, presente en el aire se adsorba en la solución y se formen CO₃⁻² y HCO₃⁻¹ afectando a la estabilidad del pH.

A una temperatura de 25°C, se dejan agitar los vasos durante 3 horas, se mide el pH final y se representa pH inicial en función de pH final.

El punto de carga nula o pH_{pzc} es el punto donde la curva de $pH_{inicial}$ en función de pH_{final} corta la curva de $pH_{inicial} = pH_{final}$

Se han comprobado los dos métodos, habiéndose encontrado resultados similares que no afectan a los resultados finales por lo que se optó por el método descrito por Rivera-Utrilla (2001).

III.3.2.2 Determinación de grupos funcionales de la superficie (Método de Boehm)

El método de Boehm (Boehm 1970, 1990) consiste en determinar los grupos funcionales oxigenados de la superficie de un material mediante titulaciones ácido-base, basado en la neutralización de sus funciones ácidas con bases de distinta fuerza ($NaHCO_3$), (Na_2CO_3), ($NaOH$), determinando los grupos funcionales por retrovaloración, así, la neutralización de 1 g de biomasa se lleva a cabo añadiendo 50mL de las bases anteriormente citadas de concentración 0,1N. Las muestras fueron agitadas durante 48 horas en frascos de polietileno herméticamente sellados y saturados con nitrógeno, para eliminar el efecto del CO_2 atmosférico. Después de filtrar las soluciones, se valoran 10mL del filtrado con ácido clorhídrico 0,1N en presencia de heliantina para la valoración de $NaHCO_3$ y Na_2CO_3 y de fenolftaleína para $NaOH$

La cantidad de base neutralizada se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Grupo funcional (meq/g.hueso)} = \left(N_{\text{base}} - \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} (\text{cm}^3)}{10} \right) \cdot 50 \quad (\text{III. 12})$$

Las concentraciones en cada grupo funcional se calculan según:

$$\text{Grupos carboxílicos fuertes, } GI = [NaHCO_3] \quad (\text{III.12.1})$$

$$\text{Grupos carboxílicos débiles, } GII = [Na_2CO_3] - [NaHCO_3] \quad (\text{III.12.2})$$

$$\text{Grupos fenólicos, } GIII = [NaOH] - [Na_2CO_3] \quad (\text{III.12.3})$$

La titulación de funciones oxigenados básicos de la superficie se realiza de la misma manera, agitando 1 g de biomasa en 50 mL de HCl 0,1N y titulando 10mL del filtrado con NaOH 0,1N en presencia de fenolftaleína como indicador.

III.3.2.3 Determinación del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina

La determinación de los tres componentes se llevó a cabo según las normas de TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1978). Se aplicó las normas TAPPI T (204 om-97 y 207 om-93) para la preparación de las muestras solidas y TAPPI T (222 om-83 y 203 os-74) para la determinación de α -celulosa y lignina.

El contenido en hemicelulosa se calcula como diferencia entre la holocelulosa y α -celulosa.

El contenido en holocelulosa se determina mediante un proceso de deslignificación con hipoclorito sódico según la técnica descrita por Browning (1967).

Procedimiento:

La determinación de los tres componentes se realiza en muestras libres de extraíbles que se obtienen según el siguiente protocolo:

Las muestras se someten, en primer lugar, a un proceso de extracción de componentes solubles en agua a 95°C, para ello se mezclan 100 mL de agua destilada con la muestra dejándola a reflujo 3horas.

- Filtración de muestra y secado a 105°C en una estufa.
- Extracción de la muestra con una mezcla de etanol-benceno (1:2 V/V) durante 4horas.
- Lavado de muestras con etanol aplicando vacío.
- Extracción con etanol al 95% durante 4horas.
- Lavados sucesivos con agua destilada y un posterior secado al aire libre.

Determinación del contenido en Lignina.

- A 1 g de la muestra anhidra, preparada como se ha descrito anteriormente, se añaden 15mL de ácido sulfúrico al 72%, manteniéndose en agitación en un baño maría durante 2 horas a 20°C.
- En un vaso de precipitado se vierte la preparación anterior y se diluye con agua hasta alcanzar un volumen de 575 mL.
- Se deja hervir durante 4horas.
- Luego se realiza una decantación de la muestra dejando el matraz en posición inclinada
- Finalmente, con una filtración de la muestra, lavado y su posterior secado a 105°C hasta pesada constante, se logra una muestra preparada para el cálculo de la lignina según la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{\text{Peso final}}{\text{peso anhidro de la muestra}} \times 100 \quad (\text{III.13})$$

Determinación del contenido de α -celulosa

- En un matraz se introducen 5g de muestra anhidra preparada inicialmente y se añade 50 mL de NaOH al 17,5% y se deja reposar durante 30 minutos.
- A continuación se añaden 100 mL de agua destilada y se deja otros 30 minutos, en agitación, a baño maría a 25°C, y después se filtra.
- Se toma 25 mL del filtrado de la solución y 10 mL de dicromato de potasio 0,5N y se transfiere a un matraz de 250 mL. Se añaden 50 mL de ácido sulfúrico concentrado, se deja calentar unos 15 minutos y después se añade 50 mL de agua, se deja enfriar hasta temperatura ambiente.
- La titulación de la solución y de un blanco de 50mL de NaOH a 17,5% mezclado con agua destilada en porciones iguales, se hace con sulfato de amonio ferroso 0,1N agregando 3 gotas del indicador ferroína hasta lograr un color púrpura.

El porcentaje de α - celulosa se calcula según la siguiente fórmula:

$$\% \alpha - \text{celulosa} = 100 - \frac{6,85 \times (V_2 - V_1) \times N \times 20}{V_3 \times m} \quad (\text{III.14})$$

donde:

V_1 , V_2 y V_3 : volúmenes de la muestra, del blanco y gastado de sulfato amonio ferroso

m: cantidad de muestra en g

N: normalidad del sulfato de amonio ferroso.

Determinación de Hemicelulosa

- Primero se determina el contenido en holocelulosa según estas etapas:
- Se mezclan 5g de muestra con 300mL de agua destilada durante 4 horas, a continuación se añaden 10 g de NaClO_2 y 3mL de ácido acético, la mezcla se coloca en un baño de agua a 70°C y a reflujo durante 30 minutos.
- Se filtra la muestra y se lava con agua fría
- El residuo sólido se mezcla con 400mL de NaOH al 1% durante 30 minutos, manteniendo todo en agitación.
- Se filtra otra vez, se lava hasta lograr un pH del agua del lavado igual al pH inicial y se seca a 60°C en la estufa hasta pesada constante.

El porcentaje de holocelulosa se calcula como:

$$\% \text{ holocelulosa} = \frac{\text{Peso final}}{\text{Peso anhidro de la muestra}} \times 100 \quad (\text{III.15})$$

$$\% \text{ Hemicelulosa} = \% \text{ holocelulosa} - \% \alpha - \text{celulosa} \quad (\text{III.15.1})$$

III.4 Procedimiento experimental

III.4.1 Preparación de biomasa

Durante el proceso de la elaboración del aceite de oliva, se genera una masa de hueso y de pulpa que se pasan por la separadora pulpa-hueso dejando el hueso separado con un tamaño menor de 4,76 mm. Este hueso, que es la biomasa a usar en este trabajo, después de tomar muestras al azar, se lleva al laboratorio donde se lava varias veces con agua fría y posteriormente con agua caliente para quitarle la materia orgánica soluble en agua, después se seca en una estufa a 60°C grados hasta pesada constante. Posteriormente se muele en un molino de martillos que dispone, en su parte inferior, de un tamiz mediante el cual se puede ajustar el límite de trituración. A continuación la muestra se tamiza para su separación por tamaños, utilizando una tamizadora de alta vibración dotada de un juego de tamices A.S.T.M. de la marca CISA.

En la tabla III.7 se encuentran los tamaños seleccionados

Tabla. III. 7. Tamaños seleccionados del hueso

Fracciones	1	2	3	4	5
Tamaño(mm)	< 4,76*	3 -2	2-1,4	2-1	1,4-1

* Hueso sin molturación, tal como viene de la separadora de hueso y pulpa



Figura III. 5. Distintas fracciones de hueso empleadas en el estudio

III.4.2 Preparación de la solución del metal

Las distintas concentraciones de hierro expresadas en mg/L fueron preparadas a partir de la solución de cloruro del hierro de QP Panreac a 30% V/V.

Punto de precipitación del metal

En unos vasos de precipitado se añade un volumen de solución de cloruro del hierro (200 ml en este caso), y se ajusta el pH entre 3-9 añadiendo gotas de HCl(0,1M) y NaOH(0,1M). Se mide el porcentaje de eliminación de hierro en función del pH inicial. El punto de precipitación se determina gráficamente.

O se puede determinar mediante el programa Hydra-Medusa que nos da el valor de precipitación de Fe (III) o cualquier otro elemento químico a diferentes concentraciones y es lo que apto al final.

III.4.3 Planificación de los experimentos.

III.4.3.1 Sistema en discontinuo

El dispositivo experimental consiste en un baño tipo Schaker (de la casa SELECTA, Modelo: UNITRONIC 320 OR), que tiene una placa móvil que genera oscilaciones de 20 rpm hasta 120 rpm dentro de un baño con regulador de temperatura.

Se preparan 6 matraces Erlenmeyer con 200 ml del agua a tratar y una misma cantidad de fracción del hueso y un sexto matraz que solo contiene agua como blanco.

Para eliminar cualquier pérdida de muestra se tapan todos los matraces con un film aislante o simplemente con papel de aluminio.

La temperatura del baño se puede regular, por lo cual se fija una temperatura de trabajo y se introducen los matraces al interior del baño y se dejan oscilando con una velocidad de 117 rpm permitiendo la mezcla del hueso con el agua durante 2- 6 horas, según los resultados de los análisis de las muestras que indican la evolución del hierro residual en la muestra y por lo cual el tiempo necesario para terminar el experimento.

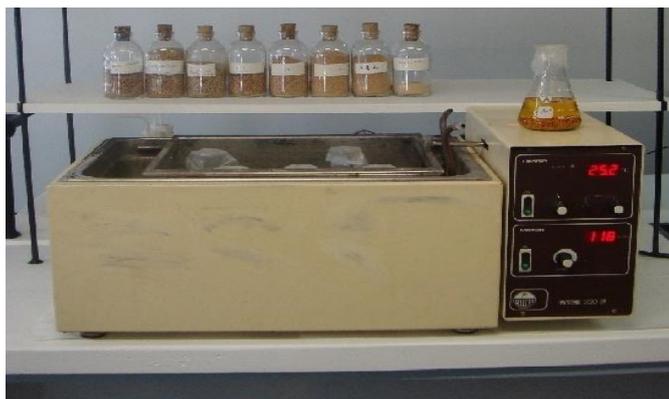


Figura III. 6 Baño agitado (Schaker)

A continuación se expone el plan de los experimentos desarrollados durante este trabajo, en función de distintas variables como se resume en la tabla III.8.

Tabla. III. 8. Plan de desarrollo de los experimentos

Resumen de los experimentos realizados en discontinuo	
Fracción de hueso(mm)	(< 4,76)-(3-2)- (2-1)-(4-1)-(4-1)
Tipo de pretratamiento del hueso(h)	h. sin lavar, h. lavado, h. extractado con hexano, h. extractado con acetato de etilo
Cantidad de hueso(g)	1,5-2,5-5-7,5-10
Concentración (mg/L) de Hierro de Arsénico- Cadmio- Cromo (Efecto de mezcla)	5-100 $\leq 10, \leq 10, \leq 20$
Temperatura(°C)	5-10 -20-30-50-70
pH	2-3-4-5-6
Desorción con HCl (M)	0,05-0,1-0,2-0,3

Para probar la eficacia del nuevo adsorbente (hueso de aceituna recubierto con los hidróxidos de hierro procedentes de su precipitación después de usarlo como catalizador en el proceso pseudo Fenton) en adsorber otros metales como cadmio, arsénico y cromo y compararlo con el hueso de aceituna solo, se realizó una serie de experimentos según la tabla III.9.

Preparación del nuevo adsorbente

El procedimiento de la preparación del nuevo adsorbente hueso-Fe ha sido muy simple ya que se trata de los primeros ensayos: Los lodos sacados del decantador de la planta piloto se llevan en un vaso (200 ml de lodos con una concentración inicial de 400 mg/L de hierro), a continuación se mezcla con el hueso de aceituna lavado (140g) hasta tener una mezcla homogénea, dicha mezcla se lleva a una estufa a una temperatura de 60°C durante 48h (Figuras III.7, III.8 y III.9).

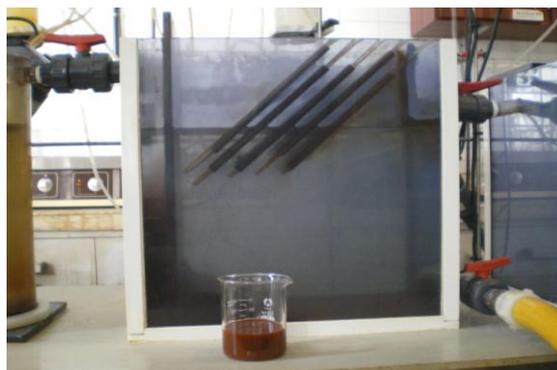


Figura III. 7. Lodos de hidróxido de hierro sacados del decantador



Figura III. 8. Mezcla de hueso de aceituna y los lodos



Figura III. 9. El nuevo adsorbente H.A.H*

**H.A.H=Hueso de aceituna recubierto con hidróxidos de hierro*

Tabla. III. 9. Resumen de experimentos para probar el nuevo adsorbente (HH) en discontinuo

Resumen de los experimentos realizados en discontinuo	
Fración de hueso(mm)	< 4,76
Tipo de pretratamiento del hueso	Hueso solo (HAS), Hueso recubierto con los hidróxidos del hierro (HAH)
Cantidad de hueso(g)	7,5
Temperatura °(C)	20
Agitación (rpm)	117
Concentración de metal(mg/L)	
Arsénico, Cadmio, Cromo	10, 10, 20
Temperatura(°C)	20
pH	Sin modificación

III.4.3.2 Sistema en continuo

Consiste en columnas a flujo ascendente: se emplearon columnas de vidrio (de la casa AFORA), de 1,5 cm de diámetro y altura de 24 cm, con una placa de vidrio poroso, encamisadas (para el estudio del efecto de la temperatura). Se utiliza el flujo ascendente para eliminar el problema de la colmatación de la placa que fue observado en el caso de las columnas al flujo descendente durante el desarrollo de unos experimentos al inicio del estudio.

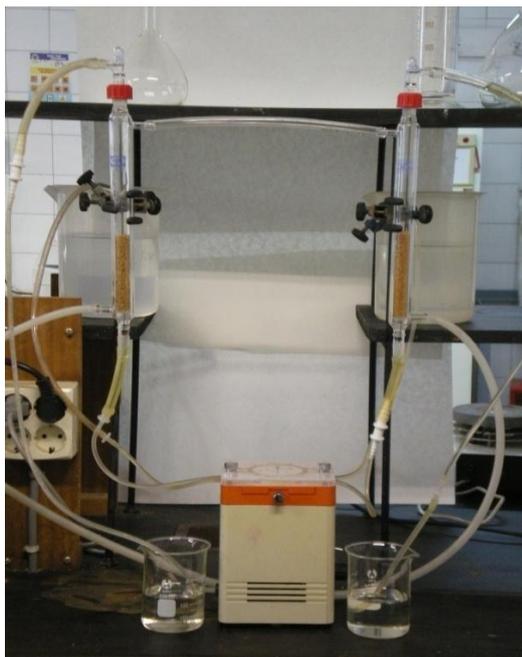


Figura III. 10. Columnas a flujo ascendente conectados a bomba con doble conexión

Una vez que se rellena la columna con la cantidad del hueso deseada, se fija el caudal y se deja pasar el agua hasta el borde final de la columna que se encuentra comunicado con el punto de salida, el experimento continúa hasta el agotamiento del lecho. A continuación se analiza el agua de salida (parámetros de análisis: pH, conductividad, Fe, Cl, DQO y fenoles).

Los experimentos iniciales se realizaron con objeto de determinar el caudal idóneo del trabajo, el caudal se reguló con una bomba peristáltica.

Para estudiar el efecto de temperatura, se conectan las columnas a un recirculador dotado con sistema de refrigeración/ calor.

El caudal elegido como óptimo para trabajar en estas columnas resultó ser 0,055 (ml/s) porque se puede observar que con este caudal se logra mayor eliminación del hierro y más tiempo de funcionamiento del lecho.

A continuación se desarrollo el resto de los experimentos en función de distintas variables como se resume en la tabla III.10, durante las horas de operación en continuo.

Tabla. III. 10. Plan de los experimentos en continuo

Resumen de experimentos realizados en continuo	
Fración de hueso(mm)	<4,76
Caudal(ml/s)	0,2 L/h (=0,055 ml/s) y 2 L/h
Relleno del lecho (g)	22,5
Temperatura ° (C)	20
Concentración del metal(mg/L)	20
Desorción (concentración de HCl (M))	0,1-0,2-0,3
Regeneración	1 ciclo, 2 ciclos.

Para verificar la eficacia del nuevo adsorbente (HAH), se ha probado su capacidad de adsorción en continuo, en la siguiente tabla se resume los experimentos realizados.

Tabla. III. 11 Plan de experimentos en continuo para probar el HAH

Resumen de experimentos realizados en continuo para aprobar el nuevo adsorbente (HH)	
Fración de hueso(mm)	<4,76
Tipo de hueso	Hueso solo(HAS) y Hueso recubierto con los hidróxidos(HAH)
Caudal(ml/s)	0,2 L/h (=0,055 ml/s)
Temperatura °(C)	20
Relleno del lecho (g)	22,5
Concentración del metal(mg/L)	As(V)=18, Cr(VI)=10, Cd(II)=20

III.4.3.3 Aplicación a escala planta piloto

III.4.3.3.1 Descripción de la planta piloto para el tratamiento en continuo de las aguas residuales del lavado de aceitunas y aceite

Se han empleado muestras de aguas residuales de lavado de aceitunas y lavado de aceite, mezcladas para conseguir un agua con un valor medio de DQO= 4000 ppm, tal y como sucede con la mezcla de las dos corrientes en la planta industrial instalada.

Las aguas residuales de lavado de aceitunas y de aceite proceden de la almazara S.A.T. Oleo Andaluza de Baeza (Jaén) campaña 07-08 y de Oleo Salar Cosecheros S.L., de Granada, campaña 08-09. Las muestras han sido tomadas in situ y transportadas al laboratorio para su caracterización. Posteriormente se han mezclado en igual cantidad v/v, o hasta alcanzar la DQO de 4.000 ppm. y se han conservado en congelador hasta su utilización. Cuando ha sido necesario se ha añadido la cantidad de agua suficiente hasta alcanzar la DQO de partida, para someterlas al proceso de Fenton con un cociente de $(\text{Fe Cl}_3 \text{ (g)}) / \text{H}_2\text{O}_2$ (100%

V) de 0.058. Los iones férricos que quedan en el agua se eliminan al ajustar su pH con una base como neutralizante y por la adición de un coagulante en etapa de sedimentación y el agua finalmente pasa a la etapa de filtración.

Etapa previa de floculación

Las aguas residuales de las almazaras contienen, en mayor o menor cantidad, sólidos que pueden sedimentar en reposo, y sólidos suspendidos que no sedimentan con facilidad, de los cuales una parte considerable son coloides. Para conseguir la formación de agregados de partículas capaces de sedimentar, se lleva a cabo una etapa previa de pretratamiento de esta agua, en la que se le adiciona un floculante aniónico (QG DF 9500 HH), con una concentración de 129 mg/L, para conseguir una disminución de los sólidos en suspensión y materia orgánica. En esta etapa se consigue una reducción de la DQO del orden del 41 % y de la concentración de compuestos fenólicos del orden del 70 %. Ello supone un ahorro de reactivos del proceso Fenton al entrar el influente con menor carga orgánica lo que beneficia la economía del proceso.

Etapas de oxidación, neutralización y decantación

Aunque se dispone de la planta industrial instalada en la S.A.T Olea Andaluza con capacidad de hasta 5 metros cúbicos / hora, se ha instalado una planta piloto de laboratorio tipo bancada con capacidad de 2 litros/ hora con objeto de estudiar mejor los parámetros del proceso. El esquema es similar al ya expuesto. Las aguas residuales han sido tratadas en continuo en dicha instalación que consta de los siguientes componentes:

- Tanque de oxidación (Volumen = 7 l)
- Tanque de neutralización (Volumen = 7 l)
- Decantador lamelar (Volumen = 22 l)
- Tanque de almacenamiento (V = 32 l)
- Cuatro depósitos para el almacenamiento de agua residual a tratar, oxidante, catalizador y agente neutralizador
- Depósito para la preparación y almacenamiento del floculante, con agitación intensa
- 9 bombas peristálticas
- Medidores de nivel de máximo y mínimo por presión neumática
- Dos agitadores mecánicos
- Controlador lógico programable para regular la dosificación y pH, agitación y nivel

- 3 filtros de afino del agua tratada

En el primer tanque se bombea, por un lado, el agua residual a tratar y por otro, el agente oxidante (peróxido de hidrógeno) y el catalizador (tricloruro de hierro), en una relación $[\text{FeCl}_3] / [\text{H}_2\text{O}_2]$ de 0,058 (p/p). Se producirá así la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente, disminuyendo drásticamente la carga contaminante del agua. El tiempo de residencia estudiado para la etapa de oxidación es de 3 horas. Se observa una disminución del pH del agua hasta un valor ácido ($\text{pH} = 3$), debido a la adición del catalizador (tricloruro de hierro), que es una sal de ácido fuerte.

En una segunda etapa, el agua tratada pasa al segundo tanque por rebose. En este tanque se adiciona el agente neutralizador (disolución de hidróxido de sodio 1N) y un coagulante-floculante aniónico comercial *Nalco 77171* (1 ppm). Mediante el sistema de control digital se regula que el pH del agua en este segundo tanque para que se encuentre dentro de un rango predeterminado ($\text{pH} = 6,5 - 7$). De este modo se consigue, por un lado, que el hierro adicionado en la primera etapa precipite en forma de hidróxido de hierro, $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$, y por otro lado la sedimentación parcial de la materia orgánica no degradada en la primera etapa.

Se forman así unos lodos férricos que terminarán por sedimentar en el decantador lamelar, que constituye la tercera etapa del proceso. Estos lodos se depositan en el fondo del decantador y se procede a retirarlos, con la posibilidad de recircularlos al primer tanque para aprovechar así las sales férricas (mejora económica y medioambiental del proceso, al no generarse residuos sólidos a gestionar). En la parte superior quedará el agua ya depurada, que pasará por rebose a la etapa final de filtración (Figura III.11).

El efecto depurador del proceso tiene lugar principalmente en las etapas de pretratamiento y de reacción, y ligeramente en el transcurso del paso de la corriente por las etapas posteriores, consiguiéndose una reducción total de la DQO del 96 % y una mineralización de los compuestos fenólicos del 99%, para las condiciones óptimas en continuo.

Por último, el agua pasa al sistema de filtración sobre arena, hueso y carbón activo. Al ser esta etapa el objetivo principal de este trabajo se explicara detenidamente en el apartado IV.5.3.1 de los Resultados y Discusión.



Figura III. 11. Planta piloto a escala de laboratorio de tratamiento de aguas de lavado de aceituna y aceite con Pseudo Fentony posterior biosorción

III.5 Referencias

- A.S.T.M., Standard test methods for determination of pore volumen distrubution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry. 1988 Annual book of A.S.T.M. Standars, Vol: 04.08, norma D4404-84, 637-641.
- Boehm, H. P., Chemical Identification of Surface Groups, Heidelberg, Germany, 1970.
- Boehm, H.P., Surface oxides on carbon. High Temperature, High Press, 1990, 22, 275-288.
- Browning, B.L., Methods of Wood Chemistry, Interscience Publishers, New York, USA, 1967.
- Brunauer, S., Emmett, PH. Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60, 309-319.
- Bullock, C.M., Bicho, P.A., Zhang, Y.y Saddler, J.N., A solid chemical oxygen demand(COD) method for determining biomass in waste waters, Water Research, 1996, 30(5),1280-1284.
- Clesceri, Lenore S., Greenberg, Arnold E., Eatony Andrew D., Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Healthon Association, Washington, 1998, ISBN: 978-0-87553-235-6.
- Crompton, T.R., Determination of organic compounds in natural and treated waters, New York, E&FN Spoon, 2000, 884, ISBN: 0419243604.
- Díaz Velásquez, J. d. J., Carballo Suárez, L. M., Freitas, M., Faría, J. L.y Figueiredo, J. L., Estudio por DRIFT de la oxidación en óxido nitroso de un carbón activado. Revista Colombiana de Química, 2001, 30, 2, 121-132.
- Ferro-García, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I. y Moreno-Castilla, C., Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions, Langmuir, 1998, 14, 1880-1886.
- Leon y Leon, C. A.y Radovic, L. R., Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces, New York, Marcel Dekker, 1993, 213-310.
- McNair, H.M.y Esquivel, B., Cromatografía liquida de alta presión, Monografía científica de la OEA.
- Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, Madrid, Díaz de Santos. 1992, 1816, ISBN: 84-7978-031-2.Título original Standard Methods for the examination of water and wastewater. 17 Edition, Copyright, 1989 (APHA, AWWA, WPCF).
- Newcombe, G., Hayas, R.y Drikas, M, Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics, Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering Aspects, 1993, 78, 65-71.
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A.y Moreno-Castilla, C., Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 76, 1209-1215.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W.y Unger, K. K., Recommendations for the characterization of porous solids, Pure and Applied Chemistry, 1994, 66, 1739-1758.

IV. Resultados y Discusión

IV.1 Determinación de las características físico químicas de la biomasa

IV.1.1 Análisis elemental

Según los resultados obtenidos, el hueso de aceituna tiene 50,8 % de carbono, 42,7% de oxígeno, 7,1% de hidrógeno, 0,48% de nitrógeno y un porcentaje muy bajo de 0,04 de azufre.

IV.1.2 Contenido lignocelulósico (Determinación del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina)

El hueso de aceituna es un residuo de la industria del olivar de carácter lignocelulósico, contiene tres componentes: celulosa, hemicelulosa y lignina.

Los datos de composición se encuentran en la tabla siguiente:

Tabla IV. 1. Contenido lignocelulósico en el hueso de aceituna

	Celulosa (α -celulosa)	Hemicelulosa	Lignina
Contenido en %	24,8	34,2	41,0
Contenido en (g/kg libre de extraíbles)	248,0	342,0	410,0

El componente más elevado es la lignina y la suma de los tres componentes es de 100% de material libre de extractos. Los resultados son del mismo orden del trabajo de Martin-Lara (2008) obteniendo valores de 271,4 de α -celulosa, 321,8 de hemicelulosa y 403 g/kg de lignina.

IV.1.3 Punto de la carga nula de la biomasa

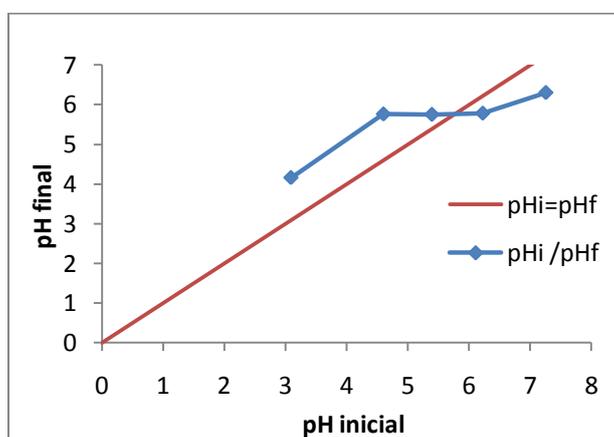


Figura IV. 1. Determinación del punto de carga nula

Según la grafica el punto de carga nula (pH_{PZC}) es el punto de intersección entre la curva del $\text{pH}_i = \text{pH}_f$ y la curva de pH_i frente al pH_f , en este caso este valor es de $\text{pH}=5,75$. La superficie total de las partículas de hueso de aceituna está cargada positivamente cuando el pH del medio es inferior al pH_{PZC} y cargada negativamente cuando el pH del medio es superior al valor de pH_{PZC}

Este valor es similar a otros determinados en la bibliografía como el valor de $\text{pH}= 5,17$ obtenido por Martin-Lara (2008) usando la misma biomasa.

IV.1.4 Determinación de grupos ácidos y básicos de la superficie de la biomasa: método de Boehm

Los resultados de la titulación acido-base según método de Boehm vienen detallados en la siguiente tabla:

Tabla IV. 2. Grupos ácidos y básicos de la superficie de hueso de aceituna en (meq/g)

	Biomasa lavada (meq/g)	Biomasa sin lavar(meq/g)
GI = Grupos carboxílicos fuertes	1,100	1,200
GII = Grupos carboxílicos débiles	0,025	0,125
GIII = Grupos fenólicos	1,475	1,600
Grupos básicos	0,500	0,500

IV.1.5 Determinación Estructural del hueso de aceituna

IV.1.5.1 Superficie de BET

En Figura IV. 2 se encuentran los diferentes tipos de curvas isotermas que se pueden encontrar por aplicación del método de BET ya comentado en el apartado correspondiente a métodos.

La isoterma tipo I es aquella en que la adsorción se produce a presiones relativas bajas, característica de los sólidos microporosos.

La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos.

La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas

La isoterma tipo V, como la isoterma III, es característica de interacciones débiles con la única deferencia en que el tramo final no es asintótico.

La isoterma tipo VI no es frecuente. Adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

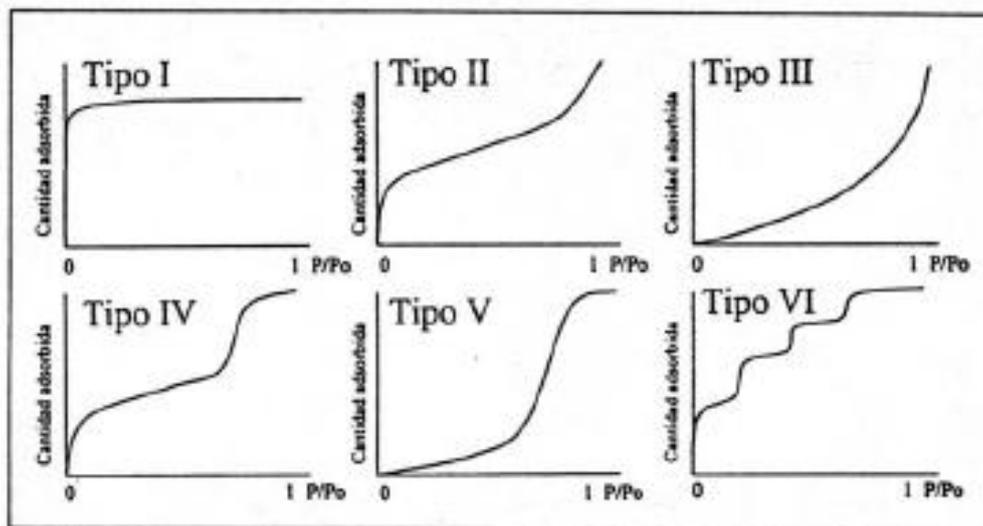


Figura IV. 2. Tipos de isothermas de físicoadsorción de gas, según la clasificación de la IUPAC (Sing, 1985).

Dos muestras de hueso de aceituna de tamaño diferente ($<4,76$ y $1,4 < \Phi < 2$ mm) fueron empleadas para determinar su área (S_{BET}). Los resultados además de permitir calcular el área de BET, permiten determinar el volumen de microporos y mesoporos.

Los resultados de las isothermas de adsorción y desorción se ajustan preferentemente al tipo de isoterma numero IV de un material mesoporoso, la linealización de BET ha sido posible (en el intervalo de P/P_0 entre 0,05 y 2,0) permitiendo la determinación del área de BET que muestra en los dos casos valores muy bajos. La superficie externa calculada según el método (t) de la primera muestra indica que el hueso de aceituna no tiene microporos y apenas tiene mesoporos con un diámetro medio de 30nm. La segunda muestra con un tamaño de partícula más pequeño confirma la presencia de mesoporos con el mismo orden del diámetro medio de las mismas.

En la tabla IV.3 se resume los datos obtenidos de estos análisis

Tabla IV. 3. Los parámetros obtenidos por el método de BET para el hueso de aceituna

Tamaño de partícula de hueso (mm)	S_{BET} (m^2/g)	$S_{externa(t)}$ (m^2/g)	$S_{microporos}$ (cm^2/g)	$V_{microporos}$ (cm^3/g)	$V_{mesoporos}$ (cm^3/g)
$< 4,76^*$	0,63	0,63	0	0	0,001
$1,4 < \Phi < 2$	0,077	0,0049	0,073	0,00005	0,00045

*Hueso tal y como sale de la separadora de pulpa y hueso

IV.1.5.2 Porosidad

Los resultados de este estudio se encuentran en las dos tablas siguientes. Se emplearon muestras de diferentes tamaños y muestras con el tamaño inicial de hueso de aceituna después de usarlo en la adsorción de hierro en distintas condiciones de pH.

Tabla IV. 4. Volumen de macro y mesoporos de diferentes granos de hueso de aceituna

Tamaño de partícula(mm)	$\Phi < 1$	$1 < \Phi < 1,4$	$1,4 < \Phi < 2$	$2 < \Phi < 3$	$\Phi < 4,76$
$V_{\text{macroporos}}(\text{cm}^3/\text{g})$	0,085	0,049	0,092	0,092	0,137
$V_{\text{mesoporos}}(\text{cm}^3/\text{g})$	0,048	0,035	0,036	0,031	0,035

Tabla IV. 5. Volumen de macro y mesoporos antes y después de adsorción de hierro con el hueso ($\Phi < 4,76$).

Condiciones operacionales	Hueso antes de la adsorción	Hueso después de la adsorción $C_0=20$ (mg/L) $\text{pH}_0= 3$	Hueso después de la adsorción $C_0=20$ (mg/L) $\text{pH}_0= 4,63$	Hueso después de la adsorción $C_0=20$ (mg/L) $\text{pH}_0= 5,79$
$V_{\text{macroporos}}(\text{cm}^3/\text{g})$	0,138	0,137	0,049	0,076
$V_{\text{mesoporos}}(\text{cm}^3/\text{g})$	0,035	0,036	0,025	0,05

Según los valores de las tablas IV.4 y IV.5 tanto los macroporos como los mesoporos son muy escasos y se puede decir que hay mas macroporos ya que su presencia aumenta con el aumento del tamaño de partícula del hueso, sin embargo el volumen de mesoporos se mantiene casi fijo en todas las muestras y es un valor superior al valor determinado por el método de BET.

La tabla IV.5 muestra cómo disminuye el volumen de los macroporos y los mesoporos después del empleo del hueso de aceituna en la adsorción del hierro, cuando el pH de la solución es superior a 3, es decir cuando se forman microfloculos de hierro en la solución tras el ajuste de pH, lo que permite pensar en que estos microfloculos quizás se detienen en cualquier espacio o poro que el hueso ofrece como adsorbente.

IV.1.5.3 Microanálisis

Tanto las imágenes de la estructura del hueso como las graficas de microanálisis del hierro en el hueso de aceituna antes y después de usarlo como adsorbente, se encuentran en la figura IV.3., según los resultados ofrecidos por el centro de instrumentación científica de la universidad de Granada , Unidad de Microscopia Electrónica de Barrido de Presión Variable .

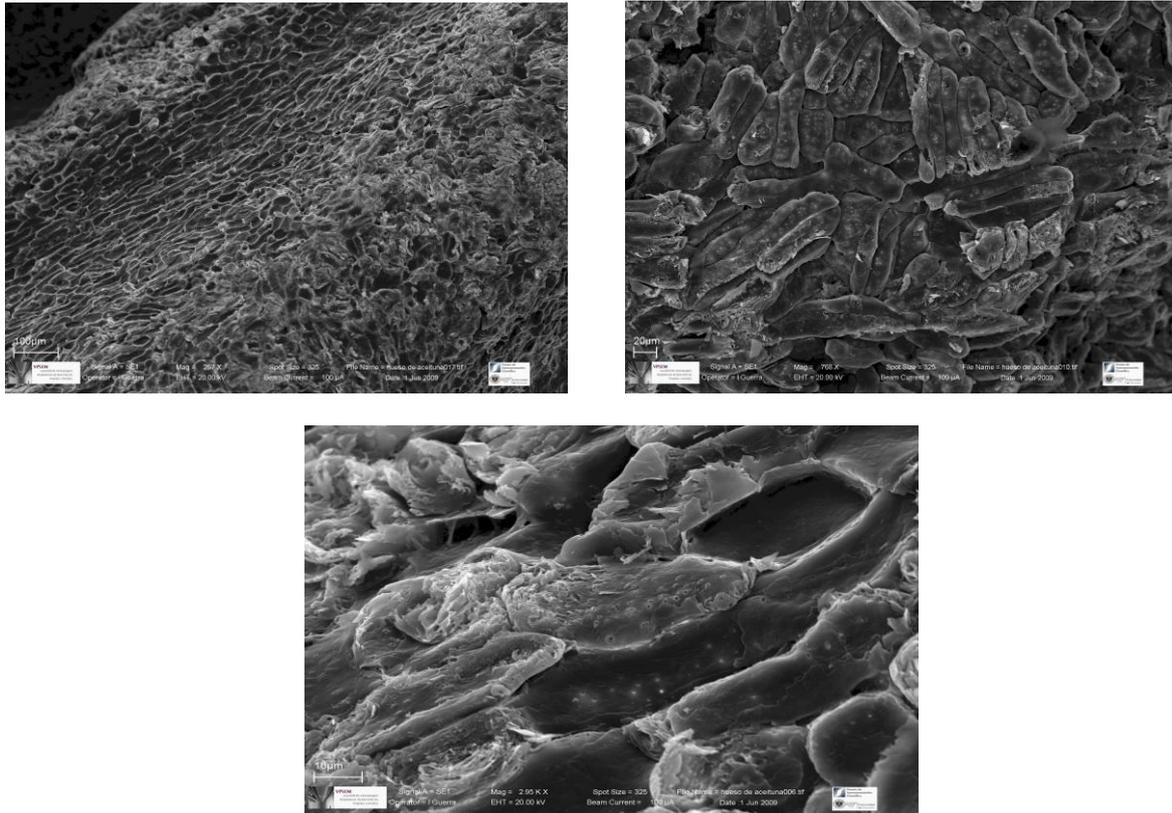


Figura IV. 3. Imágenes tridimensional de la superficie de una partícula del hueso de aceituna a distintas escalas

** Imágenes tridimensionales del hueso de aceituna de diferentes tamaños (1 cm= 100, 20 y 10 μm)*

Estas imágenes muestran la estructura en tres dimensiones de la superficie externa del hueso de aceituna, donde se ve la superposición de las *unidades* hexagonales, estructura típica de un material celulósico. Se observa la presencia de unos huecos que representan el espacio interestructural (2-10 μm), así mismo se puede distinguir la presencia de macroporos y poros de mayor dimensión en la superficie de las unidades hexagonales con una densidad media y con un tamaño de 2 μm, según la escala de las imágenes.

Los resultados de microanálisis del hueso de aceituna antes y después de adsorción son imágenes QDSE (imagen de contraste de número atómico) y graficas donde aparecen los picos de diferentes elementos que se encuentran ligados a la superficie del hueso.

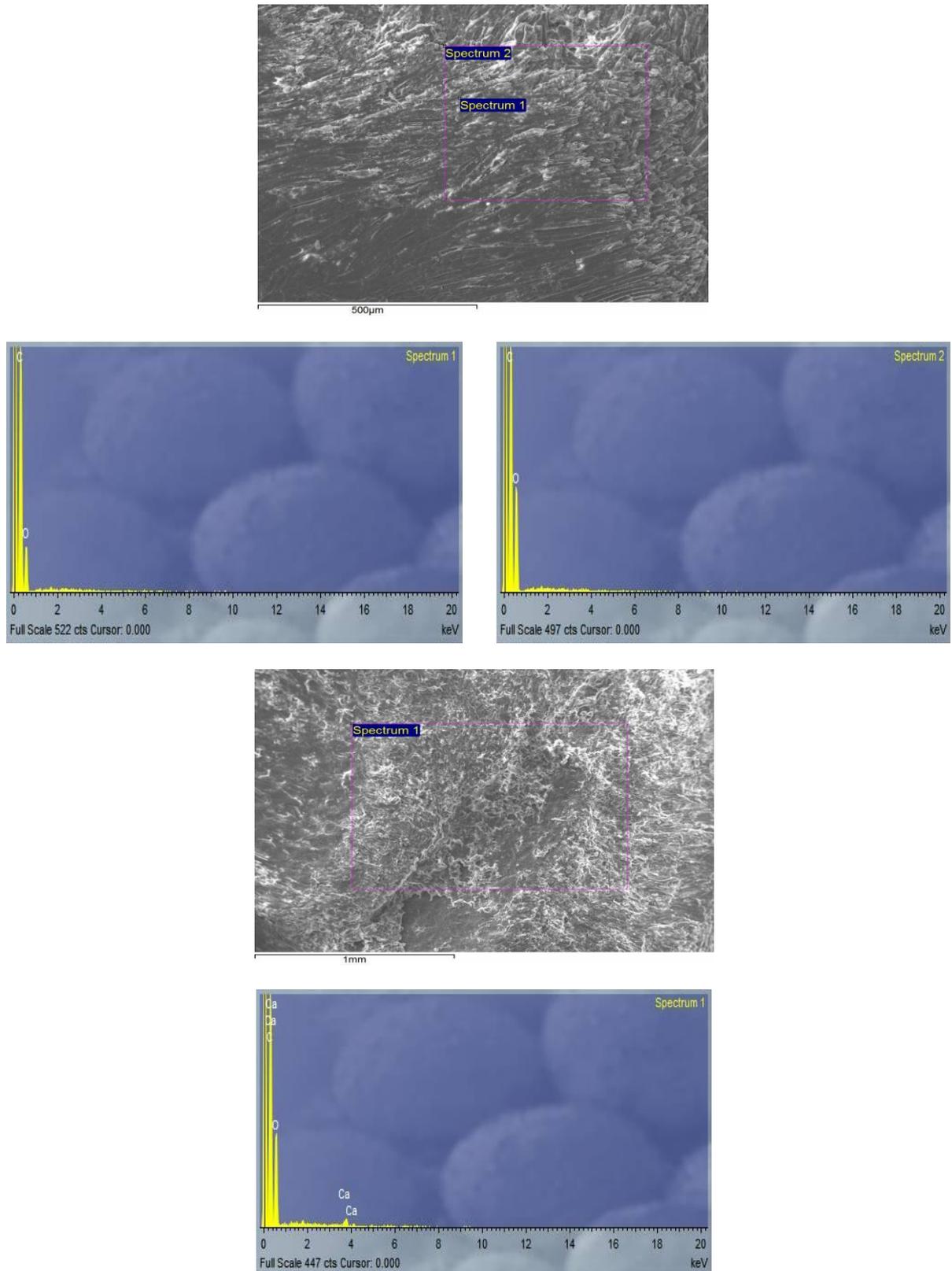


Figura IV. 4. Imágenes QDSE de una partícula de aceituna antes de adsorber el hierro junto con el espectro de análisis de elementos

Tabla IV. 6. Resultados de las características físico químicas del hueso de aceituna (<4,76mm).

Parámetros		Valor	
Análisis elemental (%)	Carbono	50,8	
	Oxígeno	42,7	
	Hidrogeno	7,1	
	Nitrógeno	0,48	
	Sulfuro	0,04	
Producto lignocelulósico (g /Kg)	Lignina	404	
	Hemicelulosa	322	
	Celulosa	272	
COT(mg/L)*		Despreciable	
Fenol disuelto (mg/L)*		<0,5	
Grasa (%)*		Despreciable	
Grupos ácidos de la superficie (meq/g) <i>B.L= Biomasa lavada</i> <i>B.N.L= Biomasa no lavada</i>	G. carboxílicos fuertes	<i>B.L</i>	<i>B.N.L</i>
		1,1	1,2
	Grupos carboxílicos débiles	0,025	0,125
	Grupos fenólicos	1,47	1,6
Grupos básicos de la superficie (meq/g)		0,5	0,5
pH punto de carga nula		5,75	
Volumen de los poros(cm ³ /g)	V _{Macroporos}	0,163	
	V _{Microporos}	0,034	
Superficie Especifica de BET(m ² /g)		0,600	

*. Datos de la bibliografía (Martin-Lara, 2008)

IV.2 Determinación de las características del metal

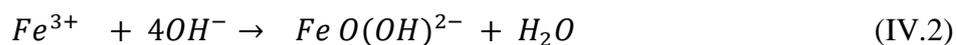
El hierro es un metal de transición, de número atómico 26, masa atómica 55,85 (g/mol); con muchos estados de oxidación, los más conocidos son Fe²⁺ y Fe³⁺.

	Fe ⁰⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ⁴⁺
Radio iónico (Å)	1,56	0,74	0,64	0,58

IV.2.1 Punto de precipitación del metal

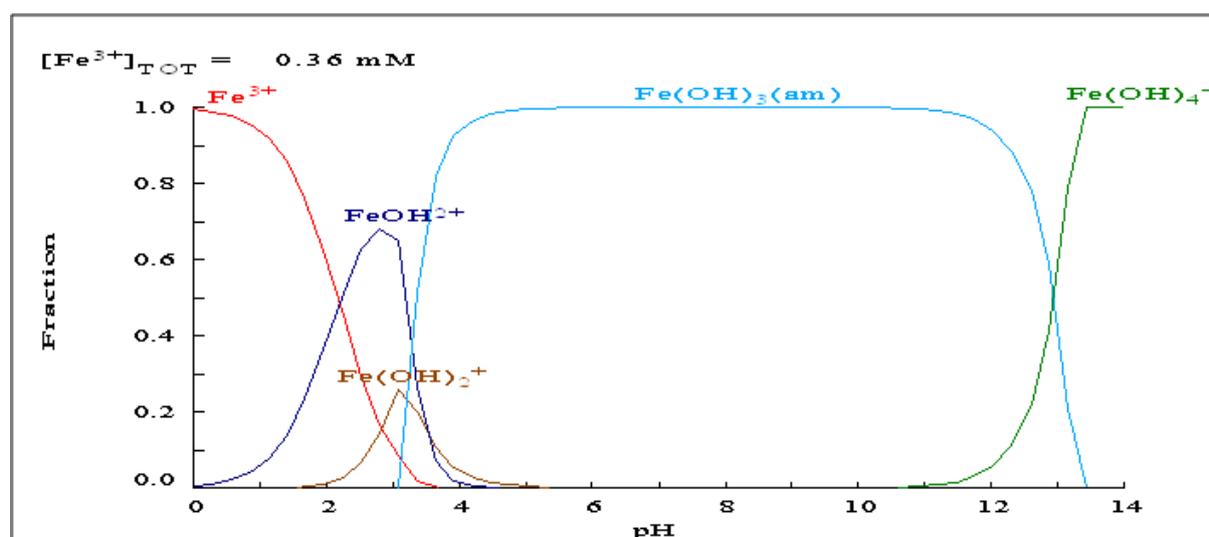
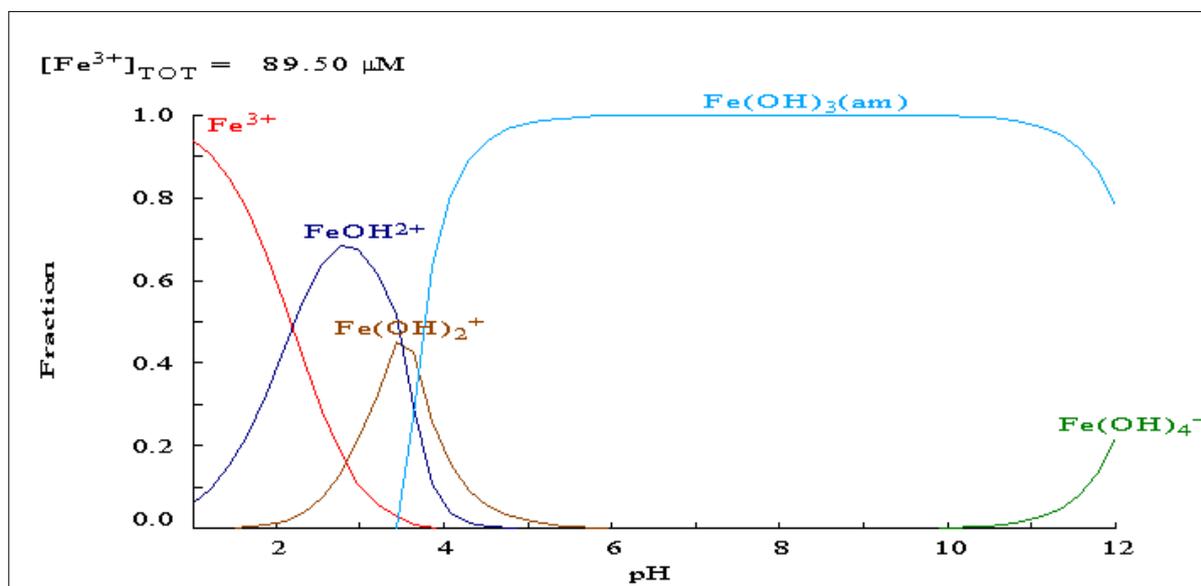
El hierro, como adsorbato, ha sido preparado a partir de Cloruro de hierro (III), que es un ácido moderadamente fuerte, en medio básico reacciona con alcoholes para dar complejos dímeros de alcóxidos, los oxalatos reaccionan rápidamente con el cloruro de hierro (III) disuelto para dar [Fe(C₂O₄)₃]³⁻.

El (FeCl₃) en medio acuoso ligeramente básico, reacciona para formar hidróxido de hierro Fe(OH)₃ o flóculos de Fe O(OH)⁻, que puede eliminar los materiales en suspensión.



Según Resenberg (1969), Fe^{3+} empieza a precipitar a pH 3, según otras referencias (CIDETEC, 2006), al subir el pH con bicarbonato sódico por encima de 5,5, todos los iones de Fe^{3+} se encuentran precipitados como hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Mediante el programa de Equilibrium diagrams software (Hydra-Medusa), se han podido establecer diagramas de especies químicas dominantes en las soluciones preparadas según la concentración inicial y en función del pH.



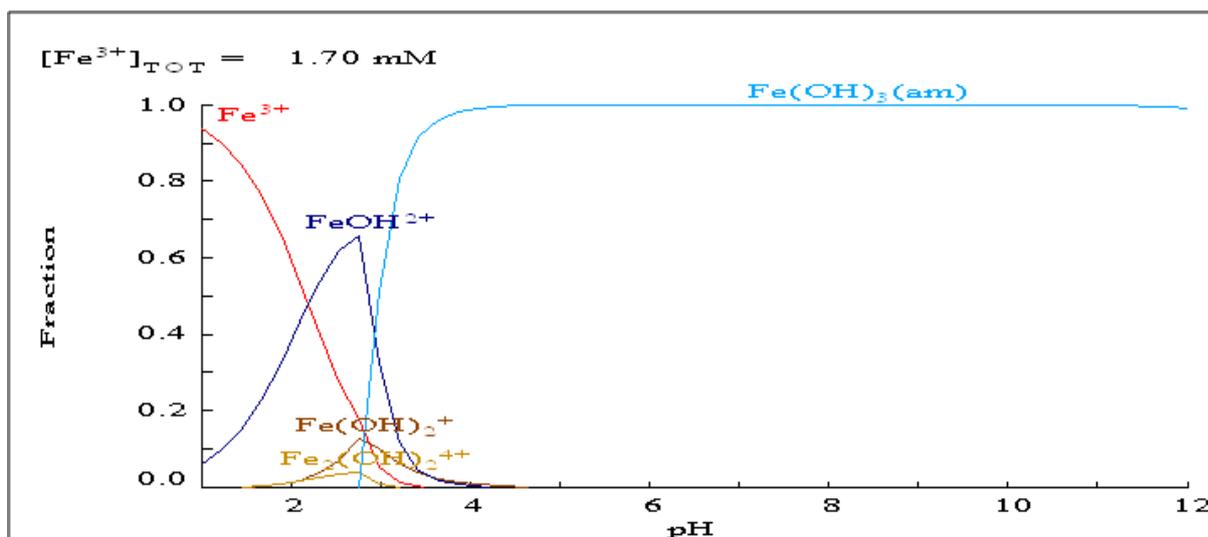


Figura IV. 5. Predominancia de especie de Fe en función de pH y la concentración inicial. $Fe_0=5, 20$ y 100 mg/L

Según el programa Medusa, en el intervalo de concentración de hierro elegida para este trabajo (5-100 mg/L) el pH de precipitación del hierro se encuentra entre el valor de 3 y 4, debajo de este valor la especie dominante es el Fe^{3+} y $FeOH^{2+}$, más allá de este valor de pH, nos encontramos con los precipitados de hierro en forma de $Fe(OH)_3$

IV.3 Resultados del estudio en discontinuo

La capacidad de adsorción de hierro se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \times V \quad (IV.3)$$

por lo que la eliminación del hierro se puede expresar mediante:

$$\% \text{ Eliminación} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (IV.4)$$

donde

q_{eq} , la capacidad de adsorción en equilibrio,

C_0 : concentración inicial del hierro,

C_{eq} : la concentración del equilibrio,

V : volumen de la muestra,

m :cantidad de hueso de aceituna en g.

C_r : hierro residual en (mg/L)

C_{ads} : hierro adsorbido en (mg/L)

Siendo:

$$\text{Hierro adsorbido } (C_{ads}) = \text{Hierro inicial } (C_0) - \text{Hierro residual } (C_r)$$

IV.3.1 Influencia de pretratamiento de biomasa

Las condiciones experimentales en el estudio de la influencia del tipo de pretratamiento del hueso de aceituna han sido:

Cantidad de hueso de aceituna pretratado: 7,5g

Concentración inicial de hierro: 20 mg/L

Temperatura: 20°C

pH₀: 3,23-2,96

Agitación: 117 rpm

Tabla IV. 7. Abreviaciones empleadas para el estudio de efecto de pretratamiento del hueso de aceituna.

Numero de muestra	Tipo de pretratamiento	Abreviación
1	Hueso sin lavar	H.S.L
2	Hueso lavado	H.L
3	Hueso extractado con hexano	H.E.H
4	Hueso extractado con acetato de etilo	H.E.AE
5	Hueso extractado con hexano y acetato de etilo	H.E.H.AE

En la tabla IV.8.se resumen los resultados experimentales que demuestran el efecto del pretratamiento sobre el hueso de aceituna como adsorbente de metal, y en la figura IV.6.se han representado dichos valores.

Tabla IV. 8. Resultados experimentales del efecto de pretratamiento sobre el hierro adsorbido y la capacidad de adsorción en función del tiempo

Condiciones experimentales: $C_0 = 20\text{mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 200\text{ml}$, $\text{pH} = 2,98$, $V \text{ agitación} = 117\text{rpm}$

Hueso sin lavar																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	9,623	7,786	7,552	7,516	7,252	7,457	7,311	6,518	5,872	5,784	5,578	5,872	6,048	5,755	5,696	5,461	5,490	5,461
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	10,377	12,214	12,448	12,484	12,748	12,543	12,689	13,482	14,128	14,216	14,422	14,128	13,952	14,245	14,304	14,539	14,510	14,539
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,277	0,326	0,332	0,333	0,340	0,334	0,338	0,360	0,377	0,379	0,385	0,377	0,372	0,380	0,381	0,388	0,387	0,388
Hueso lavado																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	10,264	8,894	8,835	8,777	8,865	8,777	8,748	8,894	8,748	8,865	8,865	8,806	8,777	8,719	8,690	8,865	8,777	8,865
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	9,736	11,106	11,165	11,223	11,135	11,223	11,252	11,106	11,252	11,135	11,135	11,194	11,223	11,281	11,310	11,135	11,223	11,135
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,260	0,296	0,298	0,299	0,297	0,299	0,300	0,296	0,300	0,297	0,297	0,298	0,299	0,301	0,302	0,297	0,299	0,297
Hueso extractado con hexano																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	12,422	11,897	11,751	11,722	11,460	11,547	11,635	11,606	11,518	11,372	11,635	11,606	11,577	11,402	11,489	11,489	11,489	11,577
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	7,578	8,103	8,249	8,278	8,540	8,453	8,365	8,394	8,482	8,628	8,365	8,394	8,423	8,598	8,511	8,511	8,511	8,423
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,202	0,216	0,220	0,221	0,228	0,225	0,223	0,224	0,226	0,230	0,223	0,224	0,225	0,229	0,227	0,227	0,227	0,225
Hueso extractado con acetato de etilo																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	12,830	12,830	12,539	12,539	12,510	12,480	12,218	12,276	12,043	12,131	12,101	12,043	11,810	11,751	11,693	12,043	11,751	12,043
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	7,170	7,170	7,461	7,461	7,490	7,520	7,782	7,724	7,957	7,869	7,899	7,957	8,190	8,249	8,307	7,957	8,249	7,957
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,191	0,191	0,199	0,199	0,200	0,201	0,208	0,206	0,212	0,210	0,211	0,212	0,218	0,220	0,222	0,212	0,220	0,212
Hueso extractado con hexano y acetato de etilo																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	13,968	13,064	12,772	12,830	12,830	12,860	12,801	12,860	12,830	12,772	12,510	12,743	12,772	12,801	12,830	12,976	12,685	12,772
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	6,032	6,936	7,228	7,170	7,170	7,140	7,199	7,140	7,170	7,228	7,490	7,257	7,228	7,199	7,170	7,024	7,315	7,228
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,161	0,185	0,193	0,191	0,191	0,190	0,192	0,190	0,191	0,193	0,200	0,194	0,193	0,192	0,191	0,187	0,195	0,193

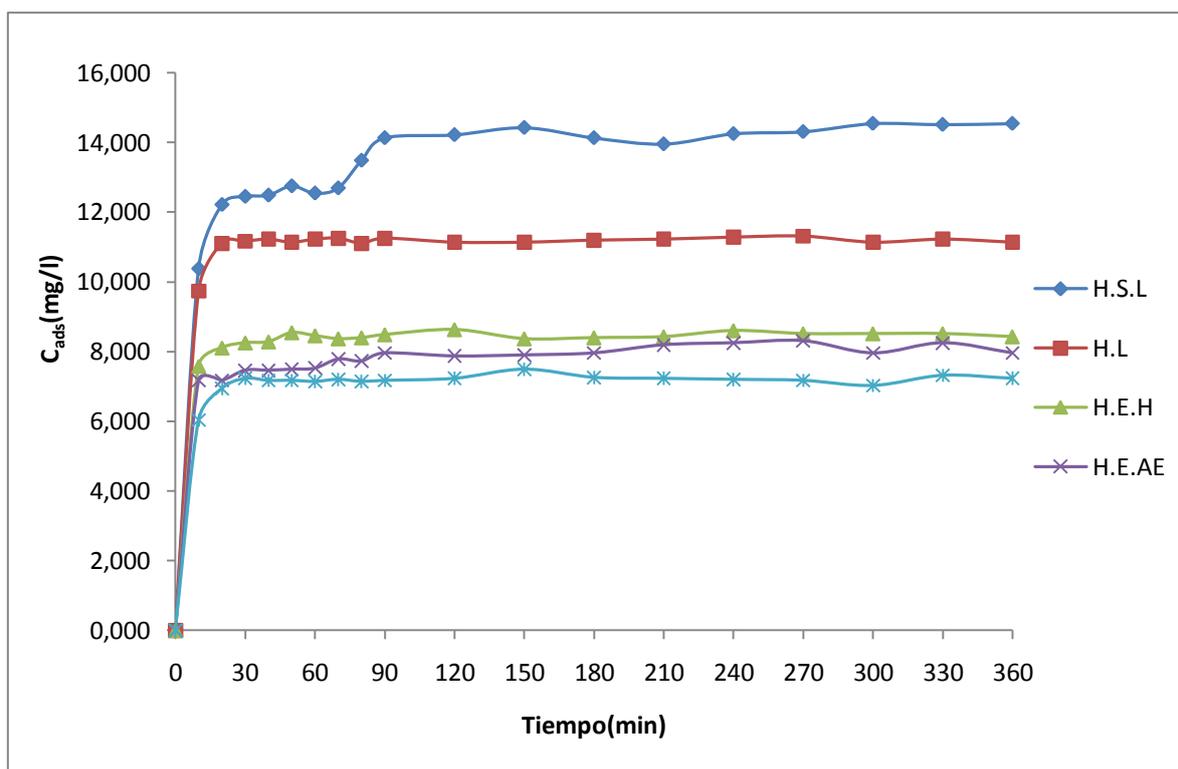


Figura IV. 6. Influencia de pretratamiento del hueso de aceituna

$C_0=24$ mg/L, $m=7,5$ g, $T=20^\circ\text{C}$, $V=200$ ml, Tamaño de grano de hueso $<4,67$, Vde agitación=117rpm, $pH_0=2,96$

De la observación de la Figura IV. 6 se puede deducir que el pretratamiento afecta a la eficacia de la adsorción del hueso, siendo el mejor resultado, el obtenido empleando el hueso sin ningún tipo de pretratamiento tal como se trae de las almazaras.

La adsorción de hierro con el hueso sin lavar aumenta con el paso del tiempo, fijando intervalos de estabilidad en cuanto a la cantidad del hierro adsorbido. Se puede decir que el hierro se adsorbe en la superficie ofrecida en este instante. Con el paso del tiempo la agitación provoca un efecto de lavado eliminando una parte de la capa de materias pegadas al hueso de aceituna y que probablemente ha retenido hierro, liberando de esta manera una nueva superficie donde se puede adsorber mas ion.

El lavado del hueso de aceituna elimina el resto de la materia orgánica que se podría quedar pegada a él después de separarlo de la pulpa, algo que se pretende conseguir también hirviéndolo en agua caliente. Esta segunda operación puede provocar un autohidrolisis de la hemicelulosa del hueso que empieza a partir de una temperatura de 100°C (durante tiempos que van desde unos pocos segundos a varios minutos) (Fernández, 1999, 2001).

Según Hajime (1997) el hierro puede ser retenido incorporándose a ligandos orgánicos que tiene la resina formando quelatos.

Según la Figura IV. 7 la disminución de la capacidad de adsorción del metal con el hueso de aceituna lavado demuestra que el lavado realizado en este caso afecta a la estructura química del hueso eliminando algunos grupos activos que participan o ayudan en la fijación del hierro sobre el hueso de aceituna. La disminución de la capacidad de adsorción se nota más cuando se emplea hueso extractado con hexano y acetato de etilo que eliminan más grupos funcionales que participan en este mecanismo.

Tabla IV. 9. Influencia del tipo de pretratamiento sobre la capacidad de la adsorción

Numero de muestra	1	2	3	4	5
Tipo de pretratamiento	H.S.L	H.L	H.E.H	H.E.AE	H.E.H.AE
$q_{eq}(mg/g)$	0,381	0,298	0,225	0,209	0,192

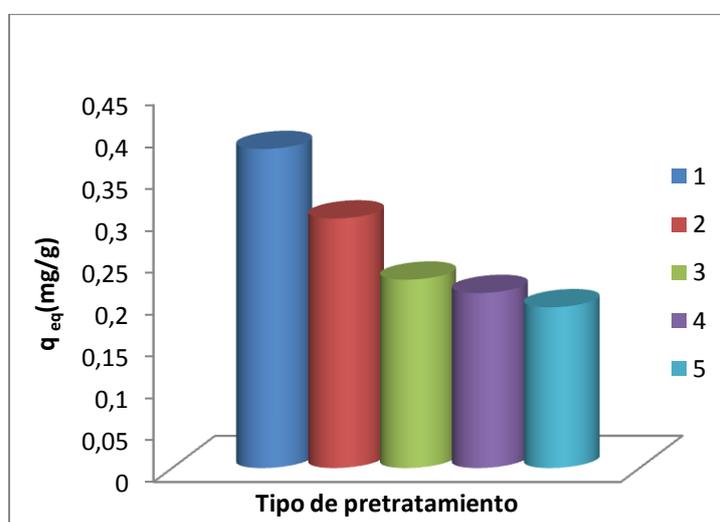


Figura IV. 7. Influencia del pretratamiento sobre la capacidad de la adsorción

El resto del trabajo se ha realizado con hueso lavado, ya que el hueso sin lavar provoca turbidez en la muestra que luego interfiere en la determinación del hierro fotométricamente. Las muestras analizadas en el caso de adsorción con el hueso de aceituna sin lavar fueron centrifugadas antes de ser analizadas para evitar el efecto de interferencia de la turbidez en los resultados.

IV.3.2 Influencia de la velocidad de agitación

La tabla IV.10 resume los datos experimentales del efecto de la velocidad de agitación sobre el hierro adsorbido y consecuentemente sobre la capacidad de adsorción del hueso de aceituna. En la figura IV.8 se representan los valores del hierro adsorbido frente al tiempo. Se puede observar que la velocidad de agitación, en el sistema batch, influye sobre la concentración del hierro adsorbido. La adsorción es posible en todos los casos, incluso sin

agitación. La velocidad de 117 rpm permite una adsorción homogénea en el tiempo, sin embargo en los otros tres casos la adsorción aumenta con el paso del tiempo.

Tabla IV. 10. El hierro adsorbido y la capacidad de adsorción del hueso de aceituna frente al tiempo en función de la velocidad de agitación en discontinuo

Condiciones experimentales: $C_0 = 20\text{mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 200\text{ml}$, $\text{pH} = 2,96$, $V \text{ agitación} = 117\text{rpm}$

Sin agitación (V= 0 rpm)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	150	180	210	240	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	15,160	15,294	14,923	14,642	14,627	13,827	13,679	13,960	13,990	14,020	14,079	13,294	13,486	12,553	12,568	12,657	12,568	12,553
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	4,840	4,706	5,077	5,358	5,373	6,173	6,321	6,040	6,010	5,980	5,921	6,706	6,514	7,447	7,432	7,343	7,432	7,447
$q_{\text{eq}}(\text{mg/g})$	0,000	0,129	0,126	0,135	0,143	0,143	0,165	0,169	0,161	0,160	0,159	0,158	0,179	0,174	0,199	0,198	0,196	0,198	0,199
Velocidad de agitación V= 60 (rpm)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	150	180	210	240	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	15,071	14,523	14,094	13,679	12,538	12,597	12,360	12,301	12,390	12,301	12,197	12,434	12,331	12,286	12,257	12,242	12,168	12,049
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	4,929	5,477	5,906	6,321	7,462	7,403	7,640	7,699	7,610	7,699	7,803	7,566	7,669	7,714	7,743	7,758	7,832	7,951
$q_{\text{eq}}(\text{mg/g})$	0,000	0,131	0,146	0,158	0,169	0,199	0,197	0,204	0,205	0,203	0,205	0,208	0,202	0,205	0,206	0,206	0,207	0,209	0,212
Velocidad de agitación V= 75 (rpm)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	150	180	210	240	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	14,508	13,768	12,123	11,975	11,857	12,034	11,975	11,842	11,842	11,871	11,857	12,049	11,990	12,019	12,005	12,094	12,034	11,827
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	5,492	6,232	7,877	8,025	8,143	7,966	8,025	8,158	8,158	8,129	8,143	7,951	8,010	7,981	7,995	7,906	7,966	8,173
$q_{\text{eq}}(\text{mg/g})$	0,000	0,146	0,166	0,210	0,214	0,217	0,212	0,214	0,218	0,218	0,217	0,217	0,212	0,214	0,213	0,213	0,211	0,212	0,218
Velocidad de agitación V= 117(rpm)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	10,264	8,890	8,835	8,777	8,865	8,777	8,748	8,894	8,748	8,865	8,865	8,806	8,777	8,719	8,690	8,865	8,777	8,865
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	9,736	11,110	11,165	11,223	11,135	11,223	11,252	11,106	11,252	11,135	11,135	11,194	11,223	11,281	11,310	11,135	11,223	11,135
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,260	0,296	0,298	0,299	0,297	0,299	0,300	0,296	0,300	0,297	0,297	0,298	0,299	0,301	0,302	0,297	0,299	0,297

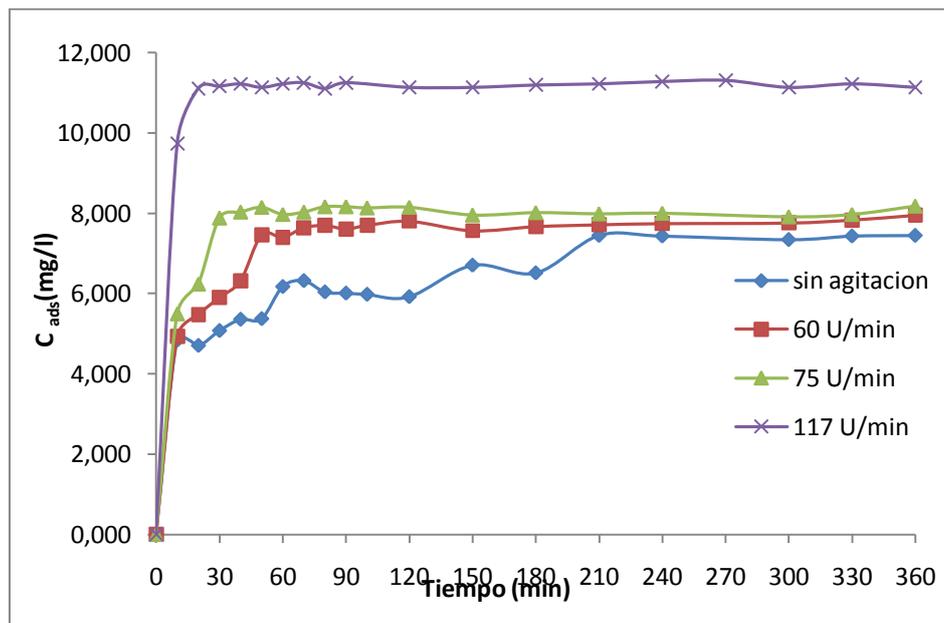


Figura IV. 8. Efecto de la velocidad de agitación sobre la cantidad de hierro adsorbido

$$C_0 = 20 \text{ mg/L}, m = 7,5; T = 20^\circ\text{C}; V = 200\text{ml}, \text{pH} = 2,96, V = 117\text{rpm}$$

La capacidad de adsorción aumenta con la velocidad de agitación.

El equilibrio en el caso de agitación con la velocidad de 117 rpm, se logra en los primeros 10 min, sin embargo, en los otros tres experimentos el equilibrio se logra más tarde, aumentando a medida que disminuye la velocidad de agitación según los datos de la tabla IV.10 y la figura IV.8.

Para el resto del trabajo se ha elegido la velocidad 117 rpm por tener el menor tiempo en alcanzar el equilibrio, una adsorción máxima y homogénea durante el tiempo.

Estos resultados se confirman con algunos resultados de otros investigadores como es el caso de Rozas (2008) que obtuvo una velocidad de agitación entre 80-160 rpm como el intervalo óptimo para la adsorción de cromo con diferentes tipos de carbón activo. Legarda (2009) confirma que la adsorción de americio Am-241 aumenta con el aumento de la velocidad de adsorción logrando un valor óptimo cuando la velocidad de agitación es del orden de 130 rpm.

Tabla IV. 11. Variación de capacidad de adsorción con velocidad de la agitación

Velocidad de agitación (rpm)	0	60	75	117
q_{eq} (mg/g)	0,19	0,2	0,21	0,3
Tiempo eq (min)	210	80	30	20

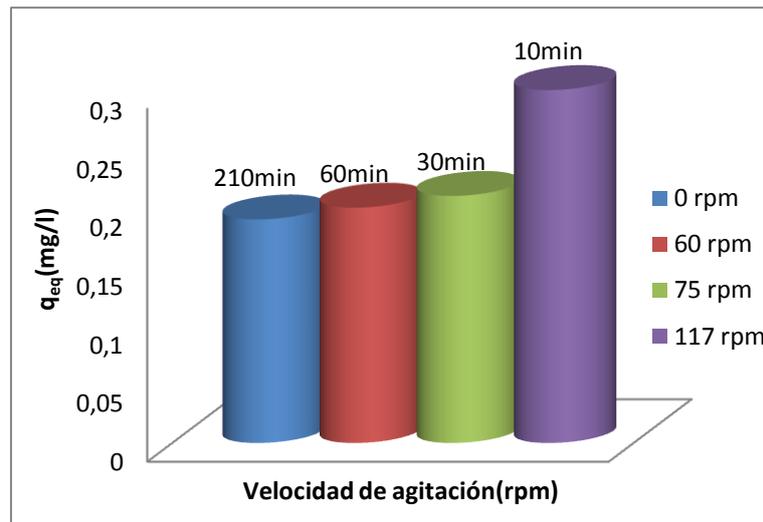


Figura IV. 9. Variación de la capacidad de adsorción con la velocidad de la agitación

$C_0=20 \text{ mg/L}$; $m=7,5$; $T=20^\circ\text{C}$; $V=200\text{ml}$; $\text{pH}=2,96$.

IV.3.3 Influencia del tamaño de partícula

En la tabla IV.12 se encuentran los valores de hierro adsorbido para cada fracción de partícula en función de tiempo, y en la Figura IV. 10 se han representado dichos valores.

De la observación de las mismas, se deduce que la adsorción de hierro se ve afectada por el tamaño del hueso aumentando con la disminución del tamaño de partícula empleada.

Tabla IV. 12. Influencia de tamaño de partícula del hueso de aceituna sobre la capacidad de adsorción en función del tiempo

Condiciones experimentales: $C_0=20\text{mg/L}$, $m=7,5\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$, $V=200\text{ml}$, $\text{pH}=2,98$, V agitación= 117rpm

Tamaño de partícula < 4,67mm= Tamaño inicial tal como sale de la separadora del hueso y pulpa																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	10,264	8,894	8,835	8,777	8,865	8,777	8,748	8,894	8,748	8,865	8,865	8,806	8,777	8,719	8,690	8,865	8,777	8,865
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	9,736	11,106	11,165	11,223	11,135	11,223	11,252	11,106	11,252	11,135	11,135	11,194	11,223	11,281	11,310	11,135	11,223	11,135
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,260	0,296	0,298	0,299	0,297	0,299	0,300	0,296	0,300	0,297	0,297	0,298	0,299	0,301	0,302	0,297	0,299	0,297
Tamaño de partícula 3-2 mm																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	8,923	8,301	8,019	8,197	8,064	7,901	7,901	7,901	7,886	7,990	8,064	8,019	8,108	8,271	8,271	8,108	8,256	7,916
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	11,077	11,699	11,981	11,803	11,936	12,099	12,099	12,099	12,114	12,010	11,936	11,981	11,892	11,729	11,729	11,892	11,744	12,084
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,295	0,312	0,319	0,315	0,318	0,323	0,323	0,323	0,323	0,320	0,318	0,319	0,317	0,313	0,313	0,317	0,313	0,322
Tamaño de partícula 2-1,4mm																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	8,716	7,442	7,190	7,116	7,027	7,086	7,101	7,234	7,279	7,145	7,219	7,234	7,234	7,190	7,442	7,205	7,279	7,308
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	11,284	12,558	12,810	12,884	12,973	12,914	12,899	12,766	12,721	12,855	12,781	12,766	12,766	12,810	12,558	12,795	12,721	12,692
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,301	0,335	0,342	0,344	0,346	0,344	0,344	0,340	0,339	0,343	0,341	0,340	0,340	0,342	0,335	0,341	0,339	0,338
Tamaño de partícula 1,4-1 mm																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	6,108	6,034	6,049	6,049	5,945	6,108	6,034	6,049	6,138	6,005	6,019	5,990	6,153	6,123	6,138	6,153	6,168	6,242
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	13,892	13,966	13,951	13,951	14,055	13,892	13,966	13,951	13,862	13,995	13,981	14,010	14,000	13,877	13,862	13,847	13,832	13,758
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,370	0,372	0,372	0,372	0,375	0,370	0,372	0,372	0,370	0,373	0,373	0,374	0,373	0,370	0,370	0,369	0,369	0,367
Tamaño de partícula < 1mm																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	5,664	5,145	5,160	5,131	5,175	5,071	5,145	5,160	5,101	5,264	5,160	5,249	5,175	5,234	5,101	5,116	5,160	5,027
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	14,336	14,855	14,840	14,869	14,825	14,929	14,855	14,840	14,899	14,736	14,840	14,751	14,825	14,766	14,899	14,884	14,840	14,973
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,382	0,396	0,396	0,397	0,395	0,398	0,396	0,396	0,397	0,393	0,396	0,393	0,395	0,394	0,397	0,397	0,396	0,399

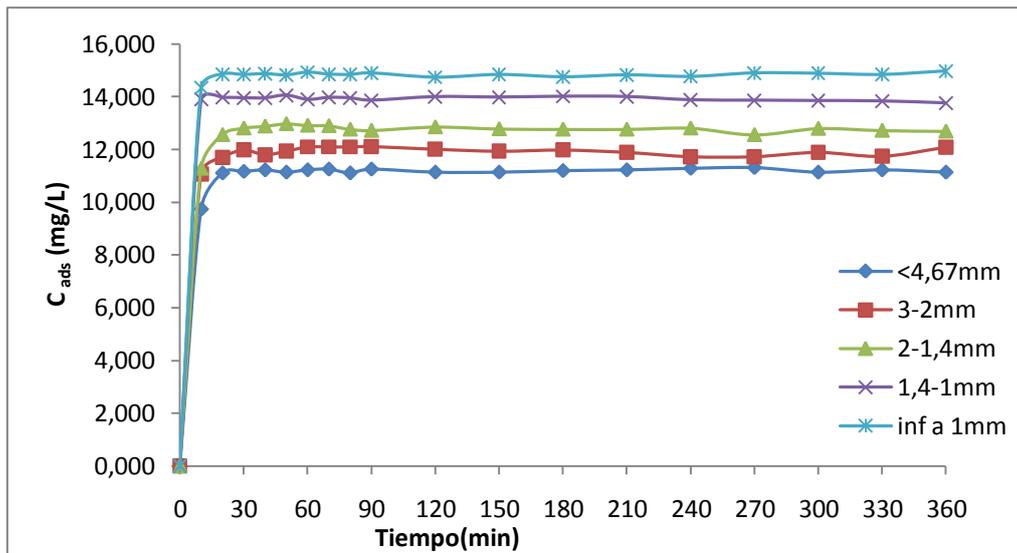


Figura IV. 10. Influencia del tamaño de partícula sobre el hierro adsorbido

$C_0=20\text{mg/L}$, $m=7,5\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3.25$, $V= 200\text{ml}$, V de agitación= 117rpm .

De la observación de los valores que se encuentran en la tabla IV.13 y representados en la figura IV.11 .se puede deducir que la capacidad de adsorción aumenta cuando la fracción del hueso es más pequeña. Es decir cuando hay mas superficie externa ofrecida por el hueso se obtiene mayor retención de hierro, esto confirma que el hierro se adsorbe en la superficie del hueso.

Tabla IV. 13. Influencia del tamaño de partícula sobre la capacidad de adsorción

Fracción	1	2	3	4	5
Tamaño (mm)	<4,76*	3-2	2-1,4	1,4-1	<1
q(mg/g)	0,298	0,318	0,341	0,371	0,396

*tamaño del hueso tal y como sale de la separadora de hueso y pulpa

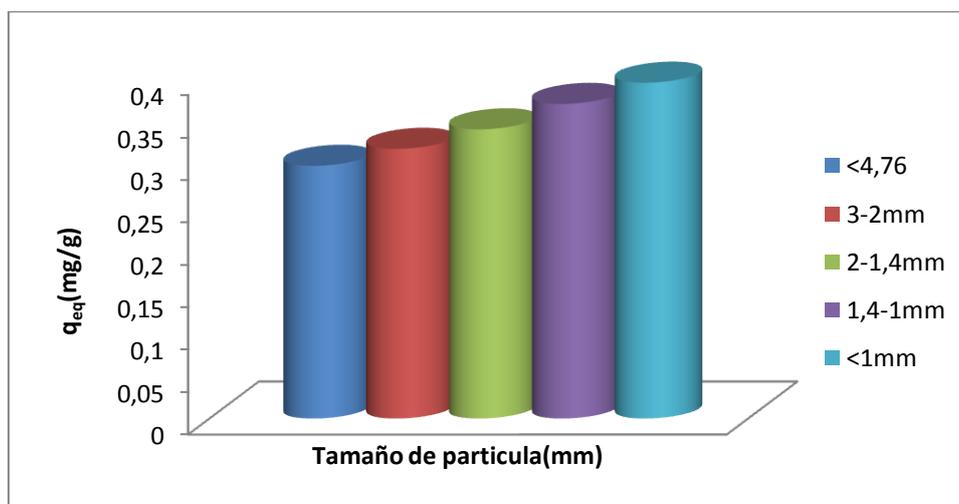


Figura IV. 11. Efecto de tamaño de partícula de hueso sobre la capacidad de adsorción de hierro

$C_0=20\text{mg/L}$, $m=7,5\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3.25$, $V= 200\text{ml}$, V de agitación= 117rpm

La conclusión de que el hierro se adsorbe en la superficie externa del hueso, se confirma con los datos obtenidos de la porosidad del hueso, que demuestran la escasez de macro y mesoporos de esta biomasa, lo que descarta la posibilidad de adsorción y retención de hierro en los poros del hueso y también, de los datos obtenidos por el método de BET que indican, para la fracción del hueso empleada en este experimento ($<4,76\text{mm}$), que el valor de la superficie de BET $S_{\text{BET}} = 0,6\text{m}^2/\text{g}$ es igual al valor de la superficie externa $S_{\text{ext}} = 0,6\text{m}^2/\text{g}$. El volumen de microporos es prácticamente nulo, todo esto confirma que se trata de un material sin microporos, por lo cual todo el proceso de retención de hierro ocurre en la superficie externa ofrecida por las partículas de hueso de aceituna.

Según Arriagada (2001) la superficie de los adsorbentes de origen lignocelulósico suelen tener grupos químicos funcionales de naturaleza y cantidad variable según el adsorbente, responsables de la mayor o menor afinidad entre el adsorbente y la especie metálica a adsorber, entre estos grupos están los grupos carboxílicos, fenólicos, fenólicos carbonílicos que actúan como ácidos débiles y forman centros de retención de los contaminantes metálicos.

Para la continuación del resto del trabajo, se utilizó la fracción inicial del hueso tal como viene de la separadora de pulpa - hueso para eliminar los gastos de trituración en caso de aplicación industrial ya que son elevados en caso de materiales lignocelulósicos.

IV.3.4 Influencia de concentración de biomasa y de metal

IV.3.4.1 Influencia de concentración de biomasa

En la tabla IV.14.y.la figura VI.12.se encuentran los resultados experimentales de hierro adsorbido en función del tiempo para diferentes concentraciones de biomasa. Se observa como la concentración de hierro adsorbido aumenta con el aumento de la cantidad de biomasa usada, algo lógico ya que con el aumento de la cantidad del hueso aumenta la superficie total de contacto con el adsorbato.

Tabla IV. 14. Influencia de cantidad del hueso de aceituna sobre la capacidad de adsorción en función del tiempo

$C_0 = 20$ (mg/L); $m = 7,5$ g de biomasa; $T = 20$ °C, Volumen de muestra = 200 ml, $\Phi < 4,76$ mm, $pH = 2,98$, Velocidad de agitación = 117rpm

Cantidad de biomasa = 5g																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
C_r (mg/l)	20,000	14,686	13,753	13,913	14,018	13,857	13,753	13,620	13,694	13,708	13,738	13,812	13,916	13,857	13,753	13,738	13,694	13,723	13,738
C_{ads} (mg/l)	0,000	5,314	6,247	6,087	5,982	6,143	6,247	6,380	6,306	6,292	6,262	6,188	6,084	6,143	6,247	6,262	6,306	6,277	6,262
q (mg/g)	0,000	0,213	0,250	0,243	0,239	0,246	0,250	0,255	0,252	0,252	0,250	0,248	0,243	0,246	0,250	0,250	0,252	0,251	0,250
Cantidad de biomasa =7,5 g																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
C_r (mg/l)	20,000	10,264	8,890	8,835	8,777	8,865	8,777	8,748	8,894	8,748	8,865	8,865	8,806	8,777	8,719	8,690	8,865	8,777	8,865
C_{ads} (mg/l)	0,000	9,736	11,110	11,165	11,223	11,135	11,223	11,252	11,106	11,252	11,135	11,135	11,194	11,223	11,281	11,310	11,135	11,223	11,135
q (mg/g)	0,000	0,260	0,296	0,298	0,299	0,297	0,299	0,300	0,296	0,300	0,297	0,297	0,298	0,299	0,301	0,302	0,297	0,299	0,297
Cantidad de biomasa = 10g																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
C_r (mg/l)	20,000	10,405	8,997	8,953	8,968	8,997	9,294	9,101	9,056	9,279	9,234	9,042	9,219	9,279	9,234	9,027	9,145	9,264	9,175
C_{ads} (mg/l)	0,000	9,595	11,003	11,047	11,032	11,003	10,706	10,899	10,944	10,721	10,766	10,958	10,781	10,721	10,766	10,973	10,855	10,736	10,825
q (mg/g)	0,000	0,192	0,220	0,221	0,221	0,220	0,214	0,218	0,219	0,214	0,215	0,219	0,216	0,214	0,215	0,219	0,217	0,215	0,216
Cantidad de biomasa = 15g																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
C_r (mg/l)	20,000	9,071	7,738	7,664	7,708	7,575	7,027	7,027	7,027	7,056	7,071	7,012	6,893	6,938	7,027	6,893	6,923	6,953	6,908
C_{ads} (mg/l)	0,000	10,929	12,262	12,336	12,292	12,425	12,973	12,973	12,973	12,944	12,929	12,988	13,107	13,062	12,973	13,107	13,077	13,047	13,092
q (mg/g)	0,000	0,146	0,163	0,164	0,164	0,166	0,173	0,173	0,173	0,173	0,172	0,173	0,175	0,174	0,173	0,175	0,174	0,174	0,175
Cantidad de biomasa = 20g																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
C_r (mg/l)	20,000	7,249	7,264	6,864	6,760	6,731	6,597	6,508	6,449	6,449	6,434	6,479	6,019	6,390	6,345	6,034	6,019	6,123	6,182
C_{ads} (mg/l)	0,000	12,751	12,736	13,136	13,240	13,269	13,403	13,492	13,551	13,551	13,566	13,521	13,981	13,610	13,655	13,966	13,981	13,877	13,818
q (mg/g)	0,000	0,128	0,127	0,131	0,132	0,133	0,134	0,135	0,136	0,136	0,136	0,135	0,140	0,136	0,137	0,140	0,140	0,139	0,138

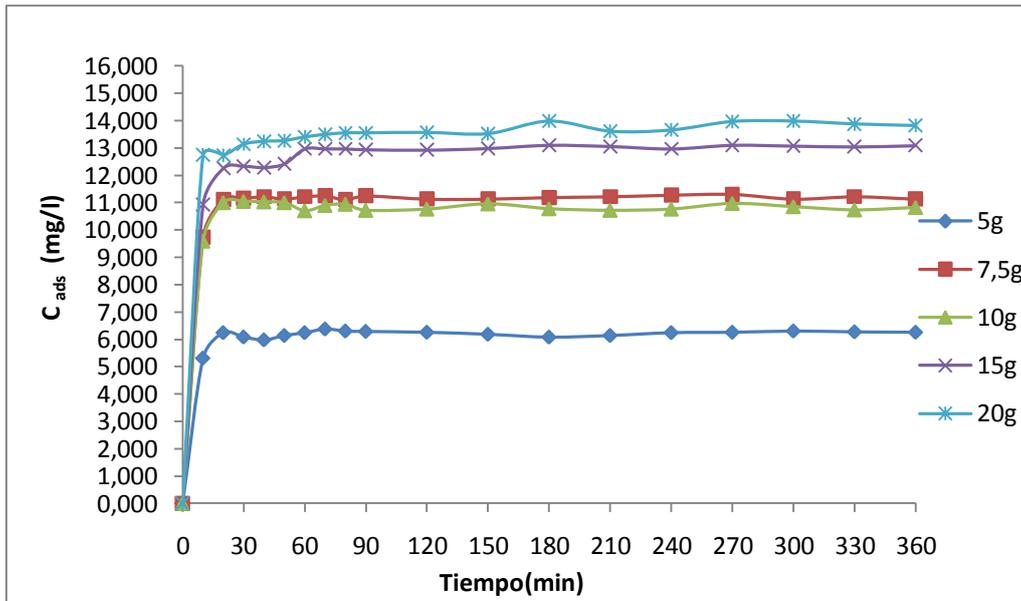


Figura IV. 12. Efecto de concentración de biomasa sobre la cantidad del hierro adsorbido

$C_0=20\text{mg/L}$, $m=7,5\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\Phi < 4,76\text{ mm}$, $\text{pH}=2,98$, $V=200\text{ml}$, $V\text{ de agitación}=117\text{rpm}$

Tabla IV. 15. Capacidad de adsorción de hierro por el hueso de aceituna frente a la porcentaje del hierro retirado en función de la cantidad de biomasa empleada.

Concentración de biomasa(g)	5	7,5	10	15	20
$q(\text{mg/g})$	0,249	0,299	0,216	0,174	0,138
% Hierro _{ads}	31,455	55,950	54,335	64,280	67,750

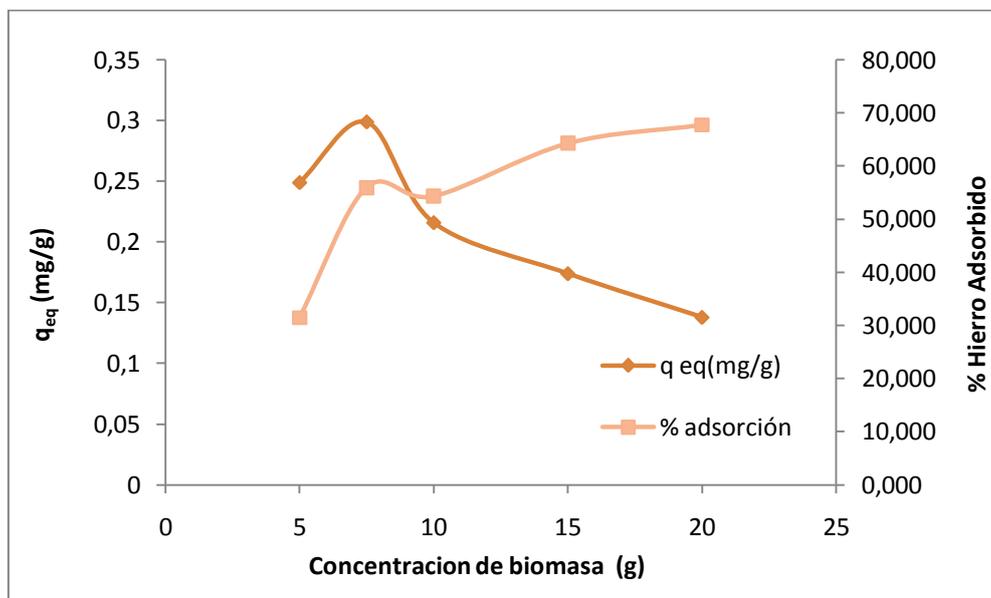


Figura IV. 13. Efecto de concentración de biomasa sobre la capacidad de adsorción de la misma y sobre el porcentaje de adsorción:

$C_0=20\text{mg/L}$, $\Phi < 4,76\text{ mm}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2,96$, $V=200\text{ml}$, $V\text{ de agitación}=117\text{rpm}$.

La capacidad de adsorción aumenta inicialmente con el aumento de la concentración de biomasa hasta llegar a un valor óptimo $m = 7,5$ g, que luego desciende. El aumento de la cantidad de hueso a partir de este punto, no favorece la capacidad de adsorción. La misma conclusión se encuentra citada en el trabajo de Selatnia (2004). Por ello, para continuar este trabajo se ha elegido la cantidad del hueso antes dicha.

El porcentaje de eliminación de hierro aumenta con el aumento de la concentración de biomasa, sin embargo, la capacidad de adsorción disminuye en el intervalo de 8-20 g. Según Ozer (1999) y Monahar (2002) esto se puede explicar con tres hipótesis:

- Los sitios activos todavía no se han saturado durante el proceso
- La aglomeración de partículas de biomasa en grandes cantidades reduce la disponibilidad de la superficie externa de la biomasa.
- Las interacciones de las partículas de biomasa pueden provocar una desorción del metal.

IV.3.4.2 Influencia de concentración del Metal

En las tablas Tabla IV. 16, IV.17 y IV.18 se encuentran los valores experimentales para distintas concentraciones de metal ensayado y en las figuras IV.14 y IV.15 se han representado dichos valores donde se pone de manifiesto la influencia de la concentración del metal en la cantidad del hierro adsorbida o retirada por el hueso de aceituna en las condiciones citadas.

Tabla IV. 16. Resultados experimentales de la influencia de la concentración del metal en la adsorción con el hueso de aceituna.

$$C_0 = 5-100\text{mg/L}, m = 7,5\text{g}, T = 20^\circ\text{C}, \Phi < 4,67, V = 200\text{ml}, \text{pH}_0 = 2,5-3,7, V \text{ de agitación} = 117\text{rpm}.$$

Concentración (5mg/l) de hierro																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	70	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	5,000	3,706	3,417	2,654	2,587	2,632	2,869	2,869	2,847	2,750	2,602	2,721	2,736	2,676	2,647	2,721	2,765	2,825	2,839
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	1,294	1,583	2,346	2,413	2,368	2,131	2,131	2,153	2,250	2,398	2,279	2,264	2,324	2,353	2,279	2,235	2,175	2,161
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,035	0,042	0,063	0,064	0,063	0,057	0,057	0,057	0,060	0,064	0,061	0,060	0,062	0,063	0,061	0,060	0,058	0,058
Concentración inicial (10) mg/l																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	10,000	5,617	5,462	5,454	5,417	5,469	5,410	5,454	5,448	5,462	5,476	5,499	5,425	5,447	5,499	5,528	5,513	5,536	5,550
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	4,383	4,538	4,546	4,583	4,531	4,590	4,546	4,552	4,538	4,524	4,501	4,575	4,553	4,501	4,472	4,487	4,464	4,450
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,117	0,121	0,121	0,122	0,121	0,122	0,121	0,121	0,121	0,121	0,120	0,122	0,121	0,120	0,119	0,120	0,119	0,119
Concentración inicial (15) mg/l																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	15,000	8,271	7,664	7,516	7,456	7,427	7,501	7,442	7,516	7,501	7,531	7,412	7,486	7,486	7,545	7,516	7,501	7,131	7,427
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	6,729	7,336	7,484	7,544	7,573	7,499	7,558	7,484	7,499	7,469	7,588	7,514	7,514	7,455	7,484	7,499	7,869	7,573
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,179	0,196	0,200	0,201	0,202	0,200	0,202	0,200	0,200	0,199	0,202	0,200	0,200	0,199	0,200	0,200	0,210	0,202
Concentración inicial 20 (mg/l)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	10,264	8,890	8,835	8,777	8,865	8,777	8,748	8,894	8,748	8,865	8,865	8,806	8,777	8,719	8,690	8,865	8,777	8,865
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	9,736	11,110	11,165	11,223	11,135	11,223	11,252	11,106	11,252	11,135	11,135	11,194	11,223	11,281	11,310	11,135	11,223	11,135
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,260	0,296	0,298	0,299	0,297	0,299	0,300	0,296	0,300	0,297	0,297	0,298	0,299	0,301	0,302	0,297	0,299	0,297
Concentración inicial 30 (mg/l)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	30,000	16,420	15,649	15,975	15,531	15,353	15,338	15,827	15,782	15,545	15,649	15,597	15,605	15,545	15,679	15,545	15,620	15,575	15,694
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	13,580	14,351	14,025	14,469	14,647	14,662	14,173	14,218	14,455	14,351	14,407	14,396	14,455	14,322	14,455	14,381	14,430	14,310
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,362	0,383	0,374	0,386	0,391	0,391	0,378	0,379	0,385	0,383	0,384	0,384	0,385	0,382	0,385	0,383	0,385	0,382
Concentración inicial 40 (mg/l)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	40,000	19,175	17,575	17,560	17,397	17,871	17,279	17,279	17,279	17,783	17,723	17,516	17,723	17,857	17,486	17,886	17,916	17,797	17,916
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	20,825	22,425	22,440	22,603	22,129	22,721	22,721	22,721	22,218	22,277	22,482	22,277	22,144	22,514	22,114	22,084	22,203	22,084
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,555	0,598	0,598	0,603	0,590	0,606	0,606	0,606	0,592	0,594	0,600	0,594	0,590	0,600	0,590	0,589	0,592	0,589

Tabla IV. 17. Resultados experimentales de la influencia de la concentración del metal en la adsorción con el hueso de aceituna (Continuación).

$C_0 = 5-100\text{mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\Phi < 4,67$, $V = 200\text{ml}$, $pH_0 = 2,5-3,7$, $V \text{ de agitación} = 117\text{rpm}$.

Concentración inicial 50 (mg/l)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	50,000	30,286	24,138	24,242	24,390	24,390	24,301	24,390	24,346	24,360	24,331	24,494	24,509	24,138	23,990	24,109	23,946	23,975	24,123
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	19,714	25,862	25,758	25,610	25,610	25,699	25,610	25,654	25,640	25,669	25,506	25,491	25,862	26,010	25,891	26,054	26,025	25,877
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,526	0,690	0,687	0,683	0,683	0,685	0,683	0,684	0,684	0,685	0,680	0,680	0,690	0,694	0,690	0,695	0,694	0,690
Concentración inicial 70 (mg/l)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	73,483	47,239	47,093	46,948	47,093	46,656	47,239	46,802	47,093	47,093	43,303	43,303	43,006	42,768	42,530	42,778	42,115	42,412	42,412
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	26,244	26,390	26,536	26,390	26,827	26,244	26,681	26,390	26,390	30,181	30,181	30,478	30,715	30,953	30,705	31,369	31,072	31,072
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,700	0,704	0,708	0,704	0,715	0,700	0,712	0,704	0,704	0,805	0,805	0,813	0,819	0,825	0,819	0,836	0,829	0,829
Concentración inicial 80 (mg/l)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	80,150	52,488	51,176	51,030	50,884	50,884	51,176	50,884	50,738	50,593	47,093	46,802	46,948	46,802	46,802	46,656	46,802	47,093	46,948
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	27,512	28,824	28,970	29,116	29,116	28,824	29,116	29,262	29,407	32,907	33,198	33,052	33,198	33,198	33,344	33,198	32,907	33,052
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,734	0,769	0,773	0,776	0,776	0,769	0,776	0,780	0,784	0,878	0,885	0,881	0,885	0,885	0,889	0,885	0,878	0,881
Concentración inicial 90 (mg/l)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	90,210	63,715	59,632	59,632	59,486	59,632	59,341	59,486	59,195	59,341	55,112	55,112	54,967	55,258	55,112	55,404	55,550	55,258	55,112
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	26,285	30,368	30,368	30,514	30,368	30,659	30,514	30,805	30,659	34,888	34,888	35,033	34,742	34,888	34,596	34,450	34,742	34,888
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,701	0,810	0,810	0,814	0,810	0,818	0,814	0,821	0,818	0,930	0,930	0,934	0,926	0,930	0,923	0,919	0,926	0,930
Concentración inicial 100 (mg/l)																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	103,081	76,253	69,692	69,984	69,984	69,984	70,130	69,792	69,984	68,526	65,902	65,902	66,255	65,188	65,234	64,591	64,998	64,546	64,094
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	26,827	33,388	33,096	33,096	33,096	32,950	33,288	33,096	34,554	37,178	37,178	36,825	37,892	37,846	38,489	38,082	38,534	38,986
$q(\text{mg/g})$	0,000	0,715	0,890	0,883	0,883	0,883	0,879	0,888	0,883	0,921	0,991	0,991	0,982	1,010	1,009	1,026	1,016	1,028	1,040

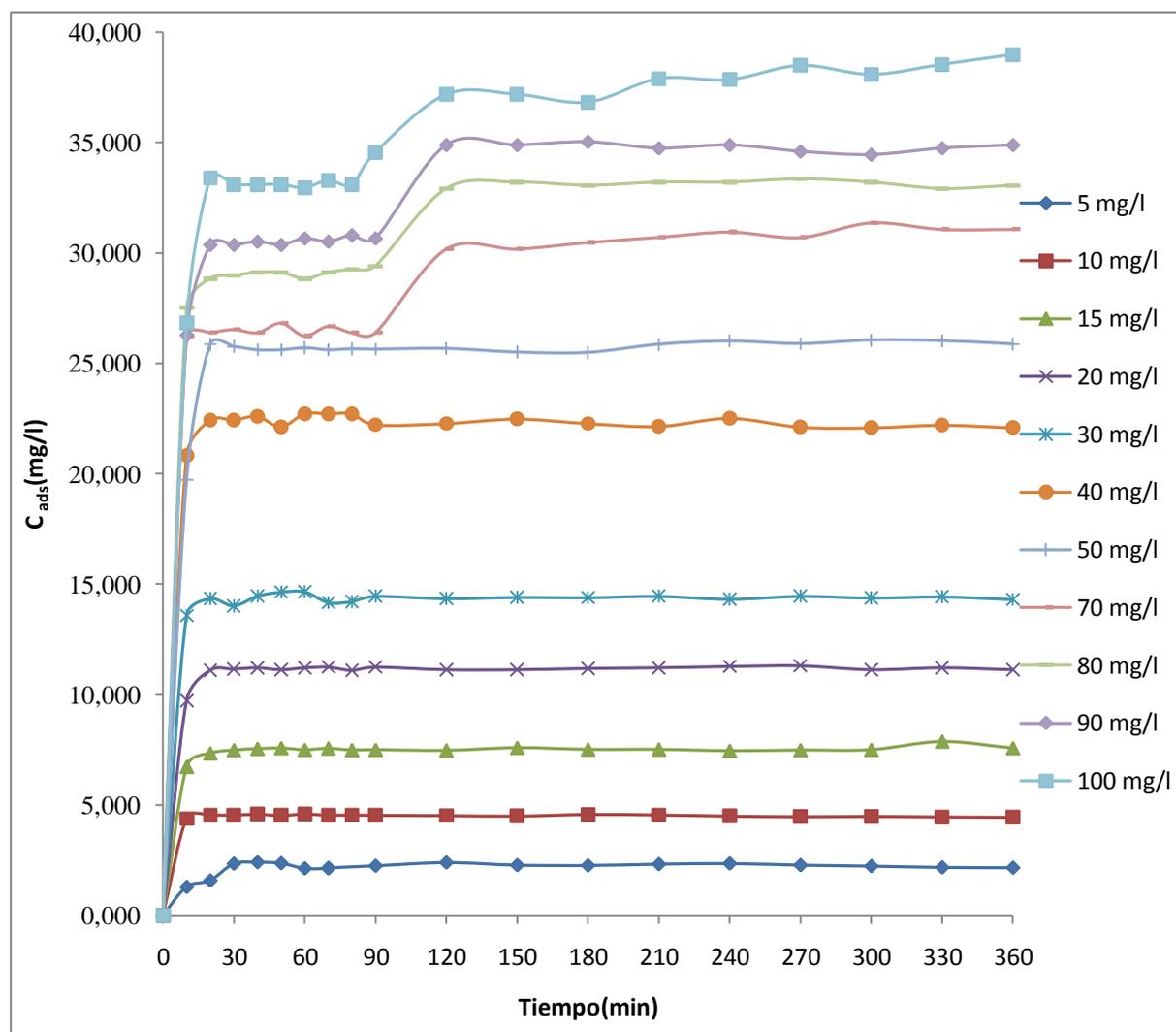


Figura IV. 14. Influencia de la concentración inicial del hierro en la concentración del hierro adsorbido y la capacidad de adsorción por el hueso de aceituna en función de tiempo

$C_0 = 5-100\text{mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 200\text{ml}$, $\Phi < 4,67$, $\text{pH}_0 = 2,5-3,4$, $V \text{ de agitación} = 117\text{rpm}$

En la figura IV.14 se ve que a partir de una concentración de metal de 70 (mg/L) aparecen dos intervalos de equilibrio durante las seis horas. Quizás después de fijar los iones de hierro en la superficie del hueso durante la primera fase del equilibrio, la fijación del hierro sigue en otros sitios que antes no eran accesibles o también después de formar una primera capa de adsorción entre el hierro y la superficie del hueso se puede pensar en la posibilidad de formación de una segunda capa de adsorción de hierro por parte del complejo hueso-hierro adsorbido en la primera fase.

Tabla IV. 18. Influencia de concentración de metal sobre la capacidad de adsorción del hueso

Concentración de metal(mg/l)	5	10	15	20	30	40	50	70	80	90	100
q(mg/g)	0,059	0,121	0,201	0,298	0,383	0,596	0,687	0,820	0,883	0,928	1,010

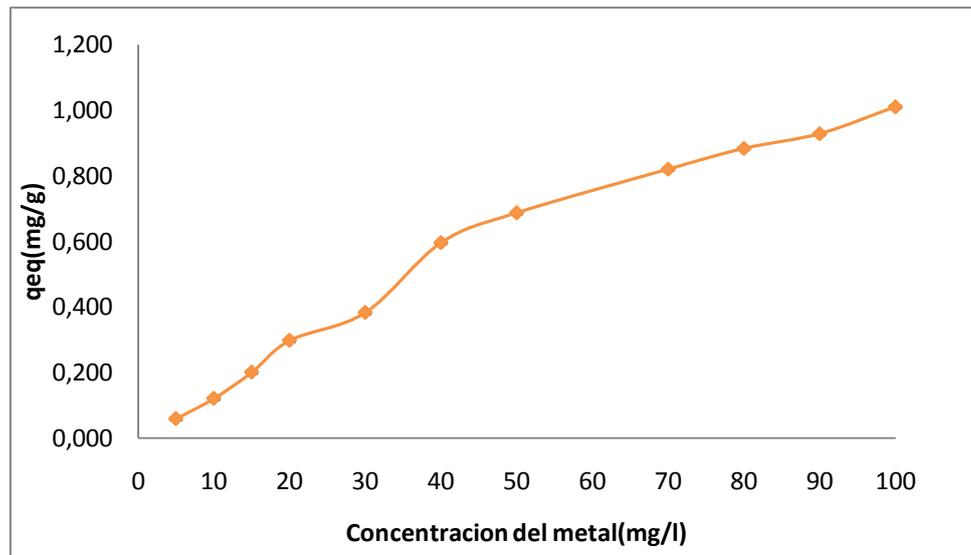


Figura IV. 15. Efecto de la concentración de hierro sobre la capacidad de adsorción del hueso de aceituna

$C_0 = 5-100\text{mg/L}$, $\Phi < 1,76\text{ mm}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 200\text{ml}$, $\text{pH} = 2,5-3,7$, $V\text{ de agitación} = 117\text{rpm}$

La capacidad de adsorción aumenta con el aumento de la concentración de hierro pasando de un valor de capacidad de adsorción de 0,06 a 1 mg/g cuando la concentración del hierro aumenta de 5 a 100mg/L, debido al gradiente de concentración del metal. Figura IV.15.

Ha sido posible la adsorción a bajas concentraciones de metal pero se favorece más a concentraciones altas del mismo. Este aspecto se confirma igualmente en los trabajos de Tiemann (2000) y Ahluwalia (2005).

IV.3.5 Influencia de la temperatura

En la tabla IV.20 y en la figura IV.16 se encuentran los valores de temperaturas y concentración de hierro adsorbido para cada experimento. Los valores ponen de manifiesto la influencia de la temperatura sobre la concentración de hierro adsorbida por el hueso de aceituna y por supuesto sobre su capacidad de adsorción.

Tabla IV. 19. Resultados experimentales de la influencia de temperatura en adsorción de hierro con el hueso de aceituna

$C_0 = 5-100\text{mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $\Phi < 4,67$, $T = 5-70^\circ\text{C}$, $V = 200\text{ml}$, $\text{pH}_0 = 2,96$, $V \text{ de agitación} = 117\text{rpm}$.

Temperatura 5°C																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	13,323	12,286	12,227	12,286	11,842	12,138	12,138	12,138	11,842	11,694	11,679	11,708	11,397	11,071	11,442	11,397	11,457	11,086
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	6,677	7,714	7,773	7,714	8,158	7,862	7,862	7,862	8,158	8,307	8,321	8,292	8,603	8,929	8,558	8,603	8,544	8,914
$q \text{ (mg/g)}$	0,000	0,178	0,206	0,207	0,206	0,218	0,210	0,210	0,210	0,218	0,222	0,222	0,221	0,229	0,238	0,228	0,229	0,228	0,238
Temperatura 20°C																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	10,264	8,890	8,835	8,777	8,865	8,777	8,748	8,894	8,748	8,865	8,865	8,806	8,777	8,719	8,690	8,865	8,777	8,865
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	9,736	11,110	11,165	11,223	11,135	11,223	11,252	11,106	11,252	11,135	11,135	11,194	11,223	11,281	11,310	11,135	11,223	11,135
$q \text{ (mg/g)}$	0,000	0,260	0,296	0,298	0,299	0,297	0,299	0,300	0,296	0,300	0,297	0,297	0,298	0,299	0,301	0,302	0,297	0,299	0,297
Temperatura 30°C																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	7,782	7,486	7,190	7,012	7,145	7,027	7,027	7,027	7,205	7,056	7,086	7,368	6,953	6,849	6,775	6,849	6,656	6,568
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	12,218	12,514	12,810	12,988	12,855	12,973	12,973	12,973	12,795	12,944	12,914	12,632	13,047	13,151	13,225	13,151	13,344	13,432
$q \text{ (mg/g)}$	0,000	0,326	0,334	0,342	0,346	0,343	0,346	0,346	0,346	0,341	0,345	0,344	0,337	0,348	0,351	0,353	0,351	0,356	0,358
Temperatura 50°C																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	4,968	4,256	4,331	4,197	4,123	3,842	3,842	3,842	4,093	3,205	3,086	2,953	3,145	3,160	3,264	3,205	3,205	3,205
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	15,032	15,744	15,670	15,803	15,877	16,158	16,158	16,158	15,907	16,795	16,914	17,047	16,855	16,840	16,736	16,795	16,795	16,795
$q \text{ (mg/g)}$	0,000	0,401	0,420	0,418	0,421	0,423	0,431	0,431	0,431	0,424	0,448	0,451	0,455	0,449	0,449	0,446	0,448	0,448	0,448
Temperatura 70°C																			
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$C_r(\text{mg/l})$	20,000	2,656	2,064	1,975	1,975	2,049	2,064	1,930	1,916	1,960	1,353	1,205	0,997	0,953	1,116	1,071	0,997	1,042	1,101
$C_{\text{ads}}(\text{mg/l})$	0,000	17,344	17,936	18,025	18,025	17,951	17,936	18,070	18,084	18,040	18,647	18,795	19,003	19,047	18,884	18,929	19,003	18,958	18,899
$q \text{ (mg/g)}$	0,000	0,462	0,478	0,481	0,481	0,479	0,478	0,482	0,482	0,481	0,497	0,501	0,507	0,508	0,504	0,505	0,507	0,506	0,504

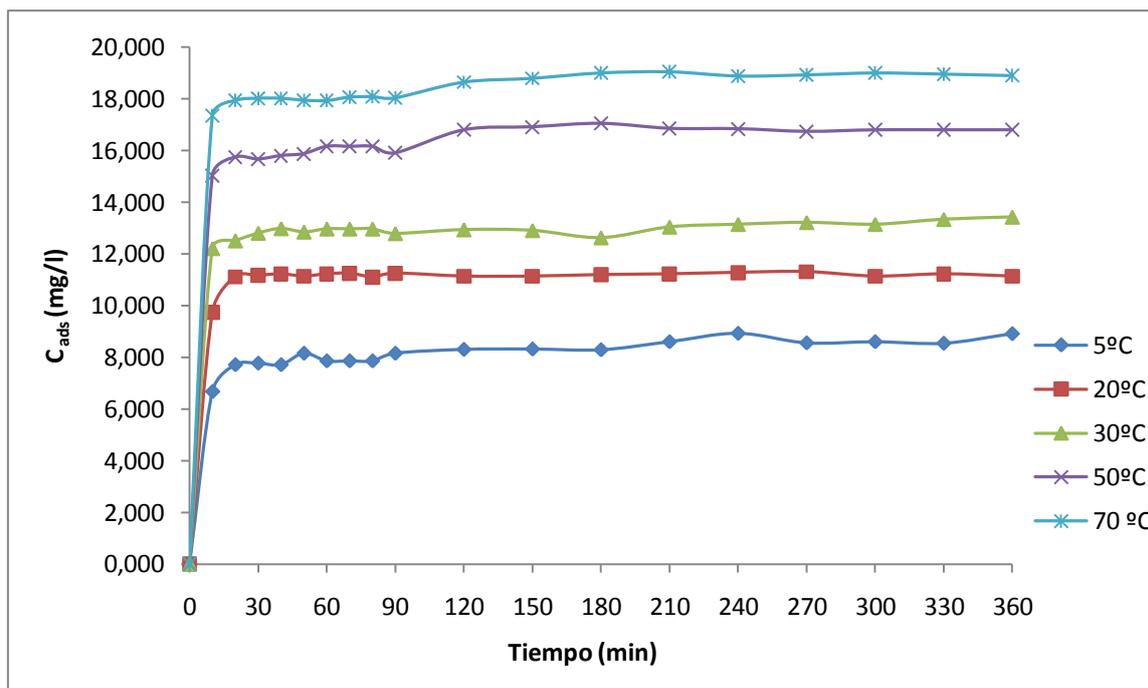


Figura IV. 16. Influencia de la temperatura en el hierro adsorbido en función del tiempo

$C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $T = 5-70 \text{ }^\circ\text{C}$; Volumen de muestra = 200ml, V de agitación = 117rpm, $\text{pH} = 2,98$.

Tabla IV. 20. Influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción del hueso de aceituna

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	5	20	30	50	70
$q_{\text{eq}}(\text{mg/g})$	0,212	0,298	0,343	0,448	0,497

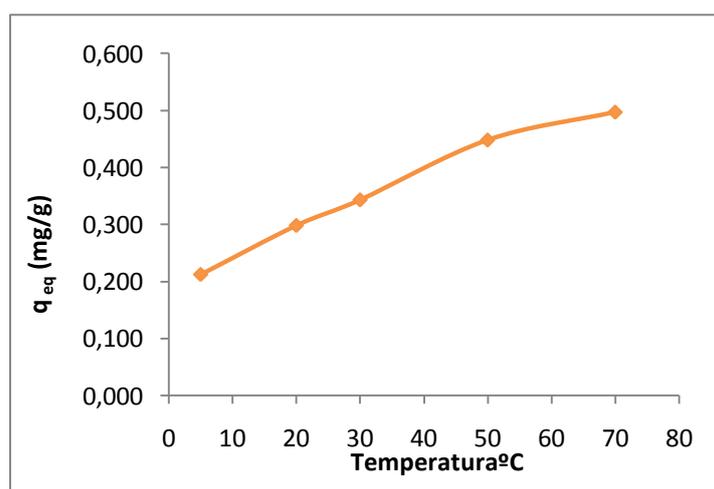


Figura IV. 17. Influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción en equilibrio

$C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $T = 5-70 \text{ }^\circ\text{C}$; volumen de muestra = 200ml, V de agitación = 117rpm, $\text{pH} = 2,98$.

Se puede deducir que con el aumento de la temperatura aumenta la concentración del metal adsorbido y la capacidad de adsorción del hierro por el hueso de aceituna. La concentración de hierro adsorbido en el equilibrio aumenta desde 8 mg/L a 5°C hasta 18 mg/L

trabajando a temperaturas de 70°C, es decir hay un aumento de la adsorción desde el 40 % al 90%. También la capacidad de adsorción aumenta desde 0,2 mg/g a 0,5 mg/g cuando se pasa de una temperatura de 5 a 70°C.

Se deduce que a temperaturas más altas de 30°C, la adsorción ocurre en dos fases observando según la grafica dos zonas de equilibrio, lo que se puede explicar por la aparición de otro tipo de adsorción en la segunda fase de adsorción que puede ser químico o una variación en la superficie de la biomasa debido a su exposición a temperaturas altas, aumentando la densidad de los sitios accesibles para la adsorción del hierro (Ben Driss, 2009 a). Este fenómeno también se observó cuando se estudió el efecto de la concentración del metal. Este aspecto se desarrollará más adelante en el apartado correspondiente a la cinética del proceso.

Resultados similares han sido obtenidos por otros investigadores como Horsfall (2006) empleando residuos de helecho en adsorción de cobre y Wang (2006) usando cascara de arroz, en un intervalo de temperatura entre 30 y 50°C.

Cossich (2002) indica que la adsorción del Cr (III) con alga Sargassum también, aumenta con el aumento de la temperatura 30° C y 40°C, lo que no se observó en el intervalo de temperatura entre 20 y 30°C.

IV.3.6 Desorción del metal

La desorción de hierro después de su adsorción por el hueso de aceituna se llevó a cabo mediante la inmersión de la biomasa con el hierro retenido en unas soluciones de HCl a diferentes concentraciones. La desorción ha sido muy rápida recuperando más del 90% del metal solo con 15 min de contacto, considerando según los resultados que la concentración de HCl(0,1M) es la más adecuada para la recuperación de metal en cualquier condición inicial de adsorción(C_0 , m)(Ben Driss, 2008).

Tabla IV. 21. Porcentaje de desorción del hierro según la concentración de HCl:

$C_0 = 50-20$ mg/L, $m = 7,5$ g, $T = 20$ °C, $V_{HCl} = 100$ ml, V de agitación= 117 rpm, tiempo de contacto= 15 min

Concentración de HCl(M)	% de desorción para $C_0=50$ (mg/L)	% de desorción para $C_0=20$ (mg/L)
0	0	0
0,05	62,397	69,109
0,1	97,970	93,524
0,2	93,305	93,123
0,3	88,251	93,390

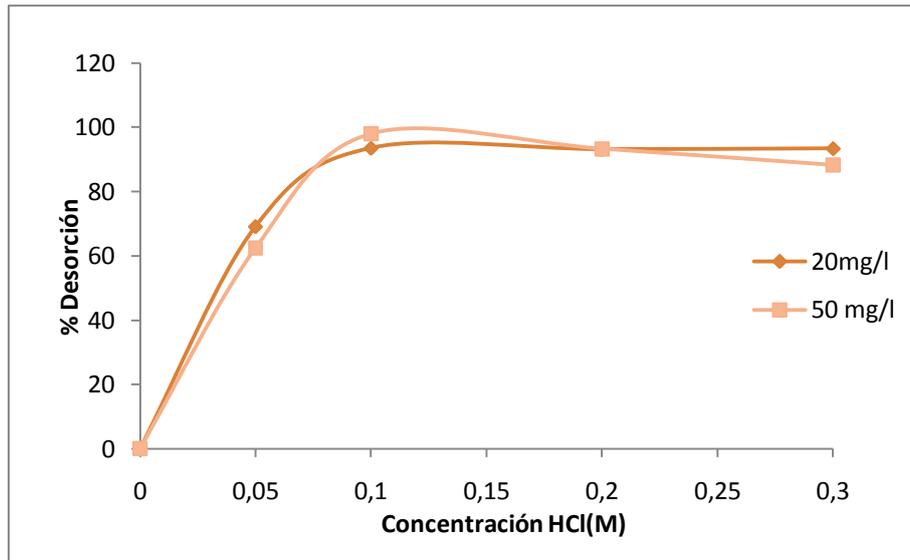


Figura IV. 18. Porcentaje de desorción del metal en función de las distintas concentraciones de HCl:

$$C_0 = 20-50 \text{ mg/L}, m = 7,5\text{g}, V_{HCL} = 100\text{ml}, T = 20 \text{ }^\circ\text{C}, t = 15\text{min}$$

IV.3.7 Influencia de pH

En la Tabla IV. 22 y en la Figura IV. 19 se encuentran los valores de variación de la adsorción de hierro en función del pH, en las que se pone de manifiesto la influencia del pH en la adsorción del hierro sobre el hueso de aceituna.

Tabla IV. 22. Influencia del pH sobre la adsorción de hierro

$$C_0 = 5-20 \text{ mg/L}, m = 7,5\text{g}, T = 20 \text{ }^\circ\text{C}, V = 200 \text{ ml}, V \text{ de agitación: } 117 \text{ rpm}$$

pH	1,5	2,5	3,16	4,5	5,7	6,12	7
$C_0 = 5,160 \text{ (mg/l)}$	3,864	2,900	2,770	3,937	4,374	4,870	0,000
$C_{ads} \text{ (mg/l)}$	1,296	2,260	2,390	1,223	0,786	0,290	5,160
$q \text{ (mg/g)}$	0,035	0,060	0,060	0,033	0,021	0,008	0,000
$C_0 = 19,880 \text{ (mg/l)}$	16,563	8,890	8,890	16,913	17,496	0,000	0,000
$C_{ads} \text{ (mg/l)}$	3,317	10,990	10,990	2,967	2,384	19,880	19,880
$q \text{ (mg/g)}$	0,087	0,300	0,300	0,100	0,020	0,000	0,000

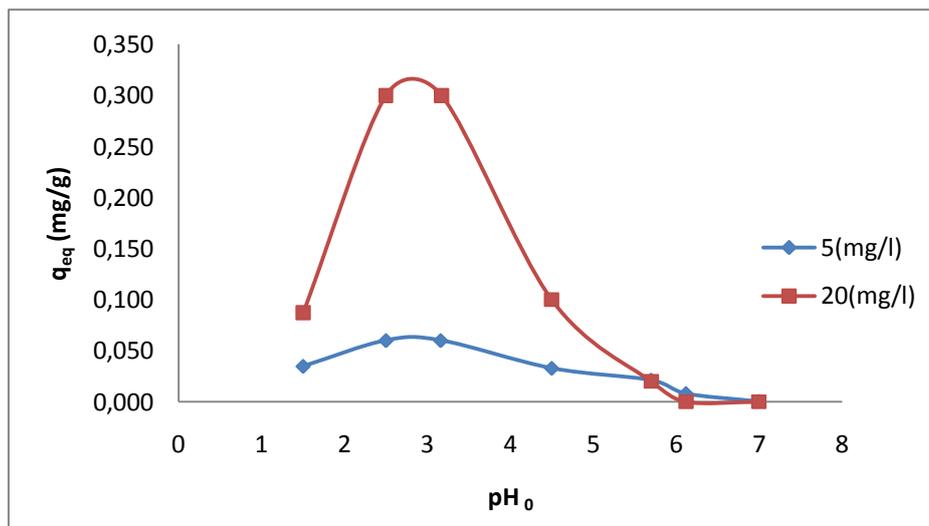


Figura IV. 19. Influencia del pH sobre la adsorción del hierro

$C_0 = 5-20 \text{ mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$

Dado que en las aguas de las que se adsorbe el hierro esta simultáneamente el ion cloruro, se ha pensado que puede haber una adsorción simultanea de dicho ion.

En la Tabla IV. 23 y en la Figura IV. 20 se encuentran los valores del porcentaje de adsorción de cloruro y de hierro a diferentes pH.

Tabla IV. 23. Porcentaje de eliminación de los cloruros y del hierro en función del pH

$C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$

pH	1,5	2,5	3,16	4,5	5,7	6,12	7
% Cl	6,000	23,000	24,000	8,000	7,000	6,000	8,000
% Hierro	16,586	54,950	54,950	14,836	11,920	0,000	0,000

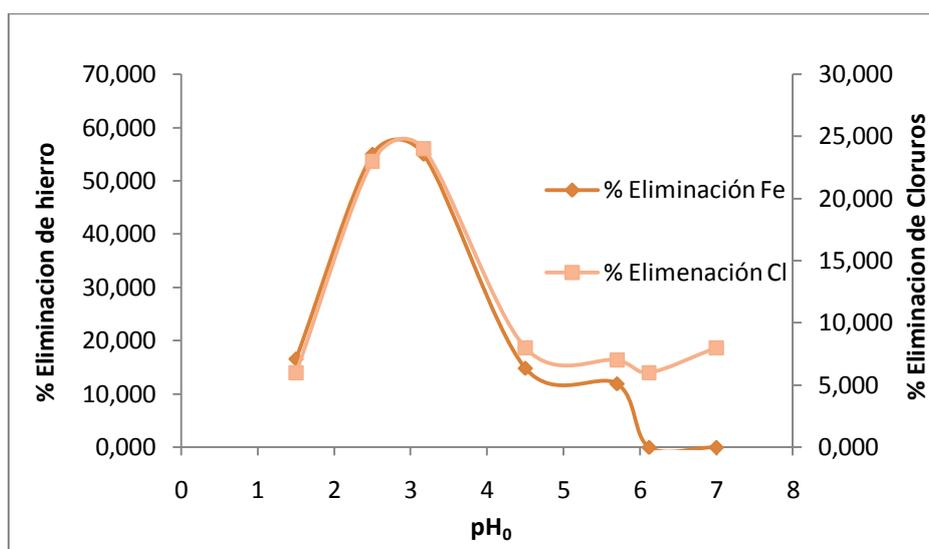


Figura IV. 20. Porcentaje de eliminación del hierro y de los cloruros en función del pH:

$C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$.

Aparentemente, el pH es un parámetro clave en este proceso. El intervalo óptimo de la adsorción es para $\text{pH} < 4$, ya que a partir de este valor los iones férricos precipitan como se pudo observar en algunos experimentos y como está citado en diferentes referencias bibliográficas.

La superficie de la biomasa está cargada positivamente debido a los grupos principalmente ácidos que constituyen su composición y puede cambiar los H^+ con Fe^{3+} y se hace posible la fijación de algunos iones de cloruros en la superficie del hueso de aceituna debido a la liberación de grupos OH.

A partir del pH del punto de precipitación del hierro no se puede detectar la adsorción porque la precipitación es predominante ya que los iones de hierro se han convertido a hidróxidos de alto peso que forman flóculos y precipitan fácilmente.

Para entender el mecanismo de adsorción de hierro sobre el hueso de aceituna, habría que tener en cuenta otros parámetros, como la medida de pH y conductividad inicial y final de la disolución de hierro después de su contacto con el hueso de aceituna, como se ha hecho en algunos experimentos (Tabla IV. 25), donde se pone de manifiesto la estabilidad del pH durante la adsorción y la disminución de la conductividad que se puede explicar con la disminución del contenido de los cloruros en la disolución debido a su fijación en la superficie del hueso tras la liberación de grupos de OH o también por su complejación con el hierro.

Tabla IV. 24. Variación de pH tras el contacto de la biomasa con la disolución del hierro

$C_0 = 20\text{-}100 \text{ mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$.

Concentración inicial de hierro $C_0=20$ (mg/L)					
Tiempo	0	20	30	60	120
pH	2,96*	2,99	3,09	3,18	3,17
Concentración inicial de hierro $C_0=50$ (mg/L)					
Tiempo	0	20	30	60	120
pH	2,60*	2,74	2,76	2,70	2,70
Concentración inicial de hierro $C_0=70$ (mg/L)					
Tiempo	0	20	30	60	120
pH	2,50*	2,59	2,59	2,58	2,59
Concentración inicial de hierro $C_0=100$ (mg/L)					
Tiempo	0	20	30	60	120
pH	2,40*	2,40	2,46	2,42	2,48

*pH a tiempo cero = pH antes de añadir la biomasa

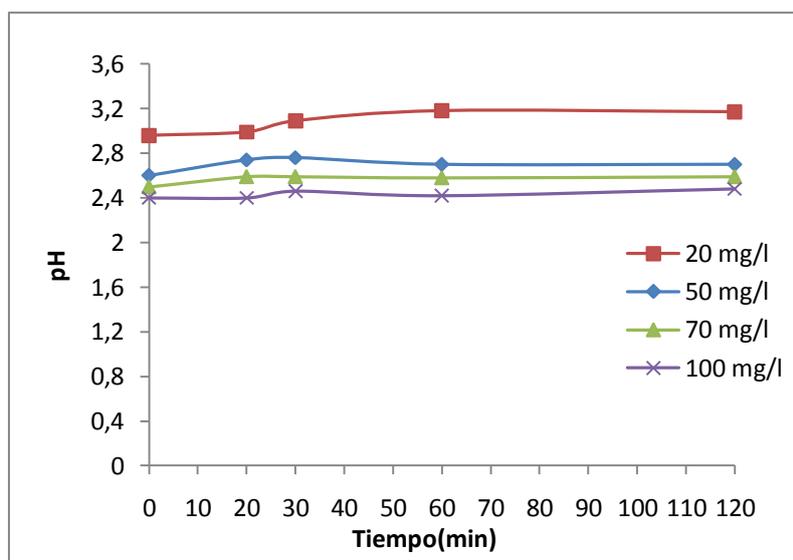


Figura IV. 21. Variación del pH tras el contacto de la biomasa con la disolución del hierro

$C_0 = 20-100 \text{ mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$.

Tabla IV. 25. Variación de la conductividad después de 2 horas de contacto de la biomasa con la disolución del hierro

$C_0 = 20-100 \text{ mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$.

Concentración inicial del metal (mg/L)	Conductividad inicial ($\mu\text{s/cm}$)	Conductividad final ($\mu\text{s/cm}$)
20	307	183
70	825	700
100	1024	980

Debido a la presencia de grupos radicales ionizables en la composición superficial de la biomasa, cabe pensar que algunos de estos grupos puedan modificar el pH de la disolución inicial a tratar, por ello se realizó un experimento con la misma cantidad de biomasa, tanto para el estudio de la adsorción como utilizando agua como patrón de comparación, para ello se partió de 7,5 gramos de biomasa en 200 ml de agua, bajo agitación durante 4 horas midiendo la variación de pH en función del tiempo. Los valores encontrados se reflejan en la Tabla IV. 26 y las figuras IV.22, IV.23 y IV.24.

Tabla IV. 26. Variación del pH en función de tiempo y del pH inicial tras el contacto de biomasa con el agua

$m = 7,5g$, $pH_0 = 3-7$, $T = 20^\circ C$, $V_{agua} = 200 ml$, $V_{de\ agitación} = 117rpm$, $BL = Biomasa\ lavada$, $BNL = Biomasa\ no\ lavada$

pH inicial de agua = 7,03											
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	60	90	120	150	180	240
pH _{BL}	7,03	5,62	5,67	5,75	5,73	5,67	5,73	5,53	5,59	5,11	5,15
pH _{BSL}	7,03	6,79	6,78	6,69	6,65	6,63	6,58	6,52	6,52	6,6	6,7
pH inicial del agua = 5,06											
Tiempo (min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120	180	240
pH _{BL}	5,06	6,25	6,26	6,75	6,5	6,3	6,17	6,77	6,32	6,08	6,04
pH _{BSL}	5,06	6,26	5,19	5,38	5,47	4,94	4,97	4,87	4,92	4,86	4,67
pH inicial de agua = 3,07											
Tiempo(min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120	180	240
pH _{BL}	3,07	3,36	3,27	3,45	3,6	2,98	3,05	3,02	3,34	3,3	3,4
pH _{BSL}	3,07	3,34	3,29	3,44	3,45	3,05	3,34	3,03	3,36	3,37	3,47

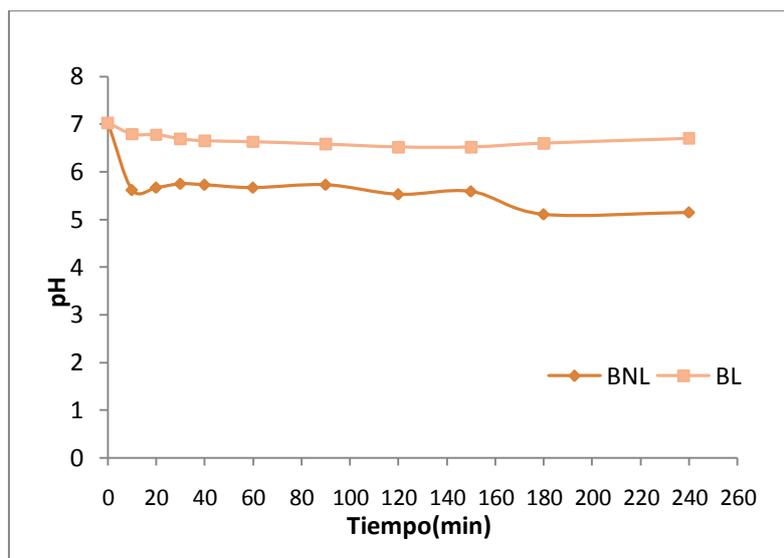


Figura IV. 22. Modificación del pH del agua tras su contacto con la biomasa

$pH_0 = 7,03$, $m = 7,5g$, $T = 20^\circ C$, $V_{agua} = 200 ml$, $V_{de\ agitación} = 117rpm$, $BL = Biomasa\ lavada$, $BNL = Biomasa\ no\ lavada$

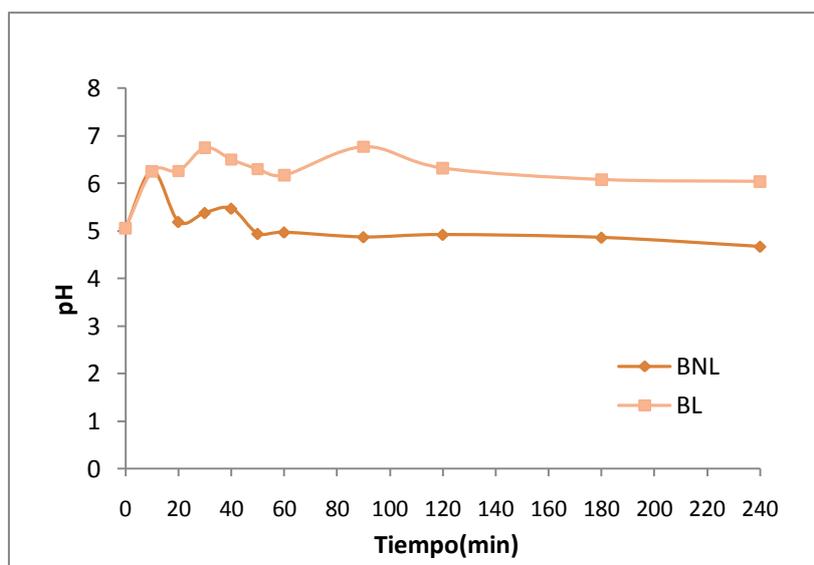


Figura IV. 23. Modificación del pH del agua tras su contacto con la biomasa

$pH_0 = 5,07$, $m = 7,5$, $T = 20^\circ C$, $V_{\text{agua}} = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$, $BL = \text{Biomasa lavada}$,
 $BNL = \text{Biomasa no lavada}$

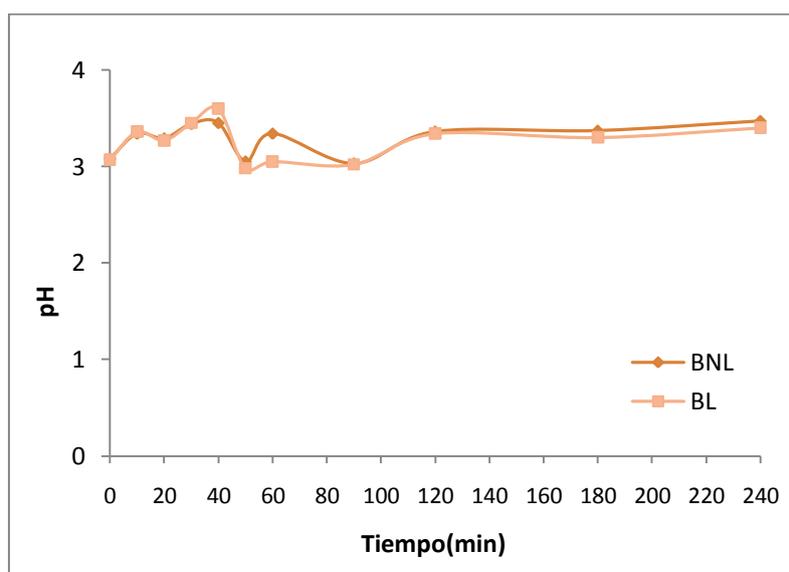


Figura IV. 24. Modificación del pH del agua tras su contacto con la biomasa

$pH_0 = 3,07$, $m = 7,5 \text{ g}$, $T = 20^\circ C$, $V_{\text{agua}} = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$, $BL = \text{Biomasa lavada}$,
 $BNL = \text{Biomasa no lavada}$

El análisis del comportamiento de la biomasa a valores diferentes de pH, indica que a pH inferior a 5 la biomasa tanto la lavada como la no lavada libera en el agua grupos OH lo que provoca un ligero aumento de pH a partir de los primeros 10 minutos de contacto. A pH 7, el contacto de la biomasa con el hueso provoca disminución del pH, también a partir de los primeros 10 minutos de contacto aunque esta disminución se nota más en el caso de la biomasa no lavada. Esto nos puede conducir a una conclusión añadida al efecto del lavado de

la biomasa. Así el lavado del hueso elimina mas grupos ácidos que liberan H^+ sin embargo los grupos básicos no se afectan tanto con el lavado, lo que puede confirmar los resultados del método de Boehm que dio una cantidad de grupos básicos de 0,5 meq/g tanto para la biomasa lavado como para la biomasa sin lavar.

Por otra parte el que la desorción del metal haya sido posible y rápida recuperando más del 90% del mismo, puede indicar que la naturaleza del proceso de fijación del hierro por el hueso es mayoritariamente química.

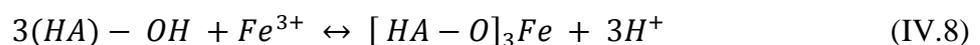
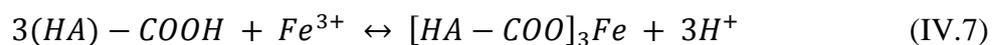
En base a lo ya expuesto anteriormente a la hora de determinar el punto de carga nulo, se pueden escribir dos reacciones que indican el comportamiento de la superficie de la biomasa (HA_S) en función de pH (Ben Driss, 2009).



El carácter anfótero del hueso de aceituna asegura que a $pH < pH_{pzc}$ se produce una liberación de grupos OH^- provocando la protonación de la superficie del hueso de aceituna lo que provoca un aumento de pH del medio, sin embargo cuando el $pH > pH_{pzc}$ la reacción dominante es la segunda, donde la desprotonación de la superficie provoca liberación de protones induciendo una disminución de pH como fue demostrado para otros absorbentes como carbones activos (Kadirvelu y Faur-Brasquet, 2000).

El que el pH se mantuviera estable durante la adsorción, la disminución del hierro y los cloruros residuales en la disolución inicial del hierro, junto con la disminución de la conductividad y los resultados de la desorción del hierro, todos son indicadores de un mecanismo de intercambio iónico entre el hueso de aceituna y las especies iónicas en solución.

La eliminación de cloruros puede ocurrir por intercambio de iones o por complejación con el hierro fijado por adsorción. De los resultados anteriores, se proponen las reacciones siguientes para describir el mecanismo de intercambio iónico del hierro con los grupos superficiales carboxílicos y fenólicos del hueso de aceituna (HA):



Konstantinou (2007) llega a las mismas conclusiones en su trabajo con el Cu (II) y el Eu (III) usando la pulpa de la aceituna.

Sin embargo, Tamer (2009) indica que el colorante RP198 usado en la industria textil de naturaliza aniónica interacciona con grupos funcionales cargados positivamente en la superficie de la pulpa de la aceituna.

Según Saifuddin (2005), la adsorción de los cationes es favorable en los valores de pH más altos que pH_{PZC} , y la adsorción de los aniones en los valores de pH más bajos que pH_{PZC} . Los iones del metal pueden unirse por la interacción electrostática con la superficie cargada de la biomasa, principalmente a través de ligandos carboxilos. Sin embargo, en este trabajo, la adsorción de cationes se encuentra favorable en los valores de pH más bajo que pH_{PZC} , donde la biomasa y el metal se cargan positivamente, permitiendo al cambio iónico entre los iones metálicos y el H^+ los grupos funcionales de la biomasa superficial externa. Estos protones proceden de los grupos carboxílicos o fenólicos del hueso de aceituna.

Ahalya (2006) indica que el mejor intervalo de adsorción de Fe(III) es de 2,5-3 y que un análisis del espectro de infrarrojos indica que la adsorción de hierro en la superficie de cascara de garbanzos se hace posible con los grupos OH de los grupos carboxílicos y NH de la biomasa.

IV.4 Estudio de la cinética y el equilibrio

IV.4.1 Estudio cinético

El estudio cinético permite determinar la velocidad de la adsorción del adsorbato por el adsorbente y debe proporcionar una idea sobre el mecanismo de la adsorción; según Adamson (1982) la etapa en que se forma un enlace entre el adsorbente y el adsorbato es muy rápida cuando se trata de una adsorción física; en este caso la velocidad de la adsorción viene controlada por la difusión previa. Si la adsorción está acompañada por una reacción química, la adsorción es más lenta debido a que la reacción química es más lenta que la etapa de difusión. Además esta reacción controlara la velocidad de eliminación del adsorbato. El estudio cinético, también es necesario para seleccionar las condiciones óptimas de operación en el diseño del sistema adecuado de tratamiento del efluente.

Existen varios modelos citados en la literatura que describen el proceso de adsorción y que tienen limitaciones a la hora de su aplicación dependiendo de distintos factores y condiciones experimentales. En lo que sigue se van a abordar tres modelos matemáticos citados en la bibliografía para el ajuste de los resultados experimentales obtenidos y la determinación de los parámetros cinéticos que caracterizan cada modelo.

Estos modelos son la ecuación de pseudo primer orden, la de pseudo segundo orden y la de Elovich

Los parámetros cinéticos correspondientes a las ecuaciones anteriores han sido deducidos por aplicación del programa Matlab.

IV.4.1.1 Ecuación de pseudo-primer orden

Es uno de los modelos más sencillos y de los más aplicados para el estudio de la cinética de adsorción de contaminantes en solución acuosa (Oyebamiji, 2009), Según Lagergren (1898) y Ho (1998 a, b) la ecuación puede ser expresada como:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{IV.9})$$

donde

q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio, expresada en mg/g.

q_t es la capacidad de adsorción en tiempo t , expresada en mg/g.

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

Por integración de esta expresión entre las condiciones límite $t=0, q_t=0$ y $t=t, q_t=q_t$, se obtiene:

$$q_t = q_e(1 - e^{-t k_1}) \quad (\text{IV.9.a})$$

Que se puede linealizar como:

$$\log q_t = \log q_e - t k_1 \quad (\text{IV.9.b})$$

Los parámetros cinéticos de este modelo, q_e y k_1 , se obtienen mediante regresión lineal (Djeribi, 2008) y no lineal del modelo (Al Ghouti, 2005).

IV.4.1.2 Ecuación de pseudo- segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden se utilizo para ajustarlo a la adsorción de gases por sólidos y es uno de los modelos que ha sido aplicado por muchos autores, debido a su sencillez para la descripción de la cinética de adsorción de metales en soluciones (Naddafi, 2005), (Gülay, 2009).

Según Ritchie (1977) y Ho (1998, a, b) el modelo de pseudo segundo orden viene dado por la siguiente ecuación.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.10})$$

donde

q_t es la concentración de soluto fijada por adsorción en la superficie del adsorbente mg/g en un tiempo $t(\text{min})$.

q_e es la concentración del soluto fijada por adsorción en el equilibrio mg/g.

k_2 es la constante de la ecuación que se expresa en g/mg min.

Por integración de esta ecuación entre las condiciones límite $t=0, q_t=0$ y $t=t, q_t=q_t$, se puede obtener:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (\text{IV.10.a})$$

donde:

$k_2 q_e^2$ es la velocidad de adsorción inicial que se expresa en mg/g.min. En las tablas siguientes este parámetro se representa por h .

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{IV.10.b})$$

Los parámetros cinéticos de esta ecuación, q_e y k_2 , se obtienen por regresión lineal (Djeribi, 2008) y no lineal de la misma (Al-Ghouti, 2005).

IV.4.1.3 Ecuación de Elovich

Es una ecuación que ha sido utilizada inicialmente para la descripción de la cinética de quimisorción de gases en superficies solidas, pero son muchos los autores que han aplicado este modelo en casos de adsorción de contaminantes en medio líquido (Chenug, 2000), (Günay, 2007), entre otros.

Según Peers (1965), este modelo viene dado por la siguiente expresión:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \quad (\text{IV.11})$$

donde

-a- es una constante del modelo y representa la velocidad de la adsorción inicial, expresada en mg/g.min

-b- es otra constante de la ecuación Elovich, expresada en g/mg.

La integración de esta ecuación en las condiciones límite $t=0, q_t=0$ y $t=t, q_t=q_t$, conduce a:

$$q_t = \frac{1}{b} \log(1 + abt) \quad (\text{IV.11.a})$$

que se puede simplificar (Ayoob 2008):

$$q_t = \frac{1}{b} \log(ab) + \frac{1}{b} \log(t) \quad (\text{IV.11 b})$$

Los parámetros cinéticos de esta ecuación -a- y -b- se obtienen por regresión lineal de la misma, o de la representación grafica de q_t frente a $\log(t)$.

Para el estudio cinético se han empleado las siguientes condiciones experimentales: las concentraciones iniciales del metal han estado comprendidas entre 5-100 mg/L, las temperaturas utilizadas han sido 5, 20, 50 y 70 °C, la cantidad de biomasa ha sido 7,5g, la agitación ha sido de 117rpm, el pH inicial entre 2,8-3,5 y el tiempo 90 y 360min. Los valores de q_t se han obtenido mediante el siguiente balance de materia citado antes

$$q_t = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (\text{IV.12})$$

donde

C_i y C_f son la concentración inicial y final del hierro en la solución, en mg/l

m es la cantidad de hueso de aceituna usada durante los experimentos, en g.

V es volumen de la solución inicial del hierro, en este caso 200 ml.

q_t es la capacidad de adsorción del hierro por el hueso de aceituna durante un tiempo t , en mg/g.

En las figuras IV.25 a IV.28 se han representado los valores de q_t frente al tiempo. De la observación de dichas graficas se deduce la influencia de la concentración, la temperatura y el tiempo en la cinética de la adsorción del hierro por el hueso de aceituna.

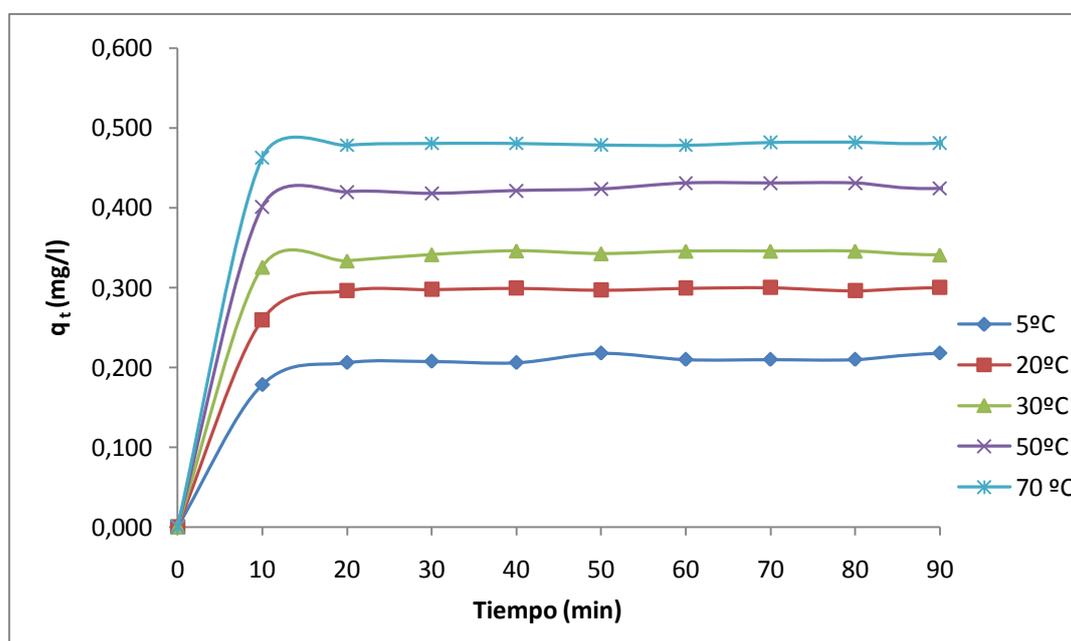


Figura IV. 25. Influencia de la temperatura y el tiempo en la cinética de la adsorción del hierro con el hueso de aceituna.

$C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $V = 200 \text{ ml}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $\text{pH} = 2,9$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$, $\text{tiempo} = 90 \text{ min}$.

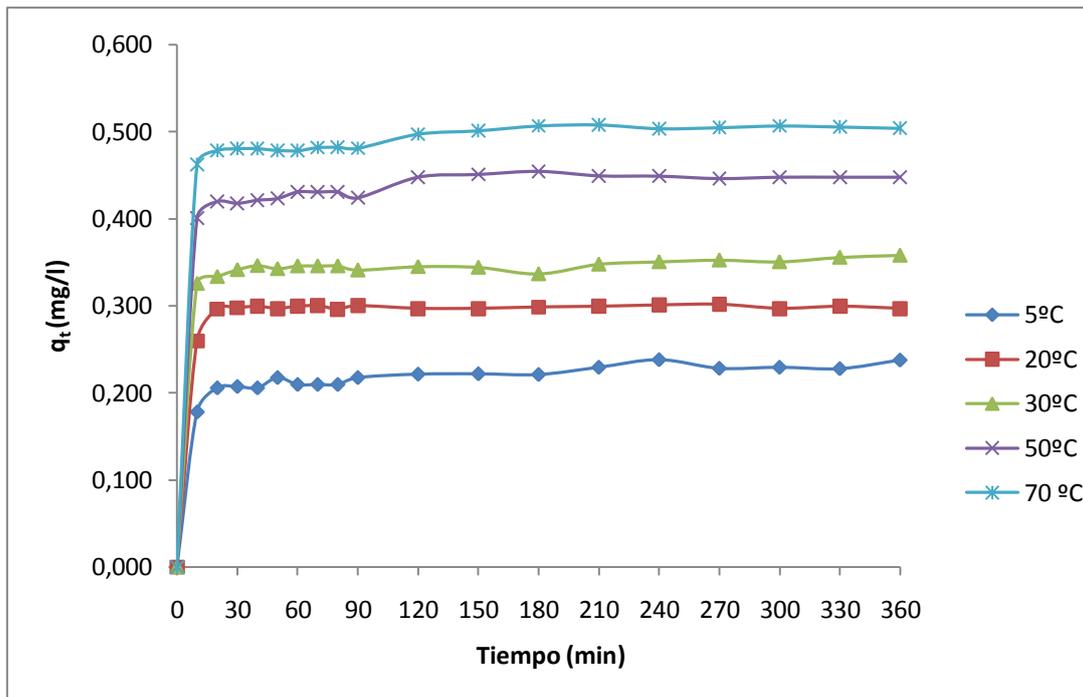


Figura IV. 26. Influencia de la temperatura y el tiempo en la cinética de la adsorción del hierro con el hueso de aceituna.

$C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $V = 200 \text{ ml}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $pH = 2,9$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$, $\text{tiempo} = 360 \text{ min}$.

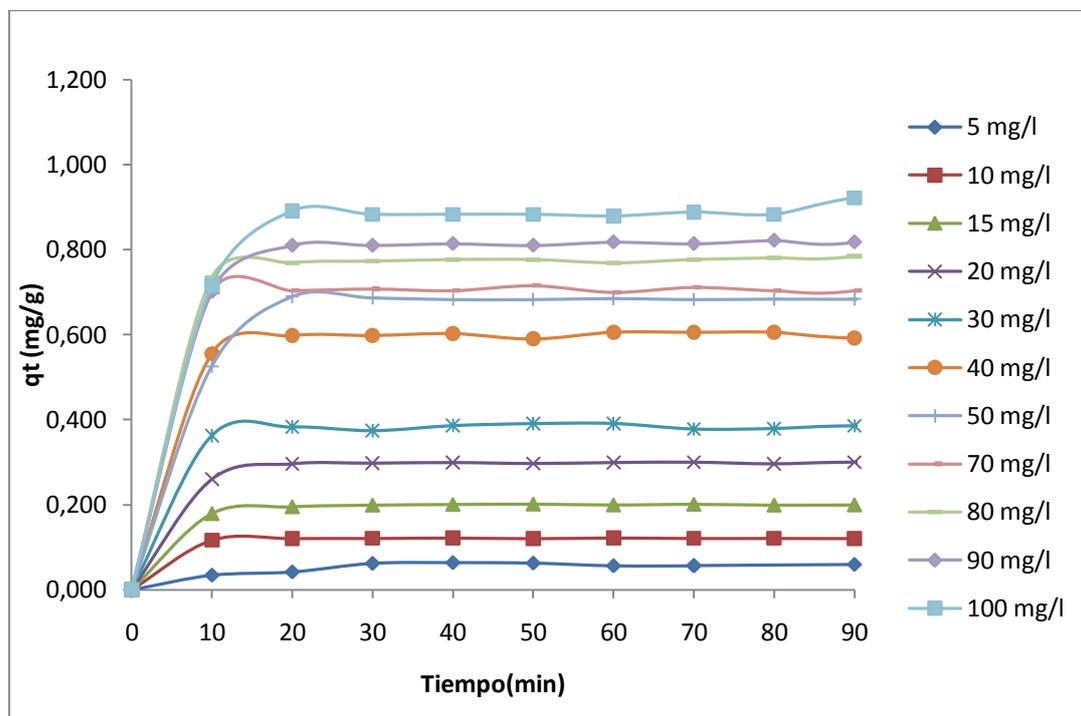


Figura IV. 27. Influencia de la concentración del hierro y del tiempo en la cinética de la adsorción del hierro con el hueso de aceituna.

$C_0 = 5\text{-}100 \text{ mg/L}$, $V = 200 \text{ ml}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $pH = 3,5\text{-}2,4$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$, $\text{tiempo} = 90 \text{ min}$

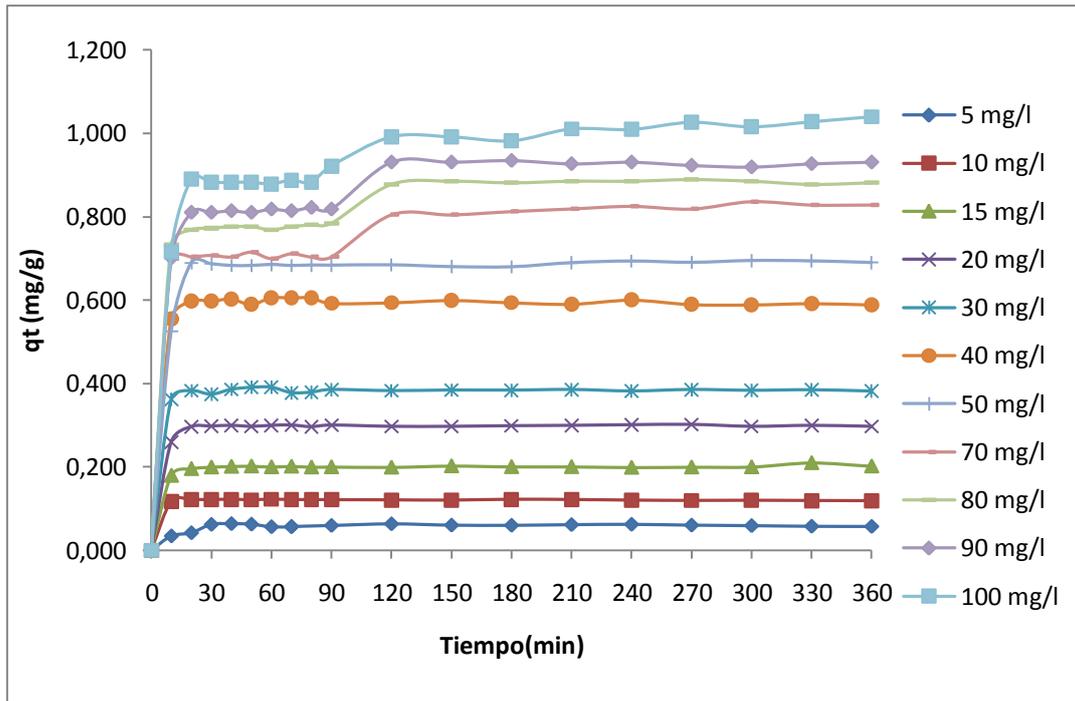


Figura IV. 28. Influencia de la concentración del hierro y del tiempo en la cinética de la adsorción del hierro con el hueso de aceituna

$C_0 = 5-100 \text{ mg/L}$, $V = 200 \text{ ml}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $pH = 3,5-2,4$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$, $\text{tiempo} = 360 \text{ min}$.

En las tablas IV.27 y IV.28 se encuentran los parámetros cinéticos de los tres modelos matemáticos elegidos para este estudio.

Tabla IV. 27. Parámetros cinéticos de los ajustes matemáticos de los tres modelos usados en la adsorción del hierro con el hueso de aceituna

$C_0 = 20 \text{ mg/l}$, $m = 7,5$, $V = 200\text{ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$, $pH_0 = 2,96$, $Tiempo = 360 \text{ min}$.

		Temperaturas °C				
Tiempo 360min	Parámetros	5	20	30	50	70
Pseudo primer orden $q_t = q_e(1 - e^{-t k_1})$	q_e	0,221	0,298	0,346	0,438	0,493
	k_1	0,938	1,101	1,102	1,041	1,078
	r^2	0,967	0,999	0,995	0,986	0,989
Pseudo segundo orden $q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	q_e	0,229	0,302	0,349	0,446	0,501
	k_2	1,437	2,796	3,584	1,601	1,912
	h	0,075	0,256	0,504	0,333	0,478
	r^2	0,986	0,995	0,997	0,994	0,994
Elovich $q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$	a	99,66	960	4900	8000	12000
	b	61,13	52,14	49,26	39,64	35,78
	r^2	0,989	0,946	0,963	0,983	0,981

Tabla IV. 28. Parámetros cinéticos de los ajustes matemáticos de los tres modelos usados en la adsorción del hierro con el hueso de aceituna.

$C_0 = 20 \text{ mg/l}$, $m = 7,5$, $V = 200$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$, $pH_0 = 2,96$, $tiempo = 90\text{min}$.

		Temperaturas °C				
Tiempo 90 min	Parámetros	5	20	30	50	70
Pseudo primer orden $q_t = q_e(1 - e^{-t k_1})$	q_e	0,211	0,301	0,344	0,424	0,480
	k_1	0,965	0,985	1,044	1,003	0,989
	r^2	0,997	0,999	0,996	0,999	0,999
Pseudo segundo orden $q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	q_e	0,220	0,309	0,350	0,431	0,484
	k_2	1,491	2,100	4,140	3,217	4,566
	h	0,072	0,201	0,504	0,597	1,069
	r^2	0,996	0,996	0,998	0,999	0,999
Elovich $q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$	a	1052	16400	15940	15890	15960
	b	72,29	59,63	50,68	40,65	35,57
	r^2	0,992	0,993	0,992	0,994	0,991

Los parámetros cinéticos obtenidos por los ajustes a los diferentes modelos para los tiempos ensayados de 90 minutos y 360 minutos, presentan una variación poco significativa entre sí para cada una de las temperaturas salvo algún caso concreto. En general las constantes k_1 y k_2 aumentan con la temperatura como cabía esperar. Los ajustes a los tres modelos han sido posibles en todos los casos, aunque el mejor ajuste se obtiene con el modelo de pseudo segundo orden.

Los valores de q_e , según el ajuste de pseudo primer orden aumentan al aumentar la temperatura, desde 0,211 a 0,480 mg/g al pasar de una temperatura de 5 a 70°C en un intervalo de 90 min. En este caso, el estudio en los dos intervalos de tiempo ensayados no ofrece variación en los resultados ya que los diferentes valores de la constante k_1 del modelo no se modifican significativamente.

Los valores de q_e , según el ajuste de pseudo segundo orden, aumentan con el aumento de la temperatura, pasando de 0,221 a 0,484 mg/g, lo mismo se observa con la velocidad de adsorción que aumenta simultáneamente de 0,072 a 1,069 mg. g/min cuando la temperatura pasa de 5 a 70°C para un intervalo de tiempo de 90 min.

La misma tendencia se observó al estudiar la cinética en 360 min y en un intervalo de temperatura entre 5 y 30°C. Se observa no obstante que a partir de 50°C aunque la capacidad de adsorción sigue aumentando, la velocidad y la constante k_2 descienden, lo que puede indicar una variación en el proceso de adsorción, por ejemplo en lugar de realizarse en una monocapa se realice en dos o más capas superficiales, al mismo tiempo que se produce una disminución de la velocidad del proceso.

El valor de la constante -b- del modelo de Elovich disminuye con el aumento de la temperatura pasando del valor de 72,29 a 35,57 g/mg cuando la temperatura cambia de 5° a 70°C, algo que ya fue confirmado por Yutaka (1960). El valor de la constante -a-, que representa la velocidad de adsorción, aumenta con el aumento de la temperatura, variando de un valor de 1052 a 15960 mg/g.min cuando la temperatura aumenta de 5 a 70°C.

El buen ajuste de este modelo indica que la adsorción del hierro con el hueso de aceituna puede ser de tipo químico ya que es un modelo utilizado para la cinética de adsorción química.

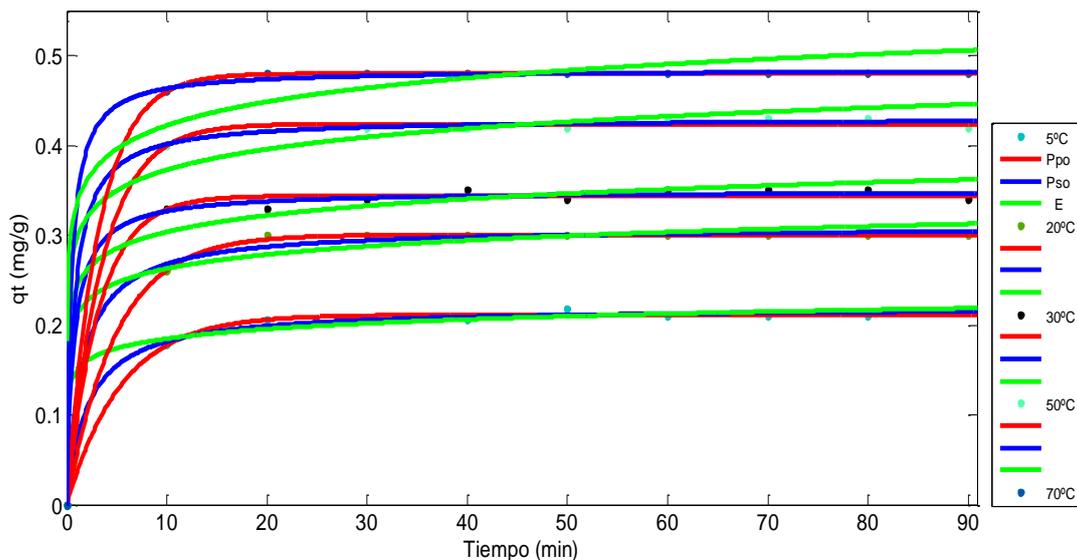


Figura IV. 29. Ajuste matemáticos de los tres modelos

$C_0 = 20 \text{ mg/l}$, $m = 7,5$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$, $pH_0 = 2,96$, $T = 5-70^\circ\text{C}$, $t = 90\text{min}$.

*Ppo=Pseudo primer orden, Pso=Pseudo segundo orden, E=Elovich

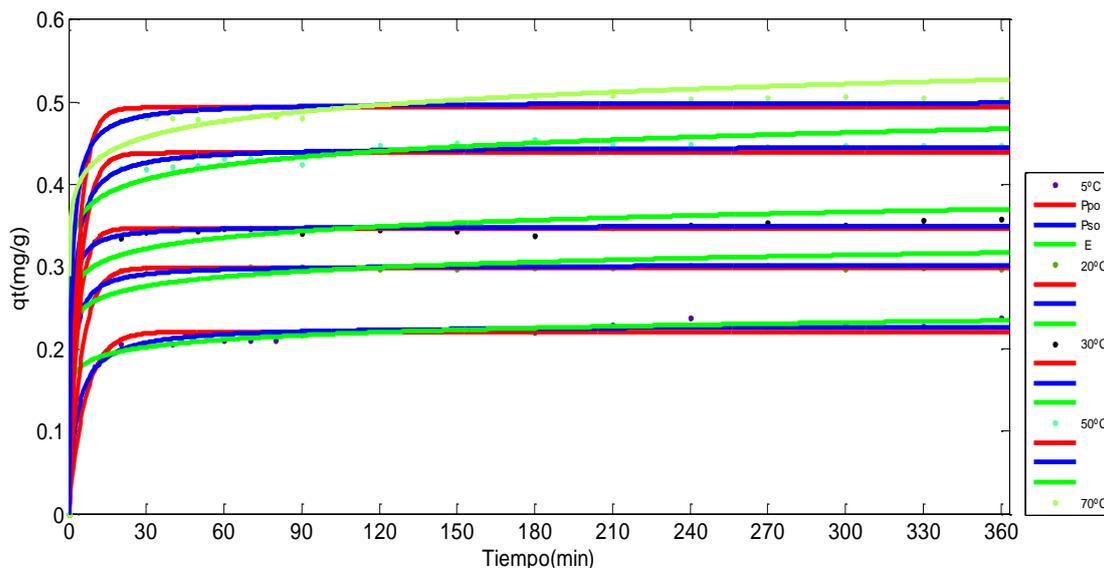


Figura IV. 30 Ajuste matemáticos de los tres modelos

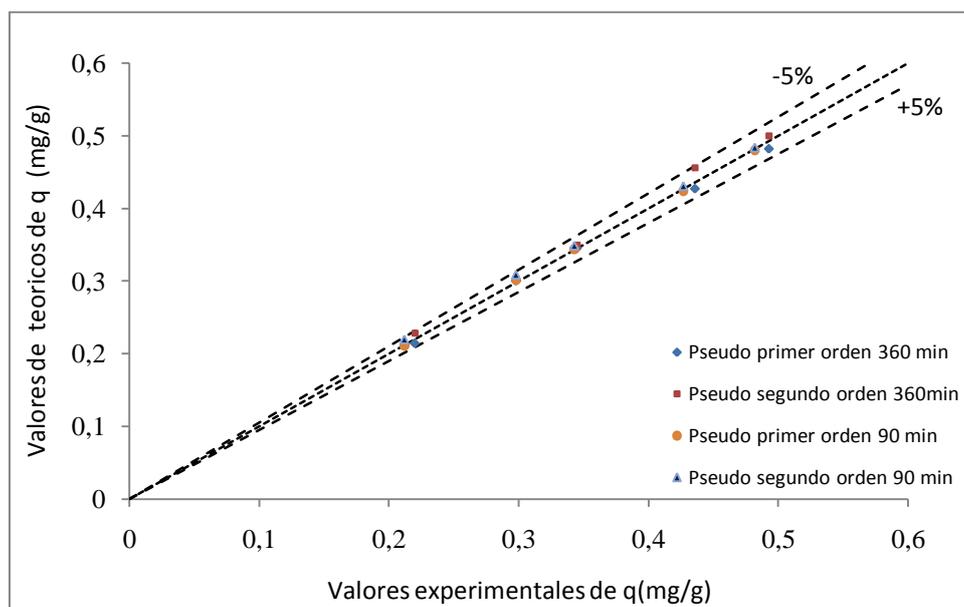
$C_0 = 20 \text{ mg/l}$, $m = 7,5$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$, $pH_0 = 2,96$, $T = 5-70^\circ\text{C}$, $t = 360\text{min}$.

*Ppo =Pseudo primer orden, Pso =Pseudo segundo orden, E =Elovich

Con objeto de cuantificar las desviaciones entre los valores experimentales y los teóricos deducidos de los modelos empleados, en la tabla IV.29 se encuentran estos valores y en la figura IV.31 se han representado los valores teóricos frente a los experimentales, acotados para un margen de error del $\pm 5\%$. Todos los puntos están dentro de este margen.

Tabla IV. 29. Valores de q_t experimentales y teóricos obtenidos para los distintos modelos.

Parámetros	Temperaturas °C				
	5	20	30	50	70
Tiempo 360 min					
q_t experimental	0,220	0,298	0,345	0,436	0,493
q_t Pseudo primer orden	0,214	0,300	0,345	0,427	0,482
q_t Pseudo segundo orden	0,228	0,303	0,349	0,456	0,500
Tiempo 90min					
q_t experimental	0,212	0,298	0,343	0,427	0,482
q_t Pseudo primer orden	0,211	0,301	0,344	0,424	0,480
q_t Pseudo segundo orden	0,220	0,309	0,349	0,431	0,484

Figura IV. 31. Variación de los valores experimentales y teóricos de q_t

La diferencia entre los valores experimentales y los valores obtenidos por los ajustes matemáticos elegidos de la capacidad de adsorción de hierro con el hueso de aceituna (q_t) están en un intervalo de confianza del 5%.

A continuación se realiza el estudio cinético también en un intervalo de tiempo de 90 y 360 minutos a una temperatura constante de 20°C y con distintas concentraciones iniciales de hierro, para ello se empleó un intervalo de concentraciones iniciales de hierro entre 5-100

mg/L, una cantidad de hueso de aceituna de 7,5g y agitando a una velocidad constante de 117 rpm, $2,3 < \text{pH} < 3,5$.

En la tabla IV.30 se encuentran los valores de los parámetros de los tres modelos, que se han representado en las figuras IV.32 y IV.3.

Los resultados experimentales se ajustaron mediante regresión no lineal a los tres modelos citados anteriormente.

Tabla IV. 30. Parámetros cinéticos obtenidos para los tres ajustes matemáticos, condiciones experimentales

$C_0 = 5-100 \text{ mg/L}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $V = 200 \text{ ml}$, $2,3 < \text{pH} < 3,5$, $T = 20^\circ \text{C}$, $V \text{ agitation} = 117 \text{ rpm}$, $\text{tiempo} = 360 \text{ min}$.

		Concentración inicial de hierro (mg/L)								
Tiempo 360 min	P.*	5	10	15	20	30	40	50	70	100
Pseudo primer orden $q_t = q_e(1 - e^{-t k_1})$	q_e	0,059	0,127	0,199	0,300	0,383	0,596	0,688	0,767	0,940
	k_1	1,01	1,177	1,196	1,014	1,286	1,268	1,089	1,095	0,953
	r^2	0,977	0,904	0,984	0,999	0,998	0,998	0,997	0,912	0,922
Pseudo segundo orden $q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	q_e	0,062	0,122	0,203	0,303	0,385	0,600	0,690	0,793	1,001
	k_2	2,178	8,122	3,743	2,795	2,795	2,523	2, 898	0,542	0,224
	h	0,008	0,120	0,154	0,256	0,414	0,908	1,379	0,340	0,224
	r^2	0,973	0,990	0,988	0,995	0,997	0,994	0,999	0,939	0,959
Elovich $q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$	a	1,467	744,3	1546	15820	16000	16170	16150	3103	124,5
	b	180,4	135	82,45	62,21	47,55	29,85	25,17	20,49	12,8
	r^2	0,914	0,935	0,952	0,962	0,953	0,943	0,955	0,974	0,979

P.* = Parámetros

Tabla IV. 31. Parámetros cinéticos obtenidos para los tres ajustes matemáticos, condiciones experimentales.

$C_0 = 5-100\text{mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $V = 200\text{ ml}$, $2,3 < \text{pH} < 3,5$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{agitation} = 117\text{ rpm}$, $\text{tiempo} = 90\text{min}$.

		Concentración inicial de hierro (mg/L)								
Tiempo 90min	P.*	5	10	15	20	30	40	50	70	100
Pseudo primer orden $q_t = q_e(1 - e^{-t k_1})$	q_e	0,059	0,135	0,199	0,301	0,383	0,599	0,687	0,717	0,892
	k_1	0,717	0,841	0,856	0,985	0,841	1,199	0,768	1,175	0,793
	r^2	0,924	0,962	0,995	0,999	0,998	0,999	0,997	0,981	0,978
Pseudo segundo orden $q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	q_e	0,065	0,126	0,204	0,309	0,388	0,599	0,718	0,732	0,933
	k_2	2,087	5,000	3,336	2,100	3,597	2,163	0,516	1,496	0,418
	h	0,009	0,079	0,138	0,201	0,541	0,776	0,266	0,802	0,363
	r^2	0,899	0,990	0,998	0,998	0,998	0,996	0,987	0,984	0,985
Elovich $q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$	a	0,077	7046	11050	16400	19420	19360	380	19100	1249
	b	95,41	145,6	88,62	59,63	45,78	28,51	18,89	23,78	15,65
	r^2	0,899	0,991	0,996	0,993	0,991	0,992	0,974	0,985	0,984

P.* = Parámetros

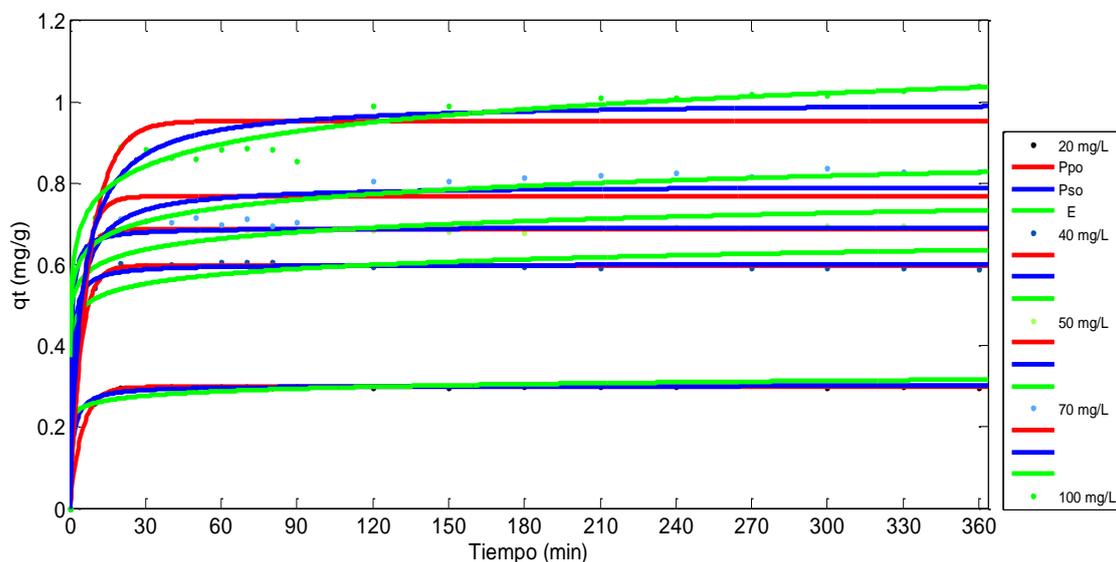


Figura IV. 32. Ajuste matemáticos de los tres modelos

$C_0 = 20-100\text{ mg/l}$, $m = 7,5$, $V = 200\text{ ml}$, V de agitación = 117 rpm, $\text{pH}_0 = 2,3 < \text{pH} < 2,96$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 360\text{min}$.

*Ppo = Pseudo primer orden, Pso = Pseudo segundo orden, E = Elovich

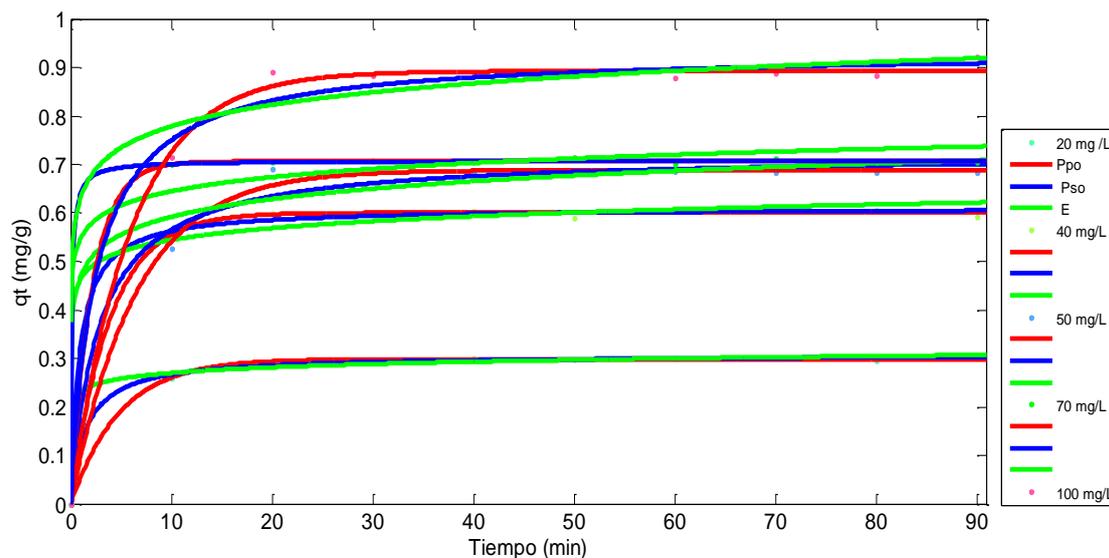


Figura IV. 33 Ajuste matemáticos de los tres modelos

$C_0 = 20-100 \text{ mg/l}$, $m = 7,5$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ de agitación} = 117 \text{ rpm}$, $pH_0 = 2,3 < pH < 2,96$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$.

*Ppo =Pseudo primer orden, Pso =Pseudo segundo orden, E =Elovich

Según el ajuste de pseudo primer orden, la capacidad de adsorción aumenta con el aumento de la temperatura, el valor de q_e pasa de 0,059 a 0,892 mg/g cuando la concentración inicial del metal aumenta de 5 a 100 mg/L durante 90 minutos, el estudio de los dos intervalos de tiempo no conduce a variación en los resultados ya que los diferentes valores de k_1 del modelo no presenta variación significativa.

Según los resultados obtenidos por el ajuste matemático del modelo de pseudo segundo orden durante 90 minutos, la capacidad de adsorción q_e aumenta con el aumento de la concentración del metal pasando de un valor de 0,065 a 0,933 mg/g cuando la concentración del metal varía de 5 a 100 mg/L, la velocidad de la adsorción también aumenta de 0,009 a 0,802 mg.g/min cuando la concentración inicial del metal varía de 5 a 70 mg/L. Se observa que a la concentración de 100 mg/L la velocidad de adsorción disminuye a 0,340 mg /g. min. Lo mismo se puso de manifiesto en el estudio cinético para el tiempo de 360 minutos ya comentado, con la diferencia de que la velocidad de adsorción empieza a disminuir desde la concentración inicial del metal 70 mg/L. Esta diferencia en la velocidad de adsorción ya se interpreto como una posible modificación del proceso de adsorción debida a la temperatura. Estos resultados ahora obtenidos confirman dicha hipótesis.

El valor de la constante -b- del modelo de Elovich disminuye con el aumento de la concentración inicial del metal. A título de ejemplo, durante 90 minutos de cinética, los

valores de la constante b varían de 95,41 a 15,65 g/mg al aumentar la concentración del hierro de 5 a 100mg/L.

Chenug (2000) afirma que el ajuste de los valores experimentales obtenidos durante la adsorción de cadmio con el carbón activo de hueso de animales se ajustan mejor con la ecuación de Elovich, que es típica para la adsorción de tipo químico, en este caso es por sustitución de calcio, y también se ajustan los valores a la ecuación de pseudo segundo orden. El modelo pseudo primer orden presenta un buen ajuste pero no es aplicable en todo el periodo de la adsorción.

Con objeto de cuantificar las desviaciones entre los valores experimentales y los teóricos deducidos de los modelos empleados, en la tabla IV.32. se encuentran estos valores y en la grafica IV.34 se han representado los valores teóricos frente a los experimentales, acotados para un margen de error del $\pm 15\%$. Todos los puntos están dentro de este margen aunque la mayoría responden a un error inferior al $\pm 8\%$.

Tabla IV. 32. Valores experimentales y teóricos obtenidos para la capacidad de adsorción del hierro con el hueso de aceituna q_t en función de la concentración inicial del hierro.

	Concentración inicial de hierro (mg/L)								
	5	10	15	20	30	40	50	70	100
Cinética 360min									
qt experimental	0,059	0,121	0,200	0,298	0,383	0,596	0,687	0,819	1,001
qt Pseudo primer orden	0,059	0,127	0,199	0,300	0,383	0,596	0,688	0,767	0,940
qt Pseudo segundo orden	0,062	0,122	0,203	0,303	0,385	0,600	0,690	0,793	1,001
Cinética 90min									
qt experimental	0,058	0,134	0,198	0,298	0,383	0,599	0,607	0,650	0,888
qt Pseudo primer orden	0,059	0,135	0,199	0,300	0,383	0,599	0,687	0,717	0,892
qt Pseudo segundo orden	0,065	0,135	0,204	0,308	0,388	0,599	0,718	0,732	0,933

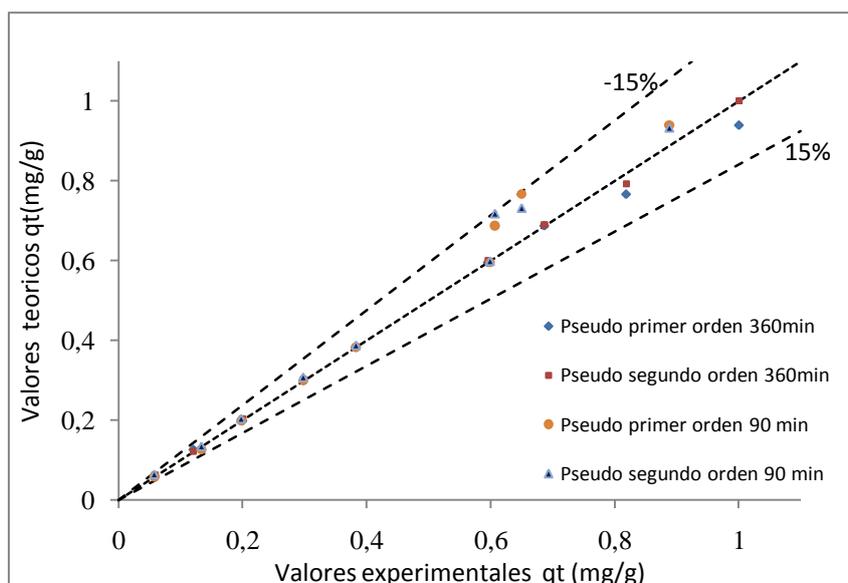


Figura IV. 34. Variación de los valores experimentales y teóricos de q_t en función de variación de concentración inicial del metal

La diferencia entre los valores experimentales y los valores obtenidos por los ajustes matemáticos elegidos, de la capacidad de adsorción de hierro con el hueso de aceituna (q_t) en función de la concentración inicial del metal, se encuentran en un intervalo de confianza de $\pm 15\%$.

IV.1 Estudio del equilibrio

Una de las características de la adsorción en solución es que implica una competición entre el disolvente y el soluto. En el caso de la adsorción en solución, la “adsorción evidente” de un soluto en la interface sólido-líquido, es evaluada generalmente midiendo la disminución de su concentración cuando entra en contacto con el adsorbente. La isoterma de la adsorción se representa como adsorción evidente del soluto frente a la concentración de equilibrio.

En el caso de concentraciones bajas del adsorbato (que es el caso de la mayoría de los usos prácticos de la adsorción), las isotermas de adsorción presentan dos formas principales (Giles y Smith, 1974): Isoterma tipo L e isoterma tipo S

La primera tiene forma convexa en relación con el eje de la concentración, análoga a la isoterma tipo I de la clasificación de IUPAC y la segunda es cóncava, análoga a los tipos III o V de la misma clasificación (ver figura IV.2.)

La isoterma tipo L, tiene una meseta bien definida y se asocia generalmente a la adsorción de la capa monomolecular del soluto y de la competición mínima del disolvente.

La isoterma tipo S pone de manifiesto un equilibrio distinto entre el adsorbato - adsorbente y las interacciones entre adsorbato – adsorbato, estos últimos son probablemente responsables de un mecanismo “cooperativo” de la adsorción que produce una oscilación ascendente sobre la primera parte de la isoterma de la adsorción.

En general, dependiendo de la naturaleza de la adsorción, se puede elegir ajustar los resultados a un modelo matemático u otro. En nuestro caso los valores experimentales se han ajustado a los modelos de Langmuir y Freundlich, dos modelos bastante usados en la bibliografía por su simplicidad y el buen ajuste en el caso de adsorción de iones metálicos. También puede ser útil el modelo de Sips, que combina a los dos anteriores.

Las isothermas de adsorción de naturaleza química presentan el relleno de una capa monomolecular limitada, por eso estas isothermas están de acuerdo con el modelo Langmuir (Rouquerol, 1999).

IV.4.2.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir (1918) fue desarrollado para los procesos de adsorción gas-sólido utilizando carbón activo como adsorbente y en general es aplicable a muchos procesos de adsorción de un soluto desde una fase líquida por una fase sólida. Este modelo supone que la atracción y posterior unión entre el metal y la superficie adsorbente es debida a fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals). Por otro lado supone que la adsorción tiene lugar en centros activos de la superficie del adsorbente y que una vez que el ion metálico ocupa un centro activo no ocurre otra adsorción en este mismo punto.

La ecuación de la isoterma de Langmuir se expresa como:

$$q_{eq} = \frac{K_L q_{max} C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (IV.13)$$

Se puede linealizar de la forma siguiente:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L * q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \quad (IV.13.a)$$

donde:

q_{eq} son los mg del metal acumulado por g de de biomasa.(mg/g)

C_{eq} los mg de metal residual en la solución (mg/L).

q_{max} y K_L son las constantes de la ecuación de Langmuir, que se pueden determinar a partir de la representación gráfica de la ecuación o de su forma linealizada. Representan la capacidad

máxima de adsorción para una monocapa completa expresada en mg/g y la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato en L/mg respectivamente.

IV.4.2.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich procede de la relación de tipo potencial entre el soluto adsorbido y la concentración de equilibrio de un metal en disolución que fue encontrada por dicho autor. El modelo supone a diferencia del de Langmuir que la superficie del adsorbente no es monocapa y es heterogénea y que los puntos activos tienen distintas afinidades. Primero se ocupan los de mayor afinidad y después se van ocupando el resto. Freundlich propone igual que Langmuir que la unión entre adsorbente y adsorbato es de tipo físico, es un modelo que se aplicado mucho en adsorción de metales en soluciones y para adsorbentes con superficie heterogénea. (Chen, 1999), (Ran, 2000).

La ecuación de la isoterma de Freundlich se puede expresar como:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n_F} \quad (IV.14)$$

donde

K_F y n_F son constantes que incorporan todos los parámetros que afectan el proceso de la adsorción, tal como capacidad de la adsorción (Tella, 2007) e intensidad, respectivamente.

La linealización de esta ecuación tomando logaritmos en ambos miembros conduce a:

$$\log q_{eq} = \frac{1}{n_F} \text{Log} C_{eq} + \text{Log} K_F \quad (IV.14.a)$$

La representación gráfica de las dos formas permiten determinar las constantes de la ecuación K_F y n_F .

IV.4.2.3 Modelo de Sips

La isoterma de Sips combina los dos modelos citados anteriormente. Se utiliza especialmente para describir superficies heterogéneas. Este modelo viene expresado según Sips (1948) mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{max} K_S C_{eq}^{1/n_S}}{1 + K_S C_{eq}^{1/n_S}} \quad (IV.15)$$

donde todos los parámetros tienen el mismo significado que las isotermas de Langmuir y Freundlich.

A partir de esta expresión y mediante regresión no lineal se puede obtener los parámetros del modelo q_{max} , K_S y n_S

A bajas concentración del adsorbato, la isoterma se reduce a la isoterma de Freundlich y a altas concentración del adsorbato la isoterma predice una capacidad de biosorción en monocapa característica de Langmuir (Günay, 2007).

En este trabajo el ajuste matemático se realizó a la forma no lineal de estos modelos y las constantes han sido obtenidas utilizando el Matlab.

Las condiciones experimentales para el estudio del equilibrio, en este caso, son:

Las concentraciones inicial del metal: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70, 80, 90 y 100 mg/L, las temperaturas: 5, 20, 50 y 70 °C, la cantidad de biomasa:7,5g, la agitación:117rpm, pH sin modificación entre 2,8-3,5, el tiempo: 90 min y 360min.

En las tablas IV.33 y IV 34 se encuentran las diferentes condiciones experimentales iniciales en cuanto a la variación del metal y las temperaturas del trabajo junto con los valores de las concentraciones de hierro residuales al equilibrio (C_{eq} (mg/L)) y las capacidades de adsorción de hierro con el hueso de aceituna (q_{eq} (mg/g)) que son los dos parámetros claves para los ajustes matemáticos realizados a continuación, y en la Figura IV. 35y IV.36 se encuentran representadas las isotermas (q_{eq} frente C_{eq}).

Tabla IV. 33. Parámetros empleados en el ajuste matemático para el estudio del equilibrio durante 90 minutos del experimento.

Equilibrio 90 min	C_{eq} (mg/L)	Concentraciones iniciales (mg/L)								
Temperatura°C	q_{eq} (mg/g)	5	10	15	20	30	40	50	70	100
5	C_{eq}	3,807	8,108	7,595	12,087	20,886	31,751	42,085	59,300	88,180
	q_{eq}	0,032	0,051	0,197	0,211	0,243	0,256	0,249	0,285	0,315
20	C_{eq}	2,744	4,844	7,497	8,806	15,625	17,488	24,345	47,031	70,331
	q_{eq}	0,060	0,137	0,200	0,298	0,383	0,600	0,666	0,705	0,873
30	C_{eq}	2,534	4,960	6,767	7,770	13,775	20,918	25,252	44,230	64,375
	q_{eq}	0,065	0,134	0,219	0,342	0,433	0,508	0,659	0,687	0,950
50	C_{eq}	1,848	4,608	6,454	4,090	11,451	19,462	27,388	40,021	61,710
	q_{eq}	0,084	0,143	0,228	0,424	0,494	0,547	0,603	0,799	1,021
70	C_{eq}	1,303	2,797	3,888	1,968	10,143	10,850	12,476	25,712	47,380
	q_{eq}	0,098	0,192	0,296	0,480	0,529	0,777	1,000	1,181	1,403

Tabla IV. 34. Parámetros empleados en el ajuste matemático para el estudio del equilibrio durante 120 minutos del experimento.

Equilibrio		Concentraciones iniciales (mg/L)								
360 min	C_{eq} (mg/L)	5	10	15	20	30	40	50	70	100
Temperatura°C	q_{eq} (mg/g)	5	10	15	20	30	40	50	70	100
5	C_{eq}	3,703	8,294	7,643	11,755	20,668	30,034	40,086	59,237	88,150
	q_{eq}	0,035	0,045	0,196	0,220	0,249	0,254	0,264	0,287	0,316
20	C_{eq}	2,810	5,150	7,530	8,820	15,630	17,510	24,320	42,740	65,190
	q_{eq}	0,059	0,121	0,200	0,298	0,383	0,596	0,687	0,819	1,001
30	C_{eq}	2,582	4,738	6,392	7,043	13,747	17,787	24,829	38,237	62,200
	q_{eq}	0,064	0,140	0,230	0,346	0,433	0,590	0,671	0,847	1,008
50	C_{eq}	1,956	3,882	5,661	3,357	12,142	17,656	22,289	37,037	55,487
	q_{eq}	0,081	0,163	0,249	0,444	0,476	0,596	0,739	0,879	1,187
70	C_{eq}	1,096	3,000	3,075	1,179	6,445	9,139	6,520	23,050	43,450
	q_{eq}	0,104	0,187	0,318	0,502	0,628	0,823	1,159	1,252	1,508

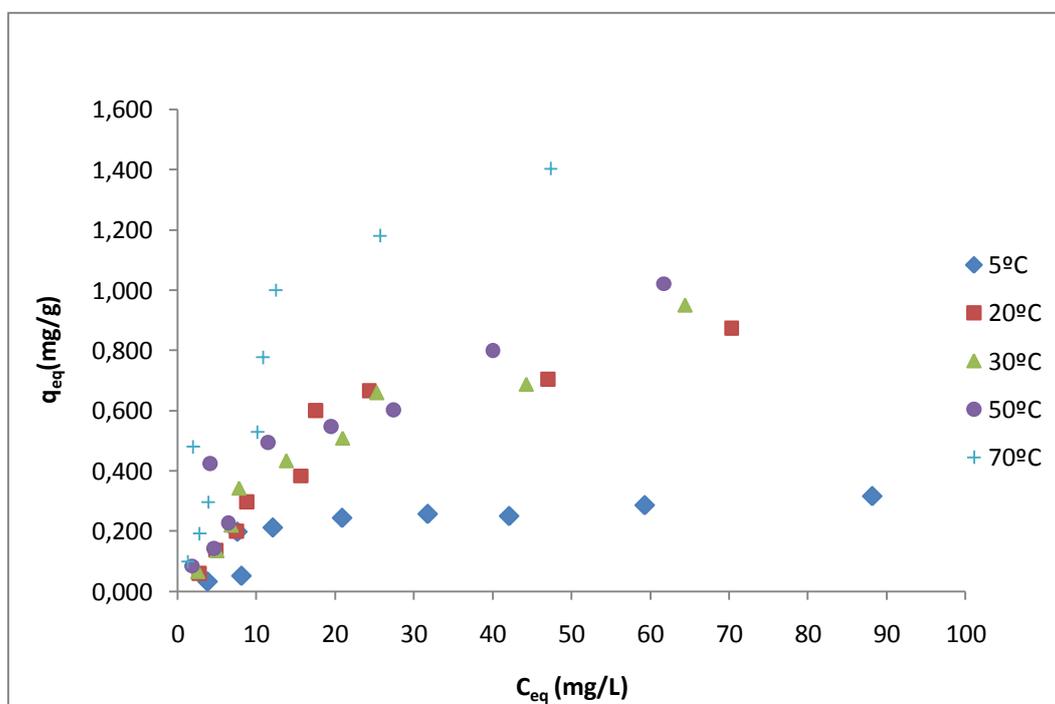


Figura IV. 35. Isotermas de adsorción de hierro con el hueso de aceituna a diferentes temperaturas durante 90 min

$C_0 = 5-100$ mg/L, $m = 7,5$ g, $T = 20^\circ\text{C}$, $2,8 < \text{pH} < 3,5$, $V = 200$ ml, V agitación = 117rpm, tiempo = 90 min

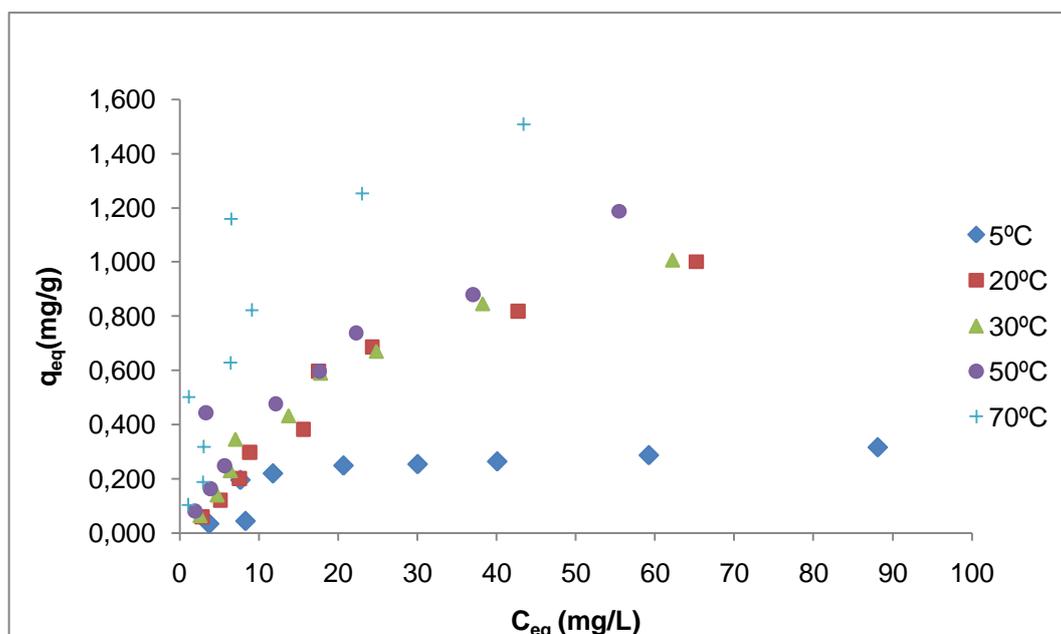


Figura IV. 36. Isotermas de adsorción de hierro con el hueso de aceituna a diferentes temperaturas durante 360min.

$C_0 = 5-100\text{mg/L}$, $m = 7,5\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $2,8 < \text{pH} < 3,5$, $V = 200\text{ml}$, $V \text{ agitación} = 117\text{rpm}$, tiempo = 360min

En todos los experimentos desarrollados a lo largo de este trabajo, se puede deducir que el equilibrio se alcanza entre los 10 y 20 minutos de contacto, no habiendo variación en los resultados obtenidos a lo largo del tiempo restante del experimento.

Solo en dos casos se ha observado que en el proceso pueden diferenciarse dos intervalos de equilibrio consecutivos, uno a partir de 10 minutos durando hasta 90 minutos y un segundo intervalo de 120 min hasta el fin del experimento (360minutos). Esto se ha observado solo en caso de trabajar con concentraciones altas de hierro a partir de 70 mg/L y con temperaturas altas a partir de 50°C.

En el estudio de este equilibrio, todos los valores de q_{eq} y C_{eq} citados en las dos tablas anteriores son un valor medio de los valores en función de tiempo a partir de 20 min o a partir de 90 min cuando se observa la alteración del primer intervalo de equilibrio en casos de temperaturas altas a partir de 50°C y de concentraciones altas partir mg/L.

Manohar (2001) encuentra un comportamiento parecido trabajando con arcilla para eliminar mercurio partiendo de concentraciones de 100 mg/L. Explica este comportamiento considerando que el primer intervalo de equilibrio es rápido y la fijación más directa y a medida que pasa el tiempo, la fijación ocurre en sitios de menor accesibilidad.

Gómez (2009) afirma que la capacidad de adsorción de tripsina con gel de silicona comercial aumenta con el aumento de la concentración inicial de la enzima y que a concentraciones altas de tripsina la adsorción pasa de ser monocapa a multicapa.

Herrera (2003), explicó que la adsorción de Ag(I) por la alfalfa (*Medicago Sativa*) ocurre en dos intervalos, el primero es rápido y dura casi una hora donde la adsorción de Ag(I) se hace posible mediante el cambio iónico con los grupos carboxilos de la biomasa y el segundo intervalo es lento donde la adsorción de Ag(I) debe a su complejación con los grupos nitrógenos de la biomasa. También la reducción de Ag(I) en la solución debe a su bio-precipitación con los sulfuros que contiene las proteínas presentes en la biomasa.

Sin embargo, el efecto de la temperatura a T° altas pero inferior a 100°C no se encuentra recogido en la bibliografía pero el aumento de adsorción en un momento marcando un segundo intervalo de equilibrio debe al que la temperatura modifico la superficie de la biomasa dejándola con más sitios activos para atraer más iones de hierro.

Para estudiar el equilibrio de la adsorción de hierro con el hueso de aceituna, hace falta representar la capacidad de adsorción en el equilibrio frente a la concentración del metal en equilibrio en la fase líquida, a temperatura constante, según las condiciones experimentales de cada experimento y a cada temperatura, tendremos una isoterma que se puede ajustar a diferentes modelos matemáticos.

En las tablas IV.35 y IV.36 se encuentran los diferentes modelos matemáticos y las constantes que genera cada ajuste de cada isoterma.

Tabla IV. 35. Diferentes parámetros y constantes sacadas del ajuste matemático a las diferentes ecuaciones de equilibrio elegido en este estudio.

$C_0 = 5-100 \text{ mg/L}$, $m = 7,5(\text{g})$, $T = 20^\circ\text{C}$, $2,8 < \text{pH} < 3,5$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ agitación} = 117 \text{ rpm}$, $\text{tiempo} = 90 \text{ min}$

		Temperaturas °C				
Tiempo 90 min	Parámetros	5	20	30	50	70
Langmuir $q_{eq} = \frac{K_L q_{max} C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	q_{max}	0,358	1,203	1,328	1,320	1,907
	K_L	0,074	0,037	0,032	0,041	0,061
	r^2	0,794	0,938	0,960	0,890	0,903
Freundlich $q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n}$	K_F	0,063	0,093	0,085	0,110	0,218
	n_F	2,688	1,852	1,720	1,859	1,945
	r^2	0,711	0,890	0,943	0,912	0,881
Sips $q_{eq} = \frac{q_{max} K_S C_{eq}^{1/n}}{1 + K_S C_{eq}^{1/n}}$	q_{max}	0,289	0,889	1,257	1,151	2,022
	K_S	0,013	0,012	0,031	0,053	0,063
	n_S	0,509	0,605	0,954	1,889	1,064
	r^2	0,814	0,960	0,961	0,918	0,904

Tabla IV. 36. Diferentes parámetros y constantes sacadas del ajuste matemático a las diferentes ecuaciones de equilibrio elegida en este estudio. Condiciones experimentales

$C_0 = 5-100 \text{ mg/L}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $2,8 < \text{pH} < 3,5$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ agitación} = 117 \text{ rpm}$, $\text{tiempo} = 360 \text{ min}$

		Temperaturas °C				
Tiempo (360 min)	Parámetros	5	20	30	50	70
Langmuir $q_{eq} = \frac{K_L q_{max} C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	q_{max}	0,365	1,665	1,559	1,731	1,824
	K_L	0,074	0,024	0,030	0,033	0,106
	r^2	0,775	0,964	0,983	0,914	0,814
Freundlich $q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n}$	K_F	0,066	0,074	0,090	0,112	0,295
	n_F	2,719	1,566	1,667	1,712	2,235
	r^2	0,694	0,932	0,954	0,932	0,783
Sips $q_{eq} = \frac{q_{max} K_S C_{eq}^{1/n}}{1 + K_S C_{eq}^{1/n}}$	q_{max}	0,296	1,134	1,294	1,248	1,767
	K_S	0,013	0,011	0,024	0,050	0,102
	n_S	0,508	0,661	0,838	1,712	0,951
	r^2	0,806	0,978	0,986	0,932	0,814

En general los tres modelos ajustan los datos experimentales, aunque al comparar el r^2 de los mismos, el orden de ajuste sería de mayor a menor: Sips > Langmuir > Freundlich.

En cuanto a las constantes K_L , K_F , K_S que presentan la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato y la capacidad de adsorción, se ve en las tablas que tanto en el estudio durante 90 minutos como en 360 minutos, las constantes aumentan con el aumento de la temperatura, lo que indica que la temperatura es un factor de influencia sobre la adsorción del hierro con el hueso de aceituna. Esto viene también confirmado con los valores de q_{max} en los dos modelos de Langmuir y Sips que siguen aumentando con el aumento de la temperatura, n_S aumenta con el aumento de la temperatura sin embargo n_F se mantiene más o menos constante.

En las figuras IV.37 y IV 38 se encuentran representados los ajustes matemáticos en forma de graficas y de las cuales se han obtenido los valores de las tablas IV.35 y IV.36.

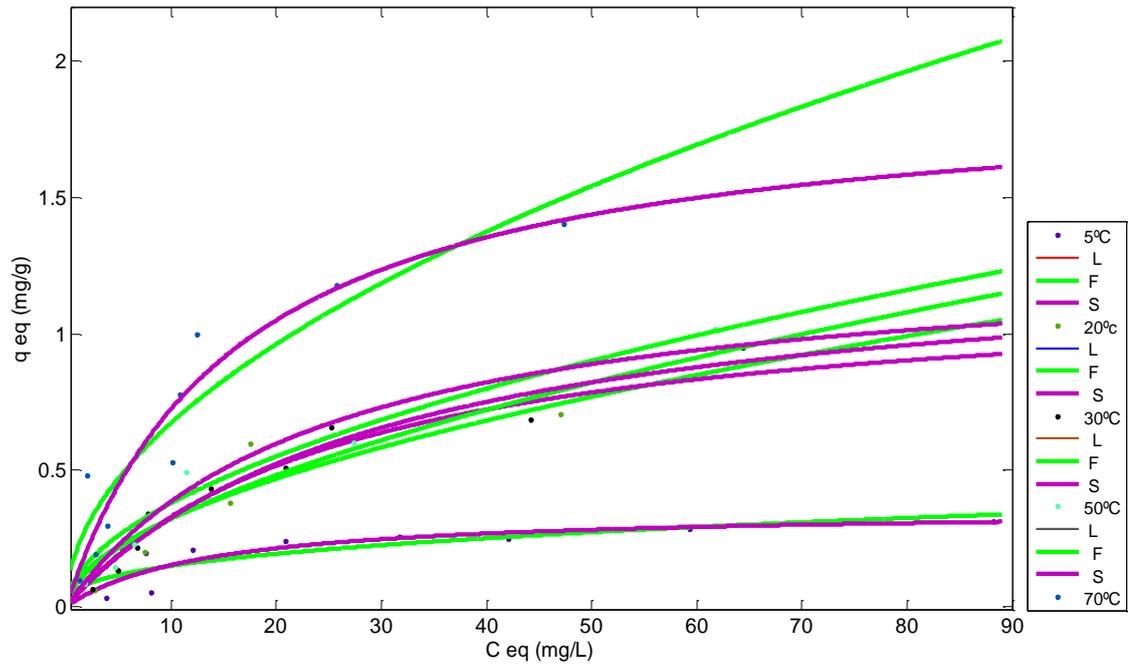


Figura IV. 37 Ajuste matemático de los modelos de equilibrio

$C_0 = 5-100 \text{ mg/L}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $2,8 < \text{pH} < 3,5$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ agitación} = 117 \text{ rpm}$, $\text{tiempo} = 90 \text{ min}$

$L = \text{Langmuir}$, $F = \text{Freundlich}$, $S = \text{Sips}$.

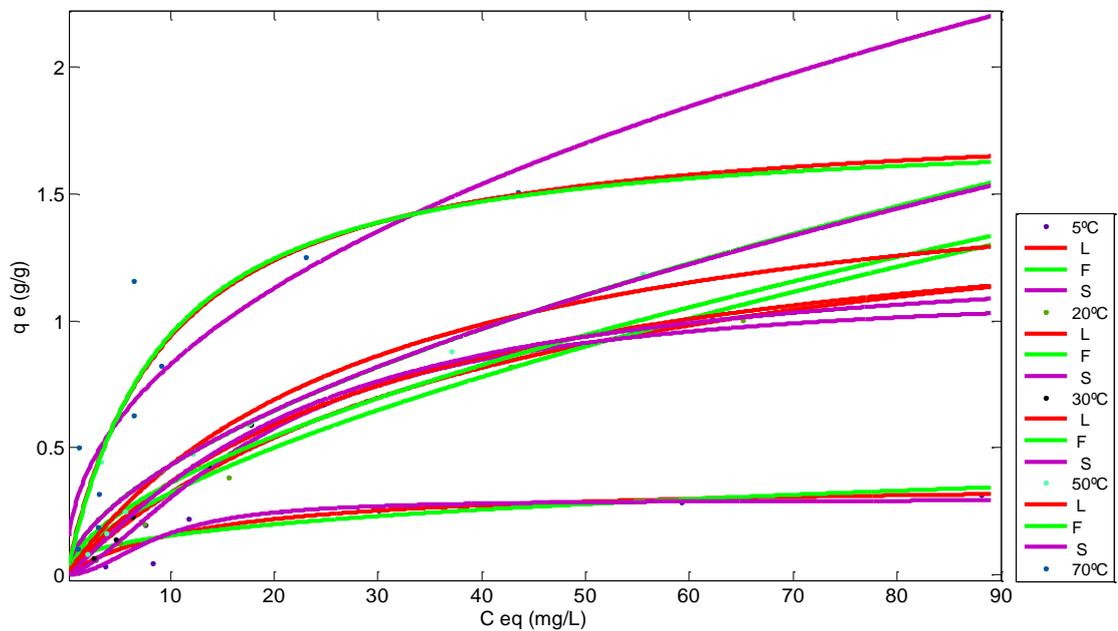


Figura IV. 38. Ajuste matemático de los modelos de equilibrio

$C_0 = 5-100 \text{ mg/L}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $2,8 < \text{pH} < 3,5$, $V = 200 \text{ ml}$, $V \text{ agitación} = 117 \text{ rpm}$, $\text{tiempo} = 360 \text{ min}$

$L = \text{Langmuir}$, $F = \text{Freundlich}$, $S = \text{Sips}$.

En las representaciones gráficas se observa que los ajustes del modelo de Sips y Langmuir coinciden al 100% en el intervalo de tiempo de 90 minutos, demostrando un buen ajuste en comparación con el ajuste del modelo de Freundlich. El ajuste del modelo de Sips es el que mejor representa los valores experimentales estudiando el equilibrio en el intervalo de 360 minutos para temperaturas inferiores a 50°C.

IV.2 Estudio termodinámico del proceso

El estudio de la cinética y el equilibrio permite determinar los parámetros termodinámicos del proceso.

Un parámetro que aporta información directa sobre la naturaleza de la adsorción es la energía de activación E_a , que es la energía necesaria para que una reacción o un proceso puedan tener lugar.

En este sentido, Onyango (2004) cita en su trabajo que si el valor de E_a está comprendido entre 8 y 16 kJ/mol se puede admitir que el mecanismo predominante es el intercambio iónico, mientras que para valores de E_a inferiores a 8 kJ/mol se admite que el proceso de biosorción es de naturaleza física. Estos datos están referidos a la naturaleza de la adsorción de fluoruro con dos tipos de zeolita. El valor obtenido de la energía de activación para este caso de adsorción de fluoruro con zeolita-Al(III), estuvo comprendido entre 11,31 y 12,13 KJ/mol indicando que la adsorción ocurre por cambio iónico. Sin embargo el valor de E_a obtenido en el caso de la adsorción del mismo ion con zeolita-La(III) es del orden de 7,41-7,72 KJ/mol lo que indica que la atracción ha sido de tipo físico.

Al Ghouti (2005) calculó la energía de activación de adsorción de tintes con tierra de diatomeas modificada, a partir de la ecuación de Arrhenius, indicando que cuando el valor de $E_a < 42$ kJ/mol se trata de una adsorción controlada por la difusión y cuando el valor de $E_a > 42$ kJ/mol se trata de una adsorción química.

Akar (2006) afirma que la naturaleza de la adsorción de plomo con hongos *Ganoderma carnosum* es un cambio iónico contando con el valor de la E_a obtenido a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich que según su fórmula permite determinar dicho parámetro.

Ayoob (2008) afirma que cuando el valor de E_a obtenido por la ecuación de Arrhenius está dentro del intervalo 8-25 se trata de una adsorción física, y si es menor de 20 la adsorción física lo es controlada por un mecanismo de difusión acuosa, sin embargo cuando el valor de E_a está entre 20-40 la adsorción ocurre por difusión en los poros y a un valor mayor de 84 se trata de una adsorción por intercambio de iones.

Según Antunes (2003) y Marquez Monlesino (2004), la dependencia de la constante de velocidad de una reacción con la temperatura viene dada como:

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (\text{IV.16})$$

donde

A es Factor pre-exponencial de Arrhenius

E_a es Energía de activación

La linealización de esta expresión nos permite determinar la energía de activación (E_a).

$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{IV.16 a})$$

La constante K, puede ser la constante cinética del modelo del pseudo segundo orden o del de pseudo primer orden, k_1 o k_2 , según el que presente el mejor ajuste.

Para los valores obtenidos en nuestros experimentos, en la tabla IV.37 se encuentran los valores de la E_a determinados a partir de la ecuación de Arrhenius.

Tabla IV. 37. Parámetros necesarios para la determinación de E_a

T °C	5	20	30	50	70
1/T (K)	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003
k_1^*	1,491	2,100	4,140	3,217	4,566
k_2^*	1,437	2,796	3,584	1,601	1,912
$\log k_1$	0,399	0,742	1,421	1,168	1,519
$\log k_2$	0,363	1,028	1,276	0,471	0,648

* k_1 y k_2 son las constantes del modelo pseudo segundo orden obtenidos en dos intervalos de tiempo 90 y 360 minutos

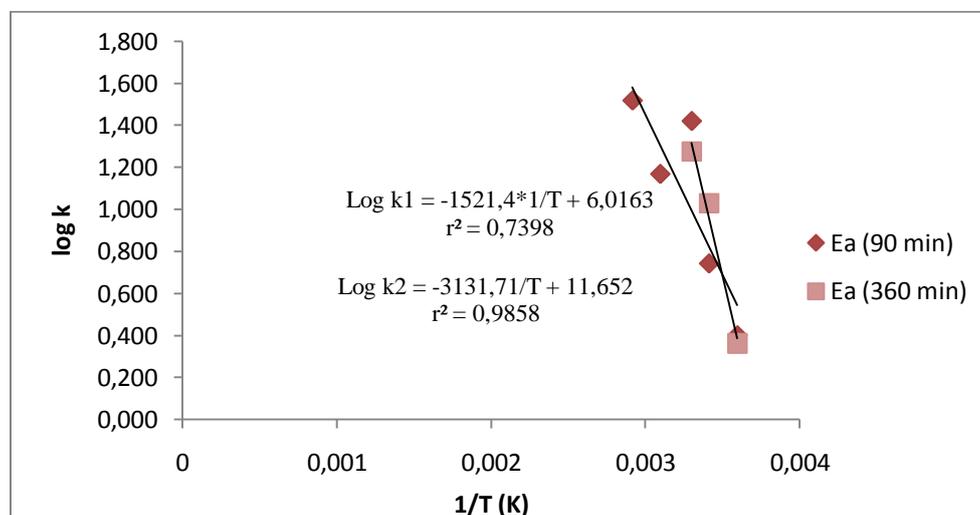


Figura IV. 39. $\log(k)$ frente a $(1/T)$ de los dos intervalos de tiempo

Tabla IV. 38. Valores de E_a obtenidos en este trabajo

E_a (Kj/mol)	90 min	360 min
$K_2 = A \exp^{-E_a/RT}$	12,65	26,04

Tabla IV. 39. Energía de activación y tipo de mecanismo de adsorción de diferentes metales con el hueso de aceituna o hueso con pulpa.

Biomasa	Metal eliminado	E_a (kJ mol ⁻¹)	Referencia	Mecanismo propuesto
Hueso de aceituna	Plomo	13.8	Martin-Lara et al. (2008)	Adsorción física
Hueso de aceituna y pulpa	Uranio	-	Konstantinou (2007)	Complejación
Hueso de aceituna y pulpa	Cubre Uranio	-	Konstantinou (2007)	Cambio iónico
Hueso de aceituna	Cadmio	8.44	Blázquez (2005)	Adsorción física
Hueso de aceituna y pulpa	Plomo Cubre Cadmio	-	Pagnanelli (2003)	Complejación
Hueso de aceituna	Hierro	*12,86 *26,05	Este trabajo	Cambio iónico Posible complejación

*los dos valores dependen de dos intervalos de tiempo.

La energía libre de Gibbs se determina a partir de las constantes de Langmuir según la ecuación

$$\Delta G = RT \log K_L \quad (\text{IV.17})$$

Donde K_L es la constante de Langmuir

La entropía y la entalpia se determinan a partir de la ecuación:

$$\log K_L = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (\text{IV.18})$$

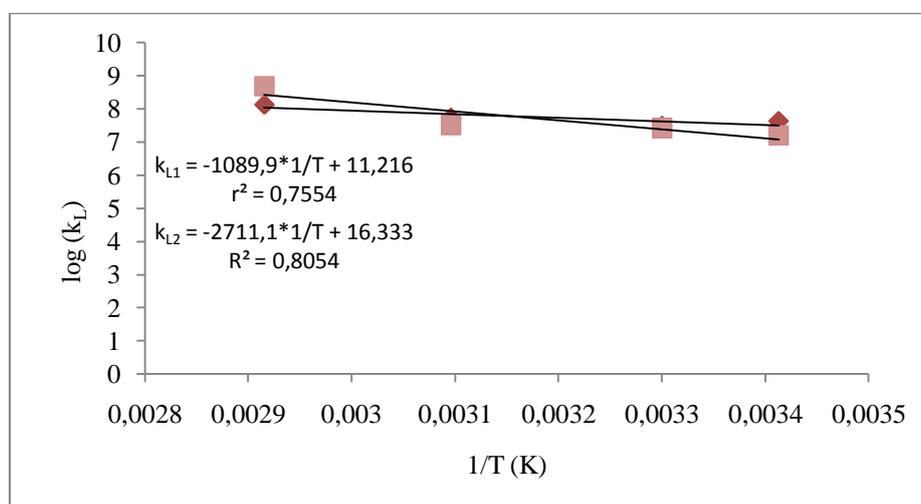
La presentación grafica de $\log K_L$ o K_R frente a $1/T$ permite determinar la ΔH y ΔS

En la tabla IV.40 y figura IV.41 se encuentran los datos que permiten calcular los tres parámetros termodinámicos.

Tabla IV. 40. Parámetros necesarios para determinar ΔG , ΔH y ΔS

T (°C)	5	20	30	50	70
1/T (K)	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003
k_{L1}	0,074	0,037	0,032	0,041	0,061
K_{L1}	4135,860	2067,930	1788,480	2291,490	3409,290
$\ln k_1$	8,327	7,634	7,489	7,737	8,134
k_{L2}	0,074	0,024	0,030	0,033	0,106
K_{L2}	4135,860	1341,360	1676,700	1844,370	5924,340
$\ln k_2$	8,327	7,201	7,425	7,520	8,687

k_{L1} y k_{L2} son las constantes de Langmuir obtenidas en dos intervalos de tiempo 90 y 360 minutos.

Figura IV. 40. Grafica de $\log K_L$ frente a $1/T$

A partir de la figura IV.41 se obtienen los datos de las tablas IV.41 y IV.42.

Tabla IV. 41. Valores de ΔG según el intervalo del equilibrio

Temperatura °C			5	20	30	50	70
ΔG (Kj/mol)	90(min)	ΔG_1	-19,184	-18,906	-19,887	-21,844	-23,422
	360(min)	ΔG_1	-19,247	-17,542	-18,703	-20,194	-24,772

ΔG_1 = valor calculado a partir de la constante de Langmuir.

Tabla IV. 42. Los valores de ΔH y ΔS según el tiempo de equilibrio y la constante empleada

	ΔH (Kj/mol)	ΔS (J/mol)
90(min)	0,755	91,188
360(min)	2,254	135,792

A partir de estos datos, se puede decir que el proceso de adsorción de hierro con el hueso de aceituna es de naturaleza endotérmica y espontáneo.

IV.3 Uso de hueso de aceituna para adsorber otros metales y su competición con el hierro

Los adsorbentes suelen poseer un orden de selectividad hacia el adsorbato. En el caso de los iones metálicos, tendrán una capacidad de adsorción de un metal más que de otro, eso suele ocurrir sobre todo en caso de adsorción de metales en mezclas de los mismos.

La industria agroalimentaria así como la de los fertilizantes y la industria de curtidos de pieles generan en algunos procesos unos efluentes con un índice de toxicidad muy alto debido a su carga contaminante y a su contenido en metales pesados. La elección de unos ejemplos de metales para este estudio está basada en que el adsorbente es un residuo sólido de origen agroalimentario que se puede aprovechar para minimizar problemas de residuos líquidos del mismo sector.

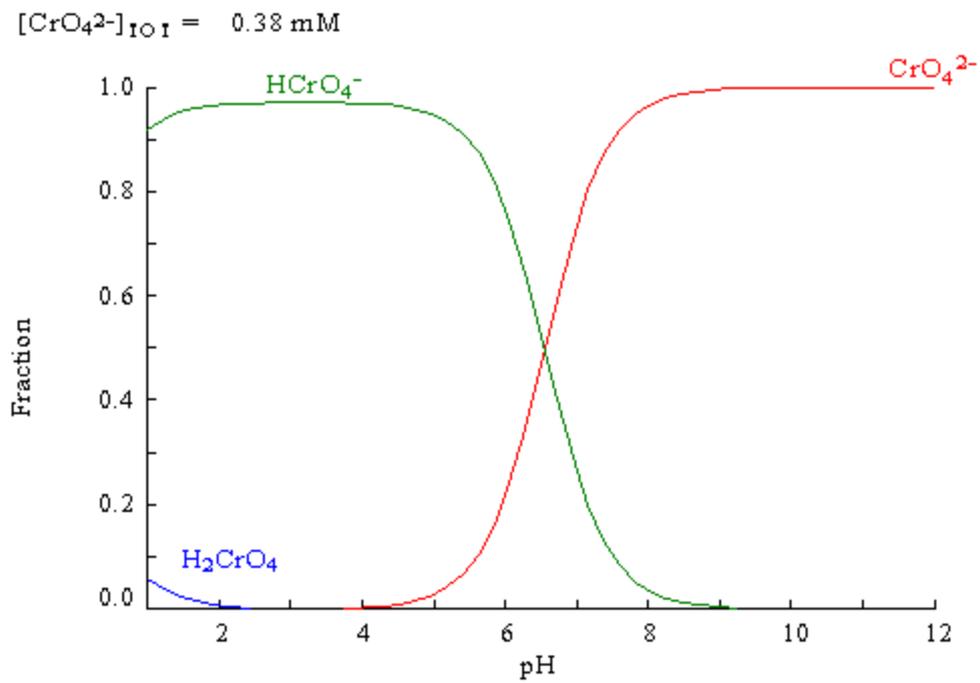
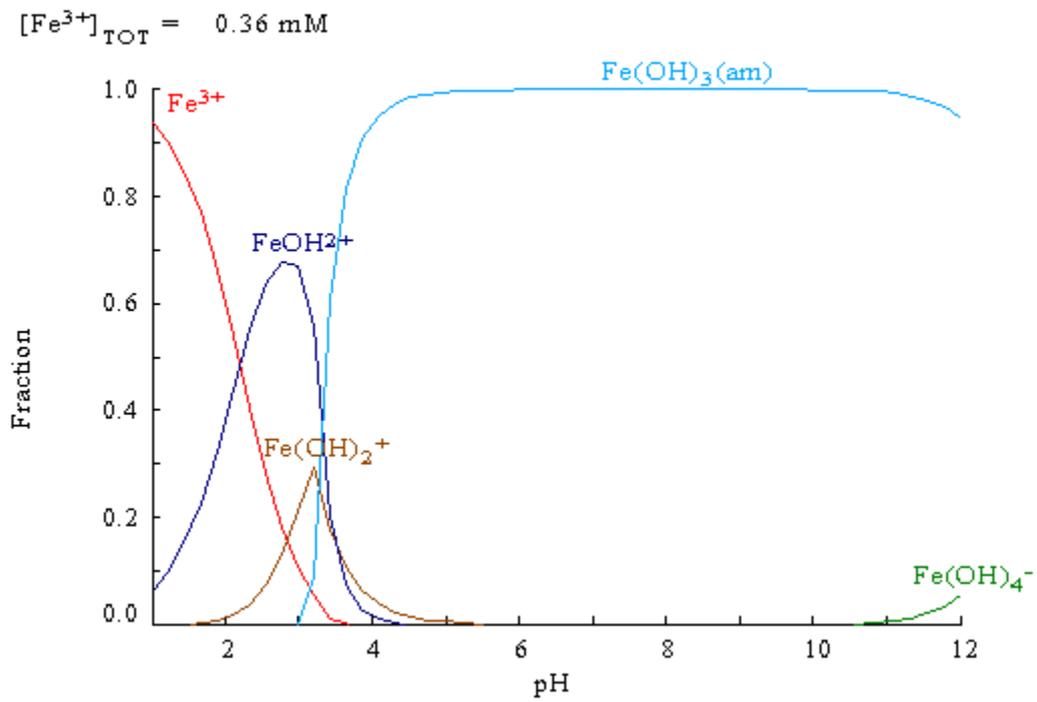
La serie de metales elegidos en este caso son: el cadmio, el arsénico y el cromo como metales pesados generados en la industria de fertilizantes y el cromo como principal contaminante de la industria de curtido de piel y las dos son industrias muy comunes en muchos países como Marruecos, Turquía, España, Francia.

Se estudió la capacidad de adsorción de estos metales en discontinuo en separado y en mezcla junto con el hierro para ver la influencia y la competencia de los iones para adsorber al hueso de aceituna.

Tabla IV. 43. Mezclas de metales empleada en el estudio del efecto de competencia de metales

Metal	Concentración(mg/L)	Volumen de muestra (mg/L) Muestra Total mezclada=200ml
Hierro+ Cromo	20+20	100+100
Hierro + Cadmio	20+10	100+100
Hierro + Arsénato	20+10	100+100
Hierro+Cromo+Cadmio	20+20+10	100+50+50
Hierro+Arsénato+Cromo	20+10+20	100+50+50
Hierro+Arsénato+Cromo+Cadmio	20+10+20+10	50+50+50+50

En la figura IV.42 se encuentran las gráficas obtenidas a partir del programa Medusa de las especies iónicas en función de pH y la concentración del metal



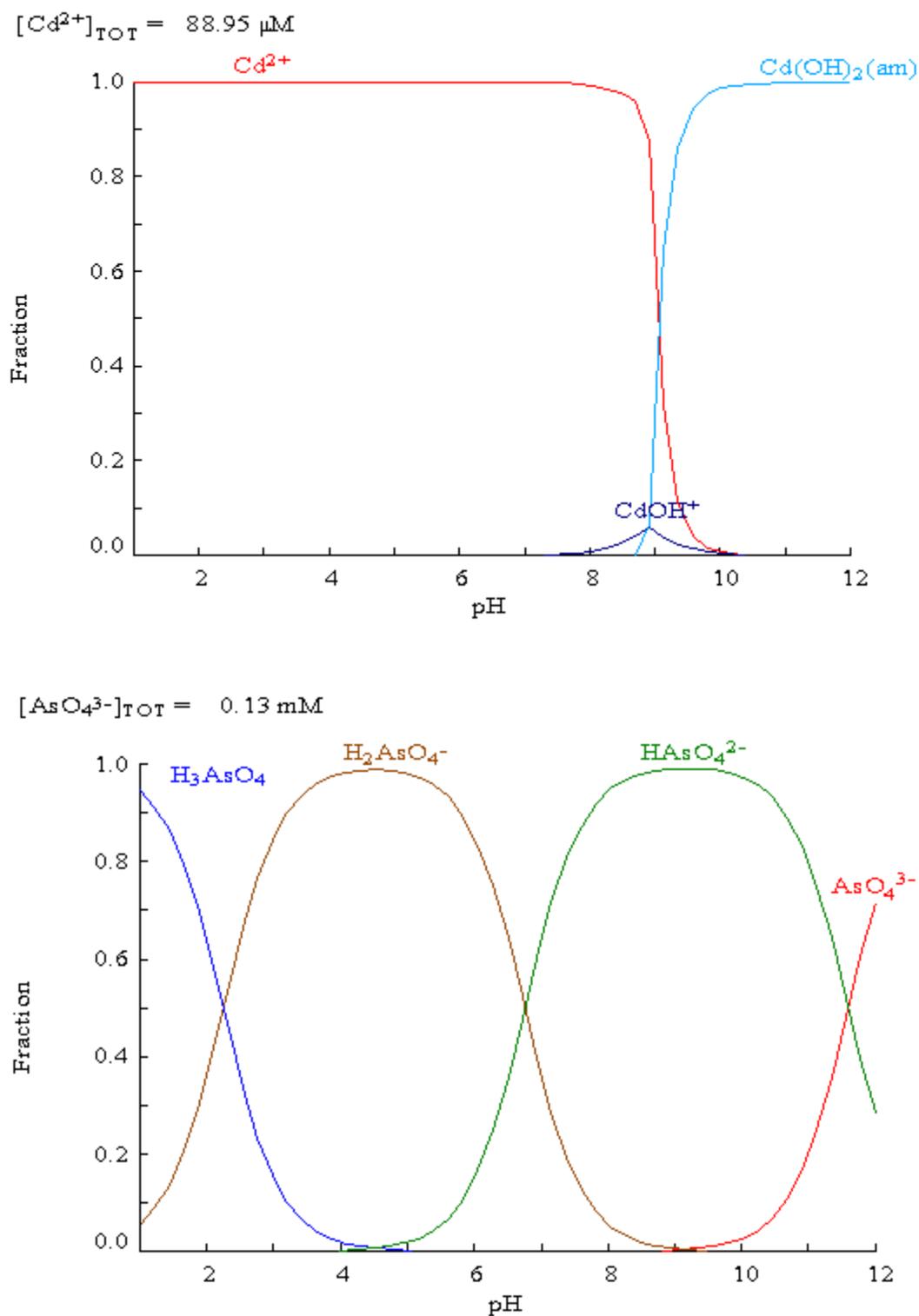


Figura IV. 41. Fracción iónica de diferentes metales elegidos en función de pH y la concentración del metal

En la tabla IV.44. se encuentran los resultados de adsorción de mezcla de los iones metálicos por el hueso de aceituna.

Tabla IV. 44. Resultados del efecto de otros iones metálicos sobre la capacidad de adsorción de hierro por el hueso de aceituna

$m = 7,5$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, V de muestra = 200 ml, V de agitación = 117 rpm, $t = 120\text{min}$

	Hierro + Cromo		Hierro+Cadmio		Hierro+Arsenato		Hierro+Cromo +Cadmio			Hierro+Cromo +Arsenato			Hierro+Cromo+Cadmio+Arsenato			
	Fe(III)	Cr(VI)	Fe(III)	Cd(II)	Fe(III)	As(V)	Fe(III)	Cr(VI)	Cd(II)	Fe(III)	Cr(VI)	As(V)	Fe(III)	Cr(VI)	Cd(II)	As(V)
V muestra(ml) de	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	50,000	50,000	100,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
C_0 (mg/L)	20,000	20,000	20,000	10,000	20,000	10,000	20,000	20,000	10,000	20,000	20,000	10,000	20,000	20,000	10,000	10,000
C_{res} (mg/L)	3,499	7,062	4,073	4,103	5,003	0,324	7,961	3,664	2,102	9,623	4,168	0,301	8,228	5,544	0,902	0,633
C_{ads} (mg/L)	16,501	12,508	15,927	5,897	14,991	9,676	12,039	15,906	7,899	10,377	15,402	9,970	11,772	164,45	8,098	8,367
q(mg/g)	0,220	0,167	0,212	0,079	0,200	0,127	0,161	0,106	0,053	0,138	0,103	0,066	0,078	0,096	0,061	0,062
pH inicial	3,040		3,250		3,300		3,263			3,310			3,800			
pH Final	3,560		3,890		4,030		3,807			4,100			5,310			

	Hierro + Cromo	Hierro+Cromo +Cadmio	Hierro+Cromo +Arsenato	Hierro+Cromo+Cadmio+Arsenato
Cromo Total:	8,828	4,646	5,044	6,507

La presencia del cromo disminuye ligeramente la capacidad de adsorción del hierro por el hueso de aceituna pasando del valor 0,298 sin presencia de Cr(VI) a 0,220 mg/g estando en mezcla con él, bajo las mismas condiciones experimentales. La capacidad de adsorción de Cr(VI) es baja (0,167 mg/g) en comparación con la capacidad de adsorción de Fe(III) por el hueso de aceituna. El Cr(VI) se adsorbe sin que se reduzca parcialmente a Cr(III) después de su contacto con el hueso de aceituna como ocurre cuando la biomasa es una biomasa no viva como algas (Park, 2004) o hongos (Deng, 2005), o se puede hablar de una reducción mínima ya que la diferencia entre el Cr total y el Cr(VI) en todos los casos es muy baja.

El mismo efecto se notó al mezclar el hierro con cadmio, la capacidad de adsorción de hierro disminuyó a 0,267, dicha capacidad sigue bajando al añadir otro ion al medio por ejemplo con una mezcla de tres iones Fe(III), Cd(II) y Cr(VI)) la capacidad de adsorción de hierro baja a 0,161 mg/g. En general la mezcla de los iones provoca la disminución de su capacidad de adsorción debido a la competición que pueda surgir para enlazar con los grupos funcionales de la biomasa (Faur-Brasquet, 2002). Podemos clasificar la preferencia del hueso de aceituna como adsorbente de estos cuatro iones, basando en los resultados obtenidos, según este orden: As(V)<Cr(VI)<Cd(II)<Fe(III).

La mezcla de los cuatro iones provoca precipitación de hierro, ya que el Cd y As se encuentran solubles a pH más altos que el pH de precipitación de hierro. Aun así cabe señalar que la adsorción de metales pesados se encuentra favorecida con los hidróxidos de hierro, Ansari (2004) afirma que los metales en general tienen afinidades fuertes con los hidróxidos de hierro y de magnesio. De hecho hay plantas de depuración de metales con hidróxidos de hierro o de aluminio. Muchos trabajos de bibliografía hablan de la eficacia de materiales recubiertos con hidróxidos de hierro para adsorber As(III) (Joshi, 1996), Cu(II) y Pb (Lai, 2001) o simplemente los coloides de hidróxidos (Choi, 2000) para eliminar por adsorción los metales pesados como Cu(II).

IV.5 Estudio en continuo

A nivel industrial la adsorción se suele realizar en flujo continuo a través de lechos fijos. En esta forma de operar, el fluido que contiene el soluto circula a través de un lecho de partículas de adsorbente situado en el interior de una columna. Inicialmente la mayor parte del soluto es adsorbido, de forma que la concentración en el efluente es baja o nula. Cuando la

adsorción continúa y el lecho comienza a perder propiedades adsorbentes la concentración del efluente aumenta lentamente al principio y de una manera más intensa al final.

IV.5.1 Curva de saturación

Cuando el agua residual fluye a través de una columna de un biosorbente, los contaminantes se separarán gradualmente y el agua residual se va purificando progresivamente. Se forma una zona de transición en la cual la concentración de contaminante varía desde un máximo, al final de la zona, hasta prácticamente cero en la parte inicial de la misma. Esta zona es la porción activa de la columna, y se denomina zona de adsorción. El movimiento progresivo de esta zona de adsorción puede verse mediante la representación de las llamadas curvas de saturación o de ruptura. Las ordenadas de una curva de ruptura corresponden a la concentración del efluente, y las abscisas corresponden a la duración del flujo a través de la columna; por ejemplo, en horas. Con frecuencia las abscisas se expresan también en función de los volúmenes de lecho de flujo total (Figura IV. 42).

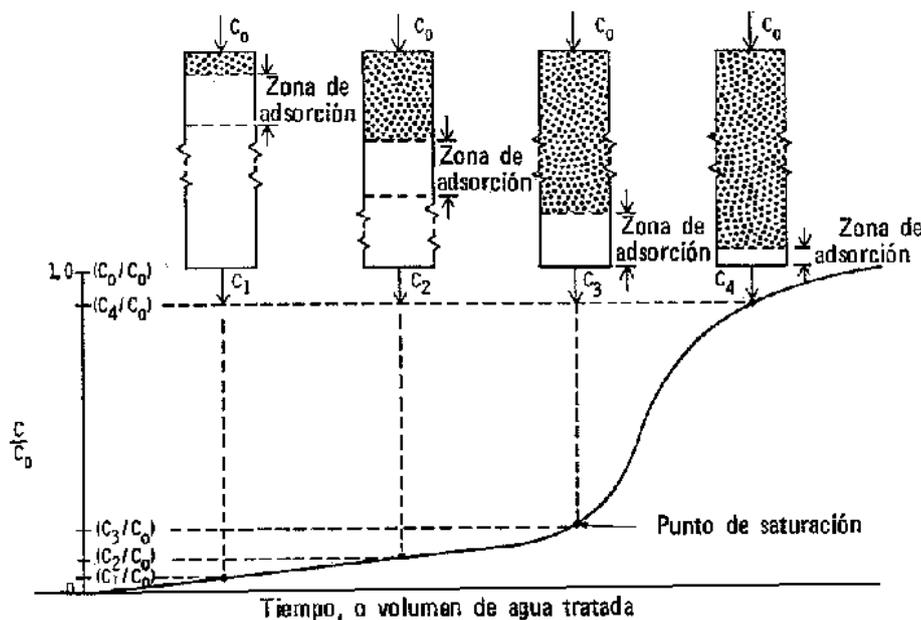


Figura IV. 42. Esquema del desplazamiento de la zona de adsorción y la curva de saturación resultante

Para la mayor parte de operaciones de adsorción en el tratamiento de aguas, las curvas de saturación exhiben una forma S característica, con distintos grados de inclinación y posición del punto de saturación. Como regla general, el tiempo requerido hasta el punto de saturación disminuye al aumentar el tamaño de la partícula del adsorbente, la concentración del soluto, el pH del agua, el caudal y disminuir la altura de lecho (Walter, 1997).

En la Figura IV. 43, la curva de saturación está idealizada porque suponemos que la separación de soluto es total durante el comienzo de la operación. En la práctica, es corriente que el soluto pase con el efluente al comienzo de la operación en concentraciones pequeñas. El punto de saturación se elige arbitrariamente para un valor bajo, C_b , de la concentración del soluto en el efluente. El adsorbente se considera esencialmente agotado para una concentración arbitraria, C_x .

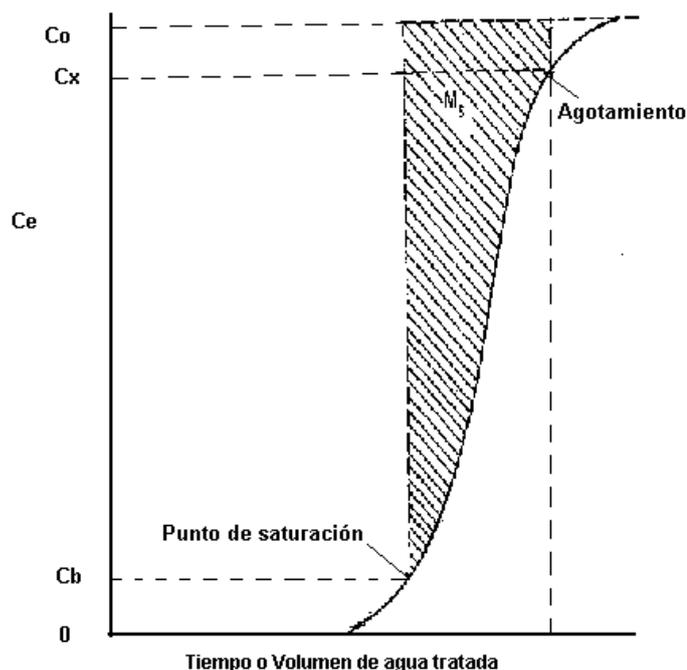


Figura IV. 43. Curva de saturación ideal

En las tablas IV.45 y IV.46 se encuentran los valores del seguimiento de la biosorción del hierro con el hueso.

Tabla IV. 45. Valores de hierro adsorbido y residual en el sistema continuo. $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $\text{Caudal} = 0,055 \text{ mL/s}$, $m = 22,5 \text{ g}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Tiempo(min)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	510	540	570	600	630	660	690	720	750	810
C_r (mg/l)	5,000	0,910	1,021	1,123	1,166	1,260	1,283	1,280	1,292	1,458	1,601	1,653	1,650	1,633	1,633	1,633	1,683	1,595	1,601	1,604	1,750	1,866
C_{ads} (mg/l)	0,000	4,090	3,979	3,877	3,834	3,740	3,717	3,720	3,708	3,542	3,399	3,347	3,350	3,367	3,367	3,367	3,317	3,405	3,399	3,396	3,250	3,134
C_r/C_0	0,000	0,182	0,204	0,225	0,233	0,252	0,257	0,256	0,258	0,292	0,320	0,331	0,330	0,327	0,327	0,327	0,337	0,319	0,320	0,321	0,350	0,373

Tiempo(min)	870	930	960	990	1020	1050	1080	1140	1200	1260	1320	1380	1440	1500	1530	1560	1620	1650	1680	1740	1770	1800
C_r (mg/l)	2,260	2,528	2,537	2,586	2,619	2,770	2,858	3,001	3,027	3,071	3,120	3,172	3,120	3,135	3,138	3,143	3,240	3,260	3,324	3,298	3,359	3,377
C_{ads} (mg/l)	2,740	2,472	2,463	2,414	2,381	2,230	2,142	1,999	1,973	1,929	1,880	1,828	1,880	1,865	1,862	1,857	1,760	1,740	1,676	1,702	1,641	1,623
C_r/C_0	0,452	0,506	0,507	0,517	0,524	0,554	0,572	0,600	0,605	0,614	0,624	0,634	0,624	0,627	0,628	0,63	0,65	0,652	0,66	0,66	0,67	0,675

Tiempo(min)	1800	1860	1890	1920	1950	1980	2010	2040	2070	2130	2160	2190	2250	2310	2400	2490	2520	2580	2640	2700	2760	2820
C_r (mg/l)	3,377	3,324	3,339	3,321	3,418	3,426	3,762	3,767	3,916	3,907	3,858	3,922	3,937	3,945	4,042	4,08	4,14	4,193	4,11	4,106	4,11	4,112
C_{ads} (mg/l)	1,623	1,676	1,661	1,679	1,582	1,574	1,238	1,233	1,084	1,093	1,142	1,078	1,063	1,055	0,958	0,92	0,86	0,807	0,89	0,894	0,89	0,888
C_r/C_0	0,675	0,665	0,668	0,664	0,684	0,685	0,752	0,753	0,783	0,781	0,772	0,784	0,787	0,789	0,808	0,82	0,83	0,839	0,82	0,821	0,82	0,822

Tabla IV. 46. Valores de hierro adsorbido y residual en el sistema continuo. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{Caudal} = 0,055 \text{ mL/s}$, $m = 22,5 \text{ g}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Tiempo(min)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	510	540	570	600	630	660	690
C_r (mg/l)	20,000	8,981	9,040	9,244	9,623	10,206	10,789	10,789	11,022	11,664	11,722	12,247	12,189	12,218	12,276	12,189	12,655	13,064	13,035
C_{ads} (mg/l)	0,000	11,019	10,960	10,756	10,377	9,794	9,211	9,211	8,978	8,336	8,278	7,753	7,811	7,782	7,724	7,811	7,345	6,936	6,965
C_r/C_0		0,449	0,452	0,462	0,481	0,510	0,539	0,539	0,551	0,583	0,586	0,612	0,609	0,611	0,614	0,609	0,633	0,653	0,652

Tiempo(min)	720	750	810	870	930	960	990	1020	1050	1080	1140	1200	1230	1260	1320	1380	1440	1500	1530
C_r (mg/l)	13,180	14,113	14,405	14,580	15,076	15,163	15,134	15,017	15,105	15,017	15,076	15,717	18,050	19,158	19,829	19,975	20,000	20,000	20,000
C_{ads} (mg/l)	6,820	5,887	5,595	5,420	4,924	4,837	4,866	4,983	4,895	4,983	4,924	4,283	1,950	0,842	0,171	0,025	0,000	0,000	0,000
C_r/C_0	0,659	0,706	0,720	0,729	0,754	0,758	0,757	0,751	0,755	0,751	0,754	0,786	0,903	0,958	0,991	0,999	1,000	1,000	1,000

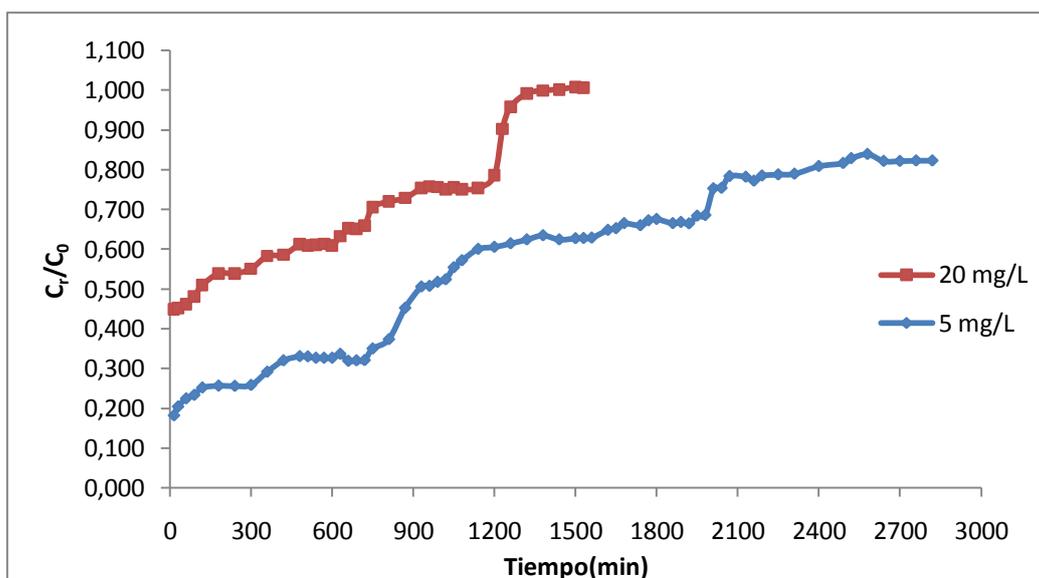


Figura IV. 44. Curvas de saturación para la biosorción de hierro

$$C_0 = 5-20 \text{ mg/L}, m = 22,5, \text{Caudal} = 0,055 \text{ ml/s}, T = 20^\circ\text{C}$$

En la figura VI.45 se observa que no se trata de curvas de saturación ideales, ya que la forma S de las mismas exhibe una fase inicial larga y ascendente, indicando la detección de una concentración constante del hierro en el agua tratada, Escudero (2008) ha obtenido curvas de ruptura de adsorción similares, empleando EDTA-Cu(II) y EDTA-Ni(II) con tallos de uvas. Según el mismo autor esto se debe a que el mecanismo de eliminación de estos metales no ocurre solo con adsorción tipo cambio iónico sino también con complejación. Sin embargo, Haque (2007) ha obtenido unas curvas de saturación ideales de adsorción de As(III) con zahína y Suksabye (2008), ha obtenido los mismos resultados al emplear la médula de coco en la eliminación de Cr(VI). La concentración de ruptura o de saturación y la concentración de agotamiento del filtro se encuentran resumidas en la tabla IV.47.

		Punto de saturación	Punto de agotamiento
C ₀ de hierro=5 mg/L	Tiempo(min)	630	2010
	C _r /C ₀	0,336	0,753
	C _{ads} (mg/L)	3,317	1,233
C ₀ de hierro=20 mg/L	Tiempo(min)	570	1230
	C _r /C ₀	0,613	0,902
	C _{ads} (mg/L)	7,811	1,950

Tabla IV. 47. Parámetros de saturación y agotamiento de lecho de hueso de aceituna

Cabe señalar que el pH durante la adsorción de hierro en el sistema continuo se mantiene constante, sin embargo el valor de la conductividad baja, lo que confirma de nuevo que el mecanismo de la adsorción con el hueso de aceituna se basa en un cambio iónico entre H^+ y OH^- liberados por la biomasa y Fe^{3+} y Cl^- encontrados en la disolución. (Tabla IV. 48).

Tabla IV. 48. Variación de pH y conductividad en el sistema continuo

		Valor Inicial	Valor Final
$C_0=5\text{mg/L}$	pH	3,68	3,79
	Cond($\mu\text{s/cm}$)	128,2	93,9
$C_0=20\text{mg/L}$	pH	2,96	2,94
	Cond($\mu\text{s/cm}$)	485	401

IV.5.2 Ciclo de regeneración

Es importante comprobar la posibilidad de regeneración del adsorbente de cualquier filtro para su mejor aprovechamiento a escala industrial. Dicho proceso debe ser económico fácil y rápido. En las tablas IV.49 a IV.52. se encuentran los datos experimentales obtenidos del hierro adsorbido tras lavar o regenerar el filtro de hueso de aceituna con HCl (0,1M) en varios ciclos y a continuación se encuentra la representación grafica de estos valores en las figuras IV.46 y IV.47.

Tabla IV. 49. Parámetros obtenidos de hierro residual y hierro adsorbido después del primer ciclo de regeneración de filtro de hueso de aceituna

$$C_0 = 5 \text{ mg/L}, m = 22,5, \text{ Caudal} = 0,055 \text{ ml/s}, T = 20^\circ\text{C}$$

Tiempo(min)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	510	540	570	600
C_r (mg/l)	5,000	2,085	2,076	2,245	2,100	2,519	2,517	2,624	2,651	2,645	2,624	2,630	2,654	2,645	2,683	2,694
C_{ads} (mg/l)	0,000	2,915	2,924	2,755	2,900	2,481	2,483	2,376	2,349	2,355	2,376	2,370	2,346	2,355	2,317	2,306
C_r/C_0	0,000	0,417	0,415	0,449	0,420	0,504	0,503	0,525	0,530	0,529	0,525	0,526	0,531	0,529	0,537	0,539

Tiempo(min)	630	720	750	810	870	900	960	990	1020	1050	1080	1140	1200	1260	1320	1380
C_r (mg/l)	2,67397	2,712	2,671	2,665	2,703	2,741	2,761	2,761	2,770	2,770	2,858	2,960	2,966	2,968	3,053	3,170
C_{ads} (mg/l)	2,32603	2,288	2,329	2,335	2,297	2,259	2,239	2,239	2,230	2,230	2,142	2,040	2,034	2,032	1,947	1,830
C_r/C_0	0,53479	0,542	0,534	0,533	0,541	0,548	0,552	0,552	0,554	0,554	0,572	0,592	0,593	0,594	0,611	0,634

Tiempo(min)	1440	1500	1530	1560	1620	1650	1680	1740	1770	1800	1860	1890	1920	1950	1980	2010
C_r (mg/l)	3,412	3,415	3,429	3,434	3,435	3,435	3,441	3,444	3,458	3,461	3,463	3,469	3,470	3,476	3,473	3,470
C_{ads} (mg/l)	1,588	1,585	1,571	1,566	1,565	1,565	1,559	1,556	1,542	1,539	1,537	1,531	1,530	1,524	1,527	1,530
C_r/C_0	0,682	0,683	0,686	0,687	0,687	0,687	0,688	0,689	0,692	0,692	0,693	0,694	0,694	0,695	0,695	0,694

Tabla IV. 50. Parámetros obtenidos de hierro residual y hierro adsorbido después del primer ciclo de regeneración de filtro de hueso de aceituna

$$C_0 = 20\text{mg/L}, m = 22,5, \text{Caudal} = 0,055 \text{ ml/s}, T = 20^\circ\text{C}$$

Tiempo(min)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	510	540	570	600
C_r (mg/l)	20,000	8,748	8,777	8,777	8,777	9,448	10,206	10,002	10,119	10,702	10,935	11,052	11,052	11,197	11,256	11,285
C_{ads} (mg/l)	0,000	11,252	11,223	11,223	11,223	10,552	9,794	9,998	9,881	9,298	9,065	8,948	8,948	8,803	8,744	8,715
C_r/C_0		0,437	0,439	0,439	0,439	0,472	0,510	0,500	0,506	0,535	0,547	0,553	0,553	0,560	0,563	0,564

Tiempo(min)	630	660	690	720	750	810	870	900	960	990	1020	1050	1080	1140	1200	1260
C_r (mg/l)	11,197	11,081	10,993	11,052	10,906	10,906	10,935	10,964	10,848	10,760	10,818	11,081	11,285	11,781	11,693	11,868
C_{ads} (mg/l)	8,803	8,919	9,007	8,948	9,094	9,094	9,065	9,036	9,152	9,240	9,182	8,919	8,715	8,219	8,307	8,132
C_r/C_0	0,560	0,554	0,550	0,553	0,545	0,545	0,547	0,548	0,542	0,538	0,541	0,554	0,564	0,589	0,585	0,593

Tiempo(min)	1290	1320	1380	1440	1500
C_r (mg/l)	13,938	17,729	17,642	17,700	17,613
C_{ads} (mg/l)	6,062	2,271	2,358	2,300	2,387
C_r/C_0	0,697	0,886	0,882	0,885	0,881

Tabla IV. 51. Parámetros obtenidos de hierro residual y hierro adsorbido después del segundo ciclo de regeneración de filtro de hueso de aceituna

$$C_0 = 5 \text{ mg/L}, m = 22,5, \text{ Caudal} = 0,055 \text{ ml/s}, T = 20^\circ\text{C}$$

Tiempo(min)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	510	540	570
C_r (mg/l)	5,293	1,059	1,263	1,280	1,306	1,604	2,304	2,939	3,062	3,353	3,350	3,555	3,552	3,537	3,581
C_{ads} (mg/l)	0,000	4,234	4,030	4,012	3,986	3,689	2,989	2,353	2,231	1,939	1,942	1,738	1,741	1,755	1,712
C_r/C_0		0,200	0,239	0,242	0,247	0,303	0,435	0,555	0,579	0,634	0,633	0,672	0,671	0,668	0,677

Tiempo(min)	600	630	660	690	720	750	810	870	900	960	990	1020	1050	1080	1200
C_r (mg/l)	3,578	3,578	3,584	3,587	3,575	3,581	3,584	3,569	3,607	3,590	3,607	3,598	3,595	3,601	3,593
C_{ads} (mg/l)	1,715	1,715	1,709	1,706	1,718	1,712	1,709	1,723	1,685	1,703	1,685	1,694	1,697	1,691	1,700
C_r/C_0	0,676	0,676	0,677	0,678	0,675	0,677	0,677	0,674	0,682	0,678	0,682	0,680	0,679	0,680	0,679

Tabla IV. 52. Parámetros obtenidos de hierro residual y hierro adsorbido después del segundo ciclo de regeneración de filtro de hueso de aceituna

$$C_0 = 20 \text{ mg/L}, m = 22,5, \text{ Caudal} = 0,055 \text{ ml/s}, T = 20^\circ\text{C}$$

Tiempo(min)	0	15	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	510	540	570
C_r (mg/l)	20,733	9,623	9,914	9,914	10,498	11,722	13,122	14,084	14,434	14,813	14,697	14,872	14,667	14,813	14,755
C_{ads} (mg/l)	0,000	11,110	10,818	10,818	10,235	9,010	7,611	6,648	6,299	5,919	6,036	5,861	6,065	5,919	5,978
C_r/C_0		0,464	0,478	0,478	0,506	0,565	0,633	0,679	0,696	0,714	0,709	0,717	0,707	0,714	0,712

Tiempo(min)	600	630	660	690	720	750	810	870	900	960	990	1020	1050	1080	1200
C_r (mg/l)	14,8424	14,9882	14,9882	14,9882	15,2798	15,571	15,863	16,33	16,3296	16,621	17,5252	18,779	19,5372	19,6538	19,6538
C_{ads} (mg/l)	5,89032	5,74452	5,74452	5,74452	5,45292	5,1613	4,86972	4,4032	4,40316	4,1116	3,2076	1,9537	1,19556	1,07892	1,07892
C_r/C_0	0,71589	0,72293	0,72293	0,72293	0,73699	0,7511	0,76512	0,7876	0,78762	0,8017	0,84529	0,9058	0,94233	0,94796	0,94796

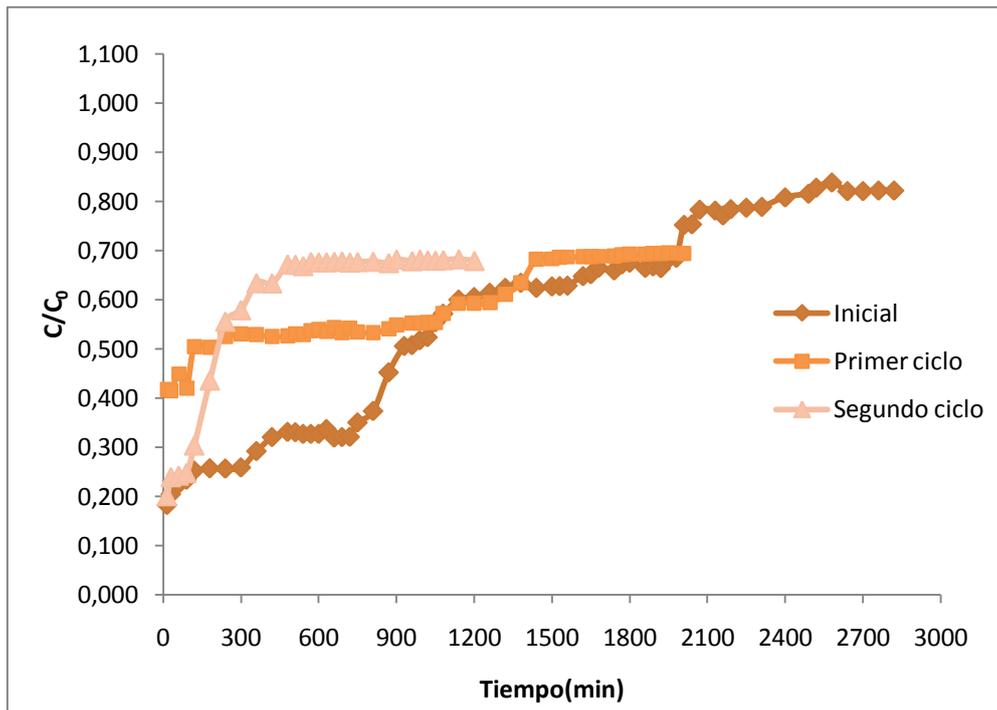


Figura IV. 45. Ciclos de regeneración de hueso de aceituna

$C_0 = 5\text{mg/L}$, $m = 22,5$, $\text{Caudal} = 0,055\text{ ml/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$

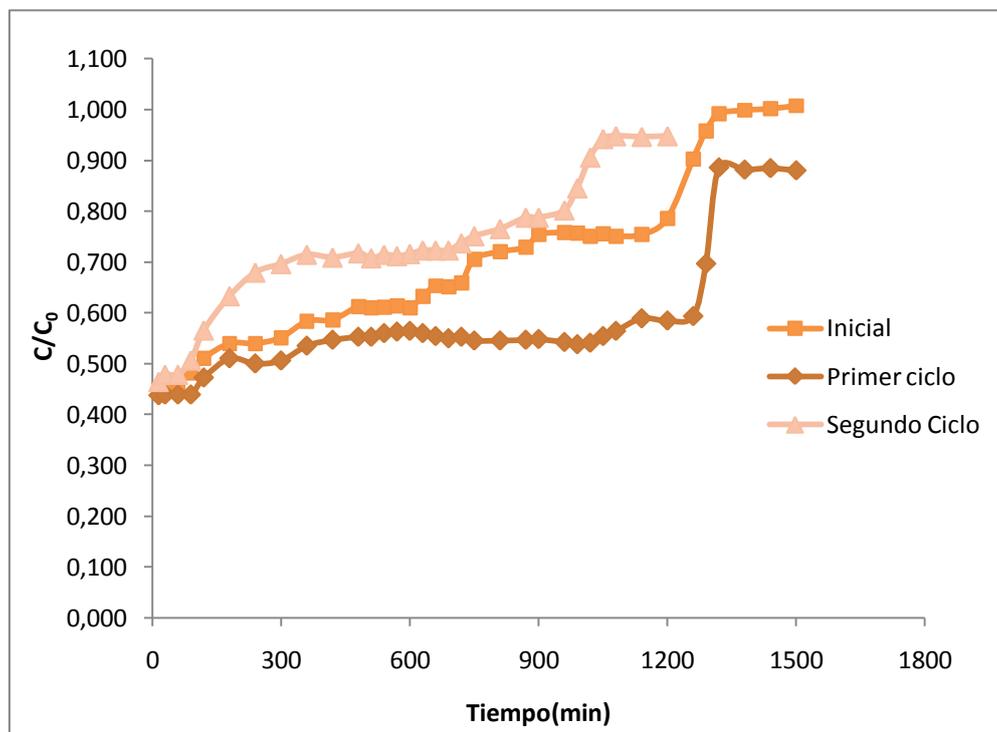


Figura IV. 46. Ciclos de regeneración de hueso de aceituna

$C_0 = 20\text{mg/L}$, $m = 22,5$, $\text{Caudal} = 0,055\text{ ml/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$

En las figuras IV.46 y IV.47 se puede observar que la regeneración del filtro de hueso de aceituna ha sido posible, con más eficacia en el primer ciclo que en el segundo, el primer

lavado del filtro con HCl (0,1M) aparte de recuperar el hierro, parece que ha provocado modificación en la superficie de la biomasa y por eso se ha obtenido una curva de ruptura con valor de concentración de saturación superior al valor de la curva inicial. El segundo lavado no ha sido tan eficaz ya que desde la primera hora empieza a subir el valor de C_e/C_0 . Se puede por tanto pensar que el lecho de hueso puede funcionar como adsorbente con una capacidad similar después de una primera regeneración y posteriormente la eficacia disminuirá.

En las figuras IV.48 a IV. 53 aparecen las diferentes imágenes QDSE del hueso de aceituna antes y después de su regeneración, donde se ve en los espectros de microanálisis de los elementos ligados a la superficie del hueso la ausencia absoluta del hierro en el primer ciclo de regeneración y la permanencia de algunos picos de hierro aunque después del segundo lavado. Junto con los datos que aporta la curva de regeneración se puede concluir que un filtro de hueso de aceituna podría usarse un largo tiempo e incluso se podría regenerar hasta dos veces como mínimo con la misma eficacia, lavándolo con HCl (0,1M).

También, en la figura IV.48 se encuentra el espectro de microanálisis correspondiente a la zona 4 que revela la presencia de iones de Ca^+ y Mg^+ junto con el pico de Fe(III) que es más grande que el pico que aparece en el espectro de la zona 2 donde no aparece picos de Ca^+ ni de Mg^+ , lo que confirma que la adsorción de Fe(III) puede pasar también por intercambio con estos dos iones. Kaiser (2009), confirma que la adsorción de Pb(II) se hace en gran parte por intercambio de los iones de Ca^+ , Mg^+ y Na^+ liberados por la planta *Ficus religiosa leaves*.

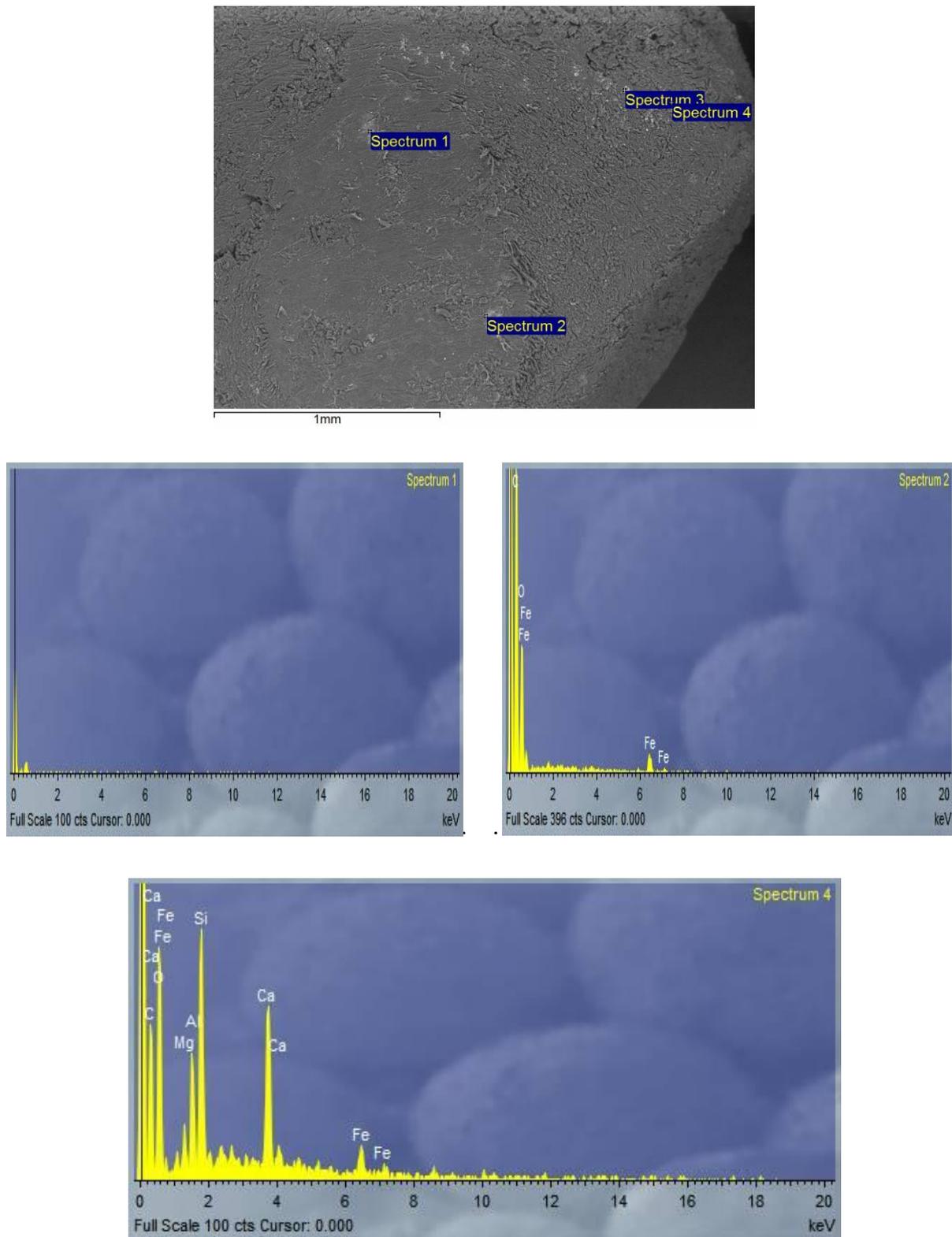


Figura IV. 47. Imagen QDSE de una partícula del hueso de aceituna después de adsorber el hierro junto con el espectro de análisis de elementos

$$C_0 = 5 \text{ mg/L}, \text{ Caudal} = 0,055 \text{ mL/s}, m = 22,5; T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

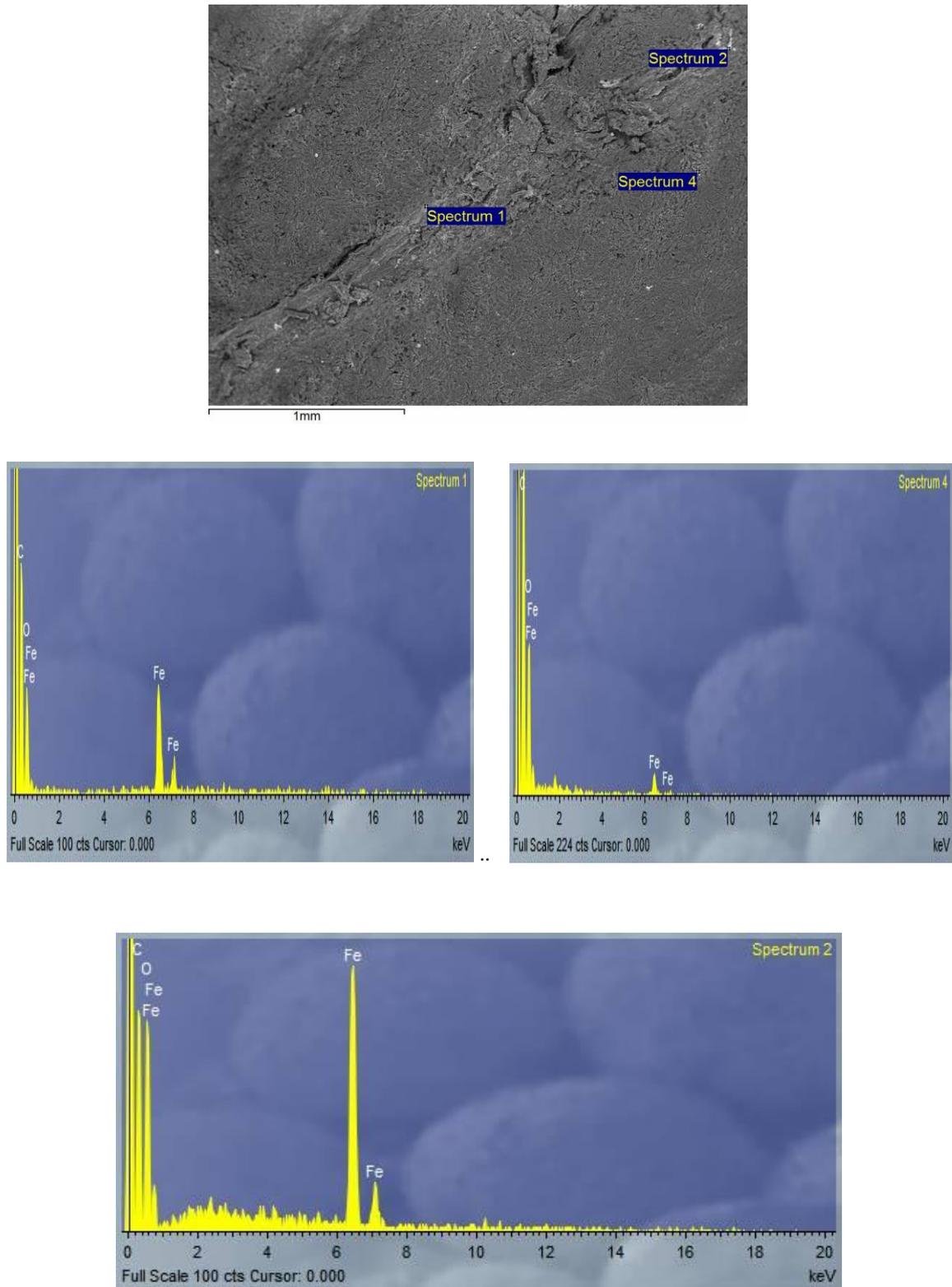


Figura IV. 48. Imagen QDSE de una partícula del hueso de aceituna después de adsorber el hierro junto con el espectro de análisis de elementos

$$C_0 = 20\text{mg/L}, \text{Caudal} = 0,055\text{mL/s}, m = 22,5; T = 20\text{ }^\circ\text{C}$$

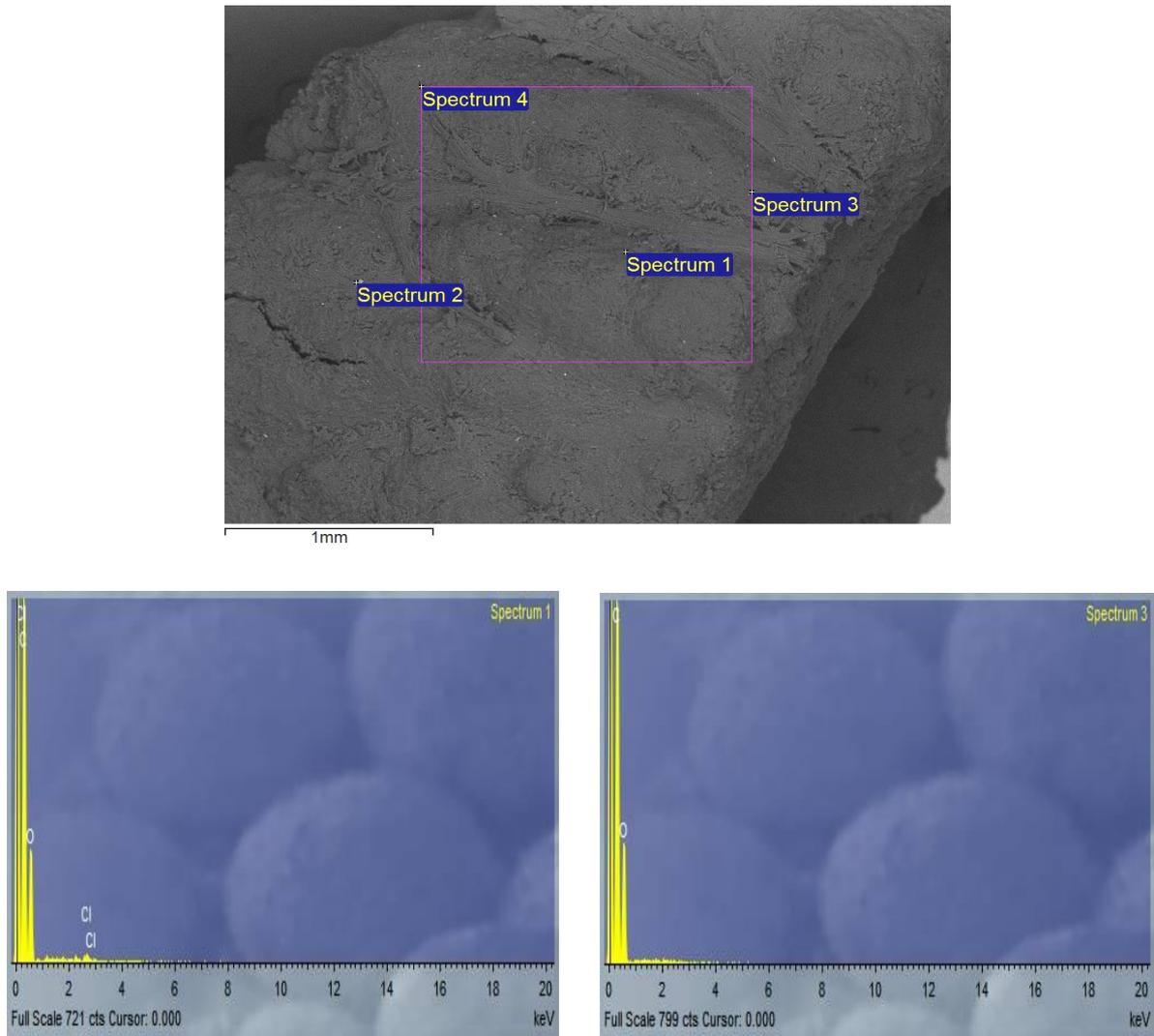


Figura IV. 49. Imagen QDSE de una partícula del hueso de aceituna después del primer ciclo de lavado con HCl junto con el espectro de análisis de elementos

$$C_0 = 5\text{mg/L}, C_{HCl} = 0,1\text{M}, t = 30\text{min}, T = 20\text{ }^\circ\text{C}$$

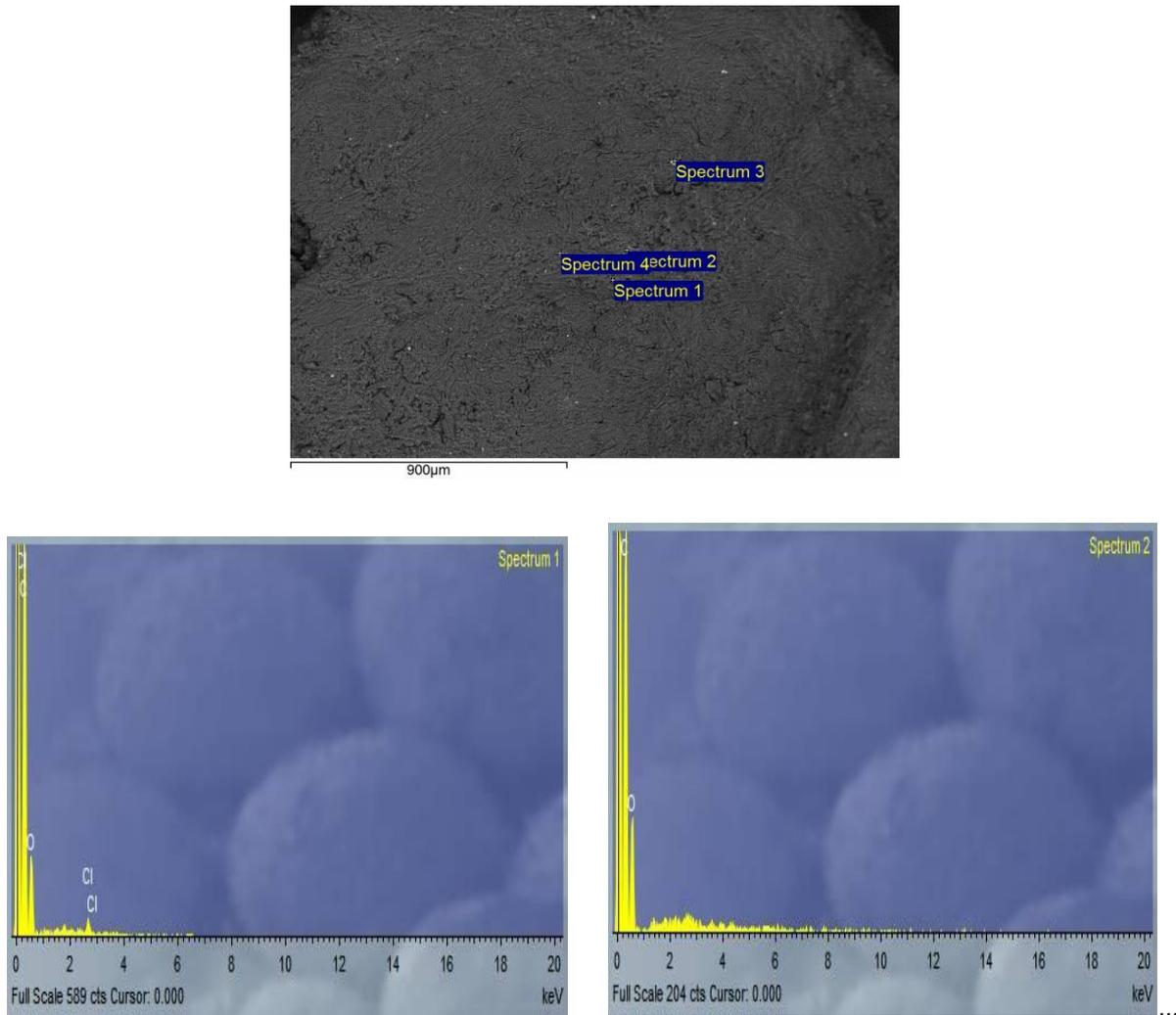


Figura IV. 50. Imagen QDSE de una partícula del hueso de aceituna después del primer ciclo de lavado con HCl junto con el espectro de análisis de elementos

$C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M}$, $t = 30 \text{ min}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

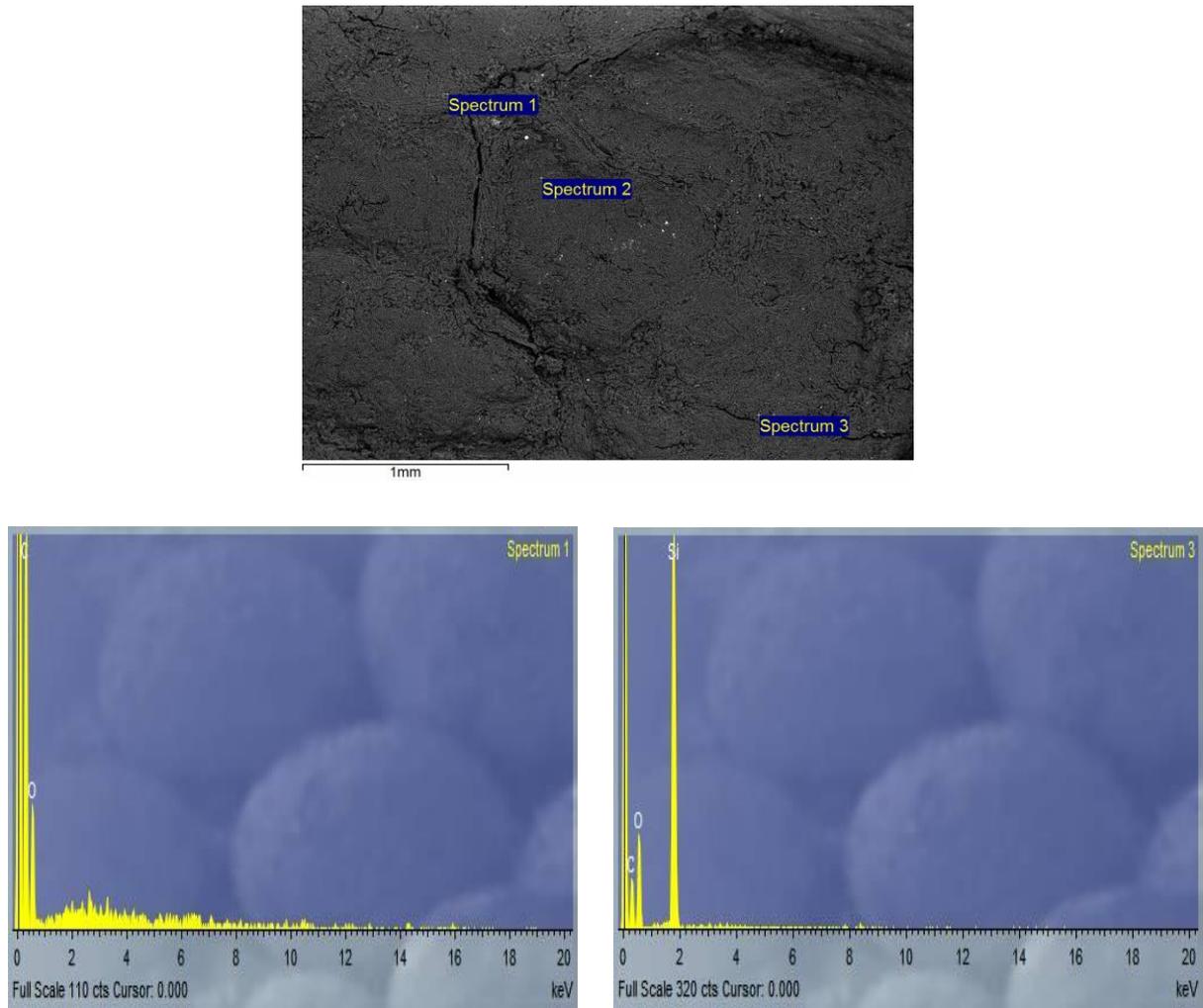


Figura IV. 51. Imagen QDSE de una partícula del hueso de aceituna después del segundo ciclo de lavado con HCl junto con el espectro de análisis de elementos

$$C_0 = 5\text{mg/L}, C_{\text{HCl}} = 0,1\text{M}, t = 30\text{min}, T = 20\text{ }^\circ\text{C}$$

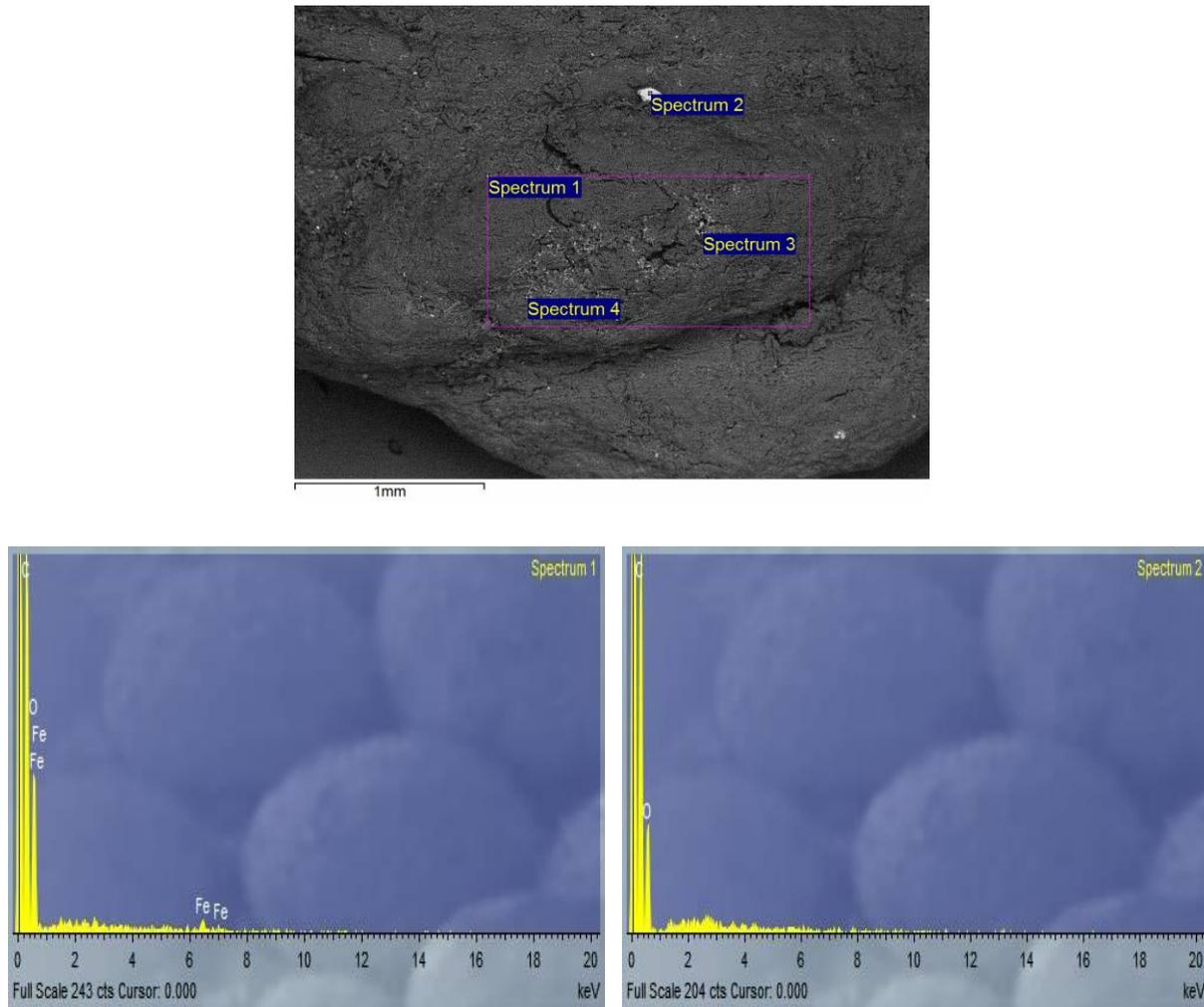


Figura IV. 52. Imagen QDSE de una partícula de hueso de aceituna después del segundo ciclo de lavado con HCl junto con el espectro de análisis de elementos

$$C_0 = 20 \text{ mg/L}, C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M}, t = 30 \text{ min}, T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

IV.5.3 Aplicación a escala Piloto

IV.5.3.1.1 Etapa de filtración

El agua obtenida tras la oxidación química, neutralización y decantación del proceso ya explicado, se hace pasar por un sistema de triple filtro. Se prueban tres secuencias distintas de filtrado en serie, indicadas en la figura IV.54.

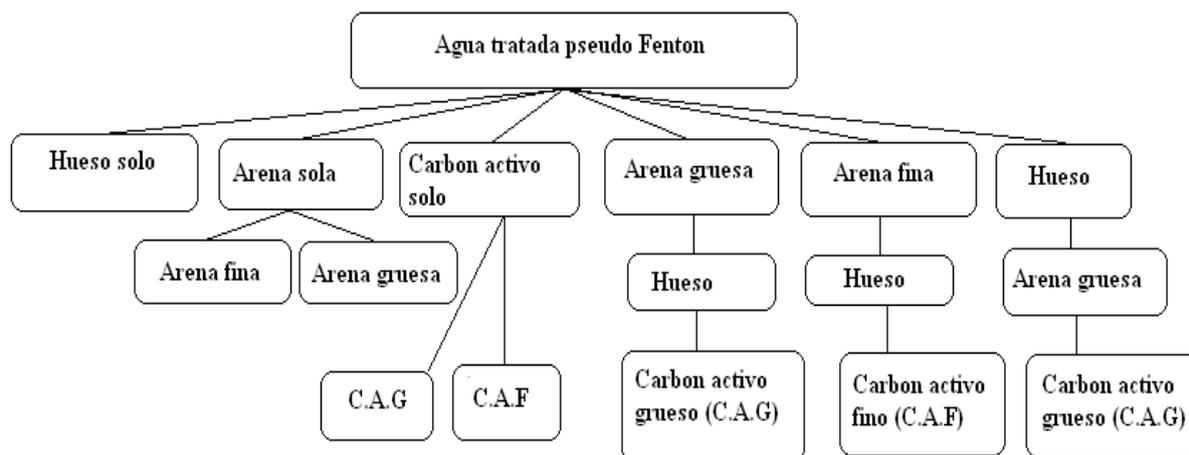


Figura IV. 53. Secuencias estudiadas de filtración.

En el filtro de arena se retendrán restos de sólidos en suspensión y materia orgánica, mientras que el hueso de aceituna triturado muestra una elevada capacidad de adsorción química del hierro residual, finalmente, en la etapa de adsorción con carbón activo se produce una adsorción de la materia orgánica en disolución que quedaba en el agua tratada y la generada por el hueso como secuencia de su primer contacto con el agua, ya que en este caso se usa el hueso sin prelavado previo.

La arena empleada es arena silíceas, suministrada por la empresa GEDAR. La arena gruesa tiene un tamaño de grano entre 2 y 5 mm, mientras que la arena fina presenta un tamaño de partícula inferior a 1mm.

El carbón activo es también de la empresa GEDAR, siendo carbón activo granular (CAG) con un tamaño de partícula de 4mm/6mm y el fino es de tamaño pulverulento.

Los resultados obtenidos se resumen en las tablas IV. 53 a IV.60 y se exponen según el orden de la secuencia anterior.

Filtro de hueso solo

Está formado por un filtro con 300 g de hueso sin lavar que se deja operando dos horas antes de empezar a obtener resultados, con un caudal inicial de 2 L/h, elegido por ser el caudal medio de funcionamiento de la planta en continuo y un tiempo de residencia de 16 minutos.

Tabla IV. 53. Variación de parámetros de aguas de Pseudo Fenton después de pasarlas por el filtro de hueso solo
Caudal = 2L/h, t de residencia=16 min, T °C ambiente, m=300g

Tiempo(min)	Cond (ms/cm)	pH	DQO(mg/l O ₂)	Fenol(mg/l)	Hierro(mg/l)	Cloruro(mg/l)
Agua inicial	3,95	8,07	664,599	0,705	2,759	1804,715
0	3,94	7,72	337,103	1,720	0,169	1774,359
20	3,83	7,80	470,386	1,171	0,097	1800,920
40	3,89	8,80	481,810	1,067	0,089	1744,003
60	3,40	8,01	596,053	1,534	0,323	1644,250
120	3,50	8,04	527,508	1,181	0,202	1644,000
180	3,70	8,10	356,143	1,896	0,249	1732,000
240	3,50	8,07	276,173	1,875	0,183	1618,784
300	3,71	8,03	291,405	4,278	0,123	1584,634
360	3,50	8,01	230,476	0,653	0,879	1649,140
420	3,38	8,06	230,476	1,906	0,079	1649,140
480	3,38	8,06	356,143	1,948	0,112	1649,140

Según estos valores el filtro de hueso de aceituna retiene el hierro en forma de microfloculos ya que a este pH la mayor parte del hierro se encuentra en forma de hidróxido. A partir de 480 minutos ya se observan flóculos de hierro flotando encima del filtro, mientras que el cloruro es retenido por cambio iónico con un porcentaje que no supera el 20 % en este caso.

El hueso genera fenoles y materia orgánica. Se observa que a partir de 5 horas de funcionamiento bajo las condiciones citadas anteriormente comienza a desaparecer este último efecto, que quizás sea debido al lavado inicial del hueso hasta que pierde la materia orgánica y los compuestos fenólicos que posee.

Filtro de arena soloArena fina

Tabla IV. 54. Variación de parámetros de aguas de Pseudo Fentondespues de pasarlas por el filtro de arena fina sola

Caudal = 2L/h, t de residencia=16 min, T °C ambiente, m=598 g

Tiempo(min)	Cond(ms/cm)	pH	DQO(mg/l O ₂)	Fenol(mg/l)	Hierro(mg/l)	Cloruro(mg/l)
Agua inicial	3,95	8,07	664,599	0,705	2,759	1804,715
0	3,70	8,29	234,284	0,063	0,538	1801,070
20	3,42	7,40	253,324	0,456	2,434	1801,000
40	3,69	7,17	241,900	0,342	0,218	1799,000
60	3,71	7,91	238,092	0,208	0,095	1801,000
120	3,74	7,90	238,092	0,125	0,567	1800,000
180	4,00	8,00	291,405	0,052	0,186	1798,000
240	3,97	8,20	276,173	0,653	0,070	1779,000
300	3,65	8,13	291,405	0,777	0,730	1783,000
360	4,01	8,13	291,405	0,777	0,730	1794,000
420	3,20	8,50	226,668	2,079	0,117	1802,450
480	3,50	8,40	257,133	0,073	0,080	1802,740

Arena gruesa

Tabla IV. 55. Variación de parámetros de aguas de Pseudo Fentondespues de pasarlas por el filtro de arena gruesa sola

Caudal = 2L/h, t de residencia=16 min, T °C ambiente, m=582g

Tiempo(min)	Cond(ms/cm)	pH	DQO(mg/l O ₂)	Fenol(mg/l)	Hierro(mg/l)	Cloruro(mg/l)
Agua inicial	3,95	8,07	664,599	0,705	2,759	1804,710
0	3,70	8,29	234,284	0,063	0,538	1781,070
20	4,30	7,90	432,305	0,021	0,129	1801,450
40	3,70	7,60	439,921	0,197	1,279	1815,000
60	3,74	8,18	375,184	0,301	0,112	1781,000
120	4,20	8,10	409,457	0,270	0,097	1781,000
180	3,13	7,86	265,738	0,671	0,759	1780,000
240	3,26	6,78	257,133	0,350	3,595	1771,350
300	4,04	6,93	296,203	0,249	1,397	1751,050
360	3,33	7,90	260,941	0,550	0,171	1749,340
420	3,70	8,01	203,819	0,653	0,642	1780,000
480	3,13	7,86	265,738	0,702	0,759	1776,390

La eficacia del filtro de arena tanto de la gruesa como de la fina se reduce a la eliminación o retención de materia orgánica o materia en suspensión. Retiene un 70% de DQO por lo cual se recomienda su utilización.

Filtro de carbón activoCarbón activo grueso

Tabla IV. 56. Variación de parámetros de aguas de Pseudo Fenton después de pasarlas por el filtro de carbón activo grueso sola

Caudal = 2L/h, t de residencia=16 min, T °C ambiente, m=190g

Tiempo(min)	Cond(ms/cm)	pH	DQO(mg/l O ₂)	Fenol(mg/l)	Hierro(mg/L)	Cloruro(mg/L)
Agua inicial	3,95	8,07	664,5992	0,70499	0,3841605	1804,7145
0	3,8	7,81	344,7188	0,08357	0,101194	1770,564
20	3,8	7,81	310,4459	0,197497	0,086379	1781,9475
40	3,85	8,7	283,7892	0,156069	0,098231	1762
60	3,4	8,1	177,1624	0,228568	0,270085	1765
120	3,5	8,1	219,0515	0,145712	0,281937	1677
180	3,7	8,1	180,9705	0,321781	0,160454	1762,975
240	3,5	8,2	142,8895	0,414994	0,264159	1554,2775
300	3,71	8,03	177,1624	0,29071	0,1530465	1558,072
360	3,48	8,2	165,7381	0,259639	0,22564	1603,606
420	3,5	8,1	120,0409	0,435708	0,1352685	1599,8115
480	3,57	8,1	146,6976	0,238925	0,113046	1618,784

Carbón activo fino

Tabla IV. 57. Variación de parámetros de aguas de Pseudo Fenton después de pasarlas por el filtro de carbón activo grueso sola

Caudal = 2L/h, t de residencia=16 min, T °C ambiente, m=198g

Tiempo(min)	Cond(ms/cm)	pH	DQO(mg/l O ₂)	Fenol(mg/l)	Hierro(mg/L)	Cloruro(mg/L)
Agua inicial	3,95	8,07	664,5992	0,70499	0,3841	1804,7145
0	3,8	7,1	320	0,7	0,111	1800
20	3,8	7,1	309	0,497	0,0887	1782,75
40	3,8	8,4	230	0,153	0,0982	1762
60	3,45	8,15	120	0,214	0,2432	1765
120	3,42	8,17	211	0,145	0,2921	1677
180	3,37	8,14	180	0,243	0,1692	1772,45
240	3,51	8,25	121	0,413	0,2456	1787
300	3,45	8,13	134	0,146	0,3734	1786
360	3,23	8,32	125	0,243	0,2356	1793
420	3,31	8,15	111	0,321	0,2145	1799
480	3,21	8,34	110	0,163	0,1245	1728

Tanto el carbón activo fino como el carbón activo grueso eliminan la materia orgánica en un orden del 70-85%, 70% de fenoles, y un 15% de cloruros; sin embargo se ve que el hueso es el que mejor retiene el hierro debido, seguramente a su granulometría.

Filtros en serie: Arena gruesa, Hueso de aceituna, Carbón activo grueso

En este caso, el agua procedente de un filtro pasa al siguiente. El orden y el contenido de materia filtrante en cada caso es de 582g de arena gruesa, 300g de hueso sin lavar y 190g de carbón activo grueso, corresponde a una altura de lecho de 25 cm, con un tiempo de residencia aproximadamente de 15 min y un caudal de 2 l/h.

En la tabla IV.58, las filas que están en gris indican diferentes aguas de entrada al filtro ya que al funcionar la planta en continuo y alimentarse de aguas diferentes en algún caso las aguas tratadas efluentes tienen pequeñas diferencias en las composiciones de salida.

Tabla IV. 58. Variación de parámetros de aguas de Pseudo Fentondespues de pasarlas por el filtro de AG, H, CAG

Caudal = 2L/h, t de residencia=15 min, T °C ambiente, m_{AG}=582g, m_H=300g, m_{CAG}=190g

	Tiempo(min)	Cond(ms/cm)	pH	DQO(mg/l O ₂)	Fenol(mg/l)	Hierro(mg/l)	Cloruro(mg/l)
Agua inicial		4,30	7,60	1148,228	0,529	1,029	1478,388
Arena Gruesa	0	4,20	7,80	767,418	0,519	0,162	1470,799
Hueso	0	4,00	7,00	1529,038	0,632	0,095	1383,525
Carbón A. G	0	4,10	7,50	1338,633	0,539	0,083	1417,676
Arena Gruesa	60	4,00	7,50	508,467	0,529	1,027	1455,621
Hueso	60	3,90	7,00	957,823	0,736	0,126	1474,593
Carbón A. G	60	4,00	8,00	542,740	0,487	0,125	1467,004
Agua inicial		4,00	7,60	649,367	0,529	1,029	1478,388
Arena Gruesa	120	4,10	7,70	497,043	0,529	0,129	1470,799
Hueso	120	3,80	7,00	1677,554	0,632	0,095	1383,525
Carbón A. G	120	4,00	7,90	1525,230	0,570	0,083	1341,786
Arena Gruesa	240	4,30	7,90	432,305	0,021	0,129	1326,608
Hueso	240	4,40	7,80	443,729	1,668	0,110	1345,580
Carbón A. G	240	4,50	7,90	337,103	1,057	0,147	1353,169
Arena Gruesa	360	4,30	7,60	439,921	0,405	1,027	1326,608
Hueso	360	4,30	7,20	371,376	0,519	0,126	1315,224
Carbón A. G	360	4,20	7,10	394,224	0,446	0,125	1315,224
Agua inicial		4,20	8,15	957,823	0,684	0,504	1383,525
Arena Gruesa	480	4,40	8,18	375,184	0,301	0,112	1345,580
Hueso	480	4,02	8,14	356,143	0,539	0,085	1345,580
Carbón A. G	480	4,03	8,13	238,092	0,405	0,072	1303,841
Arena Gruesa	640	4,20	8,10	409,457	0,270	0,097	1193,800
Hueso	640	4,01	8,12	432,305	0,560	0,103	1345,580
Carbón A. G	640	4,01	8,03	279,981	0,322	0,147	1269,690
Agua inicial		3,68	6,95	200,011	0,239	1,103	1744,003
Arena Gruesa	720	3,70	7,11	196,203	0,249	0,045	1698,469
Hueso	720	3,70	7,30	207,627	0,291	0,029	1671,907
Carbón A. G	720	3,85	7,70	203,819	0,187	0,042	1675,702

Arena Gruesa	780	3,50	7,00	200,011	0,260	0,045	1687,085
Hueso	780	3,30	7,01	203,819	0,280	0,027	1649,140
Carbón A. G	780	3,35	7,20	200,011	0,177	0,029	1645,346
Agua inicial		3,13	7,86	165,738	0,767	0,759	1554,278
Arena Gruesa	840	3,14	8,00	139,081	0,653	0,122	1550,483
Hueso	840	3,20	7,78	120,041	0,705	0,095	1516,333
Carbón A. G	840	3,18	7,80	70,536	0,415	0,082	1550,483
Arena Gruesa	900	3,05	8,07	101,000	0,405	1,012	1550,483
Hueso	900	3,04	7,70	146,698	0,456	0,132	1527,716
Carbón A. G	900	3,04	7,80	127,657	0,322	0,177	1531,511
Arena Gruesa	960	3,14	7,71	139,081	0,384	0,103	1561,867
Hueso	960	3,19	7,28	150,506	0,446	0,266	1554,278
Carbón A. G	960	3,15	7,46	131,465	0,322	0,175	1550,483
Agua inicial		4,26	6,78	257,133	0,705	3,595	1565,661
Arena Gruesa	1020	4,04	6,93	196,203	0,249	1,397	1550,483
Hueso	1020	4,04	7,13	241,900	0,529	0,080	1531,511
Carbón A. G	1020	4,01	7,78	101,000	0,394	0,085	1512,538
Arena Gruesa	1080	4,27	7,00	150,506	0,094	0,193	1542,894
Hueso	1080	4,01	7,16	200,011	0,487	0,051	1504,949
Carbón A. G	1080	4,02	7,70	165,738	0,363	0,027	1512,538
Agua inicial		3,33	7,90	260,941	0,550	0,171	1565,661
Arena Gruesa	1140	3,32	8,02	219,052	0,384	0,140	1550,483
Hueso	1140	3,30	8,00	584,629	0,342	0,088	1565,661
Carbón A. G	1140	3,21	7,90	203,819	0,166	0,021	1550,483
Arena Gruesa	1200	4,04	6,93	196,203	0,249	1,397	1512,538
Hueso	1200	4,04	7,13	241,900	0,529	0,080	1512,538
Carbón A. G	1200	4,01	7,78	101,000	0,394	0,085	1531,511
Agua inicial		3,80	8,07	196,203	0,684	0,264	1554,278
Arena Gruesa	1260	3,80	8,08	158,122	0,674	0,063	1546,689
Hueso	1260	3,70	8,10	89,576	0,570	0,052	1539,100
Carbón A. G	1260	3,81	8,03	70,536	0,042	0,177	1535,305
Arena Gruesa	1320	3,70	8,01	203,819	0,653	0,064	1527,716
Hueso	1320	3,70	8,02	165,738	0,415	0,052	1421,470
Carbón A. G	1320	3,79	8,03	93,384	0,135	0,192	1523,922

Filtros en serie: Arena fina, Hueso de aceituna, Carbón activo fino

El orden y el contenido de materia filtrante en este caso es de 598g de arena fina, 300g de hueso sin lavar y 198g de carbón activo fino y corresponde a una altura de lecho de 25 cm, con un tiempo de residencia aproximadamente de 15 min y un caudal de 2 l/h.

En la tabla IV.59 las filas en gris indican la composición de diferentes aguas de entrada al filtro ya que al funcionar la planta en continuo y alimentarse de aguas diferentes en algún caso las aguas tratadas efluentes tienen pequeñas diferencias en las composiciones de salida.

Tabla IV. 59. Variación de parámetros de aguas de Pseudo Fenton después de pasarlas por el filtro de AF, H, CAF

Caudal = 2L/h, t de residencia=15 min, T °C ambiente, $m_{AF}=598g$, $m_H=300g$, $m_{CAF}=198g$

	Tiempo(min)	Cond(ms/cm)	pH	DQO(mg/l O ₂)	Fenol(mg/l)	Hierro(mg/L)	Cloruro(mg/L)
Agua inicial		3,00	8,20	222,860	0,125	3,397	1239,334
Arena fina	0	3,68	8,29	234,284	0,063	0,538	1281,074
hueso	0	3,40	8,15	268,557	0,985	0,051	1281,074
Carbón A. F	0	3,82	8,30	150,506	0,342	0,043	1231,745
arena fina	60	2,90	8,00	238,092	0,125	0,567	1284,868
Hueso	60	2,87	7,89	306,638	1,047	0,043	1281,074
Carbón A. F	60	3,00	8,00	161,930	0,363	0,043	1193,800
Agua inicial		3,92	7,43	268,557	0,581	2,118	1610,000
Arena fina	120	3,42	7,40	329,486	0,456	2,434	1608,000
Hueso	120	4,05	7,80	241,900	0,840	0,106	1277,279
Carbón A. F	120	3,70	8,01	154,314	0,052	0,066	1269,690
Arena fina	240	3,69	7,17	241,900	0,342	0,218	1531,511
Hueso	240	4,01	7,50	378,992	0,736	0,094	1284,868
Carbón A. F	240	3,70	7,60	188,587	0,084	0,067	1356,964
Agua inicial		3,75	8,10	356,143	0,311	0,805	1698,469
Arena fina	360	3,71	7,91	238,092	0,208	0,095	1698,469
Hueso	360	3,69	7,64	352,335	1,285	0,193	1523,922
Carbón A. F	360	3,67	7,62	272,365	0,156	0,030	1448,032
arena fina	480	3,74	7,90	238,092	0,125	0,567	1694,674
Hueso	480	3,75	7,62	306,638	1,047	0,043	1508,744
Carbón A. F	480	3,79	7,70	161,930	0,363	0,043	1421,470
Arena fina	600	4,00	8,00	291,405	0,052	0,186	1542,894
Hueso	600	3,91	7,97	279,981	0,819	0,182	1277,279
Carbón A. F	600	4,00	7,73	241,900	0,239	0,043	1269,690
Arena fina	660	3,97	8,20	276,173	0,653	0,070	1542,894
Hueso	660	3,99	8,02	291,405	0,353	0,051	1277,279
Carbón A. F	660	4,00	8,10	279,981	0,073	0,008	1269,690
Arena fina	720	4,01	8,13	291,405	0,777	0,730	1542,894
Hueso	720	4,00	8,17	279,981	0,974	0,479	1277,279
Carbón A. F	720	4,01	7,95	226,668	0,177	0,039	1269,690
Arena fina	780	4,01	8,13	291,405	0,777	0,730	1542,894
Hueso	780	4,00	8,17	279,981	0,974	0,045	1277,279
Carbón A. F	780	4,01	7,95	226,668	0,177	0,039	1269,690
Agua inicial		2,17	8,48	363,759	3,011	0,360	1542,894
Arena fina	840	2,23	8,50	226,668	2,079	0,117	1277,279
Hueso	840	2,27	8,16	230,476	4,875	0,027	1269,690
Carbón A. F	840	2,37	8,13	188,587	0,270	0,024	1235,540
arena fina	900	2,50	8,40	257,133	0,073	0,080	1542,894
Hueso	900	2,30	8,40	276,173	0,115	0,021	1277,279

Carbón A. F	900	2,37	8,23	188,587	0,135	0,014	1269,690
Agua inicial		3,04	7,94	295,214	4,357	3,619	1542,894
Arena fina	960	3,05	8,07	279,981	0,363	1,234	1542,894
Hueso	960	3,04	7,89	390,416	0,467	0,040	1277,279
Carbón A. F	960	3,04	7,80	226,668	0,218	0,024	1269,690
Arena fina	1020	3,05	8,07	241,900	0,094	0,612	1542,894
Hueso	1020	3,04	7,89	268,557	0,332	0,026	1277,279
Carbón A. F	1020	3,04	7,80	241,900	0,156	0,012	1269,690
Agua inicial		3,25	7,40	260,941	0,519	0,149	1429,059
Arena fina	1080	3,34	7,70	215,243	0,570	0,760	1269,690
Hueso	1080	3,29	7,80	584,629	0,674	0,070	1277,279
Carbón A. F	1080	3,45	7,96	447,538	0,477	0,067	1269,690
Arena fina	1140	3,29	7,70	851,196	0,819	0,073	1467,004
Hueso	1140	3,28	7,50	367,567	1,005	0,072	1277,279
Carbón A. F	1140	3,31	7,60	188,587	0,446	0,026	1269,690
Agua inicial		3,25	7,90	340,911	0,436	0,165	1429,059
Arena fina	1200	3,28	7,90	222,860	0,342	0,671	1277,279
Hueso	1200	3,30	7,80	432,305	0,581	0,054	1269,690
Carbón A. F	1200	3,27	7,70	241,900	0,353	0,017	1239,334
Arena fina	1260	3,27	7,80	211,435	0,342	0,730	1277,279
Hueso	1260	3,21	7,60	512,275	0,550	0,060	1269,690
Carbón A. F	1260	3,28	7,70	264,749	0,342	0,029	1239,334
Arena fina	1320	3,32	8,02	219,052	0,384	0,140	1269,690
Hueso	1320	3,30	8,00	584,629	0,342	0,088	1277,279
Carbón A. F	1320	3,21	7,90	203,819	0,166	0,021	1269,690

Filtros de Hueso, Arena gruesa, Carbón activo grueso

A diferencia de los dos casos anteriores, la secuencia de operación varía filtrándose en primer lugar con el hueso pasando después por arena y por último carbón activo. Las cantidades de materia filtrante y altura de lecho son las mismas.

Tabla IV. 60. Variación de diferentes parámetros después de pasar por la secuencia de filtro de H, A G, C AG

Caudal = 2L/h, t de residencia=15 min, T °C ambiente, m_H=300g, m_{AG}=582g, m_{CAF}=190g

	Tiempo(min)	Cond(ms/cm)	pH	DQO(mg/l O ₂)	Fenol(mg/l)	Hierro(mg/L)	Cloruro(mg/L)
Agua inicial		22,10	6,40	847,388	1,561	7,308	2756,790
Hueso	0	20,60	5,18	1399,563	3,180	1,323	2546,575
Arena Gruesa	0	20,50	5,73	523,700	2,269	1,427	2933,614
Carbón A. G	0	20,50	10,28	664,599	2,217	0,760	2667,240
Hueso	10	20,10	5,38	1094,915	5,635	0,480	2553,405
Arena Gruesa	10	20,10	6,02	508,467	4,216	0,289	2553,405
Carbón A. G	10	20,40	10,01	931,166	1,668	0,448	2530,638

Hueso	40	20,20	6,08	1022,561	2,196	0,316	2598,939
Arena Gruesa	40	20,10	6,25	527,508	2,828	0,286	2606,528
Carbón A. G	40	19,79	9,65	946,399	1,119	0,298	2576,172
Hueso	90	20,30	6,43	1121,571	1,647	0,466	2394,036
Arena Gruesa	90	20,10	6,42	855,004	2,000	0,316	2454,748
Carbón A. G	90	19,93	9,16	889,277	0,777	0,390	2439,570
Hueso	120	20,10	6,25	950,207	1,896	0,470	2553,405
Arena Gruesa	120	20,10	6,40	759,802	1,896	0,218	2568,583
Carbón A. G	120	19,90	9,10	698,872	0,632	0,387	2583,761
Hueso	240	20,70	6,23	809,307	2,859	0,458	2567,824
Arena Gruesa	240	20,10	6,45	695,064	3,242	0,298	2663,446
Carbón A. G	240	20,20	9,10	885,469	0,643	0,295	2671,793
Hueso	300	20,40	6,00	874,045	2,103	0,403	2595,903
Arena Gruesa	300	20,60	6,92	420,881	2,114	0,270	2671,793
Carbón A. G	300	20,30	9,12	561,781	0,767	0,340	2636,884
Hueso	540	20,40	6,46	946,399	1,036	0,562	2666,481
Arena Gruesa	540	20,50	6,58	649,367	0,985	0,340	2603,492
Carbón A. G	540	20,40	7,94	527,508	0,902	0,506	2454,748
Hueso	600	20,40	6,77	801,691	0,871	0,363	2463,855
Arena Gruesa	600	20,40	6,83	420,881	0,840	0,486	2471,444
Carbón A. G	600	20,30	7,67	474,194	0,695	0,294	2440,329
Hueso	720	20,40	6,26	805,499	0,860	0,322	2455,507
Arena Gruesa	720	20,40	6,63	546,548	0,829	0,405	2466,890
Carbón A. G	720	20,30	8,88	637,943	0,581	0,260	2241,497
Hueso	840	20,40	6,85	874,045	0,570	0,375	2286,272
Arena Gruesa	840	20,30	6,85	420,881	0,581	0,288	2583,761
Carbón A. G	840	20,30	7,48	561,781	0,560	0,218	2305,245
Hueso	960	19,79	6,78	938,782	0,519	0,315	2271,853
Arena Gruesa	960	19,19	7,06	474,194	0,519	0,320	2393,277
Carbón A. G	960	20,40	7,36	1167,268	0,487	0,338	2280,201
Hueso	1080	20,30	6,41	1167,268	0,415	0,325	2930,897
Arena Gruesa	1080	20,30	6,56	706,488	0,415	0,249	2945,696
Carbón A. G	1080	19,39	7,43	1152,036	0,415	0,211	2556,759
Hueso	1140	20,40	6,68	656,983	0,477	0,267	2746,484
Arena Gruesa	1140	20,40	6,76	641,751	0,550	0,125	2740,793
Carbón A. G	1140	20,40	7,11	653,175	0,239	0,129	2496,047
Hueso	1260	20,20	6,40	946,399	0,508	0,211	2551,068
Arena Gruesa	1260	20,20	6,64	877,853	0,550	0,249	2556,759
Carbón A. G	1260	20,40	7,15	527,508	0,239	0,218	2344,267
Hueso	1320	20,30	6,41	672,215	0,498	0,066	4778,135
Arena Gruesa	1320	20,20	6,63	599,862	0,601	0,066	4770,546
Carbón A. G	1320	20,40	7,13	535,124	0,166	0,054	4671,889

Para comparar las tres combinaciones de filtros en serie ensayadas, en la Tabla IV. 61 se resumen los porcentajes de eliminación de los contaminantes teniendo en cuenta con los valores de las últimas 10 horas.

Tabla IV. 61. Eficacia de la secuencias en función del % de eliminación de diferentes contaminantes

Secuencia de filtros	DQO (%)	Fenol (%)	Hierro (%)	Cloruro (%)
A.F , H , C.A.F	60-80	80	87	5
A.G , H ,C.A.G	40	75	95	12
H , A.G , C.A.G	37	75	97	3

A.F = filtro de arena fina, A.G = Arena gruesa, H = hueso, C.A.F = carbón activo fino, C.A.G = Carbón activo grueso

Durante el funcionamiento del filtro de carbón activo fino, se ha observado aumento de la pérdida de carga y se ha tenido que regular el caudal a menudo, lo que sugiere o bien introducir el efluente a tratar por bombeo para compensar la pérdida de carga (como ocurre en la planta industrial) o elegir la segunda secuencia de filtración como la de mejor comportamiento para un tratamiento terciario con objeto de mejorar la calidad final de las aguas de lavado de aceituna y lavado de aceite tratadas con el proceso oxidativo pseudo Fenton, obteniendo agua apta para el riego (Figura IV.55).

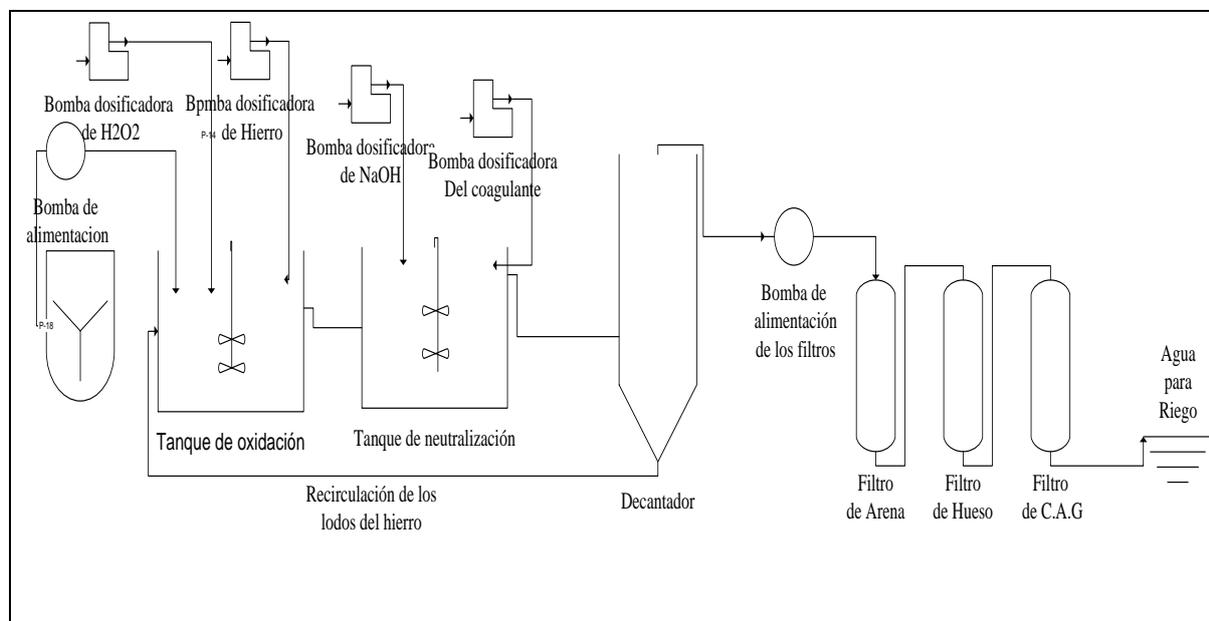


Figura IV. 54. Esquema actual de la planta piloto

En el estudio realizado previamente con disoluciones de hierro preparadas a partir de cloruro de hierro, según se describió con anterioridad, se ha demostrado que la retención de hierro se hace mediante intercambio iónico entre los grupos H^+ y OH^- de la biomasa y los

iones de Fe^{3+} y Cl^- . El agua que resulta después de tratamiento de Fenton y precipitación de hierro tiene unos valores de hierro bajos, que no superan 5 a 7 mg/L y el hierro en forma de hidróxidos insolubles $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que no se puede intercambiar con ningún otro ion, por lo cual el filtro de hueso en este caso juega el papel fundamental de filtro mecánico que retiene sobre sus partículas los microfloculos de hierro precipitado.

Después de un experimento con hueso de aceituna (7,5g) y agua de Fenton (200 ml) en discontinuo, se ha comprobado, mediante análisis por cromatografía iónica (IC), que además de eliminación de los componentes antes citados, el hueso de aceituna también retiene iones de sodio (procedentes de NaOH empleada para precipitar el hierro)

Los microanálisis efectuados en diferentes puntos del hueso de la aceituna después de este experimento demuestran la carencia de sitios de contraste en las imágenes y de picos de hierro en los diagramas hechos con el microscopio electrónico de barrido de presión variable (VPSEM).(Figura IV.56)

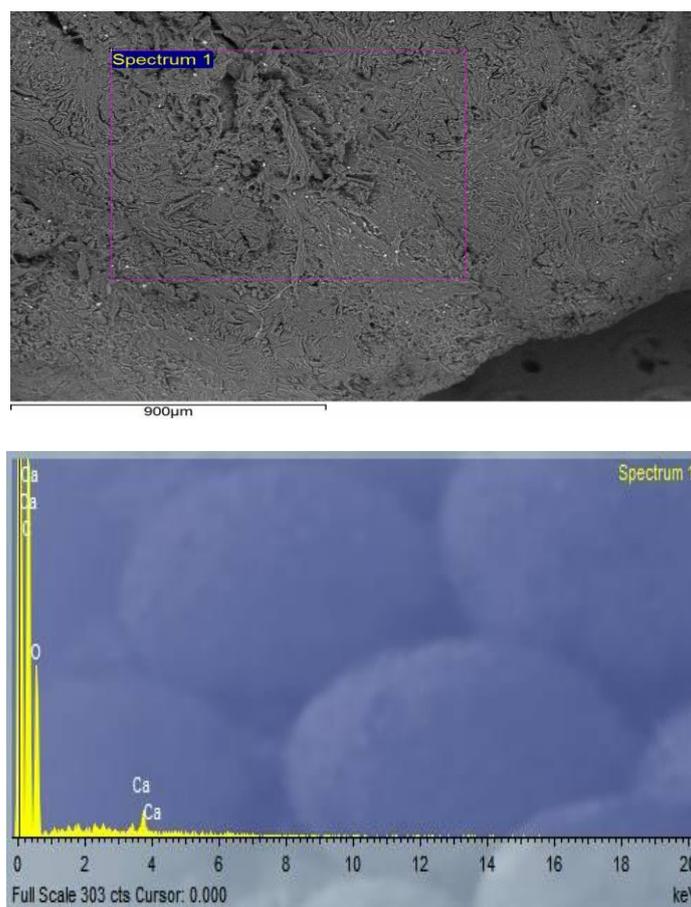


Figura IV. 55. Imagen del hueso de aceituna con el VPSEM y el espectro de la zona de microanálisis (Zona1) después de su contacto con el agua de pseudo Fenton

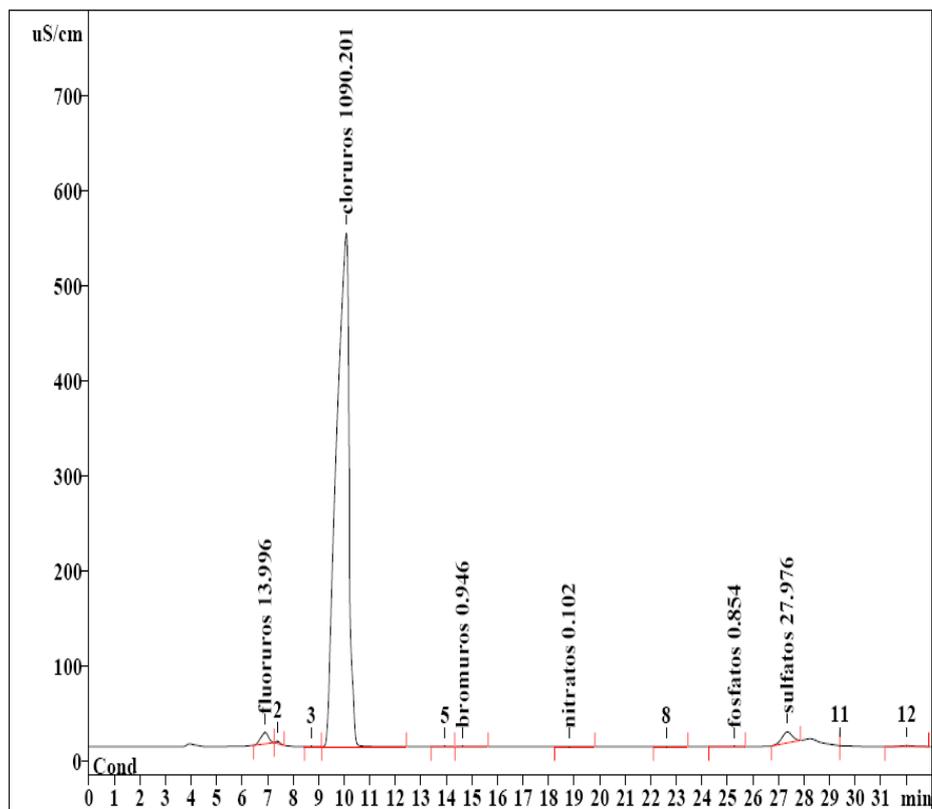
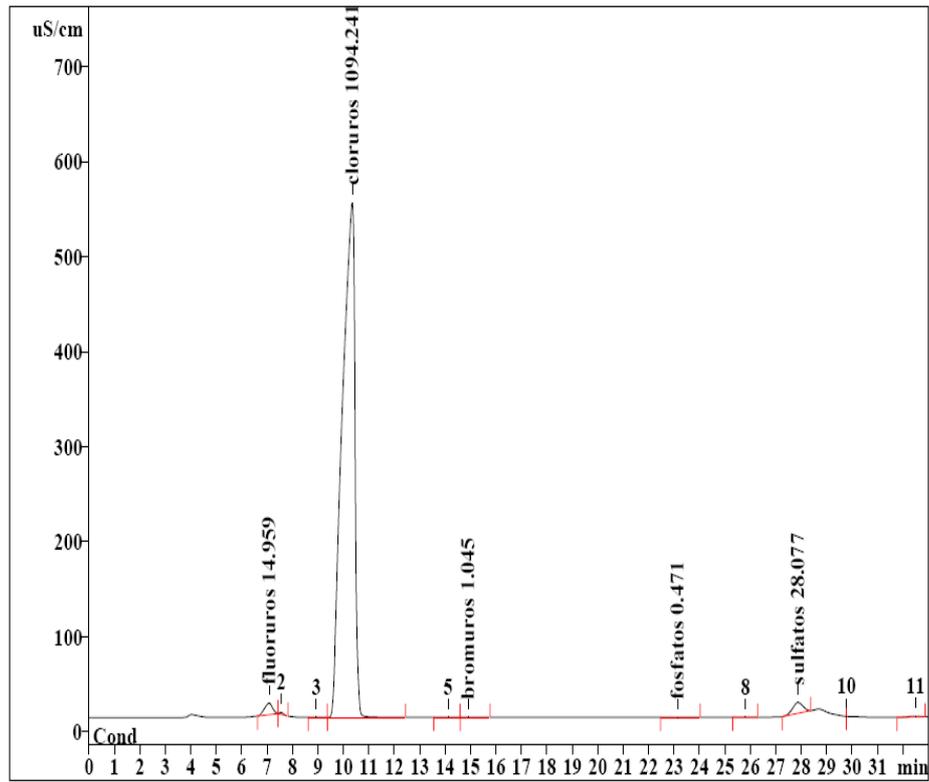


Figura IV. 56. Cromatograma de la concentración de los aniones de agua pseudo Fenton antes de su filtración por el hueso de aceituna

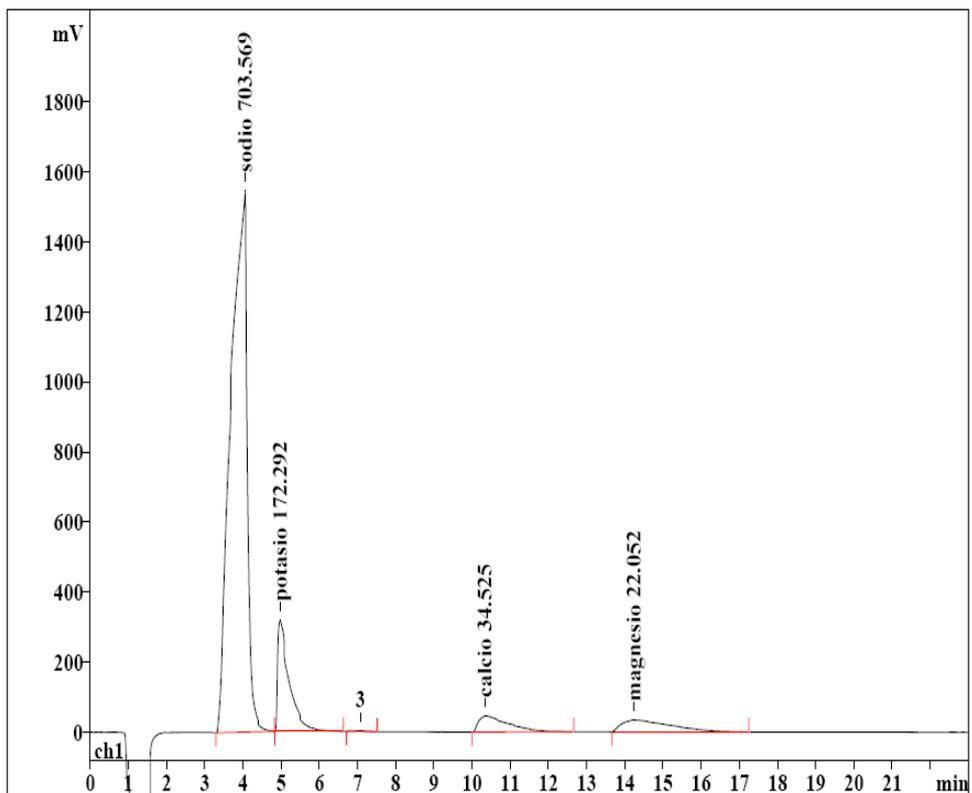
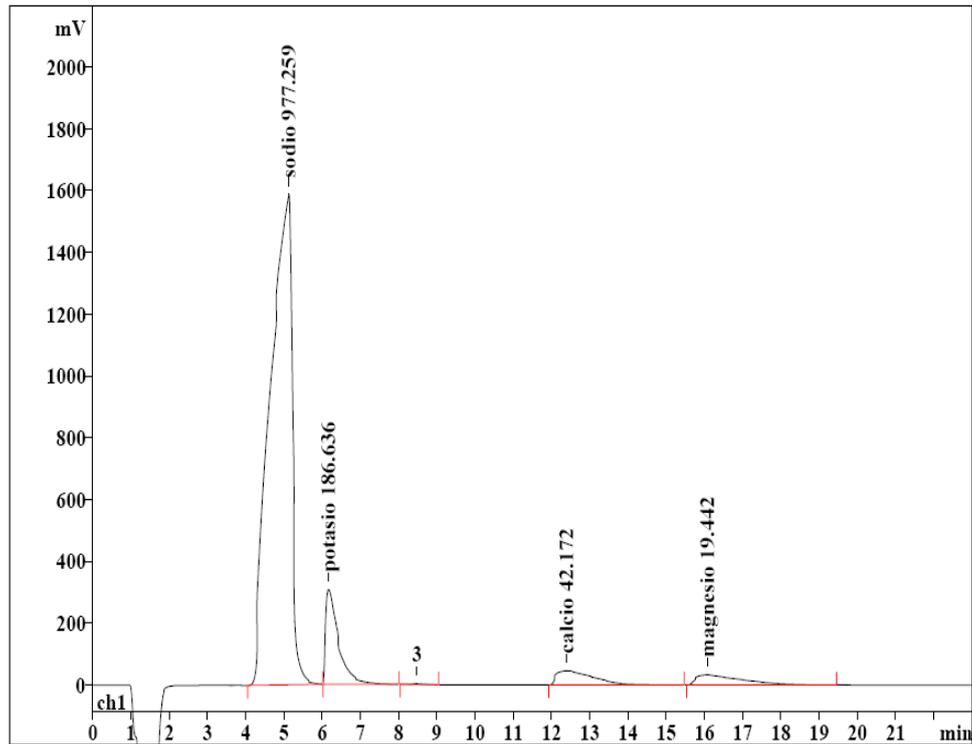


Figura IV. 57. Cromatograma de los cationes de agua Pseudo Fenton antes y después de pasar por el hueso de aceituna

Estos resultados demuestran que el filtro de hueso de aceituna en contacto con agua de Pseudo Fenton puede retener el hierro en estado de hidróxido por los poros del lecho, una retención mecánica de los microfloculos del hierro que puedan escapar del decantador, y adsorbe los cationes de sodio con un porcentaje de eliminación de 30%, por intercambio iónico de los iones de Na^+ con iones de H^+ liberados por la biomasa debido a su carácter anfótero al encontrarse en un pH neutro.

La secuencia de los filtros instalada a continuación de la planta retiene los contaminantes en el siguiente orden:

Filtro de arena: retiene materia orgánica que toda vía tiene el agua de Pseudo Fenton,

Filtro de hueso de aceituna: retiene iones de sodio, microfloculos de hierro e iones cloruro aunque con un porcentaje muy limitado ya que los cloruros (Cl^-) están en un estado muy estable en agua.

Filtro de carbón activo: eliminación de materia orgánica y los compuestos fenólicos generadas por el hueso y que tenía el agua inicialmente. El carbón activo no elimina en este caso el exceso de los iones cloruro ya que el carbón activo como adsorbente se conoce por su bajo potencial de adsorción de compuestos inorgánicos como los cloruros y metales como el hierro (Liu, 1993), El carbón activo reduce o cataliza el cloro a cloruros pero para la eliminación de estos últimos hay que contar con procesos de membrana.

El agua de salida de la planta es apta para el riego porque cumple con las normas citadas anteriormente, con un contenido medio-alto de conductividad que no afecta a plantaciones resistentes como el olivar según las recientes investigaciones de Melgar (2009).

Esta agua podría tratarse por procesos de membrana y podría ser apta para el lavado de las aceitunas en la entrada de la almazara y quizás para el propio proceso, previa potabilización que es exigida por la administración. En este sentido el efecto de algunos iones es abordado por algunos autores, así, Kecelli (2002), afirma que el ion férrico reduce la actividad antioxidante de la fracción fenólica en el aceite de oliva virgen, por ello la eliminación total de este ión sería necesaria si esta agua se usara en el proceso.

IV.5.4 Aplicación a escala Industrial actual

IV.5.4.1 Descripción del tratamiento en continuo de las aguas residuales del lavado de aceitunas y aceite.

Este proceso de depuración ya ha sido transferido a escala industrial. El *grupo de investigación de Procesos Químicos y Agroalimentarios*, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, ha dimensionado el proceso, coordinado la obra de construcción y puesto en marcha una planta de depuración industrial situada en la almazara S.A.T. Oleo-Andaluza, localizada en Baeza, Ctra. de Jimena s/n (Jaén).



Figura IV. 58. Planta de depuración de agua residual de lavado en Baeza.

El documento en que oficialmente se le reconoce esta invención y los derechos que de ella se derivan, queda recogido en el título de la patente P200600808, con número de publicación 2.282.043, fecha 03/09/2008.

Esta instalación produce un agua transparente y sin malos olores, apta para regadío, con las características anteriormente indicadas y un caudal de salida del orden de 4 m³/h.



Figura IV. 59. Balsa de agua del lavado de las aceitunas.



Figura IV. 60. Balsa de agua del lavado del aceite.



Figura IV. 61. Filtros de filtración en serie (Arena-Hueso de aceituna) en salida de la planta

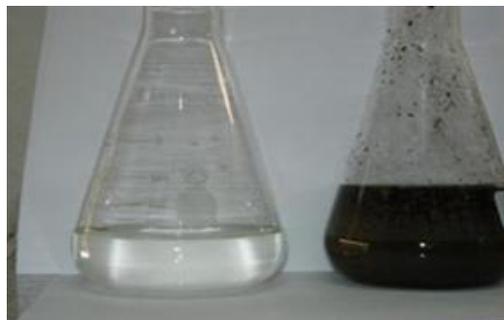


Figura IV. 62. Comparativa visual del agua de entrada y salida del proceso de Pseudo Fenton-Biosorción

IV.5.5 Una posible futura alternativa de aprovechamiento de hueso de aceituna consecuencia de este proceso (Pseudo Fenton+biosorción)

Las cantidades de lodos de hierro precipitados en el decantador se pueden aprovechar recirculando al tanque de alimentación donde el pH es muy bajo y el ion férrico de los hidróxidos podría ser aprovechado de nuevo como catalizador, lo que supone un ahorro de reactivos, o también se podrían mezclar con el hueso generando partículas de hueso de aceituna recubiertas por hidróxidos de hierro.

La idea de recubrir el hueso de aceituna con los hidróxidos de hierro es para mejorar su capacidad de adsorción de otros iones metálicos.

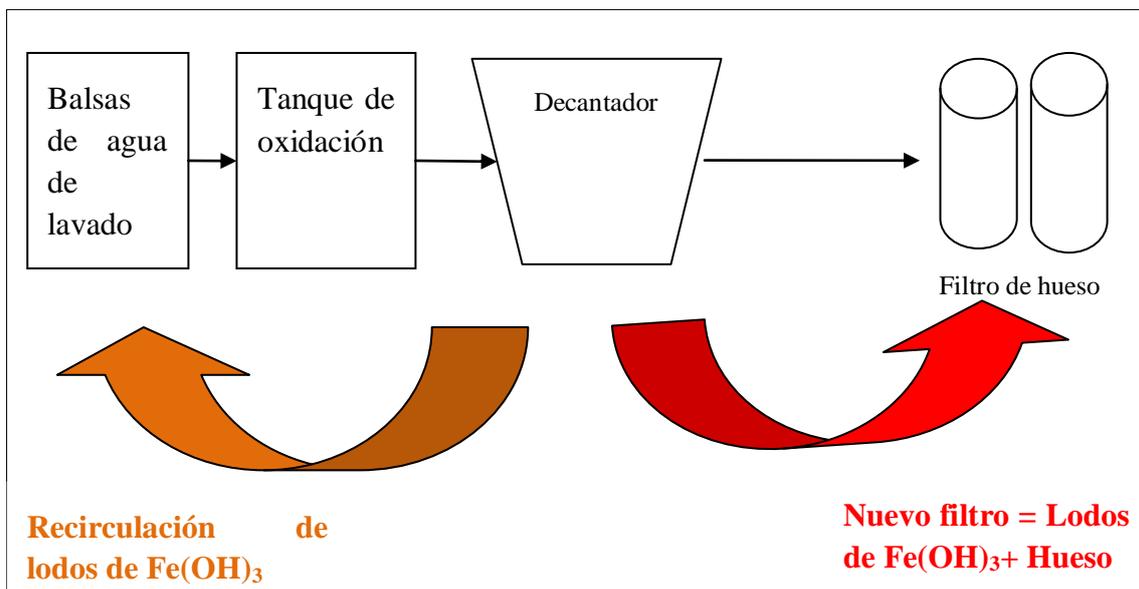


Figura IV. 63. Aprovechamiento de Lodos de hierro procedente de precipitación después de usarlo en el proceso Pseudo Fenton

En las tablas IV.62 y IV.63 se encuentran los resultados obtenidos usando el hueso de aceituna sin estar recubierto (HAS) y usando el hueso de aceituna recubierto (HAH) como adsorbente.

Tabla IV. 62. Resultados de adsorción de diferentes metales con HAS y HAH en discontinuo

$C_0 = 10-20 \text{ mg/L}$, $m = 7,5 \text{ g}$, $V = 200 \text{ ml}$, $\text{Agitación} = 117 \text{ rpm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$.

	C_0 (mg/L)	HAH	HAS
Cr(VI) _{ads}	19,570	4,702	2,286
Cr(Total) _{ads}		3,640	0,720
As (V) _{ads}	10,000	3,597	0,000
Cd(II) _{ads}	10,000	9,027	7,788

Tabla IV. 63 Resultados de adsorción de diferentes metales con Has y HAH en continuo

$C_0 = 10-20 \text{ mg/L}$, $m = 22,5 \text{ g}$, $\text{Caudal} = 0,055 \text{ mL/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$.

	C_0 (mg/L)	HAH	HAS
Cr(VI) _{ads}	19,570	5,791	0,454
Cr(Total)		4,304	0,388
As(V) _{ads}	18,000	11,055	0,515
Cd(II) _{ads}	10,000	9,952	9,744

De estos resultados, se puede deducir la eficacia de hueso recubierto con hidróxidos (HAH) en adsorción de los tres metales elegidos en este caso en comparación con el hueso sin estar recubierto (HAS), la cantidad de Cr(VI), As(V) y Cd(II) adsorbida por HAH es superior que en el caso de HAS operando en discontinuo o en continuo, cabe señalar que los resultados obtenidos se ven favorecidos operando en continuo.

El Cr(VI) se adsorbe bastante mejor con HAH, los hidróxidos de hierro tienen una carga positiva a $\text{pH} < 8$ y atraen los iones de Cr(VI) cargados negativamente.

El Cd(II) se adsorbe con los dos adsorbentes con preferencia mínima de HAH en comparación con HAS, este metal se encuentra en forma iónica Cd^{2+} hasta un pH de 9,5 (ver figura IV.42), así que su adsorción con HAS ocurre por cambio iónico igual que se explicó para el caso de Fe^{3+} .

El As (V) no se adsorbe con HAS, sin embargo la adsorción se hace posible con HAH debido aquí la estructura de los hidróxidos permite la retención de los iones de As(V) mediante atracciones electroestática, en este caso el hueso de aceituna sirve de soporte para la fijación de los hidróxidos.

En la tabla VI.64 se encuentran los resultados de análisis de hierro residual en el agua final después de adsorción de varios metales en continuo y en discontinuo operando en las condiciones citadas con las tablas IV.62 y IV.63. Se ve que operando en continuo, HAH no libera apenas hierro en el efluente, mientras que en discontinuo, la agitación provoca liberación de hierro en forma de hidróxidos en agua final. La investigación seguirá en este sentido para mejorar la preparación de (HAH) aunque con estos resultados se puede pensar que puede usarlo como adsorbente de metales como As(V) y Cr (VI).

Tabla IV. 64 Hierro residual liberado después de usar HAH como adsorbente

Adsorción con HAH	Hierro residual(mg/L)
Cr(VI) en continuo	0,217
Cr(VI) en discontinuo	1,985
As(V) en continuo	0,203
As(V) en discontinuo	2,952
Cd(II) en continuo	0,201
Cd(II) en discontinuo	2,750

IV.6 Referencias

Adamson, W.A., Adamson *Physical and Chemistry of Surface*, Wiley, New York, 1982.

Ahalya, N., Kanamadi, R. D. y Ramachandra, T. V., Biosorption of iron(III) from aqueous solutions using the husk of *Cicer arietinum*, *Indian Journal of Chemical Technology*, 2006, 13, 122-127.

Ahluwalia, S. y Goya, D., Removal of heavy metals by waste Tea Leaves from aqueous solution, *Engineering Life Science*. 2005, 5, 158-162.

Akar, T., Cabuk, A., Tunali, S. y Yamac, M., Biosorption potential of the Macrofungus *Granoledema carnosum* for removal of lead(II) ions from aqueous solutions, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2006, 41, 11, 2587-2606.

Al-Ghouti, M., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.N.M. y Allen, S., Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 287, 6-13.

Ansari, T.M., Marr, I.L. y Tariq, N., Heavy metals in marine pollution perspective-A mini review, *Journal of Applied Sciences*, 2004, 4, 1, 1-20.

Antunes, W., Luna, A., Henriques, C. y Costa, A., An evaluation of copper biosorption by brown seaweed under optimized conditions, *Electronic Journal of Biotechnology*, 2003, 6, 3, 174-184.

Arriagada, R., García, R. y Cid, R., Retención de Hg(II) y Cr(VI) en carbones activados de origen lignocelulósico, 2001, 219-224, www.icp.csic.es/cyted/Monografias2001/B1-219.pdf

Ayoob S., Gupta A.K., Bhakat P.B. and Bhat V.T., Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules, *Chemistry. Engineering Journal*, 2008 140: 6-14

Ben Driss Alami, S. y Martínez Nieto, L., Ponencia: Aprovechamiento de hueso de aceituna, Biosorción de hierro, IV Jornadas mediterráneas del olivar en Méknes (UNIA-INA-Agro-pôle Olivier) bajo título "Enjeux de la Production de l'huile d'Olive: variété, qualité, Label Appellation d'Origine Contrôlé et Marketing" Meknes 27-31 Octobre 2008.

Ben Driss Alami, S. y Martínez Nieto, L., Ponencia: El hueso de aceituna: Aprovechamiento y Potencial de uso, IV Jornadas mediterráneas del olivar en Méknes (UNIA-INA-Agro-pôle Olivier) bajo título "Enjeux de la production de l'huile d'olive: qualité, certification, appellation d'origine contrôlé, marketing, environnement et energie" Meknes 19-21 Octobre 2009a.

Ben Driss Alami, S. y Martínez Nieto, L., Ponencia: Aprovechamiento de hueso de aceituna en biosorción de iones metálicos: hierro, XIV Simposium Científico-Técnico de Expoliva 2009, Foro de la industria Oleícola, Tecnología y Calidad, Feria Internacional de Aceite de Oliva e Industrias afines, 13-15 Mayo 2009.

Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M. y Ruiz-Núñez, L.F., Removal of cadmium ions with olive stones: The effect of some parameters, *Process Biochemistry*, 2005, 40, 2649-2654.

Chen, Z., Xing, B. y McGill, W.B., A Unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation, *Journal Environment Quality*, 1999, 28, 1422-1428.

Chenug, Ch., Porter, J. y Mckay, G., Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2000, 75, 963-970.

Choi, S.J., Seo, E.J. y Shin, W.S., Effect of activators on Cu(II) removal by Adsorbing colloid flotation with Fe(OH)₃, *Environmental Technology*, 2000, 21, 1357-1361.

Cossich, E. S., Tavares, C. R. G. y Ravagnani, T. M. K., Biosorption of chromium (III) by *Sargassum* sp. Biomass, *Journal of Biotechnology*, 2002, 5, 133-140.

Deng, S., Ting, Y.P., Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II), *Water Research*, 2005, 39, 2167-2177.

Djeribi, R. y Hamdaoui, O., sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick, *Desalination*, 2008, 95-112.

Escudero, C., Gabaldón, C., Marzal, P. y Villaescusa, I., Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto stalk and exhausted coffee wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152, 476-485.

Faur-Brasquet, C., Kadirvelu, K. y Le Cloirec, P., Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter, *Carbon*, 2002, 40, 2387-2392.

Fernández-Bolaños J., Felizón B., Heredia A., Rodríguez R., Guillén R., Jiménez A., Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. *Bioresource Technology*, 1999, 68, 121-132

Fernández-Bolaños J., Felizón B., Heredia A., Rodríguez R., Guillén R., Jiménez A., Steam-explosion of olive stones: hemicellulose solubilization and enhancement of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Bioresource Technology*, 2001, 79, 53-61.

Giles, C.H., D'Silva, A.P. y Easton, I.A., *Journal Colloid Interface Science*, 47, 1974, 766-778.

Gómez, J.M., Romero, D.M., Hodaifa, G., Parra, E., adsorption of trypsin on commercial silica gel, *Engineering Life Science*, 2009, 4, 336-341.

Güluy, B. y Yakup, M., Construction a hybrid biosorbent using *Scenedemus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 2009, 100, 186-193.

Günay, A., Araslankaya, E. y Tosun, I., Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal Hazardous Materials*, 2007, 146, 1-2, 362-371.

Hajime, O., Hajime, K., Masakazu, M. y Eiichiro, N., Fundamental studies for chemical speciation of iron in seawater with an improved analytical method, *Marine chemistry*, 1997, 56, 1-2, 97-106.

Haque, M.N., Morrison, G.M., Perrusquía, G., Gutierrez, M. y Aguilera, A.F., Characteristics of arsenic adsorption to sorghum biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145, 30-35.

Hasany, S.M. y Chaudhary, M.H., Sorption potential of Haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes*, 1996, 47, 467-471.

Herrera, I., Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Peralta-Videa, Y. Parsons, J.G., Binding of silver(I) ions by alfalfa biomass (*Medicago Sativa*): Batch pH, time, temperature, and ionic strength studies, *Journal of Hazardous Substance Research*, 2003, 4, 1-16.

Ho, Y.S. y McKay G., A two-stage batch sorption optimized designed for due removal to minimize contact time, *Trans Chem E.*, 1998a, 76b, 332-340.

Ho, Y.S. y McKay G., A comparison of chemisorptions kinetic, models applied to pollutant removal on various sorbents, *Institution of chemical Engineers Trans. Chem E*, 1998b, 76b: 332-340.

Horsfall, M. Spiff, I.A. y Abia, A.A., Studies on the influence of Mercaptoacetic acid (MAA) modification of Cassava (*Manihot sculenta* Cranz) waste biomass on the adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2004, 25, 7, 969-976.

Horsfall, M.J., Abia, A.A., Kinetic studies on the adsorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by Cassava (*Manihot esculenta* Vanz) Tuber Bark Waste. *Bioresource Technology*, 2006, 97, 283-291.

Joshi, A. y Chaudhuri, M., Removal of arsenic from ground water by iron oxide-coated sand, *Journal of Environmental Engineering*, 1996, 769-771.

Kadirvelu, K., Faur-Brasquet, C. y Le Cloirec, P., Removal of Cu (II), Pb(II), and Ni(II) by Adsorption onto Activated Carbon Cloths, *Langmuir*, 2000, 16, 8404-8409.

Keceli, T. y Gordon M.H., Ferric ions reduce the antioxidant of the phenolic fraction of virgin oil, *Journal of Food Science*, 2002, 67, 3, 943-947

Konstantinou, M., Kolokassidou, K. y Pashalidis, I., Sorption of Cu(II) and Eu(III) ions aqueous solution by olive cake, *Adsorption*, 2007, 13, 33-40.

Lagergren, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 1898, 24, 4, 1-39.

Lai, C.H.y Chen, C.Y., Removal of metal and humic acid from water by iron-coated filter media, *Chemosphere*, 2001, 44, 117-1184.

Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40, 1361-1403.

Legarda, F., Herranz, M., Idoeta, R.y Abelairas A., Adsorción de Americio, Universidad del País Vasco, 2009, www.sefmsepralicante2009.es/bd/Trabajos%20PDF/306-14%20Absorcion%20del%20Am.pdf

Liu, D., The loss rate sublimation of mercuric chloride adsorbed on activated carbon, *Carbon*, 1993, 31, 8, 1237-1242.

Manohar D.M, Anoop Krishnan K. y Anirudhan T.S., Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay, *Water Research*, 2002, 36, 1609-1619.

Marquez Monlesino, F., Cordero-Alcantara, T., Rodríguez- Mirasol, J. y Rodríguez-Jiménez, J., Gasificación con CO₂ de carbonizados de Aserrín de Pinus caribaea Morelet var: cariba, *Revista Chapingo Serie ciencias Forestales y del Ambiente*, 2004, 10, 2, 119-124.

Martín- Lara, M.A, Hernáinz, F., Blázquez, G., Calero, M., Tenorio, G., Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for removal from aqueous solutions, *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 44, 2-3, 151-159.

Martínez Nieto, L et al., Grupo de investigación de Procesos Químicos y Agroalimentarios, Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, título de patente P200600808, con número de publicación 2.282.043, fecha 03/09/2008.

Melgar J.C., Y. Mohamed, N. Serrano, García-Galavís, P.A., C. Navarro, M.A. Parra, M. Benlloch y Fernández-Escobar, R. Long term responses of olive trees to salinity, *Agricultural Water Management*, 2009, 96, 1105-1113.

Monahar D.M, Anoop Krishnan K. y Anirudhan T.S., Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay, *Water Research*, 2002, 36, 1609-1619.

Naddafi, K., Nabizadeh, R. y Saeedi, R., Kinetics modeling of Lead(II) and Cadmium(II) biosorption from aqueous solutions by brown algae *Sargassum sp.* *Biomass*, *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 2005, 8, 9, 1250-1255.

Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E. y Matsuda, H., Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water trivalent cation exchanged zeolite F-9, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 279, 2, 341-350.

Oyebamiji, J., Adesola, N.A., Olalekan, P. y Vincent, O., Kinetic, isothermal, and thermodynamic studies of the biosorption of Ni(II) and Cr(III) from aqueous solutions by *Talinum triangulare* (Water Leaf), The Pacific Journal of Science and Technology, 2009, 10, 1, 439-450.

Özer, A., Özer, D. y Ekiz, H., Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*, Process Biochemistry, 1999, 34, 919-927.

Park, D., Yun, Y.S., Cho, H.Y. y Park, I.M., Chromium biosorption by thermally treated biomass of the brown seaweed, *Ecklonia sp.* Industrial Engineering Research, 2004, 43, 8336-8232.

Peers, A. M., Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface, Journal of Catalysis, 1965, 4, 499-503.

Qaiser, S., Rasheed, A. y Umar M., Biosorption of lead from aqueous solution by ficus religiosa leaves: Batch and column study, Journal of Hazardous Materials, 2009, 166, 998-1005.

Ran, Y., Lin, Z., Wang, X., Min, Y., Sheng, G. y Fu, J., Sorption and desorption of 1,4-dichlorobenzene on peat, Chinese Science Bulletin, 2000, 45, 47-52.

Ritchie, A.G., Faraday, J.C.S., 1977, 73, 1650

Rouquerol, J., Rouquerol, F. y Sing, K., Adsorption by powders and porous solids principles, Methodology and application, Edition: Academic press, 1999, 13, 20.

Rozas Riquelme, P., Estudio de adsorción para Cr(VI) utilizando Chacay, Universidad Lagos, abril 2008, www.monografias.com/trabajos75/estudio-adsorcion-cr-carbon-cubierto-quitosan/estudio-adsorcion-cr-carbon-cubierto-quitosan3.shtml

Saifuddin, M.N. y Kumaran, P., Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal, Electronic Journal of Biotechnology, 2005, 8, 1, 43-53.

Selatnia A., Boukazoula A., Kechid N., Bakhti M. y Chergui, A., Biosorption of Fe³⁺ from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, Process Biochemistry, 2004, 39, 1643-1651.

Sips, R., Structure of a catalyst surface, Journal of Chemical Physics, 1948, 16, 5, 490-495.

Suksabye, P., Thiravetyan, P. y Nakbapote, W., Column study of chromium (VI) adsorption from electroplating industrial by coconut coir pith, Journal of Hazardous Materials, 2008, 160, 56-62.

Tamer A., Ilknur T., Zerrin K., Esra O. y Onur Y., An attractive agro-industrial by product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, Journal Hazardous Material, 2009, 166, 1217-1225.

Tella, A. C. y Owalude, S.O., Some Langmuir and Freundlich parameters of adsorption studies of *Chlorpheniramine Maleate*, *Research Journal of Applied Science*, 2007, 2, 8, 875-878.

Tiemann K., Gardea J., Gamez G., Dokken K., Cano I., Renner M. y Furenlid L., Effects of oxidation state on metal ion binding by *Medicago sativa* (Alfalfa), Atomic and X- ray absorption spectroscopic studies with Fe(II) and Fe(III), *Environment Science Technology*, 2000, 3, 693-698.

Walter, J. y Weber, JR., Control de calidad de agua: Procesos fisicoquímicos, versión traducida al español por Bessa Feixas, J. y Areal Guerra, R., Editorial Reverté, 1997a, reimpresión 2003, ISBN: 84-291-7522-9, capítulo de Adsorción, 257-259.

Wang, X S., Qin, Y. y Li, Z. F., Biosorption of Zinc from Aqueous Solutions by Rice Bran: Kinetics and Equilibrium Studies, *Separation Science and Technology*, 2006, 41, 4, 747 – 756.

Yutaka, K., An Interpretation of the Elovich Equation for the Rate of Chemisorption on the Basis of Surface Heterogeneity, *Bulletin of the chemical society of Japan*, 1960, 33, 6, 734-738.

V. Conclusiones

1- El hueso de aceituna es un residuo económico y abundante de la industria del olivar que se puede aprovechar como adsorbente de contaminantes como iones metálicos.

No es necesario ningún tipo de pretratamiento para obtener buenos resultados, además su lavado para eliminar la materia orgánica durante este estudio ha demostrado la disminución de su capacidad de adsorción debida a modificaciones estructurales sufridas durante el lavado sobre todo con agua caliente.

2- La biosorción del hierro por el hueso de aceituna se ve afectada por diferentes factores sobre todo por el tamaño de la partícula del hueso y la cantidad empleada del mismo, lo que indica que la adsorción ocurre en la superficie externa del hueso. El valor de S_{BET} confirma que se trata de un material no poroso.

3- El método de Boehm pone de manifiesto los grupos funcionales de la superficie del hueso de aceituna que se involucran en la adsorción de hierro u otros iones: grupos carboxilos, fenólicos e hidróxidos.

4- El pH se considera el factor limitante de este proceso, ya que el influye en el estado iónico del metal estudiado. A pH superior al pH de precipitación la adsorción del metal se ve dificultada. A pH inferior al pH de precipitación del metal la adsorción es posible pero dependerá también de la carga de la superficie del hueso de aceituna que se positiva a pH inferior a su pH de carga nula. En este estudio la adsorción se ha encontrado favorecida en el intervalo de pH inferior al pH de carga nula del hueso de aceituna.

5- La temperatura es otro factor que favorece la adsorción. Los parámetros termodinámicos indican que se trata de un proceso endotérmico y espontáneo.

6- El estudio cinético se ha realizado mediante el ajuste a tres modelos con los valores experimentales, el modelo de pseudo segundo orden ha resultado ser el que mejor ajusta los resultados para el caso de adsorción de hierro con el hueso de aceituna.

7- En todos los casos el equilibrio se logra a partir de los 20 primeros minutos aunque a tiempos mayores y bajo condiciones concretas como son temperaturas altas ($>50^{\circ}\text{C}$) y concentraciones altas del metal ($>70\text{ mg/L}$) se obtiene otro intervalo de equilibrio marcando un cambio en la naturaleza de la adsorción. El mejor ajuste obtenido con los datos experimentales ha sido el obtenido con el modelo de Sips.

8- En el primer intervalo de estudio (90 min). El mecanismo de adsorción del hierro se basa en un intercambio iónico entre los iones de Fe^{3+} y H^{+} liberados por la biomasa. Según los espectros de microanálisis realizados, este cambio iónico puede ocurrir también entre el Fe^{3+} y Ca^{+} y Mg^{+} que tiene el hueso de aceituna.

En el segundo intervalo de estudio (360 min), el mecanismo de adsorción se basa en formación de complejos entre el hierro y algunos grupos funcionales del hueso de aceituna. Dichas conclusiones está confirmada con los resultados obtenidos de la energía de activación.

9- La desorción rápida del metal con HCl indica lo fácil que puede ser la regeneración del filtro del hueso de aceituna operando en continuo. Dicha regeneración es posible por lo menos dos veces lavando con HCl (0,1M).

10- La presencia de otros iones metálicos en aguas industriales puede ser frecuente, lo que provoca competencia entre los iones para poder ganar los sitios activos de la biomasa. Según los resultados obtenidos en el caso del hueso de aceituna, el hierro se adsorbe en presencia de Cr(IV) sin influir mucho en su capacidad de adsorción, sin embargo la presencia de Cd(II) provoca una disminución en su capacidad de adsorción y el As(V) provoca su precipitación.

11- Con ánimo de eliminar el hierro residual del agua de lavado de aceite y aceituna tratada con el proceso pseudo Fenton después de precipitar el hierro con NaOH, se estudiaron una serie de filtros de hueso, arena y carbón activo como sistema de filtración posterior con objeto de mejorar la calidad final del agua y usarla para riego o para otros fines. Los resultados demuestran que el hierro residual de esta agua se retiene en el filtro de hueso debido a su granulometría y que además de eliminar el hierro se adsorben iones de Na^{+} procedentes de la NaOH.

12- Los lodos procedentes del hierro precipitado se pueden aprovechar para recubrir las partículas del hueso de aceituna (HAH) con el fin de mejorar su capacidad de adsorción de otros metales. Según los resultados obtenidos y en comparación con el hueso de aceituna normal (HAS) este nuevo adsorbente (HAH) mejora los resultados de adsorción de As(V), Cr(VI) y Cd(II) sobre todo el As(V) que no se adsorbe con (HAS).

V.* Conclusions

1.- Le noyau d'olive est un résidu qui peut être utilisée comme adsorbant de polluants comme les ions métalliques. Aucun type de prétraitement n'est nécessaire pour obtenir des bons résultats, en outre son lavage pour éliminer la matière organique pendant cette étude a démontré la diminution de sa capacité d'adsorption étant donnée des modifications structurelles subissent pendant le lavage surtout avec l'eau chaud.

2- La biosorption du Fe(III) par les noyaux d'olive est affectée par différents facteurs : la taille et la quantité des particules des noyaux employées ayant une influence remarquable sur la capacité d'adsorption, ce qui indique que l'adsorption se produit sur la surface externe des noyaux. La valeur de S_{BET} confirme qu'elle s'agit d'une matière non poreuse.

3- La méthode de Boehm met en évidence les groupes fonctionnels de la surface des noyaux d'olive qui jouent un rôle considérable au niveau de l'adsorption du Fe(III) ou des autres ions : groupes carboxyliques, phénoliques et hydroxydes.

4- Le pH est considéré le facteur obstacle de ce processus. Il influe sur l'état ionique du métal étudié. Lorsque le pH est supérieur au pH de précipitation du métal, l'adsorption du métal est compliquée. Par contre dans le cas où le pH est inférieur au pH de précipitation du métal, l'adsorption est possible mais dépend de charge de surface des noyaux d'olive. Dans cette étude l'adsorption est trouvée favorisée dans l'intervalle de pH inférieur au pH de charge nulle de noyaux d'olive.

5- La température est aussi un autre facteur qui favorise l'adsorption. Les paramètres thermodynamiques indiquent qu'il s'agit d'un processus endothermique et spontané.

6- L'étude cinétique a été effectuée par l'ajustement des valeurs expérimentales à trois modèles avec, le modèle de pseudo deuxième ordre est le meilleur que s'adapte avec les résultats expérimentaux.

7-En tous cas l'équilibre s'obtient à partir des 20 premières minutes, au faire et à mesure avec le temps et sous des conditions concrètes comme un titre d'exemple les hautes températures ($> 50^{\circ}\text{C}$) et les hautes concentrations du métal ($>70 \text{ mg/l}$) s'obtient autre intervalle d'équilibre marquant un changement dans la nature d'adsorption. Le meilleur ajustement obtenu avec les données expérimentales est celui avec le modèle de Sips.

8- Dans le premier intervalle d'étude (90 min). Le mécanisme d'adsorption du Fe(III) se base en échange ionique entre les ions de Fe^{3+} et H^+ libérés par la biomasse. Selon les spectres de microanalyses effectués, ce changement ionique peut aussi se produire entre le Fe^{3+} et Ca^+ et Mg^+ de la biomasse. Dans le second intervalle d'étude (360 min), le mécanisme d'adsorption se base en formation des complexes entre le Fe(III) et quelques groupes fonctionnels des noyaux d'olive. Ces conclusions sont confirmées avec les résultats obtenus de l'énergie d'activation.

9- La desorción rapide du métal avec HCl indique le facile que peut être la régénération du filtre de noyaux d'olive en opérant à l'échelle industriel. Cette régénération est possible au moins deux fois en lavant avec HCl (0,1M).

10- La présence d'autres ions métalliques dans des eaux industrielles peut être fréquente, ce qui provoque la compétition entre les ions pour pouvoir gagner les zones actives de la biomasse. Selon les résultats obtenus dans le cas des noyaux d'olive, le Fe(III) s'absorbe en présence de Cr (IV) sans que ce dernier influe beaucoup sur sa capacité d'adsorption, par contre la présence de Cd (II) provoque une diminution dans sa capacité d'adsorption et l'As (V) provoque sa précipitation.

11- Avec l'intention d'éliminer le Fe(III) résiduel de l'eau de lavage huile et d'olive traité avec le processus Pseudo Fenton après avoir le précipiter avec NaOH. On a étudié une série des filtres des noyaux, sable et charbon actif comme un système de filtration postérieure, le but de cette étape est d'améliorer la qualité finale de l'eau et l'utiliser pour l'irrigation ou pour d'autres fins. Les résultats montrent que le fer résiduel est retenu dans le filtre des noyaux d'olive grâce à sa propre granulométrie. En plus d'éliminer le Fe(III), les noyaux adsorbent des ions de Na^+ de NaOH.

12- Les boues du Fe(III) précipité peuvent être réutilisées pour couvrir les particules des noyaux d'olive (HAH) afin d'améliorer leur capacité d'adsorption des autres métaux. Selon les résultats obtenus et en titre de comparaison avec les noyaux d'olive normale (HA) ce nouveau adsorbant (HAH) améliore les résultats d'adsorption d'As (V), Cr (VI) et Cd (II) surtout l'As (V) qui ne s'adsorbe pas avec (HA).

VI. Nomenclatura

A.F.: Arena fina

A.G.: Arena gruesa

BET: Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E.

C.A.F.: Carbón activo fino

C.A.G: Carbón activo grueso

C₀: Concentración inicial del metal

CE IPPC: Directiva europea de prevención y control integrados de la contaminación

COI: Consejo Oleícola Internacional

DBO₅: Demanda biológica de oxígeno (mg/l O₂)

DQO: Demanda química de oxígeno (mg/l O₂)

E_a: energía de activación (kJ/mol)

EDTA: Acido etilendiaminotetraacético

EPA: Agencia de protección medioambiental (USA)

FAO: Organización mundial de la alimentación

FTIR: Espectrofotometría de infrarrojo

H: Hueso de aceituna

ha: hectáreas

HAH: Hueso recubierto con hidróxidos de hierro

HAS Hueso sin estar recubierto con hidróxidos de hierro

IC: Cromatografía iónica

IUPAC: Unión internacional de química pura y aplicada

Kwh: kilovatios hora

m.: metros

m: cantidad de biomasa (g)

M: millón

PCB's: Bifenilos policlorados

pH_{pzc}: pH del punto de carga nula

QDSE: Imagen de contraste de numero atómico

q_{eq}: Capacidad de adsorción en equilibrio

rpm: revoluciones por minuto

SEM: Microscopio electrónico de barrido

t : toneladas

UNE: Una norma española

VPSEM: Microscopio electrónico de barrido de presión variable