

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



ELIMINACION DE CROMO (VI) DE MEDIOS ACUOSOS MEDIANTE
BIOSORCION CON HUESO DE ACEITUNA: ESCALADO DEL
PROCESO Y APLICACIÓN A LA DEPURACIÓN DE AGUAS REALES

TESIS DOCTORAL

M^a Carmen Trujillo Miranda

Julio 2015

Editorial: Universidad de Granada. Tesis Doctorales

Autora: María del Carmen Trujillo Miranda

ISBN: 978-84-9125-199-6

URI: <http://hdl.handle.net/10481/40650>

UNIVERSITY OF GRANADA
FACULTY OF SCIENCES
DEPARTAMENT OF CHEMICAL ENGINEERING



REMOVAL OF CROMO (VI) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY
BIOSORPTION ONTO OLIVE STONE: SCALE-UP AND APLICATION
FOR WASTEWATER TREATMENT

DOCTORAL THESIS

M^a Carmen Trujillo Miranda

Julio 2015

INDICE GENERAL

▪	
Resumen	I
Abstract	IX
Objetivos	XV
1. Introducción	1
1.1. Contaminación del agua	1
1.2. Fuentes industriales de emisión de metales pesados al agua	26
1.3. Tecnologías convencionales para la eliminación de los metales pesados	38
1.4. Eliminación de metales pesados mediante biosorción	58
1.5. Aplicación industrial de la biosorción.	79
2. Mecanismos de eliminación de cromo hexavalente de disoluciones acuosas mediante biosorción con hueso de aceituna	85
2.1. Introducción	87

2.2. Materiales y métodos	91
2.3. Resultados y discusión	97
2.4. Conclusiones	113
3. Efecto del aumento de escala en el proceso de biosorción de cromo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo	115
3.1. Introducción	117
3.2. Técnica experimental	121
3.3. Curvas de ruptura: modelado y determinación de parámetros cinéticos	131
3.4. Resultados y discusión	148
3.5. Conclusiones	204
4. Tratamiento de aguas residuales reales procedentes de la industria de galvanizado mediante biosorción en hueso de aceituna	207
4.1. Introducción	209
4.2. Material y métodos	213
4.3. Resultados y discusión	222
4.4. Conclusiones	238

5. Conclusiones	241
6. Conclusions	247
7. Bibliografía	253
8. Anexos	273
8.1. Anexo I: Datos experimentales	275
8.2. Anexo II: Publicaciones	337

RESUMEN

▪

Los problemas ambientales generados por los vertidos de efluentes industriales han dado lugar al desarrollo de un marco normativo cada vez más restrictivo. Así mismo, se hace necesaria la generación de nuevas tecnologías eficientes, económicamente viables y que fomenten el reciclado y reutilización de materiales sin utilidad aparente, las cuales permitan reducir los niveles de contaminación de esos efluentes a los límites que marca la legislación, generando el menor impacto posible.

Las tecnologías de tratamiento de aguas residuales son, en muchos casos, poco efectivas y/o suponen un elevado coste. La biosorción surge, en los últimos años, como una tecnología alternativa a las ya existentes.

Entre los residuos agrícolas que pueden utilizarse como biosorbentes, se encuentra los derivados del cultivo de olivar y la industria del aceite de oliva, como es el hueso de aceituna. Este residuo presenta unas características favorables como son una buena capacidad de biosorción, una gran disponibilidad, teniendo en cuenta las cantidades que se producen en el área mediterránea y en especial en Andalucía, además de un bajo coste.

Mediante el presente trabajo de investigación se ha evaluado el uso potencial del hueso de aceituna para la eliminación de cromo hexavalente de

medios acuosos, y su aplicación a escala industrial, mediante el estudio del escalado del proceso así como la realización de experimentos con aguas reales procedentes de la industria de galvanizado.

A continuación se incluye un breve resumen del esquema de trabajo planteado en esta Tesis Doctoral, que se ha estructurado en los siguientes capítulos:

1. Introducción.
2. Mecanismos de eliminación de cromo hexavalente de disoluciones acuosas mediante biosorción con hueso de aceituna.
3. Efecto del aumento de escala en el proceso de biosorción de cromo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo.
4. Tratamiento de aguas residuales reales procedentes de la industria de galvanizado mediante biosorción en hueso de aceituna.
5. Conclusiones.

La presente memoria se inicia en el capítulo 1 con la descripción de la problemática ambiental asociada a la presencia de metales pesados en el medio ambiente acuático y especialmente a la contaminación por cromo. Se incluye una revisión del marco legislativo nacional y europeo aplicable al vertido de metales pesados y se presentan las técnicas convencionales de eliminación de estas sustancias. También hay un apartado dedicado a la tecnología de biosorción, señalando los mecanismos implicados en el proceso, los principales factores que influyen en la retención de los metales pesados y los materiales empleados como biosorbentes.

El segundo capítulo tiene como objetivo aclarar el mecanismo de retención de Cr (VI) por el hueso de aceituna, a través de experimentos en discontinuo, para avanzar en la comprensión de cómo el Cr (VI) interacciona con este biomaterial. Para ello, previamente se han analizado las propiedades del hueso de aceituna que pueden estar relacionadas con su aplicación como biosorbente de metales pesados. A continuación, se ha analizado el efecto del pH en el proceso de biosorción de Cr (VI) y Cr (III) mediante una serie de experimentos en discontinuo, variando el pH de 1 a 4. Así mismo, se han llevado a cabo un análisis mediante la técnica de espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) y experimentos de desorción con diferentes agentes desorbentes, para comprobar el estado de oxidación del cromo unido al hueso y la capacidad de regeneración del biosorbente. Por último, se han realizado experimentos de biosorción en discontinuo en dos etapas con el fin de eliminar el Cr total de la disolución.

Los resultados mostraron que a valores de pH por debajo de 3 un efecto combinado de biosorción y reducción podría estar implicado en la eliminación de Cr (VI). Los experimentos mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) verificaron que el estado de oxidación del cromo unido al hueso podría ser principalmente Cr (III). Sin embargo, aunque los resultados de los espectros de XPS muestran que el cromo retenido por el hueso sería principalmente Cr (III), y que el mecanismo predominante en la eliminación de Cr (VI) por el hueso era la "reducción-biosorción", los experimentos de desorción no permitieron llegar a la conclusión de que el Cr (VI) no hubiera sido retenido por el hueso. Por

tanto, no se puede excluir el mecanismo de "biosorción aniónica y catiónica" como mecanismo de eliminación de Cr (VI) por este biosorbente. Por otra parte, los resultados obtenidos en la eliminación del cromo total en dos etapas, han puesto de manifiesto que el Cr (III) obtenido en la primera etapa se elimina en menor porcentaje que cuando se parte de disoluciones que únicamente contienen Cr (III). Estos resultados son contrarios a los resultados previstos, e indican que el Cr (III) formado en la primera etapa, podría estar en forma hidratado o formando un complejo que tendría dificultades para ser retenido, en las mismas condiciones, por el hueso de aceituna.

En el tercer capítulo, se ha llevado a cabo un estudio del efecto del aumento de escala en el proceso de biosorción de cromo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo. Para ello, en primer lugar, se analizó el efecto del tamaño de partícula del hueso de aceituna, en la biosorción de Cr (VI), al objeto de determinar el tamaño óptimo para la aplicación de la biosorción a escala real. Los resultados obtenidos muestran que, desde el punto de vista de una aplicación a escala industrial, resulta más adecuado trabajar con el hueso de aceituna triturado hasta un tamaño inferior a 1,00 mm, pero sin realizar su separación por fracciones ya que, aunque la capacidad de biosorción aumenta al disminuir el tamaño de partícula, habría que tener en cuenta el coste propio de la preparación de sólido en una aplicación práctica.

A continuación, se analizó el efecto del caudal, de la altura de relleno y de la concentración inicial de Cr (III) y Cr (VI) en una columna a escala

de laboratorio y a escala piloto. Los resultados revelaron un mejor funcionamiento del sistema para caudales menores, mayores alturas de relleno y concentraciones iniciales de metal más bajas. Una disminución del caudal de alimentación, manteniendo la concentración de soluto constante, aumenta el tiempo de funcionamiento útil de la columna, un aumento en la altura de relleno, eleva la cantidad de cromo eliminado y una disminución en la concentración inicial de cromo produce un retraso en la formación de las curvas de ruptura y permitiría tratar un mayor volumen de disolución.

Se realizó también el ajuste de los resultados experimentales a los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta para predecir las curvas de ruptura y determinar los parámetros cinéticos de columna, comprobándose un buen ajuste del proceso de biosorción de Cr (III) y Cr (VI) para los modelos de Dosis- Respuesta y Adams- Bohart, respectivamente. Finalmente se puede deducir que los resultados obtenidos no permiten concluir que exista una reproducibilidad del proceso de biosorción de escala de laboratorio a una escala piloto o industrial. En este sentido, sería necesario realizar una mayor investigación, analizando todos los fenómenos que intervienen en el escalado del proceso y utilizando modelos más rigurosos para describir el comportamiento de la columna y predecir los resultados esperables con el aumento de escala.

La presentación y discusión de resultados finaliza en el capítulo 4 en el que se recogen los resultados de una serie de ensayos realizados para evaluar la aplicación de la tecnología de biosorción al tratamiento de aguas residuales industriales del sector de tratamiento de superficies. El objetivo

concreto de esta investigación es desarrollar un nuevo proceso para el tratamiento de las aguas residuales procedentes de un proceso de galvanizado, que contienen tres metales pesados (Cr (VI), Cu (II) y Ni (II)), empleando hueso de aceituna como material biosorbente, mediante un sistema en continuo utilizando columnas de lecho fijo.

Para ello, se realizaron en primer lugar experimentos con aguas sintéticas de similares características a las reales y posteriormente, con las aguas reales, comprobando la reproducibilidad de los resultados obtenidos con las aguas sintéticas. La eliminación de Cr (VI) tuvo lugar siguiendo dos mecanismos paralelos: la biosorción de Cr (VI) y la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por el hueso de aceituna, quedando Cr (III) en la fase acuosa. Se llevaron a cabo experimentos en dos columnas de lecho fijo en serie variando el pH del influente que alimenta a cada una de las columnas para la eliminación de Cr (VI), en la primera y de Cr (III), en la segunda consiguiéndose la eliminación total del Cr (VI) presente en las aguas residuales y una eliminación parcial de Cr (III).

Finalmente, se planificaron una serie de experimentos para la eliminación de los tres metales presentes en las aguas procedentes de la industria (cobre, cromo y níquel): (1) realizando una reducción de cromo (VI) a cromo (III) y posterior biosorción en columna de lecho fijo; (2) mediante dos columnas de biosorción, sin etapa previa de reducción. Los resultados muestran que la biosorción de metales pesados mediante hueso de aceituna en columnas de lecho fijo podría plantearse como una

alternativa nueva y eficiente para depurar las aguas residuales industriales procedentes de la industria de galvanizado.

Las conclusiones del presente trabajo de tesis doctoral se han presentado en cada uno de los capítulos de resultados y se compilan finalmente en el capítulo 5.

Los resultados obtenidos en este trabajo ponen de manifiesto el potencial del hueso de aceituna en la eliminación de metales pesados, en concreto cromo (VI) y cromo (III), no solo a escala de laboratorio sino a escala piloto y la posibilidad por tanto, de su aplicación para el tratamiento de aguas residuales, a escala industrial.

ABSTRACT

▪

Environmental problems caused by industrial effluent discharges have resulted in the development of an increasingly restrictive regulatory framework. As a result, it has become necessary a generation of new efficient, cost-effective and environmental friendly technology, which promotes recycling of materials, and reducing pollution levels, with minimum impacts.

Wastewater treatment technologies are, in many cases, ineffective and/or very costly. Thus, biosorption has emerged, in recent years, as an alternative to conventional technologies.

Among agricultural wastes from the olive cultivation and the olive oil industry, specifically, olive stone (OS) can be used as biosorbents. This waste presents beneficial characteristics such as good biosorption capacity, high availability (due to the large amounts generated in the Mediterranean region, especially in Andalusia), and it is economical.

This research has evaluated the potential use of olive stone for the removal of hexavalent chromium from aqueous media and its application to the industrial scale by studying the scaling of the process as well as conducting experiments with real water from the galvanizing industry.

A brief summary of this Thesis is presented below, which has been organized in the following chapters:

1- Introduction.

2- Mechanisms of hexavalent chromium removal from aqueous solutions by biosorption onto olive stone.

3- Effect of scale-up in chromium biosorption onto olive stone in a fixed bed column.

4- Treatment of real electroplating wastewater by biosorption onto olive stone.

5- Conclusions.

Firstly, a description of the environmental problems related to the presence of heavy metals in the aquatic environment and especially to contamination by chromium, is presented in Chapter 1. Moreover, a review of the national and European legislative framework applicable to the discharge of heavy metals, is included as well as the conventional techniques for the removal of these substances. There is also a section relating to biosorption technology, focusing on the mechanisms involved in the process and the main factors influencing the retention of heavy metals and materials used as biosorbents.

The second chapter aims to clarify the removal mechanism of Cr (VI) by natural olive stone by batch experiments, to better understand the interaction between Cr (VI) and the biomaterial. Previously, properties of

OS were analyzed. First series of batch experiments were conducted varying the pH from 1 to 4, in order to study the effect of pH in biosorption. Also, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis and desorption experiments with different agents, were carried out to verify the oxidation state of the chromium bound to the natural OS and to elucidate the regeneration capacity of biosorbent. Finally, possibility of total chromium removal by biosorption in a sequential-batch process was analyzed.

Results confirmed that a combined effect of biosorption and reduction is involved in the Cr (VI) removal, at acidic conditions. XPS analysis showed that Cr (III) is the species mainly absorbed by OS. However, although the results of the XPS spectra confirmed that chromium retained in the OS is mostly Cr (III) and these results suggest that the predominant mechanism in the elimination of Cr (VI) by OS is “biosorption-coupled reduction”, desorption experiments did not let conclude that Cr (VI) was not retained by OS. Therefore, “anionic and cationic biosorption” cannot be excluded as a removal mechanism of Cr (VI) by OS. On the other hand, results of the sequential-batch process for the removal of total chromium show that the percentage of Cr (III) removal, derived from reduction of Cr (VI) in the first step, is lower than the percentage of chromium removed in a simple biosorption experiment with aqueous solutions containing only chromium (III). These results are opposite to the expected results, and indicate that Cr (III) released in the first stage, could be in a hydrated compound or a complex, which could be worse removed in these conditions by OS.

In the third chapter, a study of the effect of scaling in the process of biosorption of chromium with OS in fixed bed column, has been carried out. For this purpose, first, the effect of particle size of OS in the biosorption of Cr (VI) was studied, in order to determine the optimum size for a scale-up biosorption application. The results show that, biosorption capacity increases with decreasing particle size, however, from the standpoint of industrial application, is more appropriate to work with a particle size under 1.00 mm, without making any separation of fractions, to reduce the cost of the process.

Next, the effect of flow rate, bed depth and initial concentration of Cr (III) and Cr (VI) in a laboratory scale column and pilot scale was analyzed. The results revealed a better operation for lower flow rates, higher bed heights and lower initial concentrations of metal. When decreasing flow rate (keeping constant the concentration of solute) the operation time of the column increases. An increase in bed depth increases the quantity of chromium eliminated and a decrease in the initial concentration of chromium produces a delay in saturation time, so that, larger volumes of solution could be treated.

The fit of the experimental data to models of Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson and Dose-Response was also analyzed, to predict the breakthrough curves and determine the kinetic parameters of the column. A good fit of the biosorption process of Cr (III) and Cr (VI) was found for Dose-Response and Adams-Bohart models, respectively. Finally, from the results, it can be concluded that there is a suitable reproducibility of the

biosorption process, from lab scale to pilot or industrial scale. In this sense, it would be necessary to conduct further investigation, analyzing all the phenomena involved in the scaling process and use more rigorous models to describe the behavior of the column and to predict the expected results with scaling models.

In chapter 4, a series of tests were conducted to assess the application of biosorption technology to treat industrial wastewater from electroplating sector. The goal of this research is to develop new processes for the remediation of electroplating wastewater, containing chromium (VI), copper (II) and nickel (II) using the olive stone as a biosorbent material packed in fixed-bed columns. Firstly, experiments with synthetic waters of similar characteristics to the real water and subsequently with the real water, were carried out, checking the reproducibility of the results obtained with synthetic water. The removal of chromium (VI) took place following two parallel mechanisms: the adsorption of chromium (VI) and the reduction of chromium (VI) to chromium (III) by contact with the biomass, appearing chromium (III) in the aqueous solution. Then, two fixed-bed columns were utilized for removal both chromium (VI) and chromium (III), using different pH in each column. In the first fixed-bed column, chromium (VI) was successfully removed and in the second column, chromium (III) was partially removed.

Finally, two types of adsorption experiments were selected for simultaneous adsorption of three metals: (1) with a first stage reduction of chromium and only one adsorption fixed-bed column; and (2) without the

stage of reduction and two adsorption fixed-bed columns. The results showed that the second method was more suitable for the purposes of wastewater treatment. This research provides a high efficient new alternative to clean industrial wastewater.

Although, the findings of the present thesis have been presented in each chapter, all the conclusions are summed up in chapter 5, with the future prospects of research in this field.

In conclusion, the results obtained in this thesis show the potential of olive stone in removing heavy metals, particularly chromium (VI) and chromium (III), not only at a laboratory scale but pilot scale and therefore, the possibility of its application for wastewater treatment at an industrial scale.

OBJETIVOS

▪

La implantación del proceso de biosorción a escala industrial requiere de un profundo conocimiento de los mecanismos implicados y de los factores que en él influyen. Además, para diseñar y optimizar procesos de eliminación de contaminantes mediante biosorción, es necesaria la utilización de modelos matemáticos que permitan describir y predecir el comportamiento del sistema.

Son muchos los trabajos dedicados al estudio de la eliminación de Cr (VI) de aguas residuales mediante diversas tecnologías. No obstante, en el caso particular de la biosorción, la mayoría de estos estudios no profundizan en los mecanismos de eliminación de este metal ni en el escalado del proceso. Por ello, el objetivo general del presente trabajo de investigación es el estudio de la eliminación de Cr (VI) mediante biosorción utilizando hueso de aceituna. Especialmente, se trata de estudiar los mecanismos implicados en la eliminación de este metal, el escalado del proceso y comprobar la eficacia de este tratamiento en un caso real, particularmente la depuración de aguas residuales procedentes de una industria de galvanizado, por su alto contenido en metales pesados y en concreto de Cr (VI).

El objetivo general se ha desarrollado a través de los siguientes objetivos parciales:

- Estudio de los mecanismos implicados en el proceso de retención de Cr (VI) por el hueso de aceituna, a través de experimentos en discontinuo, analizando en detalle, el modo y forma en el que el metal es retenido por el material biosorbente. Los resultados de este estudio, aportarán una mayor comprensión del proceso, facilitando así su aplicación en la eliminación de Cr (VI) de efluentes industriales.
- Análisis del efecto del tamaño de partícula en la biosorción de Cr (VI), así como del efecto del caudal de alimentación a la columna, la altura de relleno y la concentración inicial de metal, en la biosorción de cromo (Cr (III) y Cr (VI)) en una columna de lecho fijo rellena de hueso de aceituna, con el fin de obtener los valores óptimos de los parámetros operacionales del proceso.
- Desarrollo de un escalado experimental del proceso a partir de los resultados obtenidos a escala de laboratorio, mediante la realización de ensayos en una columna a escala piloto.
- Evaluación de la validez de la técnica de biosorción con hueso de aceituna en columna de lecho fijo, tanto para el tratamiento de aguas sintéticas de similares características a las aguas residuales reales procedentes del proceso de galvanizado (que en este caso contendrían varios metales: Cr (VI), Cu (II) y Ni (II)), como para las propias aguas industriales reales, empleando el mismo tipo de tratamiento en ambos casos.
- Estudio comparativo de la técnica convencional utilizada por la industria de galvanizado para el tratamiento de sus aguas

residuales, con diferentes configuraciones de tratamiento alternativas basadas en la biosorción con hueso de aceituna en columnas de lecho fijo, valorando la eficiencia de este método y la posibilidad de su aplicación a nivel industrial.

INDICE CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminación del agua	3
1.1.1. Presencia de metales pesados en el medio ambiente acuático.	3
1.1.2. Caracterización y usos del cromo	7
1.1.3. Contaminación ambiental por cromo. Impacto humano y ambiental	11
1.1.4. Marco legislativo en materia de aguas residuales y emisiones de metales pesados	14
1.2. Fuentes industriales de emisión de metales pesados al agua	26
1.2.1. Información del Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (E-PRTR)	26
1.2.2. El sector de tratamiento y revestimiento de superficies	30
1.3. Tecnologías convencionales para la eliminación de los metales pesados	38
1.3.1. Precipitación química	39
1.3.2. Coagulación-floculación	40
1.3.3. Flotación	41

1.3.4. Cementación	42
1.3.5. Complejación	43
1.3.6. Extracción con disolventes	43
1.3.7. Evaporación/destilación	44
1.3.8. Métodos electroquímicos	45
1.3.9. Intercambio iónico	45
1.3.10. Electrodiálisis	47
1.3.11. Tecnologías de membrana	48
1.3.12. Adsorción	50
1.3.13. Comparación de las distintas tecnologías	52
1.4. Eliminación de metales pesados mediante biosorción	58
1.4.1. Mecanismos implicados en el proceso de biosorción	59
1.4.2. Principales factores que influyen en la biosorción	63
1.4.3. Materiales empleados como biosorbentes	72
1.5. Aplicación industrial de la biosorción	79

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminación del agua

1.1.1. Presencia de metales pesados en el medio ambiente acuático

No hay duda de que la liberación de metales pesados al medio ambiente representa un grave peligro para la salud y el medio ambiente. Los persistentes niveles de contaminación han sido objeto de preocupación por parte de la población, debido al continuo deterioro de la calidad de las aguas (Lim y Aris, 2014). Hoy en día, con el aumento exponencial de la población, se requiere un mayor control de las emisiones de metales pesados al medio ambiente. Este control debe efectuarse sobre la fuente de emisión, antes de que los metales tóxicos entren a formar parte de ecosistemas más complejos, ya que seguir el destino de las especies metálicas una vez que entran en el ecosistema resulta muy difícil, además de los daños que pueden generar cuando estos se desplazan a través de los distintos niveles tróficos (Ramachandra, et al., 2005). Los metales pesados se acumulan en los tejidos vivos a través de la cadena alimentaria, en la que los humanos se sitúan en el nivel superior. Como consecuencia, se producen problemas de salud agudos y crónicos, que afectan no solo al bienestar de las personas sino a los

costos de la atención de sanitaria de la sociedad. Controlar los vertidos de metales pesados y eliminarlos de los efluentes, se ha convertido en un reto para el siglo XXI.

Las plantas de tratamiento de aguas municipales no están diseñadas ni equipadas para el tratamiento de metales pesados. La toxicidad de los metales persiste incluso en los lodos y demás subproductos generados en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Por tanto, estos metales deben ser eliminados en la fuente de emisión, mediante un pre- tratamiento diseñado específicamente para tal fin y de bajo coste, ya que en la mayoría de los casos se tratan grandes volúmenes de efluentes.

A medida que los niveles de emisión se limitan, las tecnologías convencionales de eliminación de metales pesados se hacen cada vez más inadecuadas y a menudo costosas. La tecnología ideal por tanto, debe ser eficiente y económicamente rentable (Volesky, 2001).

Definición de metal pesado

Se considera metal pesado a aquel elemento que tiene una densidad igual o superior a 5 gr.cm^{-3} cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (Abbas et al, 2014) (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos). Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0,1% y casi siempre menor del 0,01%. Junto a estos metales pesados hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o no metales se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados; es este el caso del As, B, Ba y Se.

Dentro de los metales pesados hay dos grupos:

- Oligoelementos o micronutrientes, que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo se encuentran los siguientes: As, B, Co, Cr (III), Mo, Mn, Se y Zn.
- Metales pesados, sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos (Ramachandra, et al., 2005). Son, principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi (Abbas et al., 2014).

En la siguiente tabla se describen los principales usos de los metales pesados (Ramachandra, et al., 2005):

Tabla 1.1: Distintos usos de los metales pesados.

Metal	Aplicaciones
Ag	Fotografía, conductores eléctricos, soldadura, galvanización, acuñación, baterías, catalizador
Al	Construcción, transporte, envasados, industrias eléctrica y farmacéutica
As	Medicina, veterinaria, aleaciones, pirotecnia, esmaltes, agente depilador, insecticidas, pigmentos, pintura, productos electrónicos, tintes
Cd	Galvanización, pigmentos, baterías, aleaciones de bajo punto de ebullición
Co	Aleaciones, pigmentos, esmaltes, barnices, galvanización
Cr	Metalurgia, materiales refractarios, galvanización, curtidos, pinturas, conservación de madera, industria química
Cu	Industrias eléctrica y automovilística, construcción, fontanería, latón, algicidas, conservación de madera
Fe	Industrias del hierro y acero
Hg	Producción de cloruro y sosa cáustica, insecticidas, industrias farmacéutica y metalúrgica, odontología, catalizador en producción de polímeros sintéticos
Mn	Metalurgia, baterías, industria química, cerámica
Mo	Metalurgia, pigmentos, catalizador, fabricación de vidrio, aditivo en óleos y lubricantes
Ni	Metalurgia, baterías, equipos solares, galvanización, catalizador en la producción de aceite combustible
Pb	Baterías, gasolina, pigmentos, munición, soldadura, pintura, industria automovilística
Sb	Plásticos, cerámica, vidrios, pigmentos, productos químicos incombustibles
V	Metalurgia, catalizador, pigmentos
Zn	Aleaciones, bronce y latón, galvanización, baterías, pintura, productos agrícolas, cosméticos y medicinales

1.1.2. Caracterización y usos del cromo.

El cromo es un elemento químico de número atómico 24 y peso atómico 51,996, que se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Cr. Es un metal que se emplea especialmente en metalurgia. Su nombre "cromo" (derivado del griego *chroma*, "color") se debe a los distintos colores que presentan sus compuestos.

El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza. Su mineral más importante por abundancia es la cromita. Es de interés geoquímico el hecho de que se encuentre 0,47% de Cr₂O₃ en el basalto de la Luna, proporción que es de 3-20 veces mayor que el mismo espécimen terrestre.

Existen cuatro isótopos naturales del cromo, ⁵⁰Cr, ⁵²Cr, ⁵³Cr, ⁵⁴Cr. Se han producido diversos isótopos inestables mediante reacciones radioquímicas. El más importante es el ⁵¹Cr, el cual emite rayos gamma débiles y tiene un tiempo de vida media aproximadamente de 27 días. El cromo galvanizado y pulido es de color blanco azulado brillante. Su poder reflejante es 77% del de la plata.

Sus propiedades mecánicas, incluyendo su dureza y la resistencia a la tensión y corrosión, determinan la capacidad de utilización. El cromo tiene una capacidad relativa baja de forjado, enrollamiento y propiedades de manejo. Sin embargo, cuando se encuentra absolutamente libre de oxígeno, hidrógeno, carbono y nitrógeno es muy dúctil y puede ser forjado y manejado. Es difícil de almacenarlo libre de estos elementos.

El cromo se empleó principalmente en pinturas y otras aplicaciones hasta que, a finales del siglo XIX, se empleó como aditivo en aceros. Este uso no se extendió hasta principios del siglo XX, cuando se comenzó a obtener cromo metálico mediante aluminotermia. Actualmente en torno a un 85% del cromo se utiliza en aleaciones metálicas.

Existen nueve estados de oxidación de cromo, desde -2 a +6. Los estados más estables en el medio ambiente son el trivalente Cr (III) y el hexavalente Cr (VI), encontrándose ambos muy frecuentemente en disoluciones acuosas, como consecuencia de varios procesos industriales (Netzahuatl et al, 2011). Los estados de oxidación +4 y +5 son poco frecuentes. También es posible obtener compuestos en los que el cromo presente estados de oxidación más bajos, pero son bastante raros.

El cromo forma tres series de compuestos con otros elementos; éstos se representan en términos de los óxidos de cromo: cromo con valencia dos, CrO, óxido de Cr(II) u óxido cromoso; con valencia tres, Cr₂O₃, óxido de Cr(III) u óxido crómico, y con valencia seis, CrO₃, anhídrido de Cr(VI) o anhídrido de ácido crómico. El cromo es capaz de formar compuestos con otros elementos en estados de oxidación (II), (III) y (VI).

Se conocen también los peróxidos, ácido percrómico y perchromatos. Los halogenuros (fluoruro, cloruro, yoduro y bromuro) de cromo son compuestos bastante comunes de este metal. El cloruro, por ejemplo, se utiliza en la producción de cromo metálico mediante la reducción del cloruro cromoso, CrCl₂, con hidrógeno.

A continuación se describen los distintos usos del cromo en función de su estado químico:

- El cromo se utiliza principalmente en metalurgia para aportar resistencia a la corrosión y un acabado brillante:
 - En aleaciones, por ejemplo, el acero inoxidable es aquel que contiene más de un 12% en cromo, aunque las propiedades antioxidantes del cromo empiezan a notarse a partir del 5% de concentración. Además tiene un efecto alfégeno, es decir, abre el campo de la ferrita y lo fija.
 - En procesos de cromado (depositar una capa protectora mediante electrodeposición). También se utiliza en el anodizado del aluminio.
 - En pinturas cromadas como tratamiento antioxidante.
- Sus cromatos y óxidos se emplean en colorantes y pinturas. En general, sus sales se emplean, debido a sus variados colores, como mordientes. El "verde de cromo" (es el óxido de cromo (III), Cr_2O_3) es un pigmento que se emplea, por ejemplo, en pinturas esmaltadas y en la coloración de vidrios. El "amarillo de cromo" (es un cromato de plomo, PbCrO_4) también se utiliza como pigmento.
- El dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) es un reactivo químico que se emplea en la limpieza de material de vidrio de laboratorio de cualquier resto orgánico que pueda contener, debido a su poder

oxidante. Así mismo, se utiliza en análisis volumétricos, como agente valorante.

- Es común el uso del cromo y de alguno de sus óxidos como catalizadores, por ejemplo, en la síntesis de amoníaco (NH_3).
- El mineral cromita ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) se emplea en moldes para la fabricación de ladrillos (en general, para fabricar materiales refractarios). Con todo, una buena parte de la cromita consumida se emplea para obtener cromo o en aleaciones. También el cromo se encuentra en el dicromato de hierro (II) FeCr_2O_7 , en estado mineral.
- En el curtido del cuero es frecuente emplear el denominado "curtido al cromo" en el que se emplea hidroxisulfato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)$).
- Para preservar la madera se suelen utilizar sustancias químicas que se fijan a la madera protegiéndola. Entre estas sustancias se emplea óxido de cromo (VI) (CrO_3).
- Cuando en el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se sustituyen algunos iones de aluminio por iones de cromo se obtiene el rubí; esta gema se puede emplear, por ejemplo, en láseres.
- El dióxido de cromo (CrO_2) se emplea para fabricar las cintas magnéticas empleadas en las casetes, dando mejores resultados que con óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) debido a que presentan una mayor coercitividad.

- No se encuentran en la naturaleza ni el ácido crómico ni el dicrómico, pero sus aniones se encuentran en una amplia variedad de compuestos. El trióxido de cromo, CrO_3 , el que sería el anhídrido del ácido crómico, se vende industrialmente como "ácido crómico". Empleado como uno de los componentes del proceso de los baños de cromado.

1.1.3. Contaminación ambiental por cromo. Impacto humano y ambiental

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre y se encuentra de forma natural en el medio ambiente. No obstante, cuando los niveles normales de estos metales son sobrepasados, o no pueden ser asumidos por el ecosistema, ocurre el fenómeno de la contaminación, lo que provoca efectos perjudiciales, menoscabando el bienestar del medio ambiente, reduciendo la calidad de vida y con el tiempo incluso provocando la muerte (Ramachandra, et al., 2005).

Para los seres vivos, como ya se ha comentado anteriormente, algunos de estos metales pesados son esenciales para mantener el metabolismo. Sin embargo, cuando se superan las concentraciones normales en el organismo, pueden ocasionar problemas graves e incluso la muerte.

Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse (Abbas et al., 2014). La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparada con la concentración del producto químico en el

ambiente. Estas sustancias se acumulan en los tejidos de los seres vivos debido a que no se pueden asimilar o expulsar del organismo. Las sustancias propensas a la bioacumulación alcanzan concentraciones crecientes a medida que se avanza en el nivel trófico en la cadena alimenticia. En función de cada sustancia, esta acumulación puede producirse a partir de fuentes abióticas (suelo, aire, agua), o bióticas (otros organismos vivos). Cuando se produce una bioacumulación de sustancias tóxicas en el medio, se habla de biomagnificación. Estudiando las poblaciones de un determinado ecosistema afectado, se observa que a medida que se asciende en las diferentes cadenas tróficas, la concentración del tóxico es mayor.

Las vías de entrada de cromo en el medio ambiente son el aire, agua y suelo a través de procesos naturales o bien de actividades humanas. El cromo puede llegar a los ecosistemas acuáticos a través de vertidos industriales procedentes de la industria metalúrgica, de la galvanización, o de curtidos, entre otras, y puede llegar a acumularse en los tejidos de los organismos acuáticos. El consumo de estos organismos generaría la bioacumulación de cromo a lo largo de la cadena trófica. A altas concentraciones puede dañar las agallas de los peces que se encuentren cerca del punto de vertido (Ramachandra, et al., 2005). En general, el cromo en los animales, puede causar problemas respiratorios, malformaciones, infertilidad y formación de tumores.

Hay varias clases diferentes de cromo que difieren de sus efectos sobre los organismos. El cromo en su estado de oxidación +3, es un mineral presente en ciertos alimentos y esencial en pequeñas cantidades para el buen

mantenimiento de la salud (Ramachandra, et al., 2005). Además, es un elemento necesario para poder llevar a cabo correctamente el metabolismo de los hidratos de carbono, lípidos y proteínas (Abbas et al, 2014), siendo su función principal la de potenciar la actividad de la insulina (hormona pancreática). De hecho, las dietas deficientes en cromo se asocian a enfermedades como la diabetes, así como a la aparición de problemas cardiovasculares. La cantidad diaria recomendada de cromo es de 50-200 µg/día.

Sin embargo, los compuestos de cromo en el estado de oxidación +6 son muy oxidantes y carcinógenos. Los compuestos de cromo (VI) son tóxicos si son ingeridos, siendo la dosis letal de unos pocos gramos (Abbas et al., 2014). En niveles no letales, el Cr (VI) es cancerígeno. La mayoría de los compuestos de cromo (VI) irritan los ojos, la piel y las mucosas (Fu y Wang, 2011). La exposición crónica a compuestos de cromo (VI) puede provocar daños permanentes en los ojos.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda desde 1958 una concentración máxima de 0,05 mg/litro de cromo (VI) en el agua de consumo. Este valor se ha revisado en nuevos estudios sobre sus efectos en la salud, pero ha permanecido constante.

El cromo (VI) es un peligro para la salud de los humanos, mayoritariamente para los trabajadores de la industria del acero y textil, por su permanente exposición a este metal.

Entre los efectos adversos que presenta el cromo (VI) para la salud, destacan los siguientes (Ramachandra, et al., 2005):

- Erupciones cutáneas
- Malestar de estómago y úlceras
- Problemas respiratorios
- Debilitamiento del sistema inmune
- Daño en los riñones e hígado
- Alteración del material genético
- Cáncer de pulmón
- Muerte

1.1.4. Marco legislativo en materia de aguas residuales y emisiones de metales pesados

La problemática de la contaminación por metales pesados ha dado lugar al desarrollo de normativa en esta materia, y al establecimiento de límites de emisión, ya que es fundamental abordar esta problemática en el origen.

A continuación se da paso al marco jurídico actual, relativo a aguas residuales y metales pesados.

Normativa Europea

- **Directiva 91/271/CEE** del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. La presente Directiva tiene por objeto la recogida, el tratamiento y el vertido de las aguas residuales

urbanas y el tratamiento y vertido de las aguas residuales procedentes de determinados sectores industriales (DOUE, nº 135, de 30.5.1991, p.40).

- **Directiva 2000/60/CE**, de 23 de octubre de 2000, por el que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Esta Directiva ha supuesto, entre otros aspectos, el inicio de un nuevo camino para diseñar una estrategia que permita luchar contra la contaminación del agua, de una forma más completa y efectiva. En concreto, de conformidad con sus artículos 4 y 16, se establece la obligación de aplicar las medidas orientadas a reducir progresivamente los vertidos, las emisiones y las pérdidas de las sustancias prioritarias e interrumpir o suprimir gradualmente las emisiones, los vertidos y las pérdidas de sustancias peligrosas prioritarias (DOUE, nº 327, de 22.12.2000, p.1).
- **Directiva 2006/11/CE**, de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad. Esta directiva deroga a la Directiva 76/464/CEE, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad Europea. Su ámbito de aplicación incluye las aguas interiores superficiales, aguas del mar territoriales y las aguas interiores del litoral, e insta a los Estados miembros a que adopten las medidas apropiadas para eliminar la contaminación de las aguas indicadas anteriormente, causada por las

sustancias peligrosas incluidas en las categorías y grupos de sustancias enumerados en la lista I del anexo I, así como a reducir la contaminación de dichas aguas ocasionada por las sustancias peligrosas incluidas en las categorías y grupos de sustancias enumerados en la lista II del anexo I. Dentro de esta segunda lista se encuentra el grupo de los metaloides, metales y sus compuestos, el cual incluye el cromo (DOUE, nº 64, de 4.3.2006, p.52).

- **Directiva 2008/1/CE**, de 15 de enero de 2008, relativa a la prevención y el control integrados de la contaminación. Esta Directiva tiene por objeto la prevención y la reducción integradas de la contaminación procedente de las actividades que figuran en su anexo I. En ella se establecen medidas para evitar o, cuando ello no sea posible, reducir las emisiones de las citadas actividades en la atmósfera, el agua y el suelo, incluidas las medidas relativas a los residuos, con el fin de alcanzar un nivel elevado de protección del medio ambiente considerado en su conjunto.

La finalidad de un enfoque integrado del control de la contaminación es evitar las emisiones a la atmósfera, el agua y el suelo, siempre que sea practicable, tomando en consideración las mejores técnicas disponibles a fin de alcanzar un elevado grado de protección del medio ambiente en su conjunto (DOUE, nº 24, de 29.1.2008, p.8).

- **Directiva 2008/105/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental (NCA) en el ámbito de la política de aguas. Esta directiva supone un paso más

de la estrategia de protección de las aguas, y se aprueba como cumplimiento del artículo 16 de la Directiva 2000/60. Su objeto es establecer normas de calidad ambiental para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes, con el objetivo de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales (DOUE, nº 348, de 24.12.2008, p.84).

- **Directiva 2009/90/CE** de la Comisión, de 31 de julio de 2009, por la que se establecen, de conformidad con la Directiva 2000/60/CE, las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas. Esta directiva se establece como complemento a la regulación establecida hasta la fecha en relación con el seguimiento del estado químico de las aguas (DOUE, nº 201, de 1.8.2009, p.36).

Normativa Estatal

- **Real Decreto 849/1986**, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico (DPH), y desarrolla ciertos títulos de la antigua Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. Si bien esta Ley fue derogada por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, el Reglamento 849/1986 que la desarrolla sigue actualmente en vigor. Esta norma establece unos valores límites para los vertidos realizados en bienes de DPH, fijando unos valores máximos para el Cr III y Cr VI de 4 y 0.5 mg/l, respectivamente (BOE, nº 103, de 30.4.1986, p.15500).

- **Real Decreto 509/1996**, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. El Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, incorporó al ordenamiento jurídico español los preceptos de la Directiva 91/271/CEE, de 21 de mayo, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, complementando las normas sobre recogida, depuración y vertido de dichas aguas. En dicho Real Decreto-Ley se impone a determinadas aglomeraciones urbanas la obligación de disponer de sistemas colectores para la recogida y conducción de las aguas residuales, y de aplicar a éstas distintos tratamientos antes de su vertido a las aguas continentales o marítimas. En la determinación de estos tratamientos se tiene en cuenta si los vertidos se efectúan en *zonas sensibles* o en *zonas menos sensibles*, lo que determinará un tratamiento más o menos riguroso.

El Real Decreto 509/1996, completa la incorporación de la citada Directiva, desarrollando lo dispuesto en el Real Decreto-Ley, para lo cual fija los requisitos técnicos que deberán cumplir los sistemas colectores y las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales, los requisitos de los vertidos procedentes de instalaciones secundarias o de aquellos que vayan a realizarse en zonas sensibles y regula el tratamiento previo de los vertidos de las aguas residuales industriales cuando éstos se realicen a sistemas colectores o a instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas.

Los vertidos procedentes de las instalaciones de tratamiento secundario o de un proceso equivalente, deberán cumplir los requisitos que figuran en el anexo I de este Real Decreto. No obstante, las autorizaciones de vertidos podrán imponer requisitos más rigurosos cuando ello sea necesario para garantizar que las aguas receptoras cumplan con los objetivos de calidad fijados en la normativa vigente.

Los vertidos de las aguas residuales industriales en los sistemas de alcantarillado, sistemas colectores o en las instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas serán objeto del tratamiento previo que sea necesario para garantizar entre otros, que no se obstaculice el funcionamiento de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales y que los vertidos de las instalaciones de tratamiento no tengan efectos nocivos sobre el medio ambiente y no impidan que las aguas receptoras cumplan los objetivos de calidad de la normativa vigente (BOE, nº 77, de 29.3.1996, p.12038).

- **Real Decreto 140/2003**, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. El presente Real Decreto tiene por objeto establecer los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano y las instalaciones que permiten su suministro desde la captación hasta el grifo del consumidor y el control de éstas, garantizando su salubridad, calidad y limpieza, con el fin de proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas. En su anexo I establece los valores máximos permitidos para distintos

parámetros microbiológicos y químicos, fijando un valor para el cromo de 50 µg/l (BOE, nº 45, de 21.2.2003, p.7228).

- **Real Decreto 1514/2009**, de 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro. Este Real Decreto tiene por objeto establecer criterios y medidas específicos para prevenir y controlar la contaminación de las aguas subterráneas, mediante la evaluación del estado químico de las aguas subterráneas y la adopción de medidas destinadas a prevenir la entrada de contaminantes en las aguas subterráneas y evitar el deterioro del estado de todas las masas de agua subterránea (BOE, nº 255, de 22.10.2009, p.88201).
- **Real Decreto 60/2011**, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Este Real Decreto tiene como finalidad trasponer todos los aspectos contenidos en la Directiva 2008/105/CE. Asimismo, incorpora los requisitos técnicos sobre análisis químicos establecidos en la Directiva 2009/90/CE, es decir, los criterios mínimos que se deberán aplicar a los métodos de análisis para el seguimiento del estado de las aguas, sedimentos y seres vivos, así como las normas dirigidas a demostrar la calidad de los resultados analíticos. De este modo ambos textos legislativos quedan incorporados al ordenamiento interno español.

Por otro lado, este real decreto incorpora al derecho español a través de su anexo II, el apartado 1.2.6 del anexo V de la Directiva 2000/60/CE,

donde queda definido el procedimiento para el establecimiento de Normas de Calidad Ambiental (NCA) de contaminantes en aguas, sedimento o biota. Dicho procedimiento deberá aplicarse para obtener la NCA de los contaminantes relevantes de cada demarcación hidrográfica. El anexo II de este Real Decreto, establece las NCA para sustancias preferentes, y según el tipo de masa de agua, diferenciando entre “aguas superficiales continentales” y “otras aguas”. Según el Real Decreto, se entiende por NCA, la concentración de un determinado contaminante o grupo de contaminantes en el agua, los sedimentos o la biota, que no debe superarse en aras de la protección de la salud humana y el medio ambiente. Este umbral puede expresarse como Concentración Máxima Admisible (NCA-CMA) o como Media Anual (NCA-MA).

Así mismo, el Real Decreto define a las aguas superficiales continentales como todas las aguas quietas o corrientes en la superficie de la tierra que no entran en las categorías de aguas costeras ni de aguas de transición. Incluyen ríos y lagos y las masas de agua artificiales o muy modificadas asimilables a estas categorías.

En el caso del Cr VI, se fija como NCA, una media anual de 5 µg/l para los dos tipos de agua, y para el cromo, se establece un límite de 50 µg/l solo para las aguas superficiales continentales.

En el anexo III se establecen una relación de sustancias contaminantes, entre las que se encuentran los metales y sus compuestos.

En resumen, el Real Decreto 60/2011 tiene por objeto establecer NCA para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes de riesgo en el ámbito europeo; y para las sustancias preferentes de riesgo en el ámbito estatal. Asimismo, incorpora las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas, y fija el procedimiento para calcular las NCA de los contaminantes con objeto de conseguir un buen estado de las aguas (BOE, nº 19, de 22.1.2011, p.6854).

Normativa de la Comunidad Autónoma de Andalucía

- **Decreto 14/1996**, de 16 de enero, por el que se aprueba el Reglamento de la calidad de las aguas litorales. Con este decreto se establecen los objetivos de gestión para proteger, corregir y mejorar el espacio litoral andaluz, siendo de aplicación a los vertidos, cualquiera que sea su naturaleza y estado físico, que de forma directa o indirecta, se realicen desde tierra a cualquier bien del dominio público marítimo-terrestre (DPMT) en la Comunidad Autónoma de Andalucía. Este Reglamento incluye un anexo en el que se establecen los límites de vertido para distintas sustancias (BOJA nº 19, de 8.2.1996, p.1.344).
- **Orden 14 de febrero de 1997**, por la que se clasifican las aguas litorales andaluzas y se establecen los objetivos de calidad de las aguas afectadas directamente por los vertidos, en desarrollo del decreto 14/1996, de 16 de enero, por el que se aprueba el reglamento de calidad de las aguas litorales. Esta Orden viene a hacer posible el efectivo

control de calidad de las aguas de la Comunidad Autónoma de Andalucía, estableciendo una clasificación de las aguas litorales andaluzas con arreglo a las exigencias y limitaciones de vertidos establecidas en las normas comunitarias y en el ordenamiento español. Al objeto de establecer las limitaciones de vertidos contaminantes y los objetivos de calidad de las aguas litorales afectadas directamente por los mismos se diferencian cuatro tipos de aguas según su característica y necesidad de protección: Aguas especiales, aguas limitadas, aguas normales y aguas menos limitadas. En el Anexo II de dicha Orden, se especifican los objetivos de calidad para cada una de estas aguas que estén afectadas directamente por los vertidos. Para el caso del Cr total, se fija un valor de 20 $\mu\text{g/l}$, en el caso de aguas limitadas y de 10 $\mu\text{g/l}$ en el resto de casos. El objetivo de calidad para el Cr VI se establece en 6 $\mu\text{g/l}$ en el caso de aguas limitadas, siendo de 4 $\mu\text{g/l}$, en el resto de masas de agua (BOJA, nº 27, de 4.3.1997, p.2.591).

- **Ley 7/2007**, de 9 de julio, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental. El objeto de esta Ley es establecer un marco normativo adecuado para el desarrollo de la política ambiental de la Comunidad Autónoma de Andalucía, a través de los instrumentos que garanticen la incorporación de criterios de sostenibilidad en las actuaciones sometidas a la misma. En cuanto a calidad de las aguas, se desarrolla lo dispuesto en la Directiva 2000/60/CE, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. En este sentido, se facilita un marco para la protección global de las aguas

continentales, litorales, costeras y de transición siguiendo los criterios empleados en dicha Directiva. Por otro lado, se contempla el establecimiento de programas de actuación para prevenir la contaminación de origen difuso para determinados contaminantes (BOJA, nº 143, de 20.7.2007, p.4).

Normativa Local

La Ley 7/1985, de 2 de abril, de bases reguladora de las Bases del Régimen Local, establece en su artículo 25 que los municipios ejercerán, en todo caso y de acuerdo con la legislación del Estado y de las Comunidades Autónomas, competencias en materia de alcantarillado y tratamiento de aguas residuales (BOE, nº 80, de 3.4.1985, p.8945). Por tanto, a nivel local, existen normativas dictadas por los Ayuntamientos de cada municipio, conocidas como Ordenanzas municipales, las cuales regulan el vertido de aguas residuales al sistema de alcantarillado municipal y su posterior tratamiento. En el caso de Granada, es la Ordenanza Municipal de 20 de julio de 2010, la que regula los vertidos a la red de alcantarillado del Ayuntamiento de Granada. Así mismo, establece que el control y gestión del saneamiento integral del municipio, la gestión de los vertidos de aguas residuales a las redes públicas de alcantarillado, el transporte de aquellas a las estaciones depuradoras, su depuración y el vertido a los cauces públicos en las condiciones exigidas por la legislación vigente y en el ámbito de sus competencias, corresponden a la Empresa Municipal de Abastecimiento y Saneamiento de Granada, S.A. (EMASAGRA). En esta ordenanza se establecen los límites de vertido para determinados parámetros físico

químicos, entre los que se encuentran el cromo VI y cromo total, para los que se fija unos valores máximos de 0,5 y 3 mg/l, respectivamente (BOP, nº 137, de 20.7.2010, p.58).

La tabla 1.2, representa los límites máximos de vertido de cromo, según la normativa vigente:

Tabla 1.2: Límites de vertido de cromo según la normativa en vigor.

	D.P.H.	D.P.M.T.		
		Media Mensual	Media diaria	Media puntual
Cr total (mg/l)	—	0,5	2	4
Cr VI (mg/l)	0,5	0,2	0,4	0,5
Cr III (mg/l)	4		—	

D.P.H.: Dominio público hidráulico

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

En la tabla 1.3, se indican los objetivos de calidad fijados en la normativa vigente, para el cromo:

Tabla 1.3: Valores de los objetivos de calidad de las distintas masas de agua.

	Aguas continentales		Aguas litorales			
	A. continentales	Otras A. continentales	A. especiales	A. limitadas	A. normales	A. menos limitadas
Cr total (µg/l)	50	_____	10	20	10	10
Cr VI (µg/l)	5	5	4	6	4	4

1.2. Fuentes industriales de emisión de metales pesados al agua

1.2.1. Información del Registro europeo de emisiones y transferencia de contaminantes (E-PRTR).

E-PRTR son las siglas de European Pollutants Release and Transfer Register (Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes). El 18 de enero de 2006 se adoptó el Reglamento (CE) N° 166/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al establecimiento de este Registro. Este Reglamento E-PRTR establece a escala comunitaria un registro de emisiones y transferencia de contaminantes, integrado en forma de base de datos electrónica accesible al público, y determina las normas para su funcionamiento (DOUE, n° 33, de 4.2.2006, p.1). El E-

PRTR sustituye al Inventario Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER) a partir del 2007 (primer año de referencia). El E-PRTR se basa en los mismos principios que el EPER, pero va más allá que éste, ya que exige que se comunique información sobre un mayor número de contaminantes y actividades, e incorpora además las emisiones al suelo, las emisiones de fuentes difusas y las transferencias fuera del emplazamiento.

El Reglamento E-PRTR incluye así información específica sobre:

- Emisiones atmosféricas, al agua y al suelo.
- Emisiones accidentales y difusas.
- Transferencias fuera del emplazamiento del complejo industrial de residuos y de contaminantes en aguas residuales destinadas a tratamiento.

Asimismo, el E-PRTR incluirá datos relativos a tráfico viario y calefacción doméstica, cuando esta información esté disponible. Contiene por tanto, la información notificada (contaminantes emitidos, residuos transferidos, etc.) anualmente por aproximadamente 24000 complejos industriales que comprenden 65 actividades económicas en toda Europa.

El Real Decreto 508/2007, de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas (y sus modificaciones posteriores), tiene por objeto establecer las normas adicionales sobre el

suministro de la información necesaria para cumplir con el Registro Europeo PRTR regulado en el Reglamento (CE) N° 166/2006 antes citado. Están obligados al suministro de dicha información, los titulares de los complejo industriales que realicen una o varias actividades de las incluidas en el anexo I del Real Decreto 508/2007 por encima de los umbrales de capacidad (cuando se especifiquen) recogidos en el mismo. Si no se especifica ningún umbral de capacidad, todos los complejos de la actividad relevante deberán facilitar información (BOE, n° 96, de 21.4.2007, p.17686).

A continuación se muestran las emisiones de cromo y sus compuestos, por actividad industrial, a nivel nacional y de la comunidad andaluza, correspondientes al año 2013.

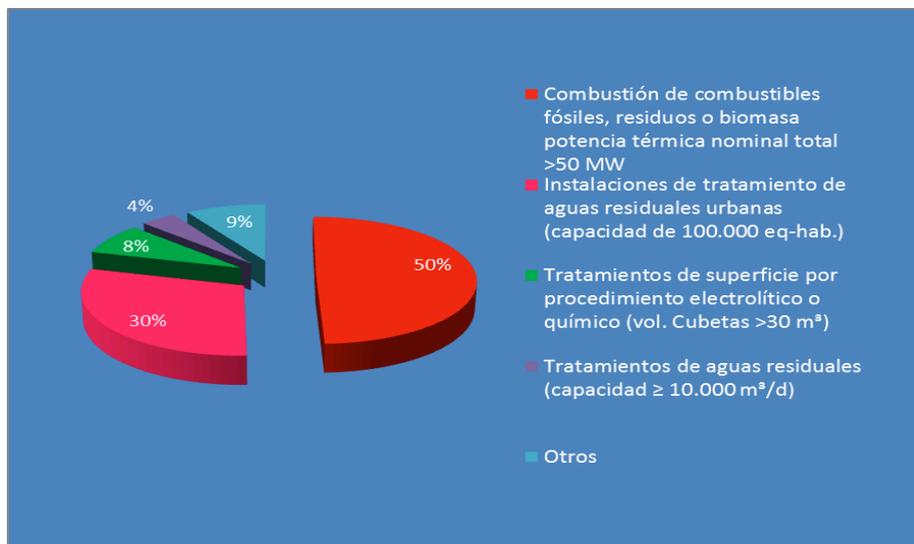


Fig. 1.1: Emisiones de cromo al agua en España, durante el año 2013.

Se observa que en España la mitad del cromo emitido al medio hídrico procede de las centrales de combustión de combustibles fósiles, seguidas de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales, con un 30 %. En menor grado se encuentran las emisiones procedentes de instalaciones de tratamientos de superficie por procedimiento electrolítico o químico y de tratamientos de aguas residuales con capacidad igual o mayor a 10000 m³/día, además de otras actividades como galvanización, fabricación de papel, tratamientos biológicos, fabricación de colorantes y pigmentos, refinado de petróleo o curtido de cuero.

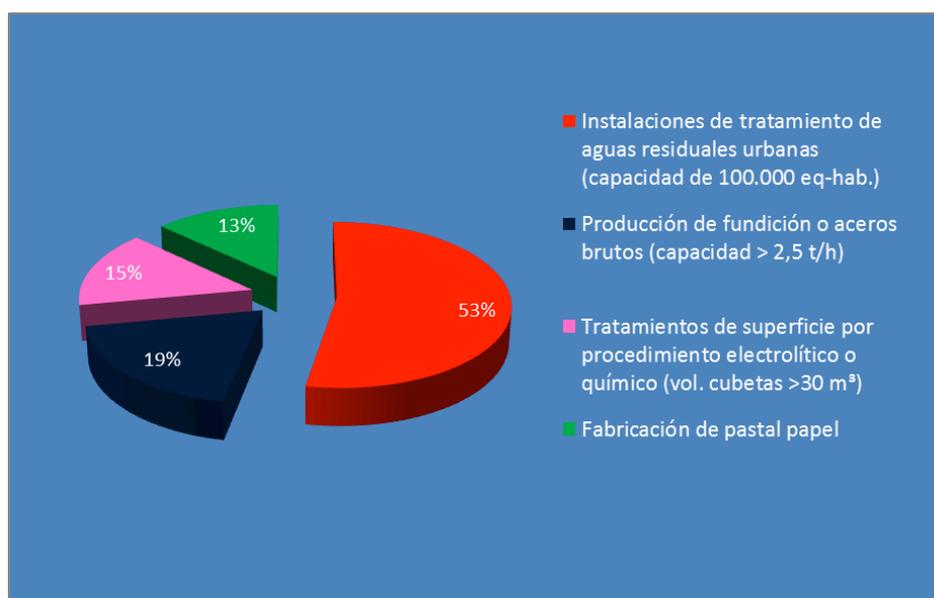


Fig. 1.2: Emisiones de cromo al agua en Andalucía, durante el año 2013.

Respecto a las emisiones de Cr en la Comunidad Autónoma de Andalucía (Figura 1.2), el mayor porcentaje de las mismas corresponde a las instalaciones de tratamientos de aguas residuales urbanas, seguidas de la producción de fundición o aceros brutos. En tercer lugar, se encuentran las actividades relativas al tratamiento de superficies por procedimientos electrolíticos o químicos y por último, la fabricación de pasta de papel.

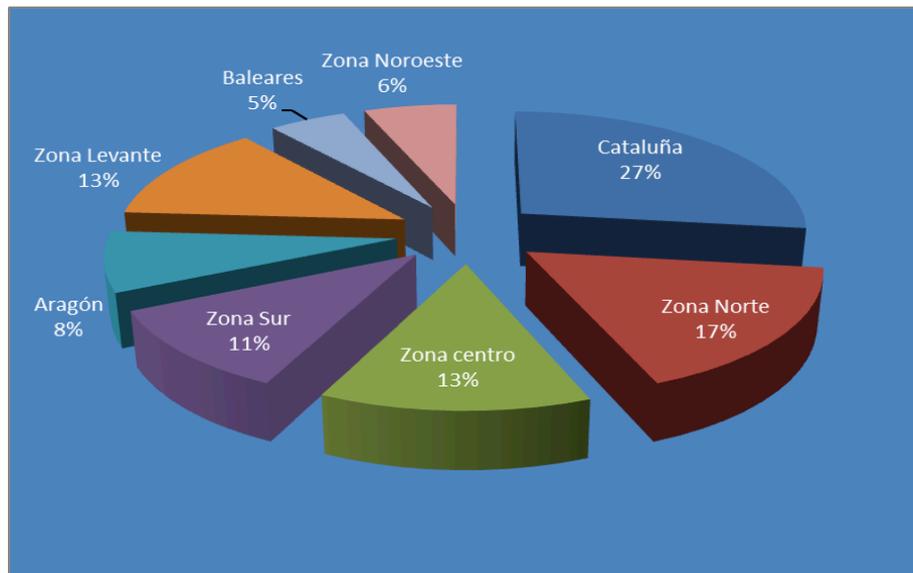
Dada a la relevancia que el sector de tratamiento de superficies tiene en las emisiones de cromo a nivel nacional como andaluz, a continuación se describe brevemente este sector así como sus principales problemas ambientales.

1.2.2. El sector de tratamiento y revestimiento de superficies

De acuerdo con la Clasificación Nacional de Actividades Económicas (CNAE 2009), el sector del tratamiento de superficies queda integrado en el grupo de actividades CNAE 2561, correspondiente al “Tratamiento y revestimiento de metales”. Este subsector incluye el tratamiento térmico del metal, el revestimiento metálico y no metálico del metal, la coloración, grabado e impresión de los metales, diversas técnicas de limpieza y pretratamiento de metal, así como el endurecimiento y pulido de los metales.

El sector de tratamiento de superficies en España está formado por un tejido de empresas principalmente pequeñas y medianas. La actividad de tratamiento de superficies se concentra principalmente en las Comunidades Autónomas de Madrid, Valencia, Cataluña y País Vasco, destacando

también en la provincia de Zaragoza. La Figura 1.3 muestra la distribución del sector en España.



Zona Norte: País Vasco, Navarra y La Rioja
Zona Levante: Comunidad Valenciana y Región de Murcia.
Zona centro: Comunidad de Madrid, Castilla León y Castilla la Mancha
Zona Sur: Andalucía y Extremadura
Zona noroeste: Galicia, Asturias, Cantabria

Fig. 1.3: Distribución del sector de tratamiento de superficies en España.

El tratamiento de superficies agrupa una serie de operaciones que se realizan sobre el metal, para modificar sus propiedades al objeto de evitar su corrosión o mejorar su aspecto estético.

Se indican, en el presente apartado y de manera general los procesos más característicos y comunes del sector de tratamiento y revestimiento de superficies considerando los distintos tipos de procesos:

- Recubrimientos electrolíticos o galvanotecnia: consiste en depositar por vía electroquímica finas capas de metal sobre la superficie de una pieza sumergida en una solución de iones metálicos o electrolitos.
- Galvanizado en caliente: el galvanizado es uno de los métodos que se utilizan para mejorar la resistencia a la corrosión del acero (y de las aleaciones de hierro) mediante un pequeño recubrimiento sobre la superficie. El galvanizado permite el recubrimiento de piezas de acero o de hierro fundido mediante su inmersión en un baño de cinc fundido.
- Recubrimientos químicos: los procesos químicos se diferencian de los procesos electrolíticos porque no necesitan un potencial externo que permita la formación de un revestimiento o película de protección.

A continuación, se describe con más detenimiento el recubrimiento electrolítico o galvanotecnia, causante de muchos de los vertidos de cromo de origen industrial. Como ya se ha comentado anteriormente, esta técnica consiste en depositar una fina capa de metal sobre la superficie de un objeto, mediante un proceso de reducción química del metal presente en forma iónica en una disolución de sales metálicas. En este proceso se usan productos químicos relativamente puros, sales y metales, de forma que durante la operación se depositan completamente los metales empleados sobre las piezas.

Existen diferentes tipos de recubrimientos en función del electrolito empleado: cobreado, niquelado, cromado, cincado, latonado, plata, oro... En el caso del cromado, los electrolitos de cromo contienen ácido crómico, pequeñas cantidades de ácido sulfúrico y según su composición catalizadores que pueden ser fluorados. El brillo, su dureza y su poder anticorrosivo son las cualidades más apreciadas. Cuando se aplica en bajos espesores en acabados decorativos y funcionales sobre depósitos de níquel se denomina cromo decorativo. Cuando se aplica sobre acero en grandes espesores como es el caso de los amortiguadores y similares se habla de cromo duro.

La figura 1.4, describe el diagrama del proceso. En el tratamiento se diferencian dos etapas, la primera incluye los procesos de limpieza y preparado de superficies (desengrasado, decapado, etc.) y la segunda etapa incluye los recubrimientos metálicos y obtención de acabados superficiales (electrodeposición, anodizado, inmersión, etc.).

En cada una de estas etapas se generan distintos tipos de contaminación:

- en forma de residuos sólidos
- al medio hídrico a través de efluentes
- mediante emisiones a la atmósfera.

En lo que se refiere a efluentes industriales, en la etapa de desengrasado se generan aguas residuales que contienen aceites y grasas de las piezas tratadas así como componentes químicos utilizados como

desengrasantes: álcalis, silicatos, emulsionantes, tensioactivos, disolventes orgánicos y halogenados.

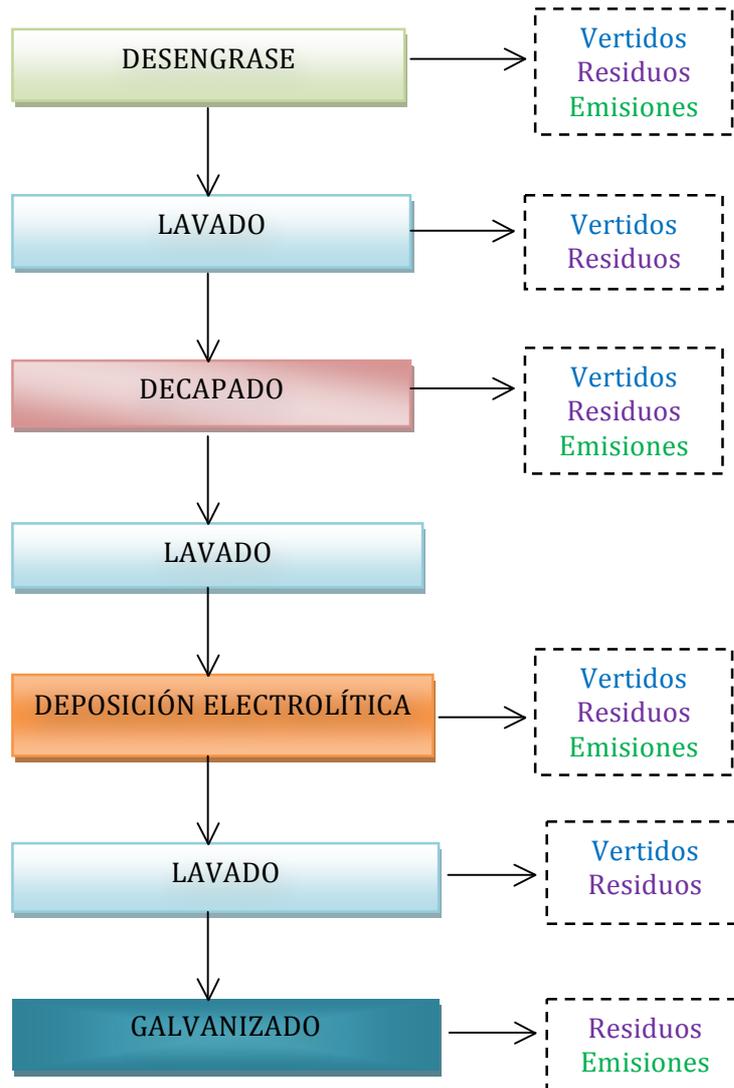


Figura 1.4: Diagrama del proceso de galvanizado.

Durante el decapado se producen restos de ácidos, metales y demás aditivos utilizados en el proceso.

Antes de realizar cada una de las diferentes etapas, es necesario lavar adecuadamente el objeto para eliminar los restos de los reactivos utilizados en la etapa precedente, por lo que se suelen generar además grandes volúmenes de agua contaminada con productos químicos y restos del metal, lo que ocasionaría un problema medioambiental.

En la fase de deposición electrolítica se emiten aguas residuales de lavado de los tanques de tintado.

Por último, en la fase de galvanizado, se generan efluentes ácidos o básicos de cianuro y metales, así como de electrolitos contaminados.

En resumen, la actividad de tratamiento de superficies produce fundamentalmente efluentes líquidos de dos tipos. Por un lado, aparecen los efluentes generados en los baños de proceso, con cargas contaminantes altas (entorno a los 100 g/l o más, de especies disueltas) en volúmenes relativamente pequeños; y por otro, efluentes procedentes de los enjuagues o lavados con cargas contaminantes diluidas (hasta 0,5-1 g/l de especies disueltas) en grandes volúmenes de agua (Torras et al, 2012).

Los principales impactos medioambientales tienen que ver con el consumo de agua y energía, el consumo de materias primas, las emisiones a las aguas superficiales y subterráneas, los residuos sólidos y líquidos y la situación de las instalaciones al finalizar la actividad.

Las principales emisiones que afectan al agua son los metales que se utilizan como sales solubles. Según el tipo de proceso, las emisiones pueden contener cianuros, así como surfactantes, que pueden tener una baja biodegradabilidad y efectos acumulativos, por ejemplo, los etoxilatos de nonilfenol (NPE) y los perfluorooctan-sulfonatos (PFOS). El tratamiento de efluentes de cianuros con hipoclorito puede dar lugar a la producción de compuestos orgánicos halogenados absorbibles (AOX).

Los agentes acomplejantes (incluidos los cianuros y el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)) pueden interferir en la eliminación de metales durante el tratamiento de las aguas residuales o removilizarlos en el entorno acuático. Otros iones, por ejemplo, los cloruros, los sulfatos, los fosfatos, los nitratos y los aniones que contienen boro pueden ser significativos a nivel local.

Aparte de los aspectos anteriormente descritos, cabe destacar el elevado consumo de agua empleado en las distintas operaciones de la línea de recubrimiento, principalmente en las operaciones de lavado o enjuague.

La nueva Directiva 2010/75/EU del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) establece que las mejores técnicas disponibles (MTD) son la fase más eficaz y avanzada de desarrollo de las actividades y de sus modalidades de explotación, que demuestren la capacidad práctica de determinadas técnicas para constituir la base de los valores límite de emisión y otras condiciones del permiso destinadas a evitar o, cuando ello no sea practicable, reducir las emisiones y

el impacto en el conjunto del medio ambiente. Serían pues aquellas tecnologías escogidas en una instalación para alcanzar un alto nivel de protección del medio ambiente en su conjunto, y que son tanto económicamente como técnicamente viables (DOUE, nº 334, de 17.12.2010, p.17).

Estas MTD se emplean para determinar los valores límites de sustancias contaminantes que se le pueden exigir a una actividad en las autorizaciones ambientales, consiguiendo el menor impacto ambiental posible. Los documentos que recogen estas MTD en el ámbito europeo son los denominados documentos BREF (Best Available Technologies Reference Documents).

El documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles para el tratamiento de superficies metálicas y plásticas, propone una serie de medidas para reducir el impacto ambiental producido por esta actividad, entre las que destacan las siguientes:

- Reducción en el consumo de materias primas y energía.
- La correcta segregación de los diferentes tipos de corrientes residuales generados por la empresa, posibilita su minimización, permitiendo la gestión más adecuada a cada tipo de residuo; de esta forma, puede posibilitarse incrementar su potencial de reciclaje y recuperación, con el consiguiente ahorro económico asociado a su tratamiento.
- Se recomienda sustituir el EDTA, así como otros agentes quelantes fuertes por agentes complejantes más débiles y biodegradables.

- Sustitución del cromo hexavalente por trivalente. cuando los requerimientos de resistencia a la corrosión sean bajos y el aspecto final del acabado lo permita.
- Recuperación de metales.
- Emplear tecnologías de tratamientos de aguas que generen concentraciones de vertidos aceptables y poca producción de residuo final, en lugar de conseguir un “vertido cero” con la consecuente generación de cantidades de residuos, lo que supone un sobreesfuerzo económico en cuanto a equipos y operaciones que, en la mayoría de los casos, no tendrían demasiado sentido.
- Otras de las recomendaciones que propone la guía es estar al corriente de los avances técnicos y de la evolución de los conocimientos científicos. De ahí que el auge de nuevas tecnologías como la biosorción deba considerarse a la hora de elegir las MTD de tratamiento de aguas residuales.

1.3. Tecnologías convencionales de eliminación de metales pesados

Existen numerosas tecnologías para la eliminación de metales pesados de efluentes industriales. No obstante, en la mayoría de los casos resultan ser poco efectivas y muy costosas o inadecuadas, teniendo en cuenta la enorme cantidad de aguas residuales que requieren tratamiento. Las tecnologías tradicionales suelen emplearse para efluentes de elevadas concentraciones de metales (entorno a cien o miles de mg/l). No obstante,

para concentraciones de metales, de menor rango, se requieren otros métodos más sofisticados y por tanto costosos (Volesky, 2003).

En resumen, los factores clave a la hora de elegir el tratamiento más adecuado, serían la aplicación técnica, la simplicidad de la planta de tratamiento, el bajo coste y la alta eficacia. Todos estos factores deberían tenerse en cuenta para seleccionar el tratamiento más efectivo y menos costoso, al objeto de proteger el medio ambiente (Lim y Aris, 2014).

Entre las tecnologías empleadas en la eliminación de metales pesados de efluentes destacan las siguientes:

1.3.1. Precipitación química

Es la tecnología más empleada en la eliminación de metales. Las especies metálicas precipitan mediante un incremento de pH, que se consigue tras la adición de ciertos productos químicos (Volesky, 2003).

Dada su disponibilidad, el hidróxido de calcio o sosa, es el agente precipitante más empleado. La precipitación con sosa es un método muy efectivo en el tratamiento de efluentes inorgánicos con concentraciones de metales superiores a 1000 mg/L. Otras ventajas de la precipitación química son la simplicidad del proceso, el bajo coste del equipo requerido, y la seguridad de las operaciones, lo que hace que sea un método bastante empleado en la eliminación de metales pesados de las aguas residuales (Fu y Wang, 2011).

A pesar de todas estas ventajas, la precipitación química presenta las siguientes desventajas (Volesky, 2003; Kurniawan et al., 2006):

- Requiere una gran cantidad de productos químicos para reducir el metal a niveles aceptables de vertido.
- La adición de productos químicos debe ser exacta, lo que hace que el proceso sea inestable, lento y a menudo poco fiable.
- La eliminación de metales, no siempre atiende a la restrictiva legislación ambiental.
- Este método no se preocupa de los lodos peligrosos, lo cuales deben ser depositados de forma segura.
- La recuperación de los metales contenidos en los lodos no es un proceso rentable.

1.3.2. Coagulación-floculación

En el proceso convencional de coagulación-floculación, se añade un coagulante al agua fuente para crear una atracción entre las partículas en suspensión. La mezcla se agita lentamente para inducir la agrupación de partículas entre sí favoreciendo la formación de flóculos. El agua se traslada entonces a un depósito tranquilo de sedimentación donde se depositan los sólidos.

En general, la coagulación-floculación puede tratar efluentes cargados con metales pesados con una concentración menor de 100 mg/L o mayor de

1000 mg/L. Al igual que en el caso de la precipitación química, el rango óptimo de pH del proceso se encuentra entre 11 y 11,5.

No obstante, este método presenta limitaciones tales como un elevado coste operacional debido al consumo de productos químicos, además del aumento de volumen de lodos generados, los cuales deben ser tratados y estabilizados para prevenir lixiviados (Kurniawan et al., 2006).

1.3.3. Flotación

La flotación es un proceso de separación en la que los iones activos no superficiales se separan de la solución acuosa por adición de un surfactante. Los iones se unen al surfactante por interacciones electrostáticas y quelación, y son eliminados de la solución mediante una fase espumosa creada por burbujeo de un gas (aire) en la solución (Coman et al., 2013).

Los principales procesos de flotación son: la flotación de aire disuelto, la flotación del ión y la flotación de precipitados.

La flotación de aire disuelto (DAF) es la más empleada, y permite a las micro burbujas de aire, adherirse a las partículas suspendidas del agua, desarrollando aglomerados con menor densidad que el agua, creando flóculos que llegan a la superficie, los cuales pueden ser eliminados como lodos.

La flotación iónica parece ser un método prometedor para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales. El proceso se basa en la eliminación de iones de disoluciones acuosas mediante la adición de

un surfactante iónico que actúa como colector, y la posterior retirada de estas especies hidrófobas mediante el paso de burbujas de aire (Fu y Wang, 2011).

La flotación, es un mecanismo simple de separación física, que utiliza materiales de bajo coste como la zeolita y la chabacita como colectores, con un porcentaje de eliminación mayor a 95% para el caso de concentraciones de metales entre 60 y 500 mg/L. Por otro lado, la flotación puede emplearse en el tratamiento de efluentes inorgánicos con concentraciones de metales menores a 50 mg/L o superiores a 150 mg/L. Además, presenta otras ventajas como la eficaz eliminación de partículas pequeñas, un corto período de retención y un bajo coste del material. No obstante, la flotación requiere de otros tratamientos posteriores para mejorar su eficiencia en la eliminación de metales pesados (Kurniawan et al., 2006).

1.3.4. Cementación

La cementación, también conocida como temple superficial, se trata de un proceso de reducción electroquímica, consistente en la precipitación de un metal desde una solución acuosa, producida por efecto de la presencia de otro metal. En este proceso el metal precipitado usualmente se deposita o cementa sobre el metal añadido. El proceso se basa en el potencial de electrodo que tengan los metales involucrados. El metal con potencial de electrodo más alto, tiene mayor tendencia a la oxidación, y pasará a la solución desplazando al metal que tenga un menor potencial positivo.

Una ventaja importante de esta reducción es que los metales nobles son recuperados fácilmente en una forma metálica, mediante un sencillo proceso. Sin embargo, es necesaria una gran cantidad de metal de sacrificio y elevados potenciales redox (Anacleto et al., 1996).

1.3.5. Complejación

La complejación consiste en la formación de un complejo metálico mediante la adición de un agente quelante o complejante. El grado de formación de complejos depende del pH de la disolución y de la concentración de las especies que tienen lugar. Así mismo, la velocidad de la reacción varía en función del agente complejante utilizado.

Esta técnica resulta útil en la recuperación selectiva de metales a partir de disoluciones acuosas. No obstante, en la mayoría de los casos requiere de otra técnica para la separación de los complejos metálicos formados.

1.3.6. Extracción con disolventes

Ciertos reactivos químicos orgánicos tienen gran afinidad selectiva por determinados iones metálicos, formándose compuestos órgano-metálicos. La extracción con disolventes consiste en poner en contacto un compuesto orgánico denominado extractante, el cual está disuelto en un disolvente orgánico denominado eluyente, con la disolución acuosa que contiene metales disueltos. Los metales se extraen en el eluyente por solvatación, quelación o intercambio iónico. Posteriormente, el metal es liberado de la fase orgánica por tratamiento ácido.

Esta técnica ha sido adoptada con éxito por las industrias del cobre y el uranio siendo bastante prometedora para las industrias electrolíticas y de acabados metálicos.

Una de sus ventajas es la posibilidad de extracción selectiva de un metal determinado en un efluente que contenga impurezas. Sin embargo, presenta como desventaja su limitada capacidad de concentración de los metales durante la extracción. En la mayoría de los casos se alcanzan factores de concentración superiores a 10 (Marañón, 1991).

1.3.7. Evaporación/destilación

La evaporación y destilación suelen emplearse como tratamientos terminales en procesos de recuperación de metales. La evaporación sólo resulta económicamente viable en el tratamiento de residuos concentrados. El agua evaporada se condensa y se reutiliza, minimizando el consumo de agua. La evaporación puede realizarse en vacío o a presión atmosférica y en circuito abierto o cerrado. La destilación suele realizarse a vacío ya que disminuye la acción corrosiva de los ácidos del concentrado, debido a las bajas temperaturas de destilación requeridas.

Esta técnica presenta una importante desventaja desde el punto de vista económico, ya que es un proceso de alto consumo energético y además la instalación requerida supone costes relativamente elevados (Pérez, 2009).

1.3.8. Métodos electroquímicos

Los métodos electroquímicos implican la deposición electrolítica de iones metálicos en una superficie del cátodo y permiten recuperar los metales en su estado elemental. Esta tecnología supone una gran inversión de capital, además del elevado coste de suministro eléctrico. Sin embargo, con la estricta legislación ambiental, relativa a vertidos de aguas residuales, los métodos electroquímicos han recuperado su importancia en todo el mundo durante las últimas dos décadas (Fu y Wang, 2011).

Los tratamientos electroquímicos como las membranas de electrodiálisis, la electrólisis y precipitación electroquímica, han contribuido a la protección del medio ambiente. Sin embargo, estas técnicas se han sido menos investigadas debido al alto coste operativo, causado por el consumo de energía. Aunque existen muchas técnicas para el tratamiento de efluentes inorgánicos, el tratamiento ideal no solo debería aplicarse teniendo en cuenta las condiciones locales, si no ser capaz de satisfacer las normas de niveles máximos de contaminantes establecidas (Kurniawan et al., 2006).

1.3.9. Intercambio iónico

Los átomos o moléculas cargados eléctricamente se conocen como iones. El proceso de tratamiento por intercambio iónico utiliza resinas especiales para eliminar contaminantes inorgánicos cargados eléctricamente como arsénico, cromo, nitrato, calcio, radio, uranio, y exceso de fluoruro del agua (Fu y Wang, 2011).

El agua fuente se hace pasar a través de una serie de cordones de resina, donde intercambia sus contaminantes cargados eléctricamente por los iones inocuos cargados y depositados en la superficie de la resina. Las resinas de intercambio iónico almacenan entonces los contaminantes que hayan atraído. Debido a este proceso de acumulación, es necesario limpiar periódicamente las resinas con una solución que recargue su contenido de iones inocuos intercambiables.

La resina de intercambio iónico viene en dos presentaciones: resinas catiónicas, las cuales intercambian cationes como calcio, magnesio y radio; y resinas aniónicas, utilizadas para eliminar aniones como nitratos, arsenatos, arsenitas o cromatos. Usualmente, ambos se regeneran con una solución salina (cloruro de sodio). En el caso de las resinas catiónicas, el ión de sodio desplaza el catión del sitio de intercambio; y en el caso de las resinas aniónicas, el ión de cloruro desplaza el anión del sitio de intercambio. Como norma, las resinas catiónicas son más resistentes a la contaminación que las resinas aniónicas. Se pueden diseñar las resinas para tener preferencia por iones específicos, de manera que el proceso se pueda adaptar fácilmente a una amplia gama de contaminantes diferentes.

Este proceso de tratamiento funciona mejor en agua con partículas libres, porque las materias particuladas se pueden acumular en la resina y limitar su eficacia.

En general, el intercambio iónico resulta más efectivo para el tratamiento de efluentes inorgánicos con concentraciones de metales

menores de 10 mg/L o en el rango de 10–100 mg/L, o incluso algo superiores a 100 mg/L (Kurniawan et al., 2006).

El intercambio iónico es un sistema común de tratamiento de agua que se puede adaptar a cualquier tamaño de instalación de tratamiento. Además, se puede adaptar para dar tratamiento al agua en el punto de uso y en el punto de admisión y no genera lodos.

La desventaja de este método es que no puede tratar soluciones muy concentradas de metal ya que la resina se satura fácilmente por compuestos orgánicos y otros sólidos presentes en las aguas residuales. Además, el intercambio iónico es un proceso no selectivo y altamente sensible al pH de la solución (Barakat, 2011).

Por otro lado, este método requiere de un pretratamiento para la eliminación de sólidos en suspensión, además de un alto coste operacional (Kurniawan et al., 2006).

Este método es muy efectivo para la eliminación de metales disueltos. No obstante, no es rentable a la hora de aplicarlo a operaciones de limpieza a gran escala, como es el caso del tratamiento de efluentes de la minería (Volesky, 2003).

1.3.10. Electrodialisis

Este proceso consiste en extraer iones disueltos en una disolución, mediante una membrana selectiva de intercambio iónico bajo la influencia de un campo eléctrico. La membrana contiene un cátodo y un ánodo, de

modo que cuando la disolución pasa a través de esta membrana permeable, los aniones migran hacia el ánodo mientras que los cationes lo hacen hacia el cátodo (Chen, 2004).

Una desventaja de este método, es que la corrosión de los electrodos supondría un factor limitante, ya que los electrodos tendría que ser remplazados con frecuencia (Barakat, 2011). Por otro lado, estas membranas no resultan efectivas para el tratamiento de efluentes inorgánicos con concentraciones superiores a 1000 mg/L, siendo más adecuadas para el tratamiento de concentraciones inferiores a 20 mg/L (Kurniawan et al., 2006).

1.3.11. Tecnología de membranas

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado.

La filtración de membranas tiene especial interés en el tratamiento de efluentes inorgánicos ya que son capaces de eliminar no solo los sólidos en suspensión y compuestos orgánicos si no contaminantes inorgánicos como los metales pesados.

Dependiendo del tamaño de partícula, existen diferentes tipos de membranas de filtración.

Microfiltración (MF):

La microfiltración utiliza valores de diferencia de presión transmembrana comprendidos en el intervalo 100 - 500 kPa, pudiendo separar tamaños de partículas dentro del rango: 0.1 mm – 10 mm, de distinta naturaleza: sólidos suspendidos, partículas finas y algunos coloides.

Ultrafiltración (UF):

La ultrafiltración utiliza membranas permeables para separar metales pesados, macromoléculas y sólidos en suspensión de soluciones inorgánicas, con un tamaño de poro entre 5–20 nm, y un peso molecular entre 1000- 100.000 Da (g/mol). Estas particularidades de la ultrafiltración permiten el paso del agua y solutos de bajo peso molecular, mientras que las macromoléculas son retenidas (Vigneswaran et al., 2004). Esta técnica utiliza diferencias de presión transmembrana de 100 - 800 kPa.

Nanofiltración (NF):

El mecanismo de nanofiltración implica efectos estéricos (tamaño de poro) y eléctricos (grupos con carga superficial negativa) (Kurniawan et al., 2006).

Las prestaciones de esta tecnología son intermedias entre la UF y RO, ya que utiliza membranas para la separación de compuestos de pesos moleculares de 200 – 1000 Da y diámetro de poros en un rango entre

0,5–2 nm (Barakat, 2011). Las membranas utilizadas en este proceso también se conocen como “membranas de ósmosis inversa de baja presión” (Coman et al., 2013).

Ósmosis Inversa (OI):

La ósmosis inversa es un tratamiento de aguas residuales muy utilizado en ingeniería química y ambiental (Fu y Wang, 2011). El proceso de ósmosis inversa consiste en generar, mediante una membrana permeable al agua, una solución acuosa con bajo contenido en sal a partir de otra con alto contenido en sal, al aplicar una presión. El tamaño de poro de membrana puede ser tan pequeño como 0,1 nm (Bohdziewicz et al., 1999).

La ósmosis inversa se puede aplicar para soluciones con cantidades pequeñas de metales disueltos (del rango de micromolar y milimolar (Coman et al., 2013). No obstante, debido al pequeño tamaño de poro, estas membranas son más propensas a obstruirse de manera irreversible, teniendo que ser cambiadas, y aumentando por tanto, el coste del proceso (Kurniawan et al., 2006).

1.3.12. Adsorción

El proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles, en la superficie de un sólido.

El compuesto que se adsorbe se denomina adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente.

Los adsorbentes más usados son: carbón activado, zeolita, sílica gel y alúmina activada.

El proceso de adsorción puede dividirse en tres fases:

- 1) transferencia de las moléculas de adsorbato a través de la capa que rodea al adsorbente.
- 2) Difusión a través de los poros si el adsorbente es poroso.
- 3) Adsorción de las moléculas del adsorbato por la superficie activa, incluyendo la formación de enlaces entre el adsorbato y el carbón.

Las fases 1 y 2 se desarrollan a velocidad limitada, mientras que la fase 3 se produce rápidamente.

Un parámetro fundamental en este proceso, es la superficie específica del sólido, dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en la superficie del mismo.

La aplicación más importante de la adsorción es la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables así como aguas residuales municipales e industriales.

En general, los cationes metálicos (Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cr(III), Hg(II), Zn(II)) se adsorben sobre carbón activado pero los aniones metálicos (Se(VI), As(V), F(I)) no se adsorben o se adsorben muy levemente.

La necesidad de una mayor calidad de las aguas y la eliminación de contaminantes emergentes está haciendo que este tratamiento esté en auge.

No obstante, la viabilidad económica de este proceso depende de la existencia de un medio eficaz de regeneración del sólido, una vez agotada su capacidad de adsorción.

1.3.13. Comparación de los tratamientos de eliminación de metales pesados en medios acuosos

Todas las técnicas de tratamiento de aguas residuales que pueden emplearse para eliminación de metales pesados, tienen sus ventajas y limitaciones.

La eliminación de metales pesados a partir de soluciones acuosas ha sido tradicionalmente llevada a cabo mediante precipitación química dada la sencillez del proceso y su bajo coste. Sin embargo, la precipitación química generalmente está adaptada para tratar aguas residuales con alta concentración de metales pesados y resulta ineficaz cuando los iones metálicos se encuentran a baja concentración. Además, la precipitación química puede generar grandes cantidades de lodo, de difícil tratamiento (Aziz et al., 2008).

El intercambio iónico se ha aplicado para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales. Sin embargo, las resinas de intercambio iónico deben ser regeneradas mediante reactivos químicos cuando se agotan y esta regeneración puede provocar una contaminación secundaria grave. Este proceso resulta costoso, especialmente en el caso del tratamiento de grandes cantidades de aguas residuales con concentraciones bajas de

metales pesados, por lo que no se puede utilizar a gran escala (Barakat, 2011).

La adsorción es un método reconocido para la eliminación de metales pesados a bajas concentraciones, de las aguas residuales. No obstante, el alto coste del carbón activo, limita su uso. Debido a esta limitación, se ha investigado una gran variedad de adsorbentes de bajo costo para eliminar los metales pesados. Sin embargo, la eficacia de la adsorción depende del tipo de adsorbentes. La biosorción de metales pesados de soluciones acuosas es un proceso relativamente nuevo que ha demostrado ser muy prometedor para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales.

La tecnología de filtración por membrana puede eliminar los iones metálicos con una alta eficiencia, pero presenta algunos inconvenientes como son el elevado coste y la complejidad del proceso, el ensuciamiento de las membranas y el bajo flujo de permeado, lo que han limitado su uso en la eliminación de metales pesados.

En el proceso de coagulación-floculación, los lodos obtenidos presentan buenas características de sedimentación e hidratación. Sin embargo, este método implica un elevado consumo de productos químicos, además de la generación de un gran volumen de lodos.

La flotación ofrece varias ventajas respecto a las otras tecnologías convencionales, como la alta selectividad del metal, elevada eficiencia de remoción,

altas tasas de desbordamiento, bajos períodos de detención y producción de lodos más concentrados. Sin embargo, presenta desventajas como son el elevado coste inicial, así como el alto coste de mantenimiento y de operación.

Las técnicas de tratamiento electroquímico son procesos rápidos y controlados que requieren menos productos químicos, proporcionan buenos rendimientos de reducción y producen menos lodos. Sin embargo, la elevada inversión de capital inicial, así como el requerimiento de suministro de electricidad, restringen su desarrollo (Mohammadi et al, 2005).

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

En la tabla 1.4 se muestran las ventajas y desventajas de cada uno de los tratamientos descritos anteriormente (Kurniawan et al., 2006).

Por otro lado, estos métodos tradicionales de eliminación de metales pesados resultan poco eficaces y económicos en el caso de efluentes industriales de concentraciones en un rango de 1 a 20 mg/L (Abbas et al., 2014). Por tanto, la biosorción surge como alternativa y/o complemento a

los métodos de tratamiento convencionales presentando las siguientes ventajas (Park et al., 2010; Fomina y Gadd, 2014; Abbas et al., 2014):

- Alta eficiencia a bajas concentraciones de metal en el efluente a tratar.
- Uso de biomateriales que pueden ser fácilmente adquiridos y de bajo coste, promoviendo la valoración y reciclado de residuos.
- No requiere nutrientes adicionales para su funcionamiento.
- Se trata de operaciones sencillas, que no requieren de grandes ni complicadas instalaciones.
- Posibilidad de regeneración del biosorbente mediante un proceso de desorción, pudiendo ser utilizado en nuevos ciclos.
- Posibilidad de recuperación del metal, tras un proceso de regeneración, obteniendo una solución concentrada del mismo.
- No genera grandes volúmenes de residuos.
- No ocasiona impactos negativos ambientales, ya que utiliza materiales naturales con escaso tratamiento previo, y reduce el consumo de reactivos.
- Bajo coste, debido al escaso consumo energético y de reactivos, así como al bajo coste de los materiales empleados.

Todas estas características pueden jugar un papel importante en el tratamiento de aguas residuales a escala industrial, bien en el caso de efluentes que presenten una concentración de contaminantes inferior a 100 mg/L, cuando otras técnicas resulten poco efectivas y demasiado costosas

(Michalak et al., 2013) o bien como tratamiento complementario a las tecnologías convencionales.

Tabla 1.4: Resumen de las ventajas y desventajas de las diferentes técnicas de eliminación de metales pesados.

TÉCNICA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Precipitación química	<ul style="list-style-type: none"> - Bajo coste - Simplicidad operacional - Eficaz en el caso de concentraciones elevadas 	<ul style="list-style-type: none"> - Generación de lodos - Necesidad de tratamiento de los lodos generados
Coagulación-floculación	<ul style="list-style-type: none"> - Corto período de sedimentación de los sólidos en suspensión - Mejora de los lodos sedimentados 	<ul style="list-style-type: none"> - Consumo de productos químicos - Generación de lodos - Tratamiento de lodos
Flotación	<ul style="list-style-type: none"> - Selectividad del metal - Corto tiempo de retención 	<ul style="list-style-type: none"> - Necesidad de tratamiento adicional - Coste mantenimiento
Cementación	<ul style="list-style-type: none"> - Sencillez del proceso - Coste bajo - Recuperación de metales 	<ul style="list-style-type: none"> - Baja eficacia - Pérdida del metal de sacrificio
Complejación	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada selectividad del proceso 	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere de otra técnica complementaria
Extracción con disolventes	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada selectividad del proceso 	<ul style="list-style-type: none"> - Baja capacidad de concentrar metales

Tabla 1.4. (continuación).

TÉCNICA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Evaporación/destilación	- Útil en la recuperación de metales, de residuos concentrados	- Alto consumo de energía - Alto coste de la instalación
Métodos electroquímicos	- Proceso rápido - No produce lodos	- Alto coste por consumo de energía
Intercambio iónico	- No genera lodos - Proceso rápido	- Poca selectividad de las resinas respecto a los metales - Alto coste
Electrodialisis	- Alta selectividad de separación	- Alto coste operacional, por la colmatación de membranas y la energía consumida
Tecnologías de membranas	- Alta eficacia	- Tendencia a la colmatación de las membranas - Elevado coste
Adsorción	- Efectivo a concentraciones bajas de metales pesados	- Elevado coste

1.4. Eliminación de metales pesados mediante biosorción

El término sorción es un proceso físico- químico por el cual una sustancia se adhiere a otra. El prefijo “bio” implica el uso de materia biológica (Gadd, 2009), por lo que el concepto de biosorción, se refiere a un proceso pasivo de secuestro del metal por los sitios químicos presentes en la biomasa, de forma natural, incluso cuando se trata de naturaleza inerte (Volesky, 2001). El proceso de biosorción conlleva dos fases: una fase sólida (biomasa, sorbente o biosorbente) y otra líquida (el solvente) que contiene las especies disueltas que serán sorbidas (sorbato). Este proceso es metabólicamente independiente y ocurre rápidamente. Se debe distinguir por tanto del término bioacumulación, el cual utiliza el metabolismo de microorganismos para la eliminación de compuestos, siendo un proceso más lento que la biosorción (Volesky, 2001; Abbas et al, 2014).

La ventaja de la biosorción es que utiliza biomasa que se encuentra de forma abundante en la naturaleza, o bien residuos de operaciones industriales. Otras ventajas que presenta la biosorción respecto a la bioacumulación serían una mayor posibilidad de tratar grandes volúmenes de aguas debido a la rapidez del proceso, gran selectividad para eliminar y recuperar metales pesados específicos, posibilidad de tratar varios metales pesados a la vez, no requerimiento de reactivos adicionales, no generación de grandes volúmenes de residuos (Abbas et al., 2014).

En el mundo existe una gran cantidad de plantas de tratamiento de aguas residuales que utilizan lodos activos. No obstante, la capacidad de

adsorción de metales pesados por parte de estos lodos es bastante baja debido a la heterogeneidad de la población microbiana existente en ellos. La biomasa microbiana puede crecer extremadamente rápido y en muchos casos se produce en gran cantidades, lo que plantea serios problemas de eliminación para las industrias de fermentación (Volesky, 2001).

Otra desventaja de la bioacumulación es que las células metabólicamente activas en algunos casos, pueden repeler los iones metálicos, especialmente los más tóxicos, como mecanismo de autodefensa. Cuando la actividad metabólica de la célula es suprimida, los sitios de unión químicos de la biomasa pueden atraer los iones metálicos de la solución. Por el contrario, la masa inerte es inmune a la toxicidad y condiciones abióticas externas. Además, dado que la biomasa está metabólicamente inactiva, es posible controlar y optimizar el proceso de eliminación del metal en los reactores (Volesky, 2003).

1.4.1. Mecanismos implicados en el proceso de biosorción

Para entender el proceso de biosorción, es fundamental conocer cómo el metal se une al biosorbente. Existen diferentes mecanismos de unión del metal al biosorbente (Figura 1.5).

Debido a la complejidad de los biomateriales utilizados, es bastante posible que al menos algunos de estos mecanismos actúen simultáneamente, en distinta medida, dependiendo del biosorbente y de las condiciones del medio. En efecto, los biomateriales ofrecen numerosos grupos moleculares

que funcionan como sitios de intercambio iónico, siendo los principales los grupos carboxyl, sulfato, fosfato y amino.

Cuanto mejor se comprendan los mecanismos de biosorción, mejor se podrá optimizar el proceso a nivel molecular, como por ejemplo, la manipulación de la selectividad por un metal determinado, o de las propiedades de la biomasa.

La capacidad de estos materiales para inmovilizar metales pesados puede ser más o menos selectiva dependiendo del tipo de biomasa, el tipo de pretratamiento de la biomasa y/o los procesos físico- químicos implicados (Volesky, 2001).



Figura 1.5: Mecanismos implicados en la biosorción (Nguyen, et al., 2013).

Intercambio iónico

El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida 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-fluido y de la velocidad de transferencia de materia.

Existen diversos estudios que utilizan biomasa de microorganismos (hongos y algas), que ponen de manifiesto el importante papel de la unión mediante intercambio iónico (Volesky, 2001).

Ofomaja et al. (2010), propusieron que el intercambio iónico era el mecanismo dominante, implicado en la eliminación de Cu(II) y Pb(II) mediante piña sometida a un pretratamiento con KOH. Así mismo, Feng y Guo (2012), observaron el mismo hecho al analizar la biosorción de Cu(II), Zn(II) and Pb(II) mediante piel de naranja pretratada. Ocurría un intercambio entre el Ca(II) del biosorbente y los metales en disolución.

Complejación

Son reacciones en las que un metal se une o compleja con centros activos presentes en la pared celular, formando complejos.

Huang et al. (2012), estudiaron los mecanismos implicados en la biosorción Cd, Cu y Pb mediante *Auricularia polytricha*, comprobando que

el proceso estaba liderado por intercambio iónico y complejación, en igualdad de condiciones.

Microprecipitación

Consiste en la precipitación del metal como consecuencia de un cambio en las condiciones locales, como pueden ser cambios de pH localizados, lo que ocasiona la superación del límite de solubilidad del metal.

Pagnelli et al. (2003), estudiaron la biosorción de Cu mediante biomasa de *Arthrobacter sp*, observando la precipitación del metal en la pared celular, a un pH por encima de 5.

Adsorción en superficie

Ocurre cuando la unión entre la superficie del sorbente y el metal se produce por fuerzas de atracción electrostática o de Van der Waals. La adsorción física no es específica y las fuerzas de atracción entre el adsorbato y la superficie del sólido son relativamente débiles.

Lugo-Lugo et al. (2012) comprobaron que el mecanismo dominante en la biosorción de Cr(III) y Fe(III) en piel de naranja pretratada con formaldehído fue la adsorción física en superficie, mediante la unión de los grupos hidroxilos con los ácidos carboxílicos.

1.4.2. Principales factores que influyen en la biosorción.

El proceso de biosorción de metales pesados en aguas residuales puede estar influenciado por varios factores físico-químicos, como el pH o la temperatura, que conveniente analizar en profundidad, con el fin de optimizar el proceso de biosorción. Los factores que más afectan en el proceso de biosorción son el pH y la fuerza iónica (Volesky, 2001). A continuación se describirá cada uno de estos factores.

pH de la disolución

El valor de pH puede afectar la carga superficial del biosorbente, el grado de ionización y especiación de los metales así como la competencia de los iones metálicos con los iones existentes en la disolución (Park et al., 2010). La gran influencia del pH en el mecanismo de biosorción podría explicarse por la implicación de los grupos funcionales en la retención del metal, así como de la química del metal. Como norma general, cuando el pH de la solución aumenta, la eliminación de cationes disminuye. A valores de pH bajos toda la carga superficial del biosorbente se vuelve positiva y los protones compiten con los cationes metálicos provocando una disminución en la capacidad de biosorción.

Cuando el valor de pH incrementa, la superficie del biosorbente se carga negativamente, lo que favorece la retención de iones metálicos debido a la interacción electrostática. No obstante, a pH elevados, la biosorción cesa, iniciándose la precipitación del metal en forma de hidróxido. Aman et al. (2008) determinaron que valores de pH por encima de 6,0 provocaban la

precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, en el caso de la biosorción de $\text{Cu}(\text{II})$ mediante piel de patata (Nguyen et al., 2013).

Cada biosorbente tiene un valor de pH óptimo. Éste valor puede estar asociado con los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de la pared celular del biosorbente, lo que hace que cada biosorbente presente una capacidad máxima de adsorción a diferentes pH. Muxel et al., (2011), encontraron un pH óptimo de 4,0 para la adsorción de Cr VI mediante fibras de algodón. Gonen y Serin (2012) obtuvieron un pH de 5,0 para la eliminación de Ni mediante cáscara de naranja.

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

Temperatura

Los cambios en la temperatura de la disolución afectan no solo a la velocidad de difusión de los iones metálicos si no a la solubilidad de estos (Park et al., 2010). Dependiendo de los grupos funcionales presentes en el biosorbente, la temperatura tendrá un mayor o menor impacto en la capacidad de biosorción. En cualquier caso, muchos de los estudios que se han realizado sobre la influencia de la temperatura en el proceso de biosorción han llegado a la conclusión de que su efecto se produce en cierto rango de temperatura y en cierta medida. El proceso de biosorción puede estar afectado por la temperatura de diferentes maneras dependiendo de la naturaleza exotérmica o endotérmica del proceso. Cuando se trata de un proceso exotérmico quiere decir que la capacidad de biosorción es inversamente proporcional a la temperatura (Sahmoune et al., 2011). Este hecho se explica por el daño que sufren los sitios activos del biosorbente o por el aumento en el número de iones metálicos liberados desde la superficie del biosorbente a la disolución. Sin embargo, Park et al. (2010) manifestaron que la biosorción de metales pesados era un proceso endotérmico por naturaleza. Estos investigadores plantearon que a temperaturas elevadas mejoraba la eliminación de metales pesados debido al aumento en la actividad en superficie así como en la energía cinética (Nguyen et al., 2013).

En cualquier caso, y desde el punto de vista industrial, se suele trabajar a temperatura ambiente, con el fin de reducir el costo energético del proceso.

Concentración inicial de metal

A lo largo de diversos estudios se ha llegado a la conclusión de que la capacidad de adsorción máxima ocurre cuando la concentración inicial del metal aumenta.

Los iones metálicos pueden pasar de la disolución a la superficie del biosorbente debido a la fuerza impulsora que se crea por la concentración inicial del metal (Sahmoune et al., 2011). La concentración inicial proporciona esta fuerza que vence la resistencia de transferencia de masa de los iones metálicos entre la fase acuosa y la sólida (Nguyen et al., 2013).

Xu et al. (2013) corroboraron lo anterior, a través del estudio de la biosorción de Pb y Cd mediante *Agaricus bisporus*.

Dosis del biosorbente

Diversos estudios relacionan una mayor eficacia en la eliminación de metales pesados con el incremento en la dosis de biosorbente. Por ejemplo, Kumar et al. (2012), encontraron que la eliminación de Cd (II) incrementaba rápidamente al aumentar la dosis de cáscara de marañón. Este hecho se atribuye al incremento en el número de sitios de adsorción disponibles. López- García et al. (2013), obtuvieron resultados similares, al estudiar la biosorción de Cr (VI) en piel de plátano protonada.

Fuerza iónica

La evaluación del efecto en la biosorción de sustancias presentes en las aguas residuales tiene bastante interés, ya que las aguas reales procedentes de la industria no sólo contienen metales pesados si no que tendrán aportes de sustancias orgánicas, inorgánicas, coloidales o suspendidas. De hecho, la presencia en las aguas residuales de distintos iones metálicos (como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) o de diversas sales (como NaCl , NaNO_3 , KCl , MgCl_2 and CaCl_2) pueden interferir en el proceso de adsorción, como lo harían otras especies iónicas (Volesky, 2001).

El aumento en la fuerza iónica conlleva una disminución en la capacidad de adsorción del metal debido a la disminución de la actividad del ión metálico y a la competencia entre los cationes.

Njoku et al. (2011) observaron que el efecto del Ca^{2+} en la biosorción de metales era más significativo que la del Na^+ . Este hecho se debe a que el ion monovalente, Ca^{2+} , presenta mayor afinidad por los sitios activos, pudiendo competir de manera más fuerte por los sitios de unión que los iones monovalente de Na^+ .

Por otro lado, Reddy et al. (2010) investigaron el efecto de iones metálicos como el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y el Mg^{2+} , en la biosorción de Pb(II) por hojas de *M. oleífera*, llegando a la conclusión de que no tenían efectos significativos (Nguyen et al., 2013).

Presencia de co-iones

Como ya se ha comentado anteriormente, las aguas residuales reales no suelen contener un solo metal, si no que presentan una variedad de metales pesados. La presencia de un metal pesado puede dificultar la adsorción de otros metales. Por tanto, es muy importante investigar el efecto de los co-iones para mejorar la aplicación de biosorbentes a escala industrial. Goyal y Srivastava (2009) averiguaron que los porcentajes de eliminación de metales pesados por *Zea mays* en soluciones de un solo metal (Pb 87,34%, Cd 79,36%, Ni 71,98% y Cr 76,43%) eran mayores que los encontrados en disoluciones de varios metales (Pb 81,21%, Cd 73,72%, Ni 64,03% y Cr 68,91%). Por el contrario, según García-Mendieta et al. (2012) los porcentajes de eliminación de Mn y Fe en un sistema binario eran similares a los valores obtenidos en un sistema simple. Este comportamiento indicó que el Fe y el Mn no competían por los sitios de adsorción. Chiban et al. (2012) estudiaron la eliminación de arseniato mediante dos plantas: *Withania frutescens* y *C. rhizome*. Estos autores observaron que la presencia de Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} en la solución no tenía efectos significativos en la biosorción de arsenato mientras que el HPO_4^{2-} interfería fuertemente. Descubrieron que el efecto de los aniones competidores en la adsorción de arseniato disminuía de la siguiente manera: $HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$. Estos investigadores llegaron a la conclusión de que la interferencia en la biosorción de arseniato era más fuerte cuanto mayor era la valencia de los iones competidores (Nguyen et al., 2013).

Por tanto, el estudio del efecto de varios metales en una misma disolución es primordial para la aplicación de la biosorción a escala industrial.

Selectividad

La selectividad sería la preferencia o afinidad de un biosorbente por determinados metales pesados. Por ejemplo, Vimala y Das (2009) encontraron que la seta de ostra (*Pleurotus platypus*) mostraba una capacidad de adsorción mayor por el Cd, mientras que el champiñón común (*Agaricus bisporus*) presentaba mayor adsorción por el Pb (II).

Taha et al. (2011) obtuvieron que la capacidad de adsorción de la piel de la patata disminuía en el orden siguiente: $Pb(II) > Cd(II) > Zn(II)$, mientras que el radio iónico hidratado aumentaba de la siguiente manera: $Pb(II) < Cd(II) < Zn(II)$. Estos autores llegaron a la conclusión de que el porcentaje de eliminación de metales pesados incrementaba con la disminución del radio iónico hidratado (Nguyen et al., 2013).

Tamaño de partícula

El tamaño de partícula puede tener efecto en la capacidad de adsorción debido al aumento en el área total de superficie, necesaria para la adsorción del metal. Varios autores investigaron este factor observando que a menor tamaño de partícula el porcentaje de metal retenido por el biosorbente era mayor. Banerjee et al. (2012) demostraron que un menor tamaño de partícula de la cáscara de sandía proporcionaba una mayor

eficiencia en la eliminación de Cu (II). Así mismo, Kannan y Veemaraj (2010) observaron que la eliminación de Cd (II) aumentaba de 10,07% a 53,16% al disminuir el tamaño de partícula del carbón de semilla de yaca (*Artocarpus heterophyllus*) de 250 a 90 μm , atribuyendo este hecho al incremento en el área superficial disponible (Nguyen et al., 2013).

Pretratamiento de biosorbentes

Con el fin de mejorar la eficiencia en la eliminación de metales pesados en aguas residuales, se han estudiado multitud de pretratamientos del biosorbente. El pretratamiento puede consistir en una pirolisis, con el fin de producir carbón activo; o bien en una modificación de la pared celular, aumentando los sitios de unión o eliminando los grupos inhibidores. Los pretratamientos más comunes son los físicos (como reducción del tamaño de partícula o tratamientos térmicos) y los químicos (tratamiento del biosorbente con un ácido o una base, oxidación con disolventes orgánicos o tratamiento con sales metálicas) (Nguyen et al., 2013).

Los pretratamientos físicos, suelen ser bastante simples y baratos, aunque no son tan efectivos. Por el contrario, los tratamientos químicos suelen ser más utilizados dada su simplicidad y alta eficiencia (Park et al., 2010).

Existen numerosos agentes utilizados en la modificación de biosorbentes (ácidos orgánicos y minerales, compuestos orgánicos, agentes oxidantes...), aunque los más empleados son los ácidos y las bases.

Diversos estudios revelan una mayor capacidad de adsorción en los biosorbentes sometidos a tratamientos químicos. Este hecho puede atribuirse al mayor número de sitios de unión, mejor intercambio iónico, y a la formación de nuevos grupos funcionales, lo cual favorece la retención del metal (Nguyen et al., 2013).

Las bases han resultado ser buenos agentes en la mejora del biosorbente. Feng y Guo (2012) observaron que la capacidad de adsorción para el Cu (II), Pb (II) y Zn (II) incrementaba un 59,73%, 84,84% y 164,38%, respectivamente, como resultado de la modificación de la piel de naranja con hidróxido sódico (NaOH) y cloruro de calcio (CaCl₂). Mosa et al. (2011) demostraron que entre una serie de agentes químicos estudiados, el NaOH presentaba los mejores rendimientos en la eliminación de metales. Estos autores explicaron que el pretratamiento con NaOH generaba la transformación de inhibidores, como los ésteres de metilo, en ligandos de carboxilato. En consecuencia, la capacidad de unión del metal al biosorbente mejorada sustancialmente.

Por otro lado, Elangovan et al. (2008a) manifestaron que el pretratamiento ácido mejoraba sustancialmente la retención de Cr (VI) por las hojas de mangle y el lirio de agua (Nguyen et al., 2013).

En general, la capacidad de adsorción de los iones metálicos puede ser considerablemente mejorada mediante pretratamientos químicos. Sin embargo, esto puede presentar algunas desventajas como el incremento en el

coste del tratamiento, lo que reduce las ventajas del uso de biosorbentes sobre los adsorbentes convencionales (Park et al., 2010).

Además, los pretratamientos químicos pueden provocar la pérdida de biomasa lo que dificulta su uso a largo plazo. Por ejemplo los estudios de García-Mendieta et al. (2012) revelaron una pérdida de peso del 26,7%, en el pretratamiento de la cáscara del tomate verde con formaldehído al 0,2 %.

1.4.3. Materiales empleados como biosorbentes

El tipo de sustratos de origen biológico que han sido estudiados para su empleo como biosorbentes, es muy diverso, incluyendo microorganismos (bacterias, hongos, levaduras, microalgas), algas marinas, residuos industriales (lodos activos, residuos procedentes de la fermentación), residuos naturales (cortezas de árboles, hierbas) y los procedentes de la agricultura (Formina y Gad, 2014). En la tabla 1.5, se indican distintos tipos de biosorbentes clasificados de acuerdo con el criterio anteriormente descrito, así como sus capacidades máximas de biosorción, para el Cr (VI) y el Cr (III).

Los residuos procedentes de la agricultura que se utilizan como biosorbentes pueden ser de gran variedad. Se puede usar diferentes partes de la planta como corteza, tallo, hojas, raíces, flores, frutos, cáscara, piel, salvado o hueso. Estos residuos están compuestos principalmente por celulosa, hemi-celulosa y lignina, los cuales poseen un alto contenido en grupos hidroxilos. En consecuencia, poseen, excelentes características para unirse a los metales pesados. Además, estos residuos contienen otros grupos

funcionales como el carboxilo, fenólico, polisacáridos, amido, amino, sulfhidrilo, y otros alcoholes y ésteres, los cuales pueden sustituir un hidrógeno por un ion metálico presente en disolución o donar un par de electrones para formar complejos con los metales.

Tabla 1.5: Principales tipos de biosorbentes y sus capacidades máximas de biosorción.

Tipo de adsorbente	Adsorbente	q_{max} . (mg/g ó %)		Referencias
		Cr(VI)	Cr(III)	
Bacteria	<i>Streptomyces nouresei</i>	1,8		Mattuschka et al., 1993
	<i>Pseudomonas sp.</i>	8,9-238		Liu et al., 2004
	<i>Bacillus licheniformis</i>	95 %		Karakagh et al., 2012
	<i>Acinetobacter junii</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Bacillus subtilis</i>	65,86		Samuel et al., 2013
	<i>Arthrobacter viscosus</i>	17,0		Silva et al., 2012
	Anaerobias facultativas		34,78	Sulaymon et al., 2012
	<i>Bacillus subtilis</i>		23,9	Aravindhhan et al., 2011
	<i>Citrobacter freundii</i>	59 %	30 %	Divyasree et al., 2014

Tabla 1.5. (continuación).

Tipo de adsorbente	Adsorbente	q _{max.} (mg/g ó %)		Referencias
		Cr(VI)	Cr(III)	
Hongo	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>		213	Sepehr et al., 2013
	<i>Rhizopus arrhizus</i>	31,0		Tobin et al., 1984
	<i>Penicillium canrscens</i>	34,8		Chhikara et al., 2012
	<i>Pleurotus ostreatus</i>		110,9	Puentes-Cárdenas et al., 2012
Alga	<i>Caulerpa racemosa</i>	85 %	50 %	Tamiselvan et al., 2012
	<i>Spirogyra sp.</i>	4,7		Gupta et al., 2001
	<i>Sargassum sp.</i>	85,3		Viraraghavan y Srinivasan, 2011
	<i>Fucus vesiculosos</i>	18,65		Murphy et al., 2009
	<i>Ulva spp.</i>	14,65		
	<i>Palmaria palmata</i>	18,35		
	<i>Ecklonia sp.</i>	14,4	24,1	Park et al., 2004; Yun et al., 2001
	<i>Sargassum muticum</i>	196,1		González Bermúdez et al., 2012
	<i>Sargassum wightii</i>	78 %	78 %	Tamiselvan et al., 2012
<i>Scenedesmus quadricauda</i>		58,47	Shokri K. et al., 2014	

Tabla 1.5 (continuación).

Tipo de adsorbente	Adsorbente	<i>q</i> max. (mg/g ó %)		Referencias
		Cr(VI)	Cr(III)	
Plantas	Flor de palma (<i>Borassus aethiopum</i>)	4,9		Elangovan et al., 2008b
	Hojas de <i>Azadirachta Indica</i>	20,45		Sharma y Bhattacharyya, 2005
	Semillas de <i>Strychnos potatorum</i>	59,0		Lakshmipathiraj et al., 2013
	Residuos del Girasol	6,6		Jain et al., 2009
	Hojas de manglares	1,6		Elangovan et al., 2008a
	Harina de soja	23,56		Witek-Krowiak y Reddy, 2013
	<i>Cabomba caroliniana</i>	0,6	1,15	Chathuranga et al.
	Corteza de <i>Cupressus lusitánica</i>		56,0	Netzahuatl et al., 2011
	Flor de palma (<i>Borassus aethiopum</i>)	4,9	6,24	Elangovan et al., 2008b

Tabla 1.5 (continuación).

Tipo de adsorbente	Adsorbente	$q_{max.}$ (mg/g ó %)		Referencias
		Cr(VI)	Cr(III)	
Residuos de la agricultura	Cáscara de avellana	177,0		Cimino et al., 2000
	Cáscara de coco	20,0		Alaerts et al, 1989
	Cáscara de pistacho	116,3		Moussavi y Barikbin, 2010
	Hueso de dátil	96,02		Albadarin et al., 2013
	Fibra de coco	165,0		Suksabye et al., 2012
	Piel de naranja pretratada		9,43	Lugo-Lugo et al., 2012
	Residuos del té	107,8		Albadarin et al., 2013
	Hueso de aceituna		5,18	Calero et al., 2009
	Restos de poda del viñedo		12,45	Karaoglu et al., 2010
Paja de avena		12,97	García- Reyes et al., 2009	

En la tabla 1.6 se presentan los distintos grupos de unión de los biosorbentes a los metales pesados. Dada la abundancia de grupos de unión, los residuos agrícolas constituyen una fuente potencial de materiales adsorbentes para la descontaminación de metales pesados de las aguas residuales (Nguyen et al., 2013).

Tabla 1.6: Principales grupos presentes en los biosorbentes responsables de la unión con metales (Volesky, 2007).

Grupo de unión	Fórmula estructural	pKa	HSAB Clasificación	Átomo de unión	Ocurrencia de biomoléculas seleccionadas
Hidroxilo	-OH	9,5-13	Fuerte	O	PS, AU, SPS, AA
Carbonilo	>C=O	_____	Fuerte	O	EP
Carboxilo	$\begin{array}{c} \text{--- C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1,7-4,7	Fuerte	O	AU, AA
Sulfhidrilo	-SH	8,3-10,8	Débil	S	AA
Sulfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{--- S=O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,3	Fuerte	O	SPS
Tioéter	> S	_____	Débil	S	AA
Amina	- NH ₂	8-11	Intermedi o	N	Cto., AA
Amina secundaria	> NH	13	Intermedi o	N	Cto., PG, EP
Amida	$\begin{array}{c} \text{--- C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	_____	Intermedi o	N	AA

AA: amino ácido; AU: ácido urónico; TA: ácido teicoico; PS: polisacárido; SPS: polisacárido sulfatado EP: enlace peptídico; PG: peptidoglucano; LPS: lipopolisacárido; PL: fosfolípido Cto.: chitosán.

Tabla 1.6. (continuación).

Grupo de unión	Fórmula estructural	pKa	HSAB Clasificación	Átomo de unión	Ocurrencia de biomoléculas seleccionadas
Imidazole	$ \begin{array}{c} -C- N-H \\ \\ >CH \\ \\ H-C-N \end{array} $	6,0	Débil	N	AA
Imina	=NH	11,6-12,6	Intermedio	N	AA
Fosfonato	$ \begin{array}{c} OH \\ \\ -P=O \\ \\ OH \end{array} $	0,9-2,1 6,1-6,8	Fuerte	O	PL
Fosfodiéster	$ \begin{array}{c} >P=O \\ \\ OH \end{array} $	1,5	Fuerte	O	TA, LPS

AA: amino ácido; AU: ácido urónico; TA: ácido teicoico; PS: polisacárido; SPS: polisacárido sulfatado EP: enlace peptídico; PG: peptidoglucano; LPS: lipopolisacárido; PL: fosfolípido Cto.: chitosán.

1.5. Aplicación industrial de la biosorción

Como consecuencia de las restricciones ambientales de los distintos gobiernos así como de políticas que fomentan la reducción de la contaminación, se ha incrementado la demanda de tecnología más eficiente para el tratamiento de metales pesados, que consiga alcanzar con facilidad y poco coste los límites establecidos por la normativa. Esto hace que la biosorción sea considerada como un potencial y competitivo tratamiento de metales pesados, por las numerosas ventajas que presenta y que han sido descritas anteriormente, abriéndose nuevas oportunidades de mercado (Volesky y Naja, 2005).

Desde los años 80 se han venido desarrollando diversas patentes de materiales biosorbentes, así como plantas piloto y algunas plantas a escala industrial (Tabla 1.7). A continuación se describen algunos de estos materiales biosorbentes (Oliveira et al., 2011; Formina y Gadd, 2014):

- AlgaSORB™: formado por microalgas (*Chlorella Vulgaris*), inmovilizadas en sílice. Este biosorbente puede adsorber metales presentes en disoluciones con concentraciones entre 1-100 mg/L, y someterse a más de 100 ciclos de biosorción/desorción.
- B.V. Sorbex Biosorbent: fabricado con una variedad de biomasa como *Sargassum natans*, *Acophylum nodosum*, *Halimeda opuntia*, *Palmira pamata*, *Chondrus crispus*, y *Chlorella vulgaris*. Este biosorbente permite adsorber un amplio rango de metales y ser regenerado con facilidad.

- AMT-Biocclaim™ compuesto por *Bacillus* sp. inmovilizados en polietilenimina y glutaraldehído, este biosorbente permite eliminar metales como el oro, Cd y Zn, de disoluciones de cianuro. Aunque no es selectivo, presenta una tasa de recuperación del 99% y puede regenerarse mediante soluciones de hidróxido sódico o ácido sulfúrico.
- Bio-Fix Biosorbent: fabricado con una amplia variedad de biomasa como algas, bacterias y flora acuática, inmovilizadas en perlas de polipropileno poroso. Este biosorbente es selectivo para metales pesados y se aplica en drenajes ácidos de minas. Los metales pueden ser recuperados tras más de 120 ciclos de reciclado con soluciones de ácido nítrico y clorhídrico.
- RAHCO Bio-Beads: preparado con una variedad de fuentes incluyendo musgo de turba inmovilizado en un polímero orgánico.

Tabla 1.7: Patentes de biosorción (Michalak, et al., 2013).

N°	Título	Origen	Investigador	Fecha
3725291	Sorbente y método de fabricación	Checoslovaquia	Serbus et al.	1973
4289531	Proceso para la recuperación de metales preciosos	USA	Lechavelier et al.	1981
4769223	Biosorbente para oro	Canadá	Volesky et al.	1988
6395143	Sistema de biosorción	England	McHale et al.	2002
20060070949	Proceso y planta para la eliminación de metales procedentes de minería o efluentes industriales mediante biosorción	Chile	Tadic et al.	2006
B01J 20/22,20/30, C02F1/28	Procedimiento de obtención de un material sorbente de metales pesados presentes en cuerpo de aguas a partir de rastrojo de maiz	Cuba	Rodríguez Rico et al.	2007

Tabla 1.7. (continuación).

N°	Título	Origen	Investigador	Fecha
7790031	Uso de <i>Cunninghamella elegans</i> para el tratamiento de aguas residuales industriales con tintes.	Italia	Prigione et al.	2010
20110269169	<i>Pseudomonas alcaliphila</i> MBR y su aplicación en bioreducción y biosorción	China	Li et al.	2011

No obstante, estos productos no han tenido el éxito esperado, y no llegaron a comercializarse, debido a diversos problemas. En primer lugar, es difícil mantener el suministro de biomasa microbiana para atender la demanda de la industria ya que la industria de la fermentación es reacia o incapaz de abastecer las cantidades requeridas. Además, el coste de producir biomasa microbiana con el solo objetivo de utilizarla como biosorbente sería muy elevado (Tsezos, 2001).

Otra de las razones por las que no ha tenido éxito la biosorción se debe a la variedad de tecnologías de tratamiento de aguas existentes, con las

que tiene que competir, como el intercambio iónico, adsorción con carbón activo, la precipitación química, etc...

Por otro lado, décadas de investigación en la materia, han revelado la complejidad del proceso, su dependencia de factores físico-químicos y biológicos, y la incertidumbre sobre los mecanismos implicados. Son muchos los esfuerzos que se han llevado a cabo para mejorar algunos aspectos de la biosorción como su capacidad, selectividad, cinética y reutilización (Fomina y Gadd, 2014).

Por tanto, las futuras líneas de investigación en torno a la biosorción, deberían dirigirse al tratamiento de efluentes industriales reales, los cuales contienen una heterogeneidad de contaminantes que requieren tratamientos diferentes, así como a la aplicación de tecnologías híbridas que implican la combinación de varios procesos como biosorción, bioreducción, bioprecipitación, flotación, tecnología de membranas así como procesos electroquímicos. Se deberían diseñar por tanto, nuevos sistemas de reactores híbridos que combinen varios tratamientos y optimizar sus condiciones de operación para su aplicación a escala industrial (Tsezos, 2001; Fomina y Gadd, 2014; Park et al., 2010).

Otras líneas de investigación actuales, encaminadas a la aplicación comercial de la biosorción serían las siguientes (Fomina y Gadd, 2014):

- la recuperación de metales valiosos, presentes en efluentes industriales procedentes de la industria del galvanizado, la minería o

del procesado del mineral; así como de productos farmacéuticos como proteínas y anticuerpos (Volesky, 2007).

- el enriquecimiento de suplementos alimenticios biológicos para animales. Por ejemplo, Saeid et al. (2013), investigaron un nuevo aditivo alimenticio, con Cu mediante la biosorción de éste en biomasa formada por microalgas de la especie *Spirulina*.

**INDICE CAPITULO 2: MECANISMOS DE ELIMINACIÓN
DE CROMO HEXAVALENTE DE DISOLUCIONES
ACUOSAS MEDIANTE BIOSORCIÓN CON HUESO DE
ACEITUNA⁽¹⁾**

▪

2.1. Introducción	87
2.2. Materiales y métodos	91
2.2.1. Preparación del biosorbente	91
2.2.2. Preparación de las disoluciones	93
2.2.3. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)	94
2.2.4. Experimentos en discontinuo: biosorción y desorción . . .	94
2.2.5. Biosorción en discontinuo por etapas	96
2.3. Resultados y discusión	97
2.3.1. Evidencia de la reducción de Cr (VI) a Cr (III) como mecanismo de eliminación de Cr (VI) por hueso de aceituna	97

2.3.2. Verificación de los mecanismos de reducción-biosorción en la eliminación de Cr (VI) por hueso de aceituna	101
2.3.3. Eliminación de cromo total mediante un proceso de biosorción en discontinuo en dos etapas	110
2.4. Conclusiones	113

(1)Parte de los resultados mostrados en este capítulo fueron presentados en: Calero, M.; Martín-Lara, M.A.; Ronda, A.; Pérez, A.; Trujillo, M.C. Assessment of the removal mechanism of hexavalent chromium by olive stone. Enviado a *Ecological Engineering*.

2. MECANISMOS DE ELIMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE DE DISOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE BIOSORCIÓN CON HUESO DE ACEITUNA

2.1. Introducción

El crecimiento de las actividades industriales y la civilización ha causado una serie de problemas ambientales. Durante décadas, se han emitido grandes cantidades de contaminantes en el medio ambiente de manera irresponsable (Barrera-Díaz et al., 2012). A diferencia de la mayoría de los contaminantes orgánicos, los metales son especialmente problemáticos debido a que no son biodegradables y pueden acumularse en tejidos vivos, por lo que se concentran a lo largo de toda la cadena alimentaria. Aunque algunos metales pesados, a dosis bajas, son micronutrientes esenciales para las plantas y los animales, a dosis más elevadas pueden afectar negativamente a la salud de la mayoría de los organismos vivos (Barrera-Díaz et al., 2012). Hoy en día, la mayor concienciación sobre la contaminación del agua con metales pesados y sus efectos a largo plazo ha alentado hacia la reducción de la contaminación (Silva et al., 2012).

El cromo en fase acuosa, generalmente aparece en dos estados de oxidación estables: hexavalente (Cr (VI)) y trivalente (Cr (III)), con características muy diferentes con respecto a la toxicidad, la movilidad y la solubilidad (Silva et al., 2012). Las especies de Cr (VI) son agentes oxidantes fuertes que además son carcinogénicas y mutagénicas y se difunden rápidamente a través de suelos y ambientes acuáticos. Estas especies son emitidas por diversas industrias como las destinadas al curtido de pieles, a la producción de colorantes, tintas, pinturas, a la fabricación de baterías, etc. Mientras que los oxoaniones de Cr (VI) son muy móviles y tóxicos en el medio ambiente, los cationes de Cr (III) no lo son. Debido a su comportamiento mutagénico y carcinogénico, el Cr hexavalente es aproximadamente 100 veces más tóxico que la forma trivalente (Rouibaha et al., 2010; Wasi et al., 2013).

Para extraer estos metales pesados presentes en los efluentes industriales, se pueden aplicar varios procesos tales como precipitación, adsorción, electrodeposición, electrocoagulación, cementación, separación por membranas, extracción líquido-líquido, intercambio iónico, etc., (Rouibaha et al., 2010). Sin embargo, estas técnicas son ineficaces y/o costosas, especialmente cuando las concentraciones de metales pesados en disolución son del rango de 1-100 mg/L y/o producen una gran cantidad de lodos. Por tanto, es necesario investigar métodos para la eliminación de metales pesados del agua contaminada, que sean más eficientes, rentables y respetuosos con el medio ambiente.

En los últimos años, la biosorción ha ganado interés debido a su bajo coste, alta eficiencia a bajas concentraciones de metal, la reducción en la utilización de productos químicos y en la generación de lodos y la posibilidad de regeneración del biosorbente y recuperación de los metales, entre otros (Ronda et al., 2014; Vankar et al., 2013).

Los biomateriales son considerados excelentes biosorbentes y juegan un importante papel en la eliminación de cromo, ya que contienen grupos funcionales con características reductoras y de adsorción (Kavita et al., 2011). De ahí que el uso de materiales biológicos inactivos (que se encuentran abundantemente en la naturaleza, generalmente a bajo costo y no son peligrosos) como biosorbentes, hace de la biosorción de metales pesados, una técnica muy atractiva (Tiwari et al., 1993). Como resultado, se ha promovido la evaluación de nuevos materiales que puedan ser utilizados como biosorbentes y que se encuentren de forma abundante, no supongan costo y no tengan uso alguno. Hay muchos ejemplos de estos biosorbentes como son el hueso de dátil (Albadarin et al., 2013), residuos de té (Albadarin et al., 2013; Yu y Chen, 2010), bagazo de caña de azúcar (Martín-Lara et al., 2010), restos de poda de la vid (Karaoglu et al., 2010), cáscara de naranja (Lugo-Lugo et al., 2012), serrín (Vinodhini y Das, 2010), paja de arroz (Sharma y Singh, 2013), pino silvestre (Ucun et al., 2002), etc.

En este trabajo, el hueso de aceituna se ha utilizado como biosorbente para la eliminación de cromo de disoluciones acuosas. España es uno de los principales países mediterráneos en producción de aceite de oliva y de aceituna. La producción anual de aceite de oliva en España es de unas

800000 toneladas. Los datos reflejan la importancia del sector del aceite de oliva en el área mediterránea y, en consecuencia, la magnitud de los problemas relacionados con la eliminación de grandes cantidades de residuos producidos durante la producción de aceite de oliva (Blázquez et al., 2010; Martín-Lara et al., 2014).

Por otra parte, estudios previos (Blázquez et al., 2009, 2010; Hernáinz et al., 2008; Martín-Lara et al., 2010; Rouibaha et al., 2010) han mostrado la capacidad del hueso de aceituna para eliminar el cromo de soluciones acuosas.

Así mismo, Saha y Orvig (2010) consideraron los cuatro modelos siguientes para la biosorción de Cr (VI) mediante biomateriales, incluyendo materiales lignocelulósicos:

- (1) biosorción aniónica: de acuerdo a este mecanismo, el Cr (VI) es adsorbido por biomateriales mediante atracción electrostática, y no se produce reducción de Cr (VI).
- (2) reducción-biosorción: de acuerdo con este mecanismo el Cr (VI) es totalmente reducido a Cr (III) por la biomasa, en presencia de un ácido. A continuación, parte del Cr (III) es adsorbido por la biomasa.
- (3) biosorción aniónica y catiónica: de acuerdo con este mecanismo una parte de cromo hexavalente se reduce a cromo trivalente. El cromo hexavalente (aniónico) y cromo trivalente (catiónico) son adsorbidos por la biomasa.

- (4) reducción y biosorción aniónica: de acuerdo con este mecanismo, una parte del cromo hexavalente se reduce a Cr (III) por el biosorbente y la mayoría de Cr (VI) es adsorbido por la biomasa, mientras que el Cr (III) permanece en la disolución.

El objetivo de este estudio es aclarar el mecanismo de retención de Cr (VI) por el hueso de aceituna, a través de experimentos en discontinuo, para avanzar en la comprensión de cómo el Cr (VI) interacciona con este biomaterial. Los resultados proporcionarán la información necesaria para la aplicación de hueso de aceituna en el desarrollo de procedimientos rentables para la remediación de la contaminación producida por Cr (VI).

2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Preparación del biosorbente

El hueso de aceituna fue proporcionado por la almazara "Cooperativa Nuestra Señora del Castillo", ubicada en Vilches, provincia de Jaén (España). El olivar se encuentra en Vilches, con una superficie total de 25000 m². La oliva cultivada pertenece a la especie *Olea europaea* (variedad picual) y el terreno cuenta con una edad de 70 años. Por lo general, el proceso de extracción de aceite de oliva se realiza desde noviembre a marzo. Los huesos se obtuvieron del proceso de separación de la torta de aceituna con una máquina de deshuesado industrial. El sólido fue

molido con un molino de martillos (IKA MF-10) y se eligió la fracción <1,000 mm para todos los experimentos.

Los resultados de la caracterización físico-química del hueso de aceituna se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas del hueso de aceituna (Martín-Lara et al., 2013).

Propiedades		Hueso aceituna
Superficie específica de BET	Superficie específica total, m ² /g	0,163
	Superficie interna, m ² /g	0,140
	Superficie externa, m ² /g	0,022
Volumen de poros total, cm³/g		1,84×10 ⁻³
Diámetro de poro, Å		453,02
Distribución de tamaños de partícula, %	>1,000 mm	17,52
	1,000 mm – 0,710 mm	42,13
	0,710 mm – 0,500 mm	18,04
	0,500 mm – 0,355 mm	5,09
	0,355 mm – 0,250 mm	5,40
	<0,250 mm	12,01
Análisis elemental, %	Carbono	52,34
	Hidrógeno	7,11
	Nitrógeno	0,03
	Azufre	<0,10
	Oxígeno	40,47

Tabla 2.1 (continuación).

Propiedades		Hueso aceituna
Análisis próximo, %	Humedad	5,43
	Volátiles	74,66
	Carbón fijo	19,54
	Cenizas	0,37
Titulaciones Potenciométricas	Grupos titulables totales, mol/g	$6,94 \times 10^{-5}$
	Grupos titulables ácidos, mol/g	$3,70 \times 10^{-5}$
	Grupos titulables básicos, mol/g	$3,24 \times 10^{-5}$
	Punto de carga cero (pH _{PZC})	5,17
Carbono liberado a la disolución, mg C/L	Carbono total	36,84
	Carbono inorgánico total	0,02
	Carbono orgánico total	36,82

2.2.2. Preparación de las disoluciones

Las distintas soluciones de Cr (VI) se prepararon a partir de disoluciones de dicromato potásico $K_2Cr_2O_7$ y H_2CrO_4 en agua destilada, que se diluyeron para obtener distintas concentraciones de cromo. Así mismo, las soluciones de Cr (III) se prepararon a partir de disoluciones de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. El pH de las soluciones se ajustó con disoluciones de 0,1 N de NaOH y HCl.

2.2.3. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)

El estado químico de los iones Cr se investigó mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X, utilizando un espectroscopio XPS, modelo Kratos Ltd., XSAM800. Todas las energías de enlace fueron calibradas con respecto a la línea espectral C1s en 284.6 eV.

2.2.4. Experimentos en discontinuo: biosorción y desorción

Los experimentos de biosorción en discontinuo de Cr (VI) y Cr (III) se realizaron poniendo en contacto la disolución de cromo con una concentración inicial de 10 mg/L, con hueso de aceituna con un tamaño de partícula <1,00 mm. Se utilizó una concentración de hueso de 10 g/L y un tiempo total de contacto de 300 minutos. La temperatura se mantuvo constante en 25 °C mediante un baño termostático y las pruebas se realizaron bajo agitación constante, variando el pH según el tipo de experimento. Posteriormente, el hueso se filtró y se determinó el cromo total en la solución acuosa mediante un espectrofotómetro de absorción atómica de Perkin Elmer, Modelo AAnalyst 200, el Cr (VI) mediante espectrofotometría UV utilizando el método 1,5-difenil carbazida, y la concentración de Cr (III) se determinó por la diferencia entre las concentraciones de cromo total y Cr (VI). En la Figura 2.1., se muestra el dispositivo experimental utilizado para estos ensayos.

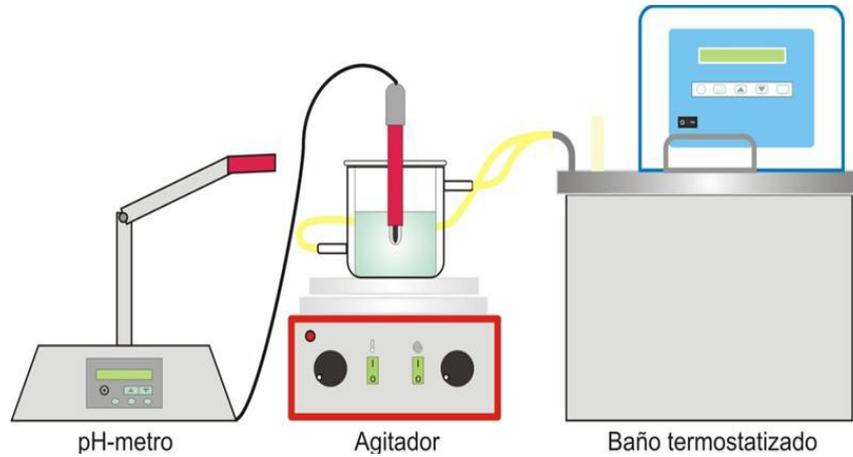


Figura 2.1. Esquema del dispositivo experimental utilizado en los experimentos en discontinuo

Después de los experimentos de biosorción, se realizaron experimentos de desorción para evaluar la posibilidad de regenerar el biosorbente y para determinar el estado químico del cromo unido a la superficie del sólido. Los experimentos se llevaron a cabo poniendo en contacto durante 120 minutos el biosorbente con el metal retenido, con disoluciones de los siguientes agentes desorbentes, variando la concentración de las mismas entre 0,1 M y 2 M: HNO_3 , NaOH , H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH y HOCCOOH .

La cantidad de cromo retenida por gramo de biosorbente o capacidad de biosorción, q_e en mg/g, el porcentaje de cromo retenido, y el porcentaje de cromo desorbido se calcularon de acuerdo con las ecuaciones. (1), (2) y (3), respectivamente:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ Retenido} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ Desorbido} = \frac{C_{fed} \cdot V_{ed} / m}{q_e} \cdot 100 \quad (3)$$

donde C_0 (mg/L) es la concentración inicial de cromo en la disolución; C_e (mg/L) es la concentración de cromo en la disolución al alcanzar el equilibrio; V (L) es el volumen de disolución; m (g) es la masa biosorbente; C_{fed} (mg/L) es la concentración de cromo desorbida; V_{el} (L) es el volumen de disolución de agente desorbente.

2.2.5. Biosorción en discontinuo en dos etapas

Se llevaron a cabo experimentos de biosorción en discontinuo en dos etapas, fijando los siguientes valores de los parámetros de operación:

- Primera etapa: concentración inicial de Cr (VI) = 10 mg/ L; tiempo de contacto = 180 minutos; pH = 2; temperatura = 25 °C; concentración de hueso = 14 g/L.
- Segunda etapa: pH = 4; tiempo de contacto = 90 minutos; temperatura = 25 °C; concentración de hueso = 14 g/L.

Transcurrido el tiempo de contacto en cada caso, la disolución se filtró y se analizaron las concentraciones de las distintas especies de cromo, tal y como se indica en el apartado anterior.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Evidencia de la reducción de Cr (VI) a Cr (III) como mecanismo de eliminación de Cr (VI) por hueso de aceituna

En primer lugar, se realizan ensayos para determinar el efecto del pH en la cantidad de cromo retenida por el hueso de aceituna y el porcentaje de cromo eliminado de la disolución (por biosorción y/o reducción). En la Figura 2.2., se muestran los valores de cantidad de Cr total y Cr (VI) retenida por en hueso, q_t (mg/g), y el porcentaje eliminado de ambos en función del pH del medio.

Se observa que, el Cr (VI) se elimina por completo de la disolución a valores de pH inferiores a 2. A medida que el pH del medio aumenta, la cantidad de Cr (VI) retirado disminuye, de modo que, a pH 4, no se elimina prácticamente nada de este metal. La eficiencia de la biosorción aumenta de un 3,9% a pH 4 a un 99,0% a pH 1. Además, se deduce que el Cr (III) (diferencia entre el Cr total y el Cr (VI)) aparece en la disolución como consecuencia de la reducción de Cr (VI) en presencia del hueso de aceituna, como ya había sido demostrado previamente en un trabajo anterior (Blázquez et al., 2009). Puesto que el Cr (III) no se encuentra presente inicialmente en la solución, su presencia indica que el Cr (VI) se reduce a Cr (III), al ponerse en contacto con el biosorbente (Blázquez et al., 2009; Shen et al., 2010). Además, la concentración de Cr (III) disminuye con el aumento de pH. Estos resultados indican que el Cr (VI) se reduce a Cr (III) sólo a valores bajos de pH. Por lo tanto, se puede indicar que el proceso de

eliminación de Cr (VI) con hueso de aceituna a valores de pH ácidos, podría implicar dos procesos: biosorción y reducción de Cr (VI) a Cr (III).

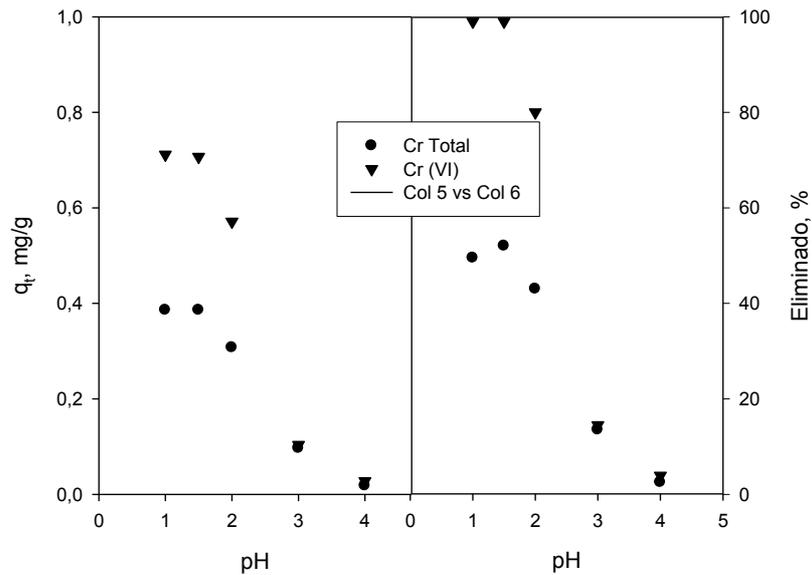


Figura 2.2. Efecto del pH en la cantidad de Cr (VI) y Cr total retenidos por el hueso de aceituna y el porcentaje de eliminación de ambos (por biosorción y/o reducción a Cr(III)).

Según los mecanismos propuestos en bibliografía, los protones participan en la biosorción de Cr (VI) aniónico y en sus reacciones de reducción (Blázquez et al., 2009). En el intervalo de pH entre 1 y 6, el HCrO_4^- es la especie predominante (Cotton et al., 1980). Teniendo en cuenta que todas las especies de Cr (VI) están cargadas negativamente en el intervalo de pH estudiado en este trabajo, una disminución en el pH provoca que la superficie del material se cargue positivamente debido a la protonación de los grupos activos, produciendo una fuerte atracción de los

iones de Cr (VI) cargados negativamente. Sin embargo, a medida que aumenta el pH, la concentración de protones disminuye y la carga superficial del hueso se vuelve negativa, lo que impediría el enlace de las especies de cromo (Blázquez et al., 2009). Este hecho justifica la reducción en la biosorción de Cr (VI) cuando el pH del medio se eleva.

Para analizar con más claridad el proceso de biosorción de Cr (VI) con hueso y determinar el efecto de cada uno de estos fenómenos (biosorción y reducción), se llevaron a cabo experimentos de biosorción exclusivamente con Cr (III), al objeto de comparar los resultados, con los obtenidos en los experimentos con Cr (VI). Se partieron de soluciones de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con una concentración inicial de 10 mg/L, variando el pH de 1 a 4. Para el resto de variables se mantuvieron los mismos valores utilizados en los experimentos de biosorción de Cr (VI). La Tabla 2.2., muestra las concentraciones de Cr (III) en disolución para cada valor de pH y las concentraciones finales de Cr (III), Cr (VI) y Cr total en la disolución, obtenidas en los ensayos anteriores.

Tabla 2.2. Concentraciones finales en disolución (C_f) y porcentajes de Cr total, Cr (VI) y Cr (III) eliminado, en ensayos de biosorción con disoluciones de Cr (III) y de Cr (VI), a diferentes valores de pH.

Biosorción de Cr (III)			Biosorción de Cr (VI)					
pH	Cr (III)		Cr Total		Cr (VI)		Cr (III)	
	C_f , mg/L	% eliminado	C_f , mg/L	% eliminado	C_f , mg/L	% eliminado	C_f , mg/L	% eliminado
1	8,6	14	4,6	54	0,0	100	4,6	---
2	7,3	27	5,7	43	2,0	80	3,7	---
3	5,4	46	8,7	13	8,6	14	0,1	---
4	1,4	86	9,8	2	9,6	4	0,2	---

Se observa que a pH 4, la concentración de Cr (VI) en disolución es prácticamente igual a la inicial (10 mg/L), por lo que a este valor de pH no se ha producido reducción de Cr (VI) a Cr (III), ni biosorción de Cr (VI) por el hueso de aceituna. A pH 3, la concentración de Cr (III) en disolución es insignificante, mientras que se retiran 1,4 mg/L de Cr (VI) de la disolución. Este cromo eliminado podría corresponder a Cr (VI) y/o Cr (III) obtenido a partir de la reducción de Cr (VI), ya que en los ensayos realizados con Cr (III), se observa que, a pH 3, aproximadamente el 50% de cromo presente en la solución es retirado por el hueso. A pH 2 y 1, puede ocurrir algo similar, es decir, podrían estar involucradas las cuatro siguientes etapas: biosorción de Cr (VI), reducción de Cr (VI) a Cr (III), liberación de Cr (III) a la fase acuosa y biosorción del Cr (III) formado. Sin embargo, como se

observa en la tabla, se verifica, como se ha indicado anteriormente, que con la disminución del pH del medio, disminuye significativamente el porcentaje de Cr (III) retirado por el hueso (27 % y 14 % a pH 2 y 1 respectivamente), mientras que se favorece la biosorción de Cr (VI) y su reducción a Cr (III).

Estos resultados coinciden con los obtenidos por varios investigadores utilizando otros materiales biosorbentes (Albadarin et al., 2011; Blázquez et al., 2009; Boddu et al., 2003; Park et al., 2007a; Uzun et al., 2002).

2.3.2. Verificación de los mecanismos de reducción- biosorción en la eliminación de Cr (VI) por hueso de aceituna.

2.3.2.1. Estudio del estado de oxidación del cromo unido al hueso de aceituna mediante XPS.

Para caracterizar el mecanismo de eliminación principal del Cr (VI) mediante hueso de aceituna, resulta de interés investigar el estado de oxidación del cromo enlazado a la superficie del sólido. Así pues, si el metal estuviese como cromo trivalente, se podría concluir que el Cr (VI) fue completamente reducido a Cr (III) por el hueso de aceituna y posteriormente adsorbido por éste, produciéndose el mecanismo de reducción-biosorción propuesto por Saha y Orvig (2010). Sin embargo, si existen ambas formas de cromo, trivalente y hexavalente, en la superficie del sólido, se podría concluir que ocurre un mecanismo de biosorción aniónica y catiónica, es decir, que tanto la biosorción de Cr (VI), como su reducción a Cr (III) y

posterior biosorción de esta especie, han contribuido a la eliminación del cromo en disolución (Park et al., 2007a, 2007b, 2008a, 2008b).

Numerosos investigadores han utilizado la técnica XPS para caracterizar el estado de oxidación del cromo ligado a la biomasa (Silva et al., 2012; Murphy et al., 2009; Dambies et al., 2001). La Figura 2.3., muestra el espectro XPS de baja resolución de hueso cargado con Cr total, revelando la presencia de carbono (71,67%), oxígeno (21,35%), nitrógeno (0,90%) como principales elementos y cromo (0,1%). Estos resultados están de acuerdo con el análisis elemental realizado sobre la muestra. Por otra parte, la presencia de cromo en la muestra se debe a la unión del metal al biosorbente durante el experimento.

La Figura 2.4., muestra los espectros de alta resolución para la región Cr 2p del Cr (III) y Cr (VI) estándares ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), así como del Cr total unido al hueso (después del proceso de biosorción a pH 2 y concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L). Se observan unas bandas significativas en las energías de unión de 573 a 576 eV (mayor intensidad) y 582 a 584 eV (menor intensidad). La primera de ellas corresponde a un orbital Cr $2p_{3/2}$ y la segunda a un orbital Cr $2p_{1/2}$. Numerosos autores indican que, para los compuestos de Cr (III), los orbitales $2p_{3/2}$ se asignan a 577.2 eV (CrCl_3), 576.2 a 576.5 eV (Cr_2O_3), 576.3 eV ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), mientras que las especies de Cr (VI) se caracterizan por energías de enlace superiores, tales como 578.1 eV (CrO_3) o 579.2 eV ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (Dambies et al., 2001).

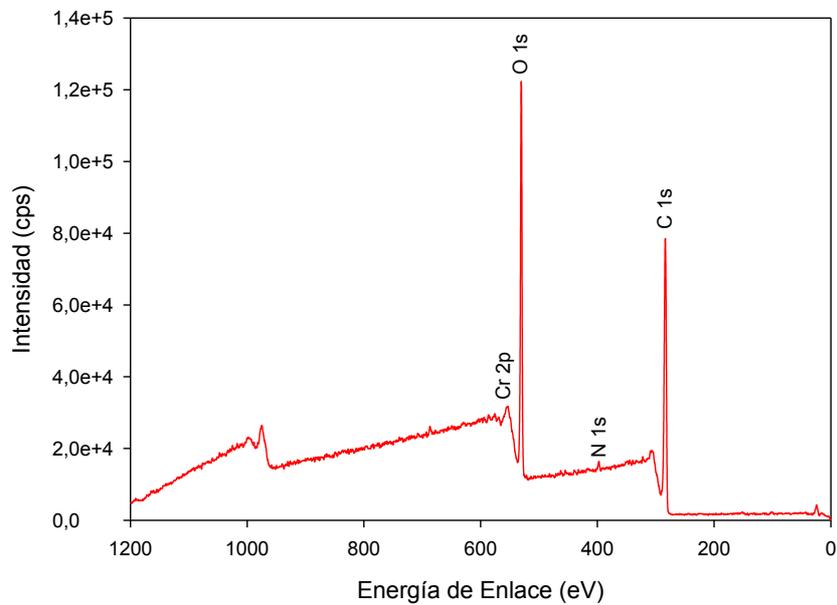


Figura 2.3. Espectro de baja resolución XPS de Cr total unido al hueso de aceituna (obtenido después de la biosorción de Cr (VI) a pH 2).

Los espectros de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y de hueso cargado con Cr total son muy similares, lo que podría indicar que el cromo unido a la biomasa después de la biosorción de Cr (VI) corresponde principalmente a Cr (III). Por lo tanto, de acuerdo con los espectros de XPS y los experimentos de desorción descritos en la sección 2.3.2.2., se podría concluir que el Cr (VI) es eliminado de la disolución acuosa mediante el mecanismo combinado de reducción-biosorción, propuesto por Saha y Orvig (2010) (de acuerdo con este mecanismo el Cr (VI) es totalmente reducido a Cr (III) por la biomasa en medio ácido).

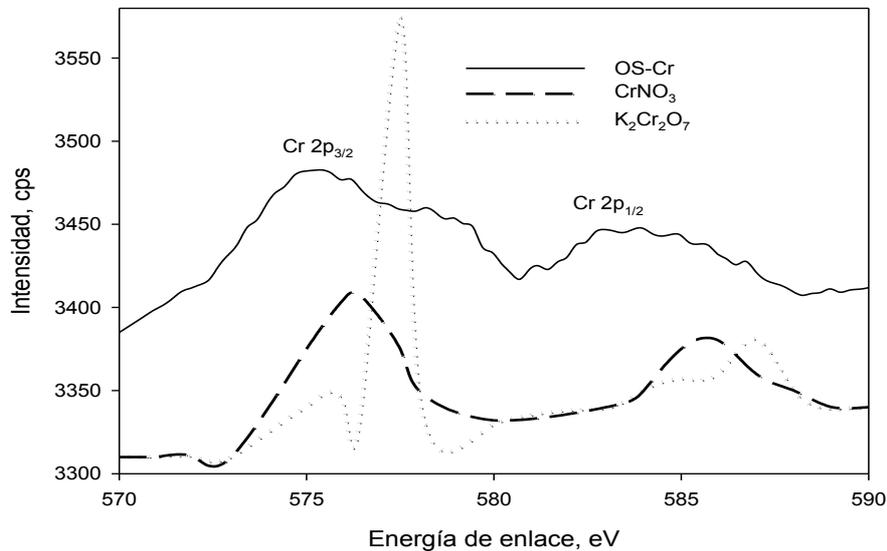


Figura 2.4. Espectro de alta resolución XPS de la región estándar Cr2p de Cr(III) y Cr(VI) y del Cr total unido al hueso de aceituna (obtenido después de la biosorción de Cr(VI) a pH 2).

2.3.2.2. Estudio del estado de oxidación del cromo unido al hueso de aceituna mediante experimentos de desorción

En el presente estudio, se llevaron a cabo experimentos de desorción utilizando diferentes agentes desorbentes (H_2SO_4 , NaOH , HNO_3 , HCl , CH_3COOH y HOOCCOOH), con el fin de determinar la viabilidad en el proceso de desorción, el agente desorbente más apropiado, así como, completar el estudio sobre el estado de oxidación del cromo unido al hueso y proporcionar conclusiones adecuadas sobre el mecanismo de eliminación de Cr (VI) por el hueso de aceituna.

En la Figura 2.5., se muestran los porcentajes de Cr (VI) y Cr total desorbidos para cada uno de los agentes de desorción utilizados y tres concentraciones diferentes de cada uno de ellos. Se observa que, para Cr (VI), el NaOH es el agente desorbente más eficiente entre los estudiados, aunque sólo un 14% de Cr (VI) es desorbido por el agente a una concentración de 0,5 M, coincidiendo prácticamente con el porcentaje de Cr total desorbido, lo que indica que no hay presencia de Cr (III) en la disolución. Se encontraron resultados similares para el NaOH, por Boddu et al., (2003) y Bhaumik et al. (2012), los cuales llegaron a la conclusión de que este agente básico era un desorbente eficaz para el Cr (VI) adsorbido en *Chlorella miniata*, chitosán y nanofibras de polipirrol-polianilina, aunque también con bajos porcentajes de recuperación.

Los resultados anteriores podrían indicar que el Cr (VI) habría sido eliminado por el biosorbente mediante dos posibles mecanismos: de "reducción-biosorción" (según el cual, el Cr (VI) es totalmente reducido a Cr (III) por el hueso de aceituna en medio ácido y una parte del Cr (III) es retenida por el hueso) y/o de biosorción "aniónica y catiónica" (por el que una parte del cromo hexavalente se reduce a trivalente y ambos son retenidos por el sólido).

Por otro lado, la presencia exclusiva de Cr (VI) en la disolución final tras el proceso de desorción, podría deberse a la oxidación del Cr (III) que hubiese sido desorbido, en presencia del agente básico.

En cualquier caso, el hecho de que tras el proceso de desorción, se obtenga un porcentaje muy bajo de Cr (VI), parece indicar que el mecanismo predominante de eliminación de Cr (VI) en este caso, sea el de “reducción-biosorción”, ya que si se tratara de una “biosorción aniónica y catiónica”, se recuperaría prácticamente todo el Cr inicial retenido por el hueso.

En cuanto a la desorción de Cr (VI) con agentes ácidos, resulta poco significativa, destacando la única presencia de Cr (III) en la disolución final, lo que podría atribuirse a dos posibilidades: (1) el Cr (III) es la única especie adsorbida por el biosorbente, y tal y como demuestran estudios previos, el Cr (III) unido a la biomasa se desorbe fácilmente mediante ácidos fuertes (Albadarin et al., 2011; Suksabye y Thiravetyan, 2012); (2) la reducción de Cr (VI) a Cr (III), debida a la alta concentración de H^+ en el medio, bajo condiciones ácidas.

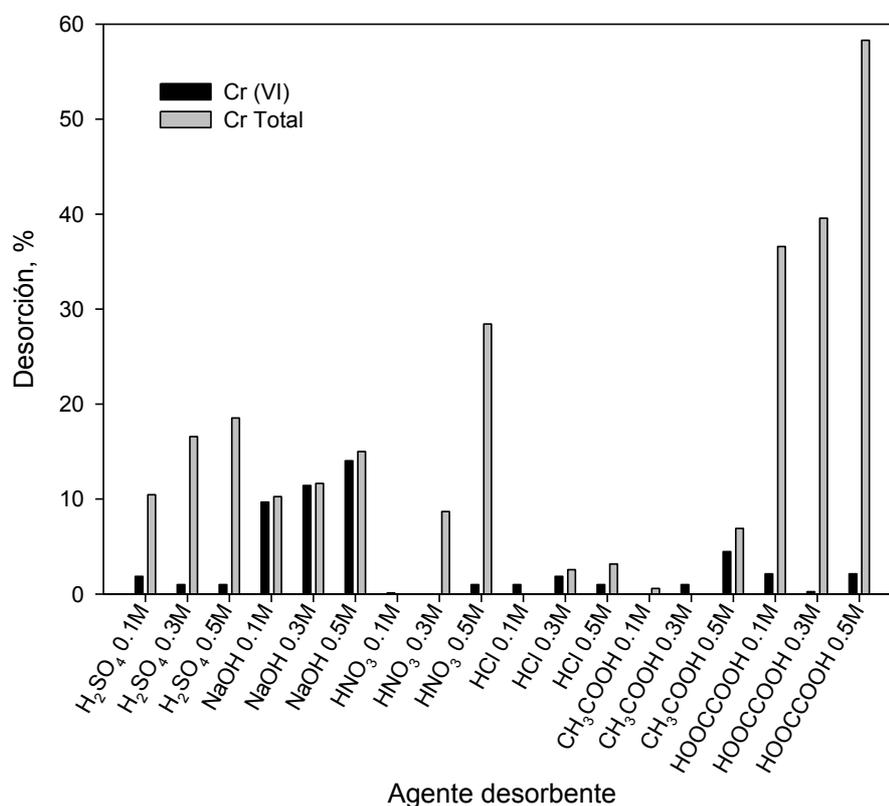


Figura 2.5. Porcentaje de Cr (VI) y Cr total, desorbidos con diferentes agentes desorbentes a distintas concentraciones.

En este punto, cabe señalar que el HOCCOOH es el mejor agente desorbente para el Cr total (el porcentaje máximo del Cr total desorbido fue de 58,3%, con una disolución 0,5 M de HOCCOOH). Aunque con menor porcentaje de desorción, el HNO₃ llega a desorber un 28,4% de las especies de cromo unidas al hueso. Algo similar ocurre con el H₂SO₄ cuando se utiliza como agente de desorción, mientras que el HCl y el CH₃COOH

desorben muy poca cantidad de cromo. No obstante, no se consiguió la desorción completa, debido probablemente a la participación de fuerzas no electrostáticas entre el sólido y los iones de cromo adsorbidos, o bien a una concentración insuficiente de los agentes utilizados en la desorción (Albadarin et al., 2011).

En este sentido, en la Figura 2.5, también se observa que en todos los casos, a medida que la concentración del agente de desorción se eleva, se incrementa el porcentaje de cromo desorbido. Para verificar los resultados anteriores, se llevaron a cabo experimentos con concentraciones más altas de los agentes desorbentes que mejores resultados mostraron. Además, se incluyó otro agente básico (KOH) para verificar los resultados obtenidos con el único agente básico evaluado (NaOH). Los resultados de porcentaje desorbido de Cr (VI) y Cr total se muestran en la Figura 2.6.

La Figura 2.6., demuestra que el contenido de cromo en la disolución final aumentó al aumentar la concentración del agente de desorción, alcanzando un 31,4% de Cr (VI) con NaOH a una concentración de 2 M y 97% de Cr total con 2 M de HOCCOOH. Aunque, parece que el HOCCOOH sólo elimina Cr (III) o bien, en su presencia, se produce la reducción de Cr (VI) desorbido a Cr (III).

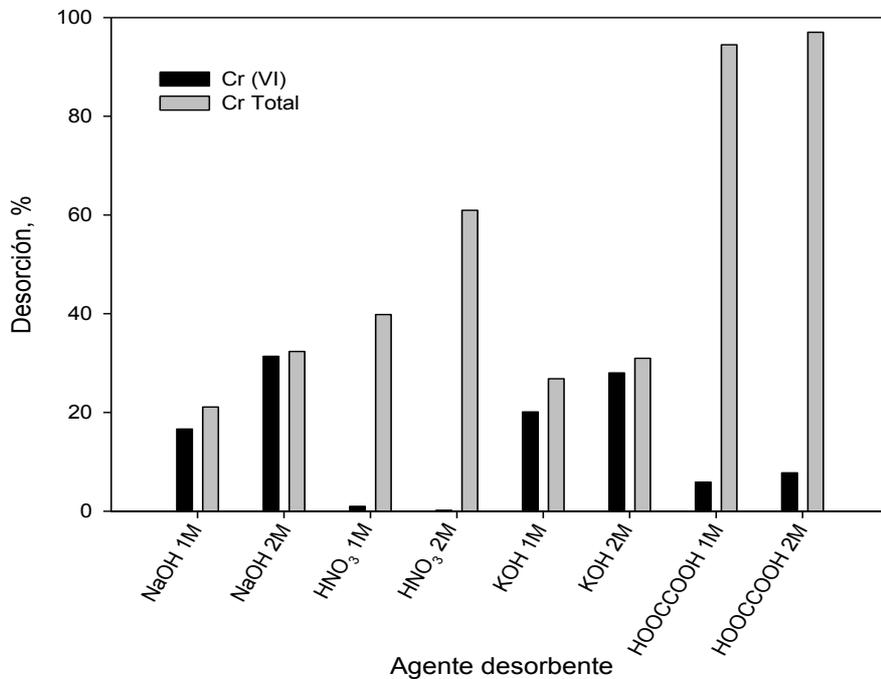


Figura 2.6. Porcentaje desorbido de Cr (VI) y Cr total con diferentes agentes a concentraciones de 1M y 2M.

En conclusión, aunque los resultados obtenidos con el estudio de los espectros XPS parecían indicar que el cromo retenido en el hueso era principalmente Cr (III) (Bhaumik et al., 2012; Ballav et al., 2012) y que el mecanismo predominante en la eliminación de Cr (VI) por el hueso de aceituna podría ser el de "reducción-biosorción", los experimentos de desorción no descartan que se produzca además, la retención de Cr (VI) por el hueso. Por tanto, la biosorción "aniónica-catiónica" no puede excluirse como mecanismo de eliminación de Cr (VI) por el hueso de aceituna.

Lo que queda claro es que tanto el mecanismo de "biosorción aniónica" (por el cual, el Cr (VI) es adsorbido por el sólido por atracción electrostática) como el mecanismo de "reducción y biosorción aniónica" (mediante el cual, una parte de cromo hexavalente se reduce a Cr (III) por el biosorbente y principalmente el Cr (VI) es adsorbido por la biomasa, mientras que el Cr (III) permanece en la disolución) no parecen ser los mecanismos de eliminación de Cr (VI) en disolución acuosa por el hueso de aceituna.

2.3.3. Eliminación de cromo total mediante un proceso de biosorción en discontinuo en dos etapas

Como se ha discutido anteriormente, aunque es posible eliminar todo el Cr (VI) de la disolución, bajo ciertas condiciones, el Cr (III) permanece en la misma tras el proceso de reducción de Cr (VI). Por otra parte, se observó que el pH es el factor más determinante en el proceso de biosorción, siendo el pH óptimo para la eliminación de Cr (VI) y Cr (III) 2 y 4, respectivamente. Como consecuencia, se llevaron a cabo experimentos de biosorción en dos etapas con el fin de eliminar el Cr (VI) en la primera etapa (a pH = 2) y el Cr (III) durante la segunda etapa (a pH = 4).

Estudios previos (Blázquez et al., 2009, 2011) demostraron que el Cr (III) era retenido por el hueso de aceituna más rápido, es decir, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio era menor. Por ello, en la primera etapa se fijó un tiempo de contacto de contacto de 180 minutos, adecuado para la

biosorción de Cr (VI) y en la segunda etapa el tiempo de contacto se fijó en 90 minutos, suficiente para la biosorción de Cr (III).

Los resultados de este experimento se muestran en la Tabla 2.3. Durante la primera etapa, prácticamente todo el Cr (VI) se retira del medio, concretamente un 96,38% del Cr (VI) inicialmente presente en la disolución, es retirado por el hueso mediante biosorción y reducción a Cr (III). En la segunda etapa, parte del Cr (III) formado de la reducción de Cr (VI) (72,8% del cromo hexavalente se reduce a cromo trivalente en la primera etapa) es eliminado también por el hueso en una nueva etapa de biosorción, a un valor de pH de 4. Es decir, aproximadamente el 31% del cromo total presente en la disolución (equivalente a Cr (III), ya que prácticamente todo el cromo presente estaba en forma de Cr (III)) se elimina. Se observa que este porcentaje es notablemente menor que el porcentaje de cromo retirado en un experimento de biosorción con disoluciones que sólo contenían Cr (III) (según la Tabla 2.2).

Tabla 2.3. Concentraciones finales en disolución y porcentajes de eliminación de Cr (III), Cr (VI) y Cr total, en cada etapa del proceso de biosorción en discontinuo.

		C _f , mg/L			% eliminado		
		Total Cr	Cr (VI)	Cr (III)	Total Cr	Cr (VI)	Cr (III)
K ₂ Cr ₂ O ₇	1 ^a Etapa	7,56	0,31	7,25	24,02	96,38	---
	2 ^a Etapa	5,52	0,36	5,16	30,65	---	31,75
H ₂ CrO ₄	1 ^a Etapa	5,05	0,00	5,05	51,90	100	---
	2 ^a Etapa	2,70	0,00	2,70	46,53	---	46,53

Estos resultados son contrarios a los esperados e indican que, el Cr (III) liberado en la primera etapa, podría estar en forma de especie hidratada o formando un complejo, que podría dificultar su unión a la superficie del biosorbente. Además, la presencia de cationes como Na^+ (procedente del ajuste de pH con NaOH) y K^+ (procedente de la sal K_2CrO_7) puede interferir en la biosorción de los iones de Cr (III) por la biomasa. Para comprobar esta hipótesis, se realizó el mismo experimento pero utilizando H_2CrO_4 para preparar la disolución de cromo, con objeto de evitar el efecto de la presencia de los iones K^+ . Los resultados se muestran también en la Tabla 2.3.

Estos resultados ponen de manifiesto un importante efecto del K^+ en la biosorción de Cr (VI). La presencia de K^+ hizo que el porcentaje de eliminación de Cr total cayera en un 28% en la primera etapa y un 16% en la segunda etapa. Como ya se ha indicado anteriormente, la reducción de Cr (VI) juega un papel más importante en su eliminación, que la atracción electrostática. Por tanto, el Cr (III) formado tras la reducción de Cr (VI), compite con los iones K^+ (Albadarin et al., 2013).

Resultados similares fueron obtenidos por otros investigadores como Gupta y Rastogi (2008) que estudiaron el efecto de algunos cationes como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , y aniones tales como sales de cloruro de sodio, nitrato, acetato y EDTA, en la biosorción de iones de Cr (VI) por la cianobacteria *Nostoc muscorum*. Del mismo modo, Elangovan et al. (2008b) analizaron el efecto de la presencia de Na^+ y Cl^- (sal de NaCl) en la biosorción de Cr (III) mediante flor de palma pretratada con ácido, llegando

a la conclusión de que la eliminación de Cr (III) disminuía ligeramente con el aumento de la fuerza iónica (NaCl). Además, Shuhong et al. (2014) investigaron la capacidad de biosorción de los iones Cu^{2+} , Pb^{2+} y Cr^{6+} mediante un exopolisacárido, en presencia de Ca^{2+} y K^+ . Estos investigadores observaron que la capacidad de biosorción del Cu^{2+} , Pb^{2+} y Cr^{6+} disminuía significativamente con la adición de Ca^{2+} y K^+ .

2.4. Conclusiones

En este estudio, se analiza el mecanismo de biosorción de cromo (VI) de disoluciones acuosas utilizando hueso de aceituna como biosorbente. Los resultados demuestran que a valores de pH por debajo de 3 un efecto combinado de reducción y biosorción podría estar implicado en la eliminación de Cr (VI). Los experimentos mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) verifican que el estado de oxidación del cromo unido al hueso podría ser principalmente Cr (III). Sin embargo, aunque los resultados de los espectros de XPS confirman que el cromo retenido por el hueso es principalmente Cr (III), y que el mecanismo predominante en la eliminación de Cr (VI) por el hueso podría ser la "reducción-biosorción", los experimentos de desorción no permiten llegar a la conclusión de que el Cr (VI) no haya sido retenido por el hueso. Por tanto, no se puede excluir el mecanismo de "biosorción aniónica y catiónica" como mecanismo de eliminación de Cr (VI) por este biosorbente.

Por último, se analiza la posibilidad de la eliminación de cromo total por biosorción en un proceso por etapas. Los experimentos consisten en la utilización de dos etapas, con el fin de eliminar todo el Cr (VI) inicial en la primera etapa y el Cr (III) procedente de la reducción de Cr (VI) en una segunda etapa, modificando el pH del medio. Los resultados han puesto de manifiesto que el Cr (III) obtenido en la primera etapa se elimina en menor porcentaje que cuando se parte de disoluciones que únicamente contienen Cr (III). Estos resultados son contrarios a los resultados previstos, e indican que el Cr (III) formado en la primera etapa, podría estar en forma hidratado o formando un complejo que tendría dificultades para ser retenido, en las mismas condiciones, por el hueso de aceituna.

**ÍNDICE DEL CAPÍTULO 3: EFECTO DEL AUMENTO DE
ESCALA EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN
DE CROMO CON HUESO DE ACEITUNA
EN COLUMNA DE LECHO FIJO⁽²⁾.**

3.1. Introducción	117
3.2. Técnica experimental	121
3.2.1. Biosorbente: hueso de aceituna	121
3.2.2. Preparación de las disoluciones	121
3.2.3. Experimentos de biosorción de cromo en columna de lecho fijo	121
3.2.3.1. Efecto del tamaño de partícula en la biosorción de cromo	121
3.2.3.2. Efecto del aumento de escala en la biosorción de cromo	123
I) Biosorción de Cr (III)	128
II) Biosorción de Cr (VI)	129

3.3. Curvas de ruptura: modelado y determinación de parámetros cinéticos	131
3.4. Resultados y discusión	148
3.4.1. Efecto del tamaño de partícula en la biosorción de cromo. .148	
3.4.2. Biosorción de Cr (III)	156
3.4.2.1. Efecto del caudal de alimentación	156
3.4.2.2. Efecto de la altura de relleno	159
3.4.2.3. Efecto de la concentración inicial de Cr (III). Curvas de ruptura: modelado y determinación de parámetros cinéticos	164
3.4.3. Biosorción de Cr (VI)	175
3.4.3.1. Efecto del caudal de alimentación	175
3.4.3.2. Efecto de la altura de relleno	178
3.4.3.3. Efecto de la concentración inicial de Cr (VI). Curvas de ruptura: modelado y determinación de parámetros cinéticos	186
3.5. Conclusiones	204

⁽²⁾ Parte de los resultados mostrados en este capítulo fueron presentados en: Calero, M.; Ronda, A.; Pérez, A.; Yáñez, A.; Trujillo, M.C.; Martín-Lara, M.A. The scale-up of Cr³⁺ biosorption onto olive stone in a fixed bed column. Enviado a *Ecological Engineering*.

3. EFECTO DEL AUMENTO DE ESCALA EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE CROMO CON HUESO DE ACEITUNA EN COLUMNA DE LECHO FIJO

3.1. Introducción

Debido al incremento de los niveles de metales tóxicos que se encuentran en las aguas residuales, originados por los vertidos industriales, se han desarrollado nuevos métodos y técnicas para su control en el medio ambiente (Moreno-Piraján, et al., 2008). La biosorción de metales pesados por residuos sólidos agrícolas o forestales es una de las opciones más útiles para este tipo de problemas.

En este trabajo, se utiliza como biosorbente hueso de aceituna, un subproducto de la producción de aceite de oliva. Este biosorbente tiene un interés particular tanto económico como medioambiental, especialmente si se considera la elevada cantidad que se produce en España y, especialmente, en la Comunidad Andaluza y el escaso o nulo valor que tiene en la actualidad.

Por otra parte, a pesar de que son muchas las publicaciones que hacen referencia a la biosorción como tecnología para el tratamiento de aguas

residuales en sistemas en discontinuo (Hernández et al., 2008a; Blázquez et al., 2009; Montazer-Rahmati, et al., 2011; Ronda et al., 2013; Wang et al., 2013a), desde el punto de vista de su aplicación al tratamiento de efluentes industriales, es preferible un sistema de biosorción en continuo, utilizando columnas de lecho fijo (Kundu et al., 2005). Por otra parte, para optimizar el proceso, es necesario llevar a cabo estudios de escalado antes de su aplicación a escala real.

El escalado presenta un mayor éxito si los estudios de laboratorio y de planta piloto se llevan a cabo en el mismo tipo de sistema, por ejemplo, lecho fijo, lecho fluidizado o reactores en discontinuo (Smith, J.M., 1981). Desde este punto de vista, manteniendo el mismo tipo de columna a diferentes escalas, el parámetro crítico sería el tamaño de la columna, el cual incorpora sus dimensiones y características geométricas. En el caso de la biosorción en lecho fijo, el hecho de que no se produzca transferencia de calor es crucial, ya que esta operación es esencialmente isotérmica. Por tanto, el escalado tiene en cuenta principalmente, los fenómenos de transferencia de masa, y por supuesto, el rendimiento hidráulico de la columna (principalmente la distribución de la fase líquida).

Para el modelado de los procesos físicos o químicos, se pueden emplear varios métodos. Hay tres enfoques básicos en el procedimiento de escalado (Mikhlyonov et al., 1979):

- a) Modelado matemático: la primera etapa en el modelado matemático de un proceso consiste en expresar matemáticamente la relación

entre las variables básicas del proceso y las condiciones del entorno y configurar un algoritmo. La segunda etapa consistiría en modificar los diversos parámetros, utilizando el algoritmo, para comprobar si el modelo corresponde al proceso investigado y seleccionar las condiciones óptimas. El modelado matemático presenta diversas ventajas tales como, una más profunda comprensión de los procesos, la posibilidad de incluir más factores de escalado y una mayor flexibilidad de diseño.

- b) Modelado físico: es una alternativa al matemático cuando éste no es aplicable. Dentro del modelado físico se pueden seguir dos métodos diferentes: (1) el método de similitud, y (2) el análisis dimensional. El método más importante es el de la similitud (similitud geométrica, similitud cinemática y similitud dinámica). Sin embargo, en la práctica esos dos métodos son combinados en uno.
- c) Modelado experimental: puede considerarse como parte del modelado físico. Una descripción breve de este tipo de modelado sería la siguiente: (1) el primer paso es realizar una serie de ensayos cuidadosamente planificados para recopilar datos que cubran adecuadamente una amplia gama de las variables de funcionamiento más importantes, realizando el mínimo de experimentos posibles. Inicialmente, sólo una variable se debe cambiar a la vez, manteniendo constantes todas las demás; (2) el siguiente paso es la selección de la forma de expresión matemática más apropiada y, posteriormente, la estimación de los parámetros del proceso, reduciendo al mínimo las diferencias entre los valores predichos a

partir de la expresión matemática seleccionada y los datos obtenidos experimentalmente; (3) Posteriormente, se suele realizar un amplio estudio en planta piloto. Es durante los experimentos en planta piloto cuando los problemas de escalado deben tratarse adecuadamente. Los datos obtenidos a escala de laboratorio, pueden utilizarse para la evaluación del rendimiento de un equipo a gran escala, bajo determinadas condiciones.

Los principales objetivos del presente estudio de investigación han sido: (1) evaluar los efectos del caudal de alimentación a la columna, la altura de relleno y la concentración inicial de metal, en la biosorción de cromo (Cr (III) y Cr (VI)) en una columna de lecho fijo rellena de hueso de aceituna, (2) desarrollar un "escalado experimental" de los resultados obtenidos a escala de laboratorio, mediante la realización de ensayos en una columna a escala piloto, (3) comparar los resultados obtenidos en los ensayos en columna a escala piloto, con los obtenidos a escala de laboratorio y (4) evaluar el uso de las correlaciones matemáticas obtenidas en el proceso de "escalado experimental" para predecir el comportamiento del proceso a escala industrial.

3.2. Técnica experimental

3.2.1. Biosorbente: hueso de aceituna

El biosorbente utilizado en este trabajo ha sido el hueso de aceituna. El proceso de obtención del hueso de aceituna así como sus principales características físico-químicas, han sido previamente descritos en el apartado 2.2.1. (Tabla 2.1.).

3.2.2. Preparación de las disoluciones

Las soluciones de Cr (III) se prepararon mediante disolución de nitrato de cromo 9-hidratado $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ en agua destilada. Según estudios previos (Blázquez et al., 2009) el pH de las disoluciones fue ajustado a 4 con soluciones de NaOH y HCl, de concentración 0.1 N. Igualmente, las soluciones de Cr (VI) se prepararon por disolución de dicromato potásico $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en agua destilada. En este caso, el pH de las disoluciones fue ajustado a 2.

Todos los productos químicos utilizados en este trabajo fueron suministrados por Panreac.

3.2.3. Experimentos en columna

3.2.3.1. Efecto del tamaño de partícula en la biosorción de cromo.

El tamaño de partícula del biosorbente es un parámetro de especial importancia en la aplicación del proceso de biosorción en columna a escala real. Por una parte, se ha demostrado ampliamente que el tamaño de

partícula influye de forma importante en el proceso de biosorción (Martínez Nieto L. et al., 2010; Calero et al., 2011). Generalmente, cuanto más pequeño es el tamaño de partícula del sólido biosorbente, mayor es su capacidad de retención, ya que a menor tamaño mayor es la superficie de contacto y, por tanto, mayor el número de sitios de unión para el metal. Por otra parte, la trituración del sólido puede suponer un coste económico alto, lo que puede minimizar una de las ventajas de la utilización de sólidos residuales frente a los adsorbentes tradicionales, que es su menor coste.

Por ello, teniendo en cuenta que en este trabajo se analiza el cambio de escala de laboratorio a piloto, se realizaron unos experimentos previos para determinar el tamaño de partícula más apropiado y cómo influye tanto en la capacidad de retención del hueso de aceituna, como en el propio funcionamiento de la columna, de cara a su utilización a mayor escala. Por otro lado, dado que el estudio realizado en la Tesis Doctoral está orientado hacia la biosorción de Cr (VI), los ensayos para analizar el efecto del tamaño de partícula se realizaron para la biosorción de este ión con hueso de aceituna.

Para ello, teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente, presentados en el capítulo 2, así como en trabajos previos (Tenorio, 2006), se han realizado experimentos fijando las siguientes condiciones experimentales: concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L, caudal de 4 mL/min, pH igual a 2, masa de biosorbente igual a 10 g, tiempo de contacto total de 440 minutos y una temperatura constante de 25 °C.

3.2.3.2. Efecto del aumento de escala en la biosorción de cromo

Para los ensayos realizados a escala de laboratorio, se ha utilizado una columna encamisada de 23 cm de longitud y 1,7 cm de diámetro interno. La columna se rellena con el biosorbente y la disolución de cromo se hace circular a través de la misma, en sentido ascendente, mediante una bomba peristáltica. La temperatura se mantuvo constante en 25 °C. Se recogieron muestras del efluente de la columna a diferentes intervalos de tiempo y se determinó el contenido de metal. El tiempo total de operación se fijó en cada experimento de acuerdo con las condiciones de operación en cada caso. El dispositivo experimental utilizado se muestra en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Esquema del dispositivo experimental empleado en los experimentos en continuo.

Para los ensayos realizados a escala piloto, se ha utilizado una columna de vidrio encamisada de 65 cm de longitud y 4,7 cm de diámetro interno. El sistema estaba provisto de un controlador de pH automático y un toma-muestras también automático. La temperatura se mantuvo constante en 25°C mediante un baño termostátizado. La disolución de cromo se bombeó a través de la columna en sentido ascendente, mediante una bomba peristáltica (Dinko, modelo D21V) con ajuste de velocidad. Las muestras del efluente de la columna se recogieron a intervalos regulares de tiempo y se analizaron para determinar el contenido de cromo. En la Figura 3.2 se muestra un esquema de la instalación.



Figura 3.2. Esquema de la instalación empleada en los ensayos a escala piloto.

El contenido de cromo total, Cr (VI) y Cr (III) de las disoluciones acuosas, se determinó de acuerdo a lo descrito en el apartado 2.2.4 de este trabajo.

Para realizar el escalado se siguió el criterio de similitud (Inglezakis et al., 2006), teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

- Similitud geométrica: se ha mantenido constante la relación entre la longitud de la columna (H para la columnas a escala piloto y h para las columnas a escala de laboratorio) y el diámetro diámetro (D para la columnas a escala piloto y d para las columnas de laboratorio), es decir, $H/D = h/d$.
- Similitud cinemática: se han mantenido constantes las propiedades físicas del fluido en ambas columnas para asegurar el régimen de transferencia de materia.
- Similitud dinámica: cuando las propiedades físicas del fluido son similares en ambas columnas y las partículas sólidas empleadas son del mismo tipo (igual tamaño y porosidad), se sostiene que las velocidades lineales, v , en ambas columnas serán prácticamente constantes.

En la Tabla 3.1, se recogen los parámetros básicos de diseño y operación de la columna a escala de laboratorio y a escala piloto.

Con el fin de utilizar prácticamente la totalidad de la longitud disponible en la columna a escala piloto, la cantidad máxima de hueso de

aceituna utilizada fue de 900 g, unas 60 veces mayor que la utilizada en la columna de laboratorio. No obstante, se realizaron ensayos con tres masas de biosorbente, equivalentes a tres alturas de relleno, 300 g (equivalente a una altura de 21,5 cm), 600 g (equivalentes a una altura de 42,5 cm) y 900 g (equivalentes a una altura de 62,0 cm).

En la columna a escala de laboratorio, las masas de biosorbente utilizadas fueron de 5 g (equivalente a una altura de 4,4 cm), 10 g (equivalente a una altura de 8,9 cm) y 15 g (equivalente a una altura de 13,4 cm).

De los datos de la tabla se obtiene, por tanto, que desde un punto de vista geométrico altura/diámetro de las columnas es prácticamente la misma, $h/d=H/D$ y la relación entre los volúmenes $V_{\text{piloto}}/V_{\text{laboratorio}}$ es de aproximadamente 21,6. Sin embargo, en lo que respecta al relleno utilizado en la columna, la relación entre el valor obtenido de la altura de relleno/diámetro de la columna, para la columna a escala piloto (Z/D) y la columna a escala de laboratorio (z/d) es 1,7, mientras que la relación de volúmenes $V_{\text{bpiloto}}/V_{\text{blaboratorio}}$ tiene un valor próximo a 35, es decir ese sería el factor de escala volumétrico.

Tabla 3.1: Diseño básico y parámetros de operación de las columnas a escala de laboratorio y escala piloto.

Columna a escala de laboratorio			Columna a escala de planta piloto		
h = 23 cm d = 1,7 cm	h/d = 13,53 Sección (S) = 2,27 cm ² Volumen = 52,2 cm ³		H = 65 cm D = 4,7 cm	H/D = 13,83 Sección (S) = 17,35 cm ² Volumen = 1127,7 cm ³	
Temperatura = 25 °C			Temperatura = 25 °C		
Masa de biosorbente, g	Altura, cm	Volumen, cm ³	Masa de biosorbente, g	Altura, cm	Volumen, cm ³
m = 5	z = 4,4	V _b = 10,0	m = 300	Z = 21,5	V _b = 373,0
m = 10	z = 8,9	V _b = 20,2	m = 600	Z = 42,5	V _b = 737,3
m = 15	z = 13,4	V _b = 30,4	m = 900	Z = 62,0	V _b = 1075,7
Densidad aparente, ρ _b = 0,510 g/cm ³ Densidad del sólido, ρ _s = 1,426 g/cm ³ Porosidad, ε = 0,648			Densidad aparente, ρ _b = 0,804 g/cm ³ Densidad del sólido, ρ _s = 1,426 g/cm ³ Porosidad, ε = 0,436		
Caudal entrada, mL/min	Velocidad lineal, cm/s		Caudal de entrada, mL/min	Velocidad lineal, cm/s	
Q = 2 mL/min	v = 0,881 cm/s		Q = 14 mL/min	v = 0,807 cm/s	
Q = 4 mL/min	v = 1,762 cm/s		Q = 28 mL/min	v = 1,614 cm/s	
Q = 6 mL/min	v = 2,643 cm/s		Q = 46 mL/min	v = 2,651 cm/s	

I. Biosorción de Cr (III)

En trabajos previos (Calero et al., 2009), se llevó a cabo un amplio estudio sobre el proceso de biosorción de Cr (III) en columna, a escala de laboratorio, analizando el efecto de los principales parámetros de operación y realizando un modelado del comportamiento dinámico del proceso mediante el análisis de las curvas de ruptura en cada caso. Estos resultados han servido como punto de partida para fijar las condiciones experimentales en el estudio del proceso de biosorción a escala piloto y que se describen a continuación.

a) Efecto del caudal de alimentación

Las condiciones experimentales elegidas para estudiar el efecto del caudal así como de la concentración inicial del metal, en el proceso de biosorción en columna a escala piloto fueron las siguientes: concentración inicial de Cr (III), 10 mg/L; pH = 4; tiempo de operación, 600 min; masa de hueso de aceituna, 600 g (equivalente a 42,5 cm de altura de columna) y caudales de alimentación de 14, 28 y 46 mL/min.

b) Efecto de la altura de lecho

Se analizó el comportamiento del proceso de biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna en función de la altura de relleno, con las siguientes condiciones experimentales: masa de sólido (altura de lecho), 300 g (21,5 cm), 600 g (42,5 cm) y 900 g (62,0 cm); caudal de alimentación, 28

mL/min; pH= 4; tiempo de operación, 600 min y concentración inicial de Cr (III), 10 mg/L.

c) Efecto de la concentración inicial de Cr (III)

Para el modelado y determinación de parámetros cinéticos, se eligieron las siguientes condiciones experimentales: caudal de alimentación, 14 mL/min; pH= 4; tiempo de operación, 600 min; masa de sólido, 600 g (equivalente a una altura de lecho de 42,5 cm) y una concentración inicial de Cr (III) de 10, 20, 40 y 80 mg/L (los vertidos de aguas industriales pueden contener concentraciones de metales muy distintas). En el caso del Cr (III), este suele ser el rango de concentración de los vertidos de aguas residuales.

II. Biosorción de Cr (VI)

Los experimentos para analizar el efecto de aumento de escala en la biosorción de Cr (VI), se han realizado tanto a escala de laboratorio como a escala piloto. Las condiciones experimentales seleccionadas en cada caso se describen a continuación.

a) Efecto del caudal de alimentación

Se ha estudiado el efecto del caudal de alimentación a la columna, realizando experimentos con las siguientes condiciones experimentales:

- Columna laboratorio: concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L, pH igual a 2, masa de biosorbente igual a 10 g ($z/d = 5,24$), un tiempo de contacto total de 600 minutos y una temperatura

constante de 25 °C. Caudales de alimentación a la columna ensayados, 2, 4 y 6 mL/min.

- Columna piloto: concentración inicial de Cr (VI) = 10 mg/L, pH igual a 2, masa de biosorbente igual a 600 g ($Z/D = 9,04$), tiempo de contacto variable en cada caso. Caudales de alimentación a la columna ensayados, 14, 28 y 46 mL/min.

b) Efecto de la altura de lecho

Se ha estudiado el efecto de la altura de relleno en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna. Para ello se han realizado experimentos con las siguientes condiciones experimentales:

- Columna laboratorio: concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L, pH igual a 2, tiempo de contacto total de 600 minutos y una temperatura constante de 25 °C, caudal de alimentación a la columna, 4 mL/min. Alturas de relleno 4.4, 8.9 y 13.4 cm (equivalentes a 5, 10 y 15 g de biosorbente).
- Columna piloto: concentración inicial de Cr (VI) = 10 mg/L, pH igual a 2, tiempo de contacto variable en cada caso, caudal de alimentación a la columna, 28 mL/min. Alturas de relleno, 21.5, 42.5 y 62 cm (equivalentes a 300, 600 y 900 g de biosorbente).

Como se observa, para comparar ambas columnas se ha mantenido el criterio de mantener la misma velocidad lineal de circulación de la alimentación por la columna.

c) Efecto de la concentración inicial de Cr (VI).

Para analizar el efecto de la concentración inicial de Cr (VI) en la biosorción con hueso de aceituna en columna de relleno, se han realizado experimentos con las siguientes condiciones de operación:

- Columna laboratorio: pH igual a 2, tiempo de contacto variable en cada caso, caudal de alimentación de 4 mL/min, masa de biosorbente de 10 g y una temperatura constante de 25 °C.
- Columna piloto: pH igual a 2, tiempo de contacto variable en cada caso, caudal de alimentación a la columna de 28 mL/min, masa de biosorbente de 600 g y temperatura constante de 25 °C.

En ambos casos, las concentraciones iniciales ensayadas han sido 10, 20, 40, 80, 160 y 320 mg/L.

3.3. Curvas de ruptura: modelado y determinación de parámetros cinéticos.

El comportamiento dinámico de las columnas se describe mediante un gráfico que representa la concentración del efluente frente al tiempo, denominado curva de ruptura. Esta curva de ruptura se expresa generalmente mediante una concentración normalizada definida como la relación entre las concentraciones de metal en el líquido a la salida y a la entrada de la columna (C/C_i), en función del tiempo o el volumen del efluente, para una altura de lecho fijo. En la Figura 3.3 se muestra una curva de ruptura típica en la que se diferencian varias zonas:

- Inicialmente la concentración de contaminante en el efluente es mínima y prácticamente constante, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar en las proximidades de la entrada del lecho donde el fluido se pone en contacto con el biosorbente sin saturar. Esta zona se denomina frente de adsorción y es la zona donde mayoritariamente se produce la transferencia de materia entre la fase líquida y la fase sólida.
- A medida que transcurre el tiempo, el sólido próximo a la entrada se va saturando y el frente de adsorción se va desplazando a lo largo de la columna hasta que alcanza el extremo superior de la misma, momento a partir del cual se empieza a detectar iones metálicos en el efluente de la columna. Este punto se conoce como punto de ruptura (C_r) y a nivel práctico es el momento en el cual debe detenerse la operación y proceder a la regeneración del lecho biosorbente.
- A partir del punto de ruptura, se produce un incremento brusco de la concentración de contaminante en el efluente, hasta que la columna se satura por completo, obteniéndose una concentración de contaminante C_s , equivalente a un 90-95% de la concentración inicial (Cooney, 1999).

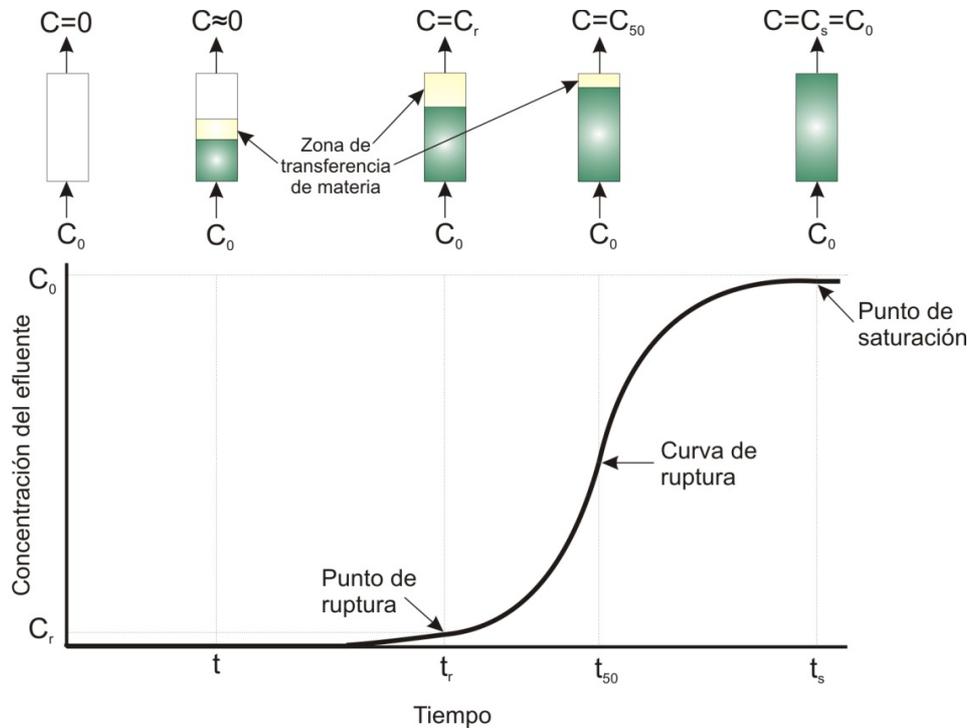


Figura 3.3. Representación de la curva de ruptura.

Los parámetros característicos de una curva de ruptura son los siguientes:

- Volumen del efluente, V_{ef} (mL), que se puede calcular mediante la siguiente ecuación,

$$V_{ef} = Q t_{total} \quad (1)$$

donde t_{total} es el tiempo total de operación en min, y Q es el caudal que circula a través de la columna en mL/min.

- El área bajo la curva de ruptura representa la masa total del metal que ha sido retenido, q_{total} , en mg, para una concentración de entrada

y un caudal determinados. Este área puede ser determinada por integración,

$$q_{\text{total}} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{\text{total}}} C_R dt \quad (2)$$

donde C_R es la concentración de metal retenido en mg/L.

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

$$m_{\text{total}} = \frac{C_i Q t_{\text{total}}}{1000} \quad (3)$$

- El porcentaje total de metal eliminado (% R) puede determinarse a partir de la relación entre la masa del metal adsorbido y la cantidad total de metal que pasa por la columna como,

$$\% R = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} 100 \quad (4)$$

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

$$q_e = \frac{q_{\text{total}}}{m} \quad (5)$$

$$C_e = \frac{m_{\text{total}} - q_{\text{total}}}{V_{\text{ef}}} 1000 \quad (6)$$

donde m es la masa de biosorbente en g.

- Tiempo de saturación: cuando el volumen de un fluido comienza a circular a través de la columna, la zona de transferencia de materia varía desde un 0 % de la concentración de entrada (correspondiente al biosorbente libre de soluto) al 100 % de la concentración (correspondiente a la saturación total). Desde un punto de visto práctico, el tiempo de saturación, t_s , se establece cuando la concentración en el efluente es mayor del 90-95% de la concentración de entrada.
- Tiempo de ruptura o de servicio de la columna: el tiempo de ruptura, t_r , se establece cuando la concentración del metal en el efluente alcanza un determinado valor, generalmente relacionado con el límite de vertido permitido para cada metal. En el caso del cromo se ha tomado este tiempo cuando la concentración en el efluente de la columna se encuentra entre 1 y 2 mg/L.

Para un funcionamiento óptimo de las columnas de adsorción de lecho fijo, son necesarios tiempos de operación largos y una zona de transferencia de masa lo más corta posible. Esto último, se consigue disminuyendo la resistencia que se produce a la transferencia de masa, como ocurre, por ejemplo, en procesos que presentan cinéticas rápidas (Cooney, 1999).

Modelos matemáticos

Como se ha comentado anteriormente, el diseño de una columna de biosorción requiere, fundamentalmente, conocer el perfil concentración-tiempo. Desarrollar un modelo que describa dicho perfil es, en la mayor parte de los casos, difícil ya que la concentración de metal en el líquido que se desplaza a través del lecho va cambiando y, por tanto, el proceso no opera en estado estacionario. Las ecuaciones fundamentales para una columna de lecho fijo dependen del mecanismo responsable del proceso (transferencia de materia desde el líquido a la superficie del sólido, difusión y/o reacción en la superficie del sólido) e incluyen, balances de materia entre el sólido y el fluido y para el soluto retenido, velocidad del proceso, etc. Todas estas ecuaciones suelen ser complejas y requieren de un método numérico riguroso para su resolución, por lo que se han desarrollado varios modelos más simples que pueden predecir el comportamiento del proceso de biosorción en columna y permitir la estimación de los parámetros cinéticos. La primera etapa en el modelado matemático de un proceso es expresar matemáticamente la relación entre las variables básicas del proceso y las condiciones de entorno y configurar un algoritmo.

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

Modelo de Adams-Bohart

El modelo de Adams y Bohart, 1920, se aplicó en un principio a sistemas gas-sólido, aunque actualmente se utiliza para describir y cuantificar otro tipo de sistemas. Este modelo describe la ecuación fundamental que establece la relación entre C/C_i y t , en un sistema continuo y se utiliza principalmente para describir la parte inicial de la curva de ruptura. Este modelo supone que la velocidad de sorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y a la concentración de la especie retenida. La velocidad de transferencia de materia se puede describir de acuerdo con las siguientes ecuaciones,

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -k_{AB} N C \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = -\frac{k_{AB}}{v} N C \quad (8)$$

siendo:

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

N : la capacidad de sorción volumétrica, mg/L

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

v : la velocidad de flujo lineal, cm/min

Z : la altura de relleno en la columna, cm

Denominando N_0 a la capacidad de sorción volumétrica máxima y C_i a la concentración inicial de metal en solución, se definen los siguientes parámetros adimensionales,

$$N' = \frac{N}{N_0}; \quad C' = \frac{C}{C_i}; \quad Z' = \frac{k_{AB} N_0 Z}{v} \quad \text{y} \quad t' = k_{AB} C_i t \quad (9)$$

Las derivadas de los anteriores parámetros son las siguientes,

$$\partial N' = \frac{\partial N}{N_0}; \quad \partial C' = \frac{\partial C}{C_i}; \quad \partial Z' = \frac{k_{AB} N_0}{v} \partial Z \quad \text{y} \quad \partial t' = k_{AB} C_i \partial t \quad (10)$$

Introduciendo esos parámetros en las ecuaciones 7 y 8 se obtienen las siguientes expresiones,

$$\frac{\partial N'}{\partial t'} = -N'C' \quad (11)$$

$$\frac{\partial C'}{\partial Z'} = -N'C' \quad (12)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones aplicando las siguientes condiciones límite,

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

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

se obtiene la siguiente expresión:

$$C' = \frac{e^{t'}}{e^{z'} - 1 + e^{t'}} \quad (13)$$

Sustituyendo las variables de acuerdo a la ecuación 9 se obtiene la siguiente ecuación,

$$\frac{C}{C_i} = \frac{e^{k_{AB}C_i t}}{e^{\frac{k_{AB}N_0 Z}{v}} - 1 + e^{k_{AB}C_i t}} \quad (14)$$

Si se tiene en cuenta que este modelo se va a aplicar para describir el comportamiento de la parte inicial de la curva de ruptura (es decir, para valores de concentración inferiores a $0,15C_i$) y que el término $e^{k_{AB}N_0 Z/v}$, suele ser mayor que la unidad, la anterior ecuación puede simplificarse de la siguiente manera,

$$\frac{C}{C_i} = e^{k_{AB}C_i t - \frac{k_{AB}N_0 Z}{v}} \quad (15)$$

Aplicando logaritmos, se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \frac{C}{C_i} = k_{AB} C_i t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{v} \quad (16)$$

Los parámetros k_{AB} y N_0 , se pueden calcular mediante regresión no lineal o lineal a partir de las ecuaciones 15 y 16, respectivamente.

Modelo de Thomas

Este modelo (Thomas, 1944) es el que describe de forma más general el comportamiento del proceso de biosorción en columnas de lecho fijo, siendo uno de los más empleados. No obstante, presenta la siguiente limitación: su derivación se basa en una cinética de segundo orden y considera que la sorción no está limitada por la reacción química sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase. Este hecho puede dar lugar a errores a la hora de modelar procesos de biosorción en determinadas condiciones (Aksu y Gönen, 2004).

La ecuación que representa el modelo de Thomas (Cooney, 1999), se puede obtener de igual forma que lo realizado para el modelo de Adams-Bohart,

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q_0 m - C_i V_{ef})\right)} \quad (17)$$

Siendo:

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

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

La forma linealizada de la ecuación anterior sería la siguiente:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - \frac{k_{Th} C_i}{1000 Q} V_{ef} \quad (18)$$

Representando $\ln (C_i/C - 1)$ frente a V_{ef} ó frente a t , para un caudal determinado, se obtendrían los valores de los parámetros k_{Th} y q_0 , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. También se pueden obtener mediante regresión no lineal a partir de la ecuación 17.

Modelo de Yoon y Nelson

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

En una corriente, cuando un adsorbato fluye a través de un lecho fijo de adsorbente, algunas de las moléculas se unen a los puntos activos y otras pasan a través del lecho, llegando un momento en el que todos los puntos activos del adsorbente se saturan con las moléculas del adsorbato.

Si Q es la probabilidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente y P la probabilidad de que no se adsorba, se obtiene la siguiente expresión:

$$P = 1 - Q = \frac{C}{C_i} \quad (19)$$

de la que obtendríamos la siguiente:

$$-\frac{dQ}{dt} \propto QP \quad (20)$$

La velocidad de cambio en la concentración de efluente, dC/dt , es proporcional a C y al número de puntos activos en un momento determinado, puesto que la velocidad de adsorción es proporcional a la velocidad de colisiones moleculares con los sitios no ocupados.

Si se introduciendo la constante de proporcionalidad, k_{YN} (min^{-1}), y se aplica la ecuación 20, se obtiene,

$$-\frac{dQ}{dt} = k_{YN} Q(1-Q) \quad (21)$$

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

$$\ln \frac{Q}{1-Q} = k_{YN} (\tau - t) \quad (22)$$

siendo:

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

En ese momento:

$$Q = \frac{1}{2} \text{ y } P = \frac{1}{2}$$

Por lo que la anterior ecuación se puede expresar como:

$$\ln \frac{P}{1-P} = -k_{YN} (\tau - t) \quad (23)$$

Sustituyendo P por su valor, ecuación 19, y reordenando la expresión se obtiene:

$$P = \frac{C_i}{C} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad (24)$$

y su forma linearizada:

$$\ln \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) = k_{YN} \tau - k_{YN} t \quad (25)$$

Se puede observar que la ecuación del modelo de Yoon y Nelson es matemáticamente análoga a la ecuación que representa el modelo de Thomas (ecuación 18).

Modelo Dosis-Respuesta

El modelo Dosis- Respuesta se ha utilizado en farmacología para describir diferentes procesos, siendo aplicable a procesos de biosorción en columna (Yan et al., 2001; Senthilkumar et al., 2006).

Este modelo se representa mediante la siguiente expresión:

$$Y = b_0 - \frac{b_0}{1 + \left(\frac{X}{b_2} \right)^{b_1}} \quad (26)$$

Siendo:

X: dosis e Y: respuesta, en términos de porcentaje de la máxima respuesta posible, respectivamente.

El parámetro b_0 representa la respuesta esperada cuando se alcanza la saturación, b_1 es la pendiente de la función y b_2 supone la concentración a la cual se produce la mitad de la respuesta máxima.

Aplicando la ecuación del modelo al proceso de biosorción en columna, el valor de Y representaría la relación de concentraciones, C/C_i , y X el tiempo o volumen de líquido que circula por la columna. El parámetro b_0 es igual a la unidad, ya que el máximo valor de C/C_i es 1 cuando el tiempo o el volumen tiende a ∞ .

Por tanto, la ecuación se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{ef}}{b}\right)^a} \quad (27)$$

Cuando la retención alcanzada es del 50% la ecuación 27 quedaría como,

$$0,5 = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{ef(50\%)}}{b}\right)^a} \quad (28)$$

Si $b \neq 0$, $V_{ef(50\%)} / b = 1$ y $b = V_{ef(50\%)}$, se obtiene:

$$\left(\frac{V_{ef(50\%)}}{b} \right)^a = 1 \quad (29)$$

Según el modelo de Thomas (ecuación 18), $V_{ef(50\%)} = q_0 m / C_i$. Por lo que el modelo de Dosis-Respuesta quedaría representado mediante la siguiente expresión:

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i V_{ef}}{q_0 m} \right)^a} \quad (30)$$

cuya forma linealizada es la siguiente:

$$\ln \left(\frac{C}{C_i - C} \right) = a \ln V_{ef} - a \ln \left(\frac{q_0 m}{C_i} \right) \quad (31)$$

Los valores de los parámetros a y q_0 , se pueden obtener de la representación de $\ln(C/C_i - C)$ frente al volumen o al tiempo, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, o mediante regresión no lineal a partir de la ecuación 30.

Modelo BDST (Bed Depth Service Time)

El modelo BDST fue desarrollado por Bohart y Adams en 1920, para la adsorción de clorina en carbón activo, y por Thomas en 1944, al estudiar la adsorción de iones mediante zeolitas. Este modelo predice la relación entre la altura de relleno, Z , y el tiempo de servicio o ruptura, t_r , para una columna de lecho fijo, y se basa en la siguiente premisa: la cinética del proceso está controlada por la reacción química superficial entre el soluto y

el adsorbente siendo la difusión intraparticular y la transferencia de materia externa despreciables. Hutchins (1973) propuso la relación lineal, conocida como Bed Depth Service Time, entre la altura de relleno y el tiempo de ruptura, a partir de las conclusiones anteriores:

$$t_r = \frac{N_0}{C_i v} Z - \frac{1}{K_a C_i} \ln\left(\frac{C_i}{C} - 1\right) \quad (32)$$

Siendo:

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

v : la velocidad lineal, cm/min

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

Representando el tiempo de ruptura frente a la altura de relleno, de la pendiente y la ordenada en el origen se obtienen los valores de N_0 y K_a .

En la Tabla 3.2 se recoge un resumen de los distintos modelos con sus parámetros característicos.

Tabla 3.2.: Modelos matemáticos para predecir el comportamiento dinámico de la columna.

Modelo	Consideraciones	Ecuación y parámetros
Adams-Bohart	Este modelo asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y la concentración de la sustancia adsorbida y se utiliza para describir la parte inicial de la curva de ruptura	$\frac{C}{C_i} = e^{\frac{k_{AB} C_i t - k_{AB} N_0 Z}{v}}$ <p> k_{AB}, constante cinética, L/mg·min N_0, capacidad de adsorción máxima volumétrica, mg/L </p>
Thomas	Este modelo considera que la adsorción no está limitada por reacciones químicas sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase	$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q} (q_0 m - C_i V_{ef})\right)}$ <p> k_{Th}, constante de velocidad de Thomas, mL/min·mg q_0, concentración máxima del soluto en la fase sólida, mg/g </p>
Yoon y Nelson	Este modelo asume que la velocidad de disminución en la probabilidad de adsorción para cada adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y la probabilidad del saturación del adsorbato en el sorbente	$\frac{C_i}{C} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}}$ <p> k_{YN}, constante de proporcionalidad de Yoon y Nelson, min⁻¹ τ, tiempo requerido para la retención del 50% del adsorbato inicial, min </p>
Dosis-Respuesta	Este modelo, utilizado comúnmente en farmacología para describir diferentes tipos de procesos, se utiliza en la actualidad para describir la biosorción en columna de lecho fijo	$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i V_{ef}}{q_0 m}\right)^a}$ <p> a, constante del modelo q_0, concentración máxima del soluto en fase sólida, mg/g </p>
Bed-depth-service-time (BDST)	Modelo sencillo utilizado para acelerar el diseño del proceso de adsorción en continuo, reduciendo la cantidad de experimentos preliminares	$t = \frac{N_0 Z}{C_i v} - \frac{1}{K_a C_i} \ln\left(\frac{C_i}{C} - 1\right)$ <p> N_0, capacidad de adsorción del lecho, mg/L K_a, constante de velocidad, L/mg·min </p>

3.4. Resultados y discusión

3.4.1. Efecto del tamaño de partícula en la biosorción de cromo

La Figura 3.4 se representa la concentración final en la disolución de Cr total, Cr (VI) y Cr (III) en función del tiempo de contacto, para las cinco fracciones de tamaño ensayadas.

Se observa que, en todos los casos, la variación en la concentración de Cr (VI), Cr (III) y Cr (total), tiene una tendencia similar. A medida que transcurre el tiempo de operación, la concentración de Cr (VI) en la disolución de salida va aumentando, mientras la de Cr (III) va disminuyendo, de forma que al comienzo de la operación, el Cr (VI) es en parte retenido por el hueso y en parte reducido a Cr (III), mientras que a medida que transcurre la operación el hueso se va saturando de Cr (VI) y disminuye su reducción a Cr (III), al mismo tiempo que éste puede ser retirado también por el hueso de aceituna. También se observa, que a medida que disminuye el tamaño de partícula el tiempo necesario para alcanzar la saturación de la columna aumenta, el proceso de biosorción se hace más lento, necesitándose un tiempo de contacto superior para los dos tamaños de partícula más pequeños (0,355-0,500 mm y 0,250-0,355 mm) lo que también se pone de manifiesto en la pendiente de las curvas obtenidas.

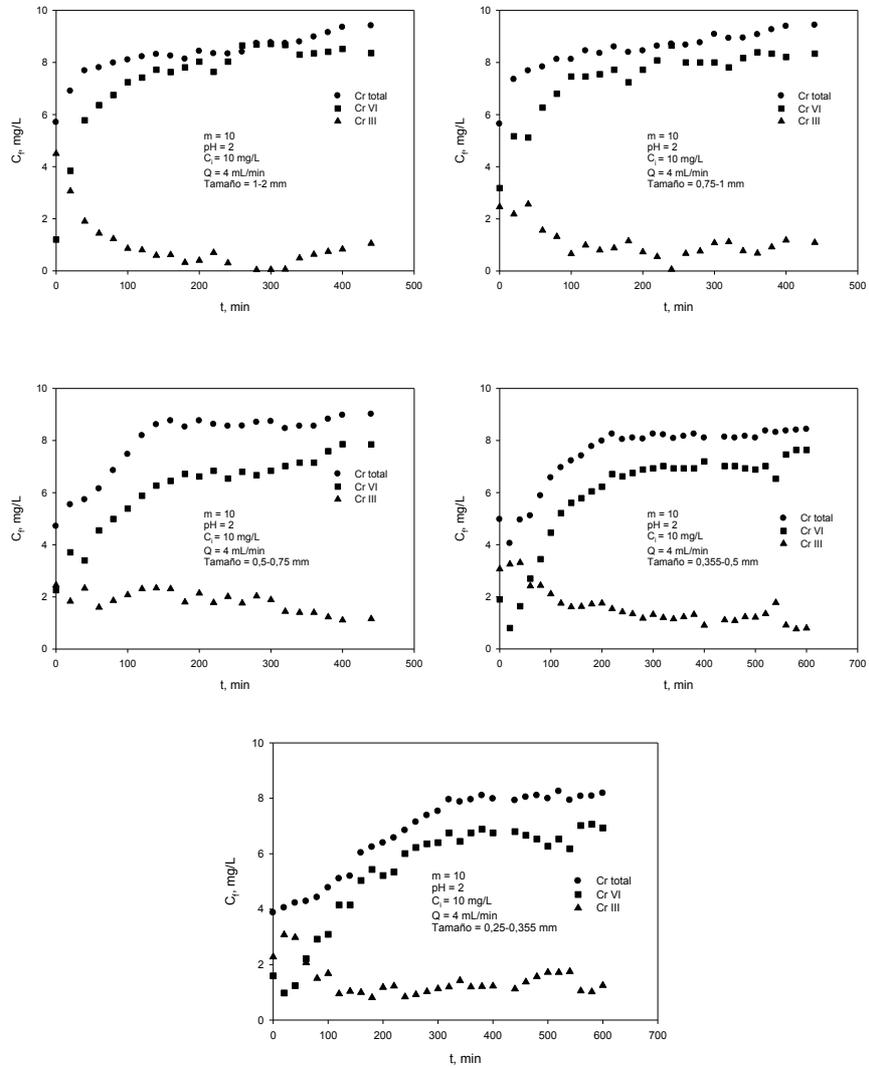


Figura 3.4. Concentraciones finales de Cr total, Cr (VI) y Cr (III) frente a tiempo de contacto, para cinco fracciones de tamaño de partícula diferentes.

No obstante, con objeto de ver con mayor claridad el efecto del tamaño de partícula en la biosorción de Cr (VI), en la Figura 3.5 se representan las curvas de ruptura obtenidas para el Cr (VI) con cada uno de los tamaños de partícula ensayados y para el mismo tiempo de contacto, 450 minutos. Así mismo, también se ha incluido la curva de ruptura correspondiente al sólido triturado pero sin separación por tamaños, es decir, con un tamaño de partícula inferior a 1,00 mm.

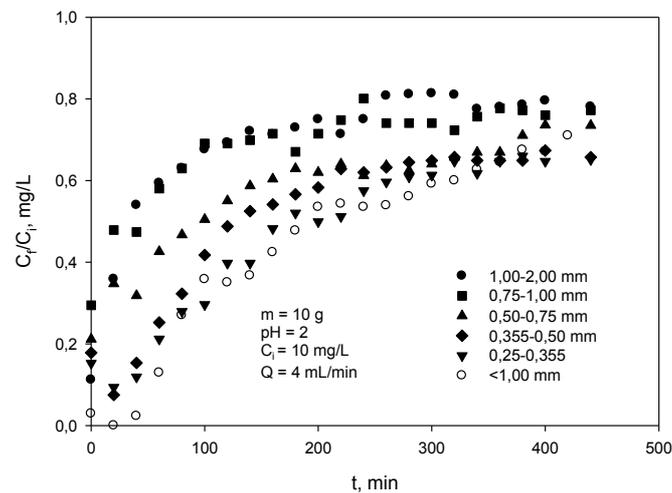


Figura 3.5. Curvas de ruptura de Cr (VI) para las distintas fracciones de tamaño de partícula.

A partir de los datos de las curvas de ruptura que se muestran en la Figura 3.5., se ha determinado el porcentaje total de cromo retenido durante la operación de la columna y la capacidad máxima de biosorción, q_e , a partir de las ecuaciones 4 y 5. Los resultados se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes a la Figura 3.5.

Tamaño de partícula, mm	q_{total}, mg	m_{total}, mg	q_e, mg/g	R %
1,00-2,00	5,218	17,60	0,522	29,65
0,710-1,00	5,438	17,60	0,544	30,89
0,500-0,710	7,312	17,60	0,731	41,54
0,355-0,500	8,432	17,60	0,843	47,91
0,250-0,355	9,223	17,60	0,922	52,40
Sin tamizar <1,00 mm	9,261	17,60	0,926	52,62

Se observa que, a medida que disminuye el tamaño de partícula, aumenta la capacidad de retención del biosorbente, pasando de un valor de 0,522 mg/g para el tamaño más grande (1,00-2,00 mm) a un valor de 0,922 mg/g correspondiente al tamaño más pequeño de los analizados (0,250-0,355 mm). De la misma manera, el porcentaje de metal retirado aumenta también de forma importante, pasando de un 29,65 % a un 52,40 % en el mismo rango de tamaños. Para ver la variación de la capacidad de biosorción con el tamaño de partícula, en la Figura 3.6 se ha representado el valor de q_e frente al tamaño medio de partícula (correspondiente al valor medio de la fracción), donde se ha omitido la fracción 1,00-2,00 mm ya que tiene un valor prácticamente idéntico a la fracción 0,710-1,00 mm y, además, en los ensayos de biosorción el tamaño utilizado siempre ha sido <1,00 mm.

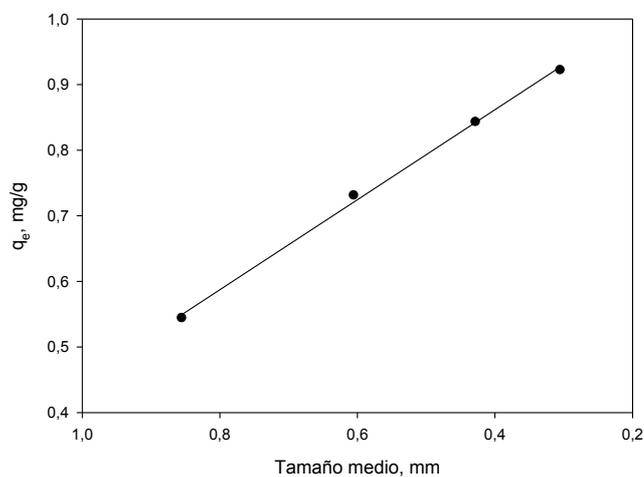


Figura 3.6. Relación entre la capacidad de biosorción del hueso de aceituna y el tamaño medio de partícula.

Se observa que existe una variación lineal entre ambos parámetros, $q_e = -0,686 \cdot \text{Tamaño} + 1,136$, con un valor de $r^2 = 0,998$. A partir de esta relación, se podría estimar el valor de la capacidad de biosorción para cualquier otro tamaño medio de partícula. En este sentido, se realizó un ensayo con las mismas condiciones experimentales utilizadas en los demás, pero usando el hueso de aceituna triturado hasta un tamaño $<1,00$ mm y sin tamizar. La curva de ruptura para Cr (VI) se ha incluido en la Figura 3.5 y los parámetros característicos de la curva en la Tabla 3.3.

Se observa que los valores de capacidad de biosorción y porcentaje retirado por el hueso son muy similares a los correspondientes a la fracción 0,250-0,355 mm. Para explicar estos resultados, se realizó un análisis granulométrico del hueso de aceituna triturado hasta un tamaño $<1,00$ mm.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.4. Se observa que aproximadamente un 45 % del biosorbente tiene un tamaño comprendido entre 0,500 mm y 1,00 mm. Así mismo, se obtiene que el 37,08 % corresponde a la fracción de finos (<0,250 mm), que no ha podido ser utilizada en la columna debido a que era imposible mantener el caudal de circulación constante a través de la misma. De esta distribución granulométrica del sólido, se puede obtener un tamaño de partícula medio y a partir de la relación obtenida entre q_e y el tamaño de partícula, se podría calcular el valor de capacidad de biosorción que se obtendría para el hueso de aceituna sin tamizar y un tamaño <1,00 mm. El tamaño medio de partícula es de 0,459 mm y la capacidad de biosorción obtenida por la ecuación es de 0,821 mg/g. Este valor es inferior al encontrado experimentalmente, 0,926 mg/g.

No obstante, hay que tener en cuenta que faltaría el valor experimental correspondiente al tamaño <0.250 mm para determinar la variación de la capacidad de biosorción con el tamaño de partícula. Si se supone que se mantiene la misma relación lineal obtenida con los demás tamaños, a través de la ecuación y considerando un tamaño medio comprendido entre 0.00-0.250 mm, debería haberse obtenido un valor experimental de capacidad de biosorción de 1.050 mg/g.

Tabla 3.4. Distribución de tamaños con respecto a la masa total para el hueso de aceituna.

Tamaño, mm	% masa sin tratar
1,000 < x	0,26
0,710 < x < 1,000	30,32
0,500 < x < 0,710	14,60
0,355 < x < 0,500	9,20
0,250 < x < 0,355	8,10
x < 0,250	37,08

Por otra parte, como se ha indicado anteriormente respecto a la fracción de finos (<0,250 mm), en los ensayos realizados se detectó que el caudal de circulación debía ser corregido durante el funcionamiento de la columna para mantenerlo constante en un valor de 4 mL/min, ya que se producían modificaciones en el mismo dependiendo del tamaño de partícula empleado. Por ello, se realizaron unos ensayos para determinar la modificación del caudal con el tiempo para cada una de las fracciones de partícula ensayadas. Las condiciones experimentales se mantuvieron iguales a las anteriores y el caudal se midió hasta que se mantuvo constante. Los resultados se muestran en la Figura 3.7.

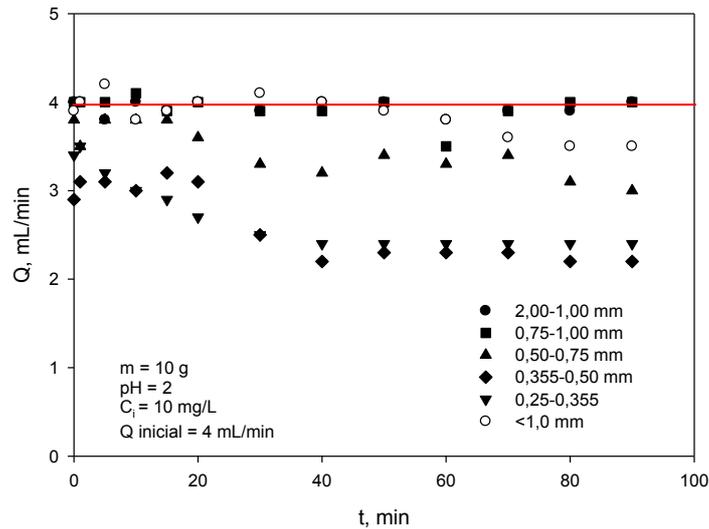


Figura 3.7 Representación de la modificación de caudal en relación al tiempo, para los distintos tamaños de partícula estudiados.

Se observa que, para los tamaños 1,00-2,00 mm y 0,750-1,00 mm, el caudal se mantiene constante durante todo el tiempo de funcionamiento de la columna, mientras que al disminuir el tamaño, el caudal disminuye de forma importante, llegando hasta un valor próximo a 2 mL/min (la mitad del valor inicial) para los tamaños más pequeños (0,355- 0,500 mm y 0,250-0,355 mm). Para el hueso sin tamizar con un tamaño <1,00 mm, se observa una ligera disminución del caudal con el tiempo, llegando a un valor de 3,5 mL/min, a partir de los 70 minutos de tiempo de contacto. Este efecto en la modificación del caudal es importante ya que el comportamiento dinámico de la columna se analiza suponiendo que el caudal se mantiene constante durante todo el funcionamiento de la misma, por lo que esta variación de

caudal afectaría a la determinación de los parámetros característicos de la curva de ruptura.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se puede concluir que, desde el punto de vista de su utilización a escala industrial, resulta más adecuado trabajar con el hueso de aceituna triturado hasta un tamaño inferior a 1,00 mm, pero sin realizar su separación por fracciones.

3.4.2. Biosorción de Cr (III)

3.4.2.1. Efecto del caudal de alimentación

Se analizó el efecto del caudal de alimentación en la biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna, variando este parámetro de 14 a 46 mL/min, manteniendo una concentración de entrada de Cr (III) de 10 mg/L y de una altura de relleno de 42,5 cm (600 g de hueso de aceituna). La Figura 3.8 muestra los gráficos de concentración de cromo en el efluente frente al tiempo, a diferentes caudales.

A medida que el caudal disminuye, el Cr (III) retenido por el hueso aumenta (la cantidad total de cromo retenida y el porcentaje de cromo retenido disminuyen con el aumento de la velocidad de flujo), alcanzando la saturación de la columna sólo para el caudal de 46 mL/min, mientras que para los otros dos caudales, el tiempo de contacto debe ser prolongado para alcanzar la saturación de la columna, especialmente para el caudal de 14 mL/min. Los tiempo de ruptura aumentan a medida que el caudal

disminuye, obteniéndose unos valores de 450, 100 y 40 minutos para los caudales de 14, 28 y 46 ml / min, respectivamente.

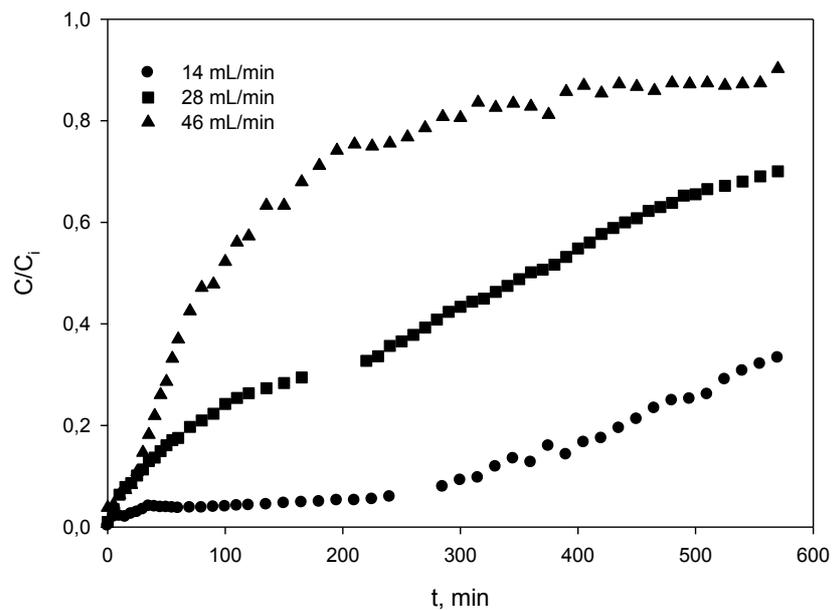


Figura 3.8. Curvas de ruptura de la biosorción de Cr (III) por el hueso de aceituna para tres caudales (14, 28 y 46 mL/min).

Con el aumento del caudal, aumenta la turbulencia, lo que conduce a la disminución de la resistencia a la transferencia de materia por difusión en la película externa, por lo que, la cantidad de iones metálicos transferidos a la superficie del biosorbente aumenta, provocando una rápida saturación y adelantando el tiempo de ruptura. Por otra parte, cuando el caudal disminuye, el tiempo de residencia en la columna es más largo y la difusión intra-particular se hace más efectiva. Por tanto, el ion metálico tiene tiempo

suficiente para penetrar en los poros y difundirse profundamente a través de ellos, obteniéndose un mejor rendimiento del proceso de retención (Karimi et al., 2012; Tenorio, 2006; Elagovan et al., 2008b).

En este sentido, el funcionamiento de la columna a escala piloto resultó ser consistente con los resultados obtenidos a escala de laboratorio (Calero et al., 2009). En la Figura 3.9 se ha representado, a modo de ejemplo, las curvas de ruptura obtenidas en columnas a escala de laboratorio y a escala piloto, utilizando condiciones similares de operación (las condiciones operativas indicadas anteriormente). Se observa que durante los primeros 200 minutos de funcionamiento, la retención del metal por el hueso de aceituna es más rápida en las columnas de laboratorio, reduciéndose esta diferencia a medida que el tiempo aumenta, hasta obtener valores similares al final del tiempo de operación. No obstante, la forma de ambas curvas es similar, lo que indica una analogía en el funcionamiento de ambas columnas.

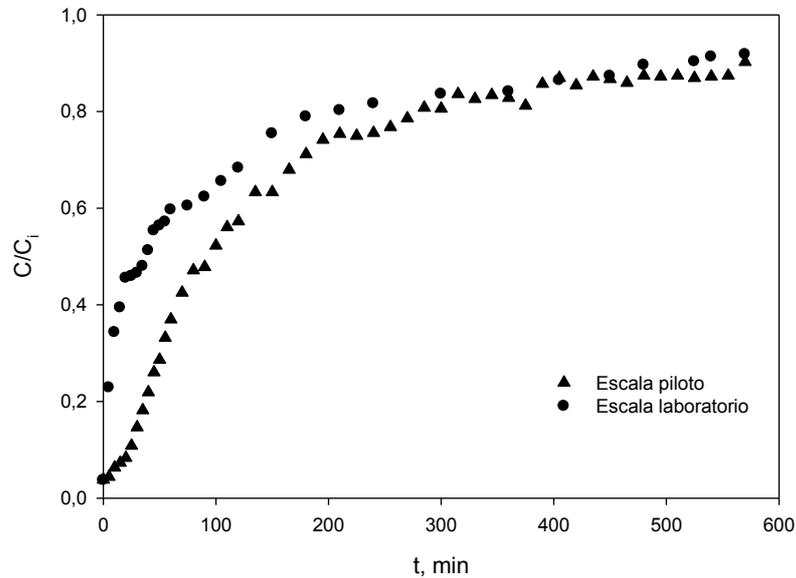


Figura 3.9. Curvas de ruptura obtenidas en columna a escala de laboratorio y a escala piloto, utilizando condiciones de operación equivalentes (a escala de laboratorio: $C_i = 10$ mg/L; $Q = 6$ mL/min; $Z = 8,9$ cm.; a escala piloto: $C_i = 10$ mg/L; $Q = 46$ mL/min; $Z = 42,5$ cm).

3.4.2.2. Efecto de la altura de la columna

La retención de metales en una columna de lecho fijo depende en gran medida de la cantidad de biosorbente en el interior de la misma. El proceso de biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna se estudió con diferentes alturas de relleno, 300 g (21,5 cm), 600 g (42,5 cm) y 900 g (62,0 cm), un caudal de alimentación de 28 mL/min y una concentración de cromo de 10 mg/L (se seleccionaron estos valores para poder comparar los resultados con

los obtenidos a escala de laboratorio). La Figura 3.10 muestra las curvas de ruptura a diferentes alturas de relleno.

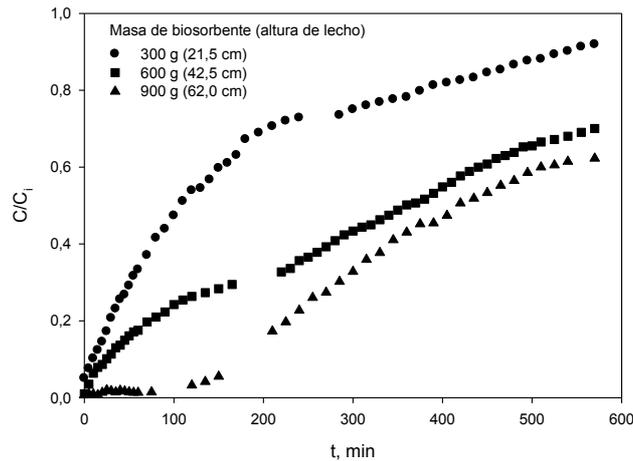


Figura 3.10. Curvas de ruptura de biosorción de Cr (III) por hueso de aceituna a tres alturas diferentes de relleno (21,5, 42,5 y 62,0 cm).

Se observa que, cuando la altura de relleno aumenta, la cantidad de cromo eliminado también se incrementa. Este efecto se debe a que un aumento en la cantidad de biosorbente, proporciona una mayor área superficial y, por tanto, un mayor número de sitios de unión disponibles en el sólido. Este hecho se pone también de manifiesto observando los tiempos de ruptura, que varían desde 30 hasta 220 minutos cuando la altura del lecho aumenta de 21,5 a 62,0 cm, respectivamente. Del mismo modo, el tiempo necesario para alcanzar la saturación de la columna, incrementa con el aumento de la altura de relleno, alcanzando la saturación sólo cuando esta altura es de 21,5 cm.

Estos resultados se ajustaron al modelo de BDST. La ecuación del modelo de BDST (Tabla 3.2) implica que el tiempo de servicio o ruptura es una función lineal de la altura de relleno (Z). Por tanto, a partir de los resultados obtenidos en la Figura 3.10, se ha representado el tiempo de ruptura frente a la altura de relleno, obteniéndose los valores de los parámetros del modelo a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. La capacidad de biosorción del hueso a tiempo de ruptura, N_0 , tiene un valor de 75,33 mg/L o, si se expresa por gramo de sólido, 0,0937 mg/g y constante de velocidad, K_a , tiene un valor de $2,66 \cdot 10^{-3}$ L/mg·min, con un valor de r^2 de 0,95.

En el trabajo previo realizado con las columnas a escala de laboratorio, se obtuvieron unos valores de N_0 y K_a de 67,68 mg/L (0,133 mg/g) y $14,43 \cdot 10^{-3}$ L/mg·min, respectivamente (Tenorio, 2006). La capacidad de adsorción del lecho, N_0 , es similar en ambos casos, aunque ligeramente superior en las columnas a escala de laboratorio (expresadas en mg/g), lo que podría indicar la reproducibilidad de los resultados al realizar el aumento de escala. Sin embargo, el valor de la constante de velocidad, K_a , que caracteriza la velocidad de transferencia de soluto desde la fase líquida a la fase sólida, es menor en las columnas a escala piloto, lo que podría relacionarse con una menor velocidad de retención de cromo. Si K_a es elevada, incluso un lecho de biosorbente pequeño puede evitar el punto de ruptura, pero a medida que disminuye K_a , se requiere un lecho de biosorbente cada vez mayor para evitar el punto de ruptura (Elagovan et al., 2008b).

La Figura 3.11 muestra el ajuste obtenido por el modelo BDST para ambas columnas, usando condiciones de funcionamiento equivalentes.

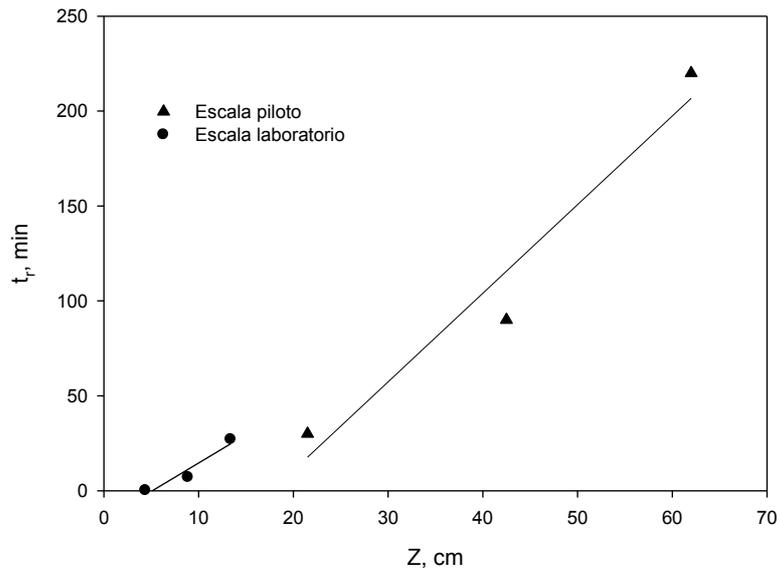


Figura 3.11. Ajuste del modelo de BDST a columnas a escala de laboratorio y a escala piloto, utilizando condiciones de operación equivalentes (escala laboratorio: $C_i = 10 \text{ mg/L}$; $Q = 4 \text{ mL/min}$; Escala piloto: $C_i = 10 \text{ mg/L}$; $Q = 28 \text{ mL/min}$)

Además, a partir de la ecuación del modelo BDST (Tabla 3.2), cuando $C_i/C = 2$, es decir, cuando la concentración en el efluente es igual al 50% de concentración de entrada, se produce un punto de inflexión en la curva de ruptura, dado que este modelo supone que la curva es simétrica (Cooney, 1999) y la expresión se reduce a la siguiente,

$$t_{50} = \frac{N_0 Z}{C_i v} \quad (33)$$

Esta ecuación corresponde a la ecuación de una línea recta que pasa por el origen de coordenadas y de pendiente N_0/C_1v . La Figura 3.12 muestra el ajuste de esta ecuación para las columnas a escala de laboratorio y escala piloto. Se observa que, en ambos casos, la línea recta no pasa por el origen, existiendo un punto de intersección con el eje "x" correspondiente a un valor de Z ($t_{50}=0$). Este valor de altura se llama "altura de lecho crítica" y es la longitud mínima de lecho que se requiere para obtener un tiempo de ruptura t_r para $t=0$, es decir, lograr que la concentración del efluente cumpla con la normativa aplicable (Cooney, 1999).

Por lo tanto, la altura del lecho crítica se puede calcular mediante el establecimiento de $t=0$ en la ecuación (33). Las alturas de lecho críticas obtenidas para las columnas a escala de laboratorio y a escala piloto fueron de 3,8 cm y 6,6 cm, respectivamente. Los resultados muestran que el aumento de escala multiplica por un valor cercano a 1,7 la altura de lecho crítica (la misma relación que la obtenida para Z/D entre las columnas a escala piloto y las columnas de laboratorio).

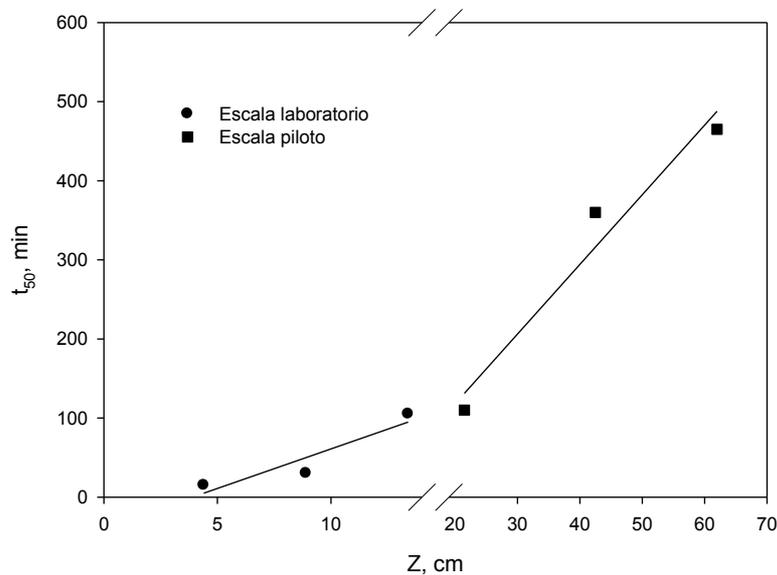


Figura 3.12. Representación del tiempo t_{50} frente a la altura de relleno, en la biosorción de Cr (III) por el hueso de aceituna, en columnas a escala de laboratorio y escala de piloto.

3.4.2.3. Efecto de la concentración inicial de Cr (III). Curvas de ruptura: modelado y determinación de parámetros cinéticos

Para determinar la influencia de la concentración inicial de cromo, describir el comportamiento de la columna y comparar los resultados con los obtenidos previamente a escala de laboratorio, se han aplicado los modelos matemáticos que figuran en la Tabla 3.2 y determinado los correspondientes parámetros cinéticos.

En este sentido, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente, se eligieron los siguientes valores para los parámetros de

operación: caudal, 14 ml/min; pH, 4; masa de hueso de aceituna, 600 g (equivalente a una altura de relleno de 42,5 cm); tiempo de contacto, 600 min; concentraciones iniciales de cromo, 10, 20, 40 y 80 mg/L. Los resultados se muestran en la Figura 3.13 y los parámetros de las curvas de ruptura según las ecuaciones 1 a 6, se muestran en la Tabla 3.5.

Como se esperaba, un cambio en la concentración inicial de cromo, afecta a las características de funcionamiento de la columna de relleno. Cuando la concentración inicial aumenta, la saturación de la columna se alcanza antes, requiriéndose más de 570 minutos en el caso de concentraciones de 10 y 20 mg/L. Así mismo, a concentraciones de cromo iniciales más elevadas se alcanza el punto de saturación de la columna más rápidamente. Una disminución en las concentración inicial de Cr (III) produce un retraso en la formación de las curvas de ruptura y permitiría tratar un mayor volumen de disolución, ya que un menor gradiente de concentración ocasiona un transporte más lento debido a la disminución del coeficiente de difusión (Padmesh et al., 2005). Para la concentración más elevada de Cr (III) analizada (80 mg/L) la saturación de la columna ocurre más rápidamente, alcanzándose a los 330 minutos de operación.

Tabla 3.5. Parámetros de las curvas de ruptura de las columnas a escala piloto, para la biosorción de Cr (III) por el hueso de aceituna a diferentes concentraciones de entrada de Cr (III).

C_i , mg/L	t_r , min	t_s , min	q_{total} , mg	m_{total} , mg	q_e , mg/g	R, %
10	415	>570	87,62	99,75	0,146	87,8
20	195	>570	99,87	149,23	0,167	66,9
40	45	565	177,77	339,95	0,296	52,3
80	-	330	182,70	740,54	0,305	24,7

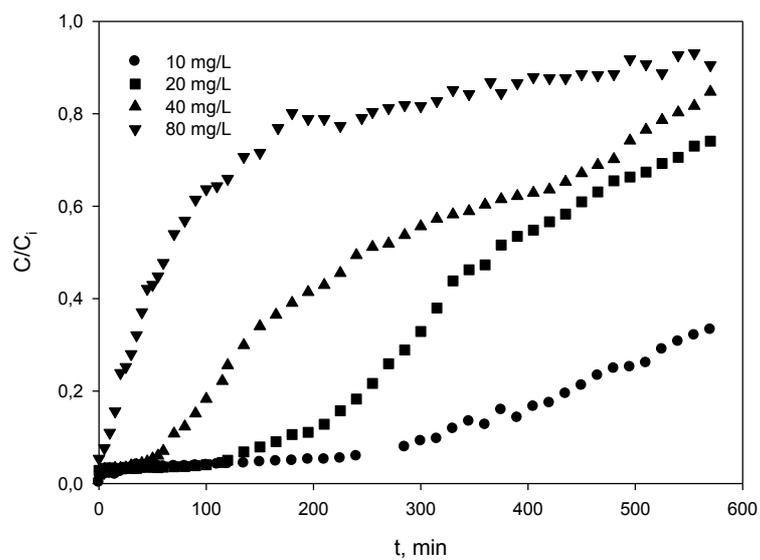


Figura 3.13. Curvas de ruptura de la biosorción de Cr (III) por el hueso de aceituna a diferentes concentraciones de entrada (10, 20, 40, and 80 mg/L).

De forma similar, el tiempo de ruptura disminuye significativamente con el incremento de la concentración inicial del metal. Así pues, para una concentración de 10 mg/L el tiempo de ruptura se alcanza cerca de los 415 minutos de operación, mientras que para una concentración de 80 mg/L, no se consigue este tiempo ya que la concentración en el minuto cero ya está por encima del punto de ruptura.

Así mismo, la capacidad de biosorción, q_e , se incrementa de 0,146 mg/g a 0,305 mg/g cuando la concentración de los iones metálicos aumenta, de 10 mg/L a 80 mg/L, respectivamente. Sin embargo, el porcentaje de metal eliminado disminuyó significativamente de 87,8% a 24,7% en el mismo rango de concentración.

Estos resultados experimentales se han ajustado mediante regresión no lineal para cada uno de los modelos indicados en la Tabla 3.2: Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta. La Tabla 3.6 muestra los valores de los parámetros de ajuste, la suma de las desviaciones al cuadrado entre los valores experimentales y calculados ($\sigma = \sum((C/C_i)_{\text{exp}} - (C/C_i)_{\text{cal}})^2$) y el coeficiente de correlación ajustado (r^2).

Tabla 3.6. Parámetros de los modelos Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta a diferentes concentraciones de entrada de Cr (III)

C_i mg/L	Adams-Bohart			Thomas			Yoon-Nelson			Dosis-Respuesta		
	k_{AB} L/mg·min	N_0 mg/L	σ r^2	k_{Th} mL/min·mg	q_0 mg/g	σ r^2	k_{YN} min^{-1}	τ min	σ r^2	a mg/g	q_0 mg/g	σ r^2
10	0,000487	147,6	0,00269 0,956	0,565	0,161	0,00370 0,991	0,00564	687,8	0,00370 0,991	2,163	0,190	0,0223 0,947
20	0,000454	126,5	0,00108 0,965	0,451	0,174	0,0609 0,981	0,00844	399,4	0,0609 0,981	2,780	0,167	0,0261 0,992
40	0,000544	118,5	0,000563 0,974	0,166	0,302	0,2341 0,937	0,00706	302,9	0,2341 0,937	1,537	0,255	0,0326 0,991
80	0,000703	76,97	0,0000311 0,995	0,0907	0,300	0,4255 0,869	0,00841	93,1	0,4255 0,869	1,220	0,278	0,0870 0,895

El modelo Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce los resultados experimentales para todas las concentraciones de cromo estudiadas, al igual que en los ensayos realizados a escala de laboratorio. Por otra parte, el valor de concentración de cromo en la fase sólida, q_0 , es muy similar al obtenido a partir del modelo de Thomas y al valor experimental, aumentando ligeramente a medida que se eleva la concentración inicial de cromo, con un valor máximo próximo a 0,3 mg/g.

Asimismo, el modelo de Adams-Bohart puede utilizarse para reproducir la parte inicial de la curva de ruptura, al igual que en los experimentos a escala de laboratorio. Sin embargo, a escala piloto, la constante cinética aumentó ligeramente al aumentar la concentración inicial de cromo, mientras que a escala de laboratorio se observó una ligera disminución de la constante cinética para una mayor concentración inicial de cromo. Sin embargo, el orden de magnitud de este parámetro es el mismo en ambos tipos de ensayos.

Los valores del parámetro τ del modelo de Yoon y Nelson, que representa el tiempo requerido para retener el 50% de cromo inicial ($C/C_i = 0,5$), 687,8, 399,4, 302,9 y 93,1 minutos, son similares a los obtenidos experimentalmente, >570, 390, 270 y 75 minutos.

En las Figuras 3.14 y 3.15 se muestran los datos experimentales y los ajustes obtenidos con el modelo de Adams-Bohart para la parte inicial de la curva y el modelo Dosis-Respuesta para la curva de ruptura completa. Como se ha indicado anteriormente, se ha observado un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo Dosis- Respuesta.

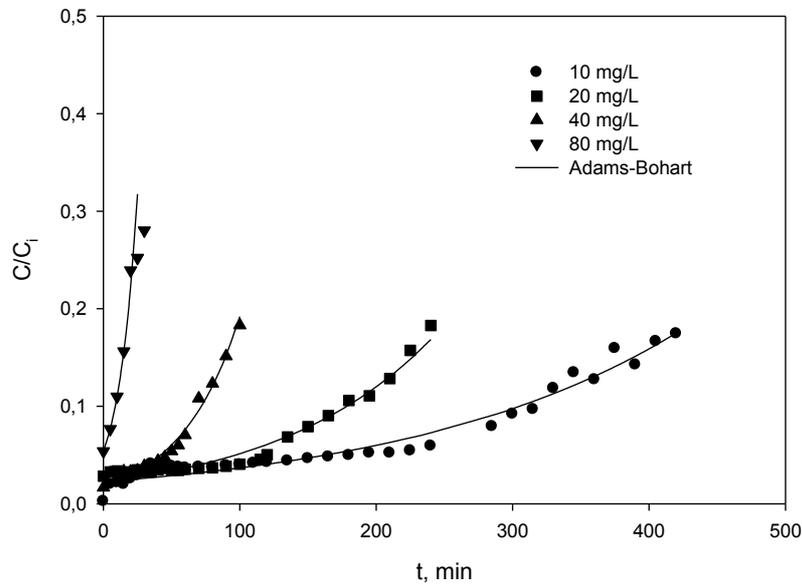


Figura 3.14. Representación de las curvas de ruptura experimentales y las predichas por el modelo de Adams-Bohart para la biosorción de Cr (III) por el hueso de aceituna para unas concentraciones de entrada de 10, 20, 40 and 80 mg/L.

Al objeto de comparar los resultados obtenidos en columna a escala piloto con los obtenidos a escala de laboratorio (Calero et al., 2009), en la Figura 3.16 se han representado las curvas de ruptura correspondientes a dos ensayos realizados en ambas columnas, llevados a cabo en condiciones equivalentes de operación: concentración de cromo inicial= 10 mg/L; caudal=4 mL/min (a escala de laboratorio) y 28 mL/min (a escala piloto); masa de biosorbente=15 g (a escala de laboratorio) y 900 g (a escala piloto).

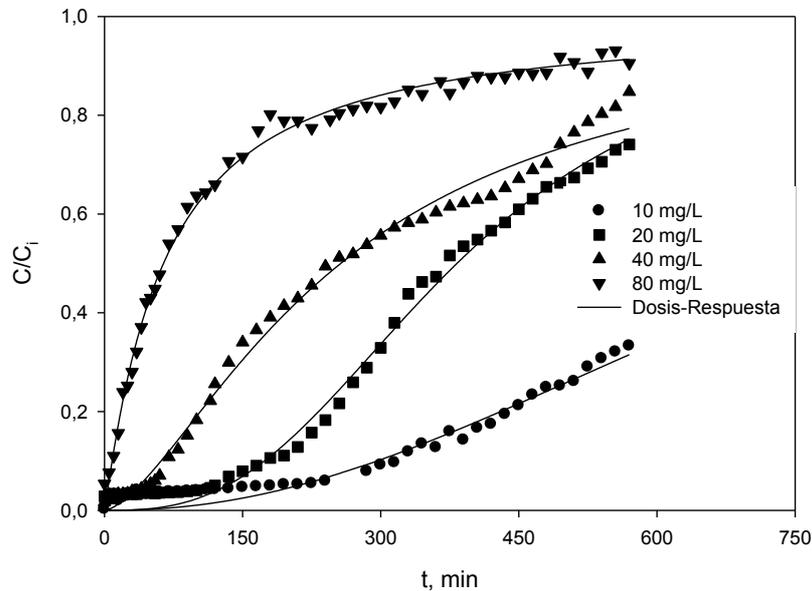


Figura 3.15. Representación de las curvas de ruptura experimentales y las predichas por el modelo Dosis- Respuesta para la biosorción de Cr (III) por el hueso de aceituna para unas concentraciones de entrada de 10, 20, 40 and 80 mg/L.

Los resultados demuestran que el proceso de retención del metal se produce más rápido en las columnas a escala de laboratorio, lo que se puede observar comparando los tiempos de ruptura y saturación y la zona de transferencia de masa. La longitud de esta zona está relacionada con la velocidad de transferencia de masa. Para velocidades elevadas, la longitud es pequeña, mientras que para velocidades bajas, la longitud es mayor. Así, en la columna a escala de laboratorio, los tiempos de ruptura y de saturación son de 42 y 480 minutos, respectivamente, y en la columna a escala piloto el tiempo de ruptura y saturación son de 220 y 950 minutos, respectivamente.

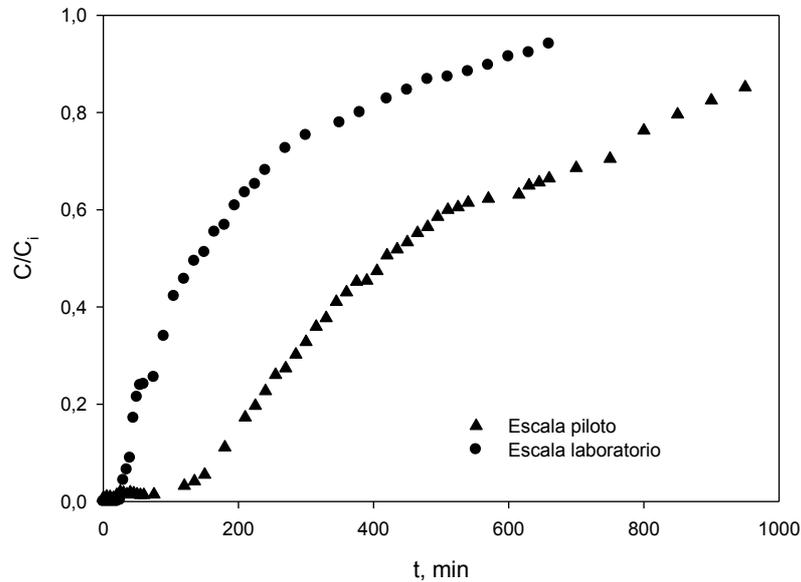


Figura 3.16. Curvas de ruptura a escala piloto y escala laboratorio.

Por tanto, en la columna a escala piloto, la zona de transferencia de masa es mayor y está relacionada con una velocidad de transferencia de masa inferior.

Por otro lado, el porcentaje de eliminación de cromo es más alto en la columna a escala piloto, 59,3%, en comparación con el 42,6% obtenido en la columna a escala de laboratorio. Sin embargo, la capacidad de biosorción a tiempo de saturación es menor en la columna piloto (0,142 mg/g) que en la columna de laboratorio (0,427 mg/g). Si se calcula la capacidad de biosorción a tiempo de ruptura, esta diferencia es menor, obteniéndose un valor de 0,0659 mg/g para la columna a escala piloto y 0,0964 mg/g para la

columna a escala de laboratorio, aunque sigue siendo superior en la columna de laboratorio.

A partir de estos resultados se ha determinado también la longitud de lecho no utilizada (LUB), mediante la siguiente ecuación (Cooney, 1999),

$$LUB = L \left(1 - \frac{q_r}{q_s} \right) \quad (34)$$

donde q_r y q_s representan las capacidades de biosorción a tiempo de ruptura y de saturación, respectivamente (mg/g) y L corresponde a la longitud total del lecho de la columna.

Utilizando la ecuación 34 con los datos de capacidades de biosorción, se obtiene un valor de LUB de 10,4 cm y 33,2 cm para la columna de laboratorio y piloto, respectivamente. A partir del valor del valor de LUB se puede obtener la fracción de lecho utilizada $FLB = (L - LUB) / L$ y la relación $(L - LUB) / t_r$, que representaría la velocidad en cm/s con la que se desplaza el frente de la curva de ruptura en la columna de lecho fijo (Moreno-Piraján et al., 2008). Los resultados de FLB obtenidos fueron 0,23 y 0,42 y para el parámetro de velocidad de 0,072 cm/s y 0,12 cm/s, para la columna de laboratorio y piloto respectivamente.

Analizando todos los resultados se puede deducir que, teniendo en cuenta que se han mantenido condiciones de operación similares en ambas columnas (misma velocidad lineal de flujo, igual características en las partículas sólidas, etc.) debería haberse obtenido un valor similar en la

capacidad de biosorción a tiempo de ruptura y así como para la zona de transferencia de materia y, por tanto, de la relación $(L-LUB)/t_r$ (Moreno-Piraján et al., 2008).

En este caso, los valores de capacidad de biosorción a tiempo de ruptura en ambas columnas son diferentes, aunque de un orden de magnitud similar, pero no así la longitud de la zona de transferencia, que como se ha visto es mayor en la columna piloto.

Hay que tener en cuenta que el ancho y la forma de la zona de transferencia de materia dependen de la isoterma de adsorción, de la tasa de flujo, de la tasa de transferencia de materia hacia las partículas y de la difusión dentro de los poros. En este sentido, los resultados pronosticados en un proceso de escalado, pueden ser inexactos a causa de muchas incertidumbres debidas a los diferentes patrones de flujo que se establecen en las distintas escalas, el mayor o menor mojado del lecho debido a la compactación del mismo, lo que puede ocasionar la presencia de canalizaciones o caminos preferenciales y a las dificultades en predecir la difusión y la transferencia de materia en cada caso (Geankoplis, 2003; Casanova, 2009).

3.4.3. Biosorción de Cr (VI)

3.4.3.1. Efecto del caudal de alimentación

En las Figuras 3.17 y 3.18 se representa la concentración final en la disolución de Cr total, Cr (VI) y Cr (III) en función del tiempo de contacto, para los tres caudales ensayados y las dos columnas utilizadas.

Se observa que la tendencia en ambas columnas es similar. A medida que aumenta el caudal, el tiempo de ruptura disminuye y la saturación de la columna se alcanza en un tiempo menor. Así mismo, se observa cómo el Cr (VI) es inicialmente retirado por el hueso, pero también reducido por efecto de la presencia del mismo a Cr (III), apareciendo éste en la disolución. A medida que transcurre el tiempo de contacto y la columna se va saturando, aumenta la cantidad de Cr (VI) en disolución y disminuye la de Cr (III). Este efecto es más evidente en la columna de laboratorio, al alcanzarse más rápidamente la saturación de la misma.

Así, si se considera que la saturación de la columna se produce cuando C/C_i es superior a 0,85, en la columna de laboratorio sólo se produciría la saturación para el cromo total a un caudal de 6 mL/min, y para la columna piloto a un caudal de 46 mL/min (la misma velocidad lineal en ambos casos). En cuanto a los tiempos a los que se alcanzaría dicha saturación serían aproximadamente de 400 minutos para la columna de laboratorio y de 680 minutos para la columna piloto. Hay que indicar que, aunque la velocidad lineal de circulación del fluido por las columnas es la misma, la

relación altura de relleno/diámetro no es la misma, siendo 1,7 veces mayor en la columna de laboratorio.

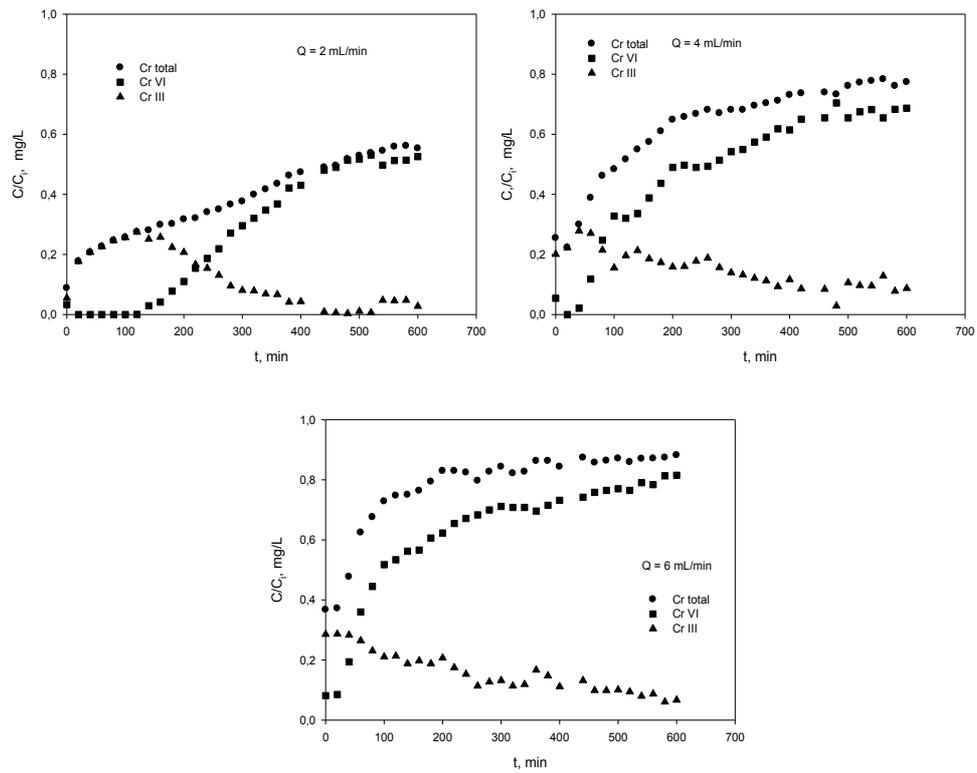


Figura 3.17. Efecto del caudal en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna en columna de laboratorio.

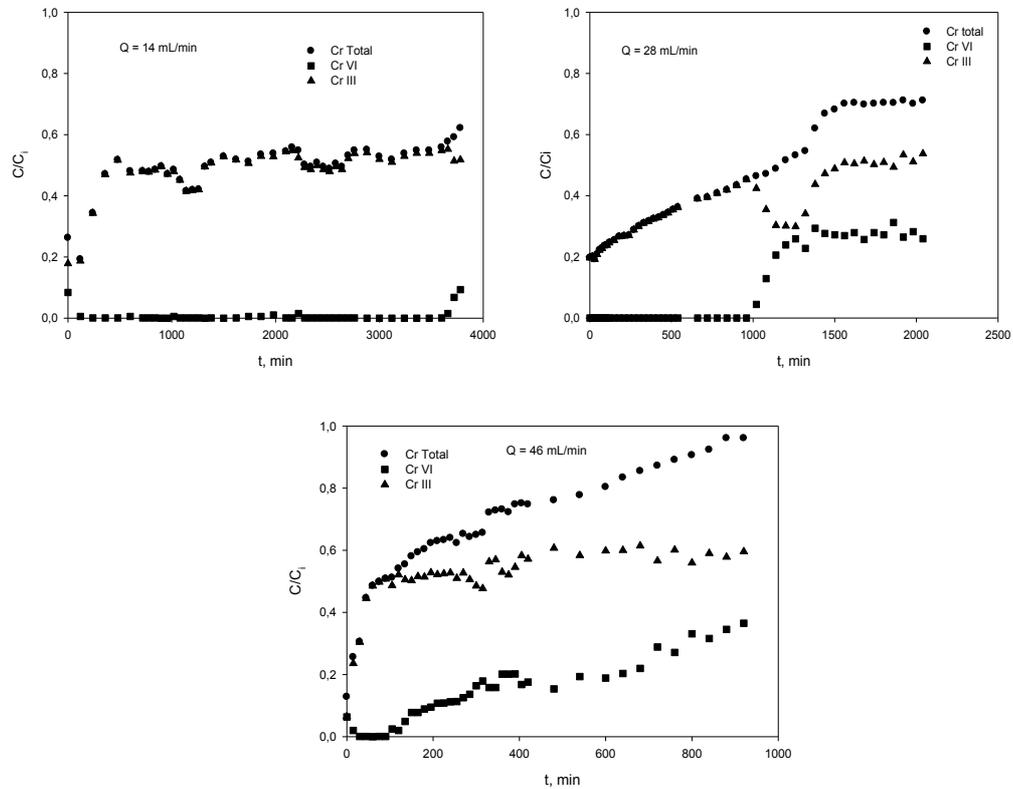


Figura 3.18. Efecto del caudal en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna en columna piloto.

Con respecto al tiempo de ruptura para Cr (VI), se observa que, para la columna de laboratorio, el tiempo de ruptura es de 200, 60 y 25 min para los caudales de 2, 4 y 6 mL/min respectivamente; para la columna piloto, el tiempo de ruptura es de 3780, 1040 y 255 minutos para los caudales de 14, 28 y 46 mL/min.

Con objeto de comparar mejor los resultados comentados anteriormente sobre el efecto del caudal de alimentación a la columna, en la Figura 3.19 se representan las curvas de ruptura obtenidas para Cr (VI) con las dos columnas y caudales de alimentación de 6 y 46 mL/min respectivamente.

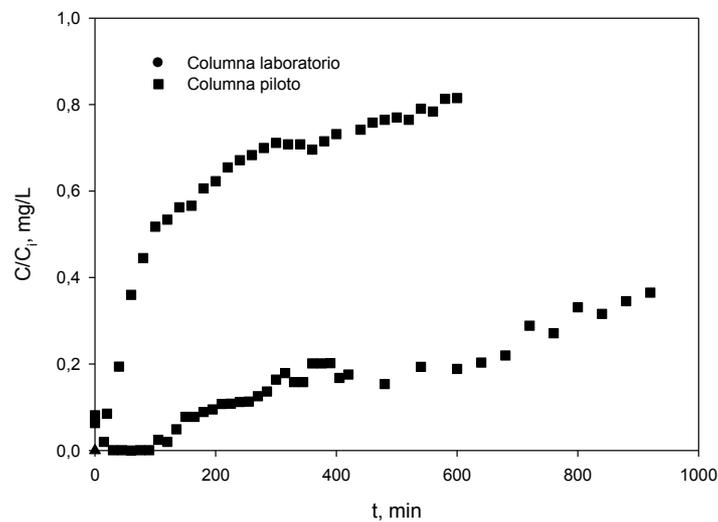


Figura 3.19. Curvas de ruptura para Cr (VI) en columna de laboratorio y piloto en condiciones de funcionamiento equivalentes.

3.4.3.2. Efecto de la altura de relleno

En las Figuras 3.20 se representan las curvas de ruptura de Cr total, Cr (VI) y Cr (III) en función del tiempo de contacto, para las tres alturas de relleno ensayadas y para ambas columnas.

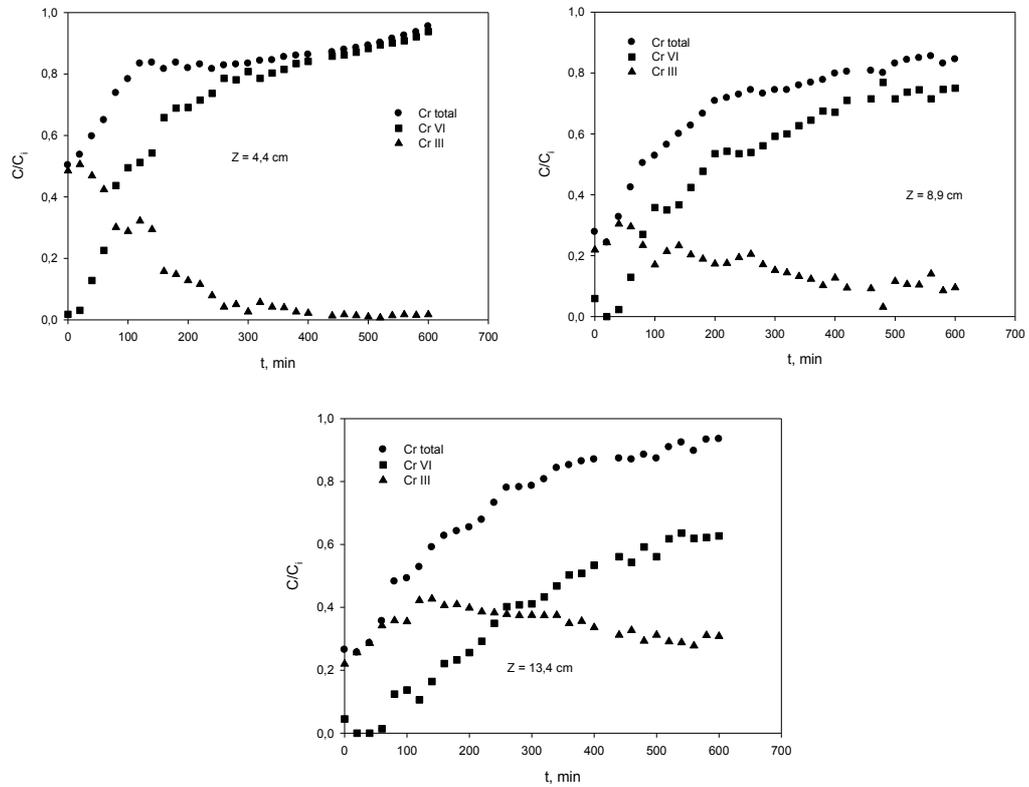


Figura 3.20. Efecto de la altura de relleno en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna en columna de laboratorio.

Se observa que el comportamiento es similar en ambas columnas, a medida que aumenta la altura de relleno, los tiempos tanto de ruptura como de saturación son mayores. Así mismo, a medida que aumenta la altura de relleno, la cantidad de Cromo total y de Cr (VI) retirada por el hueso es mayor en ambas columnas.

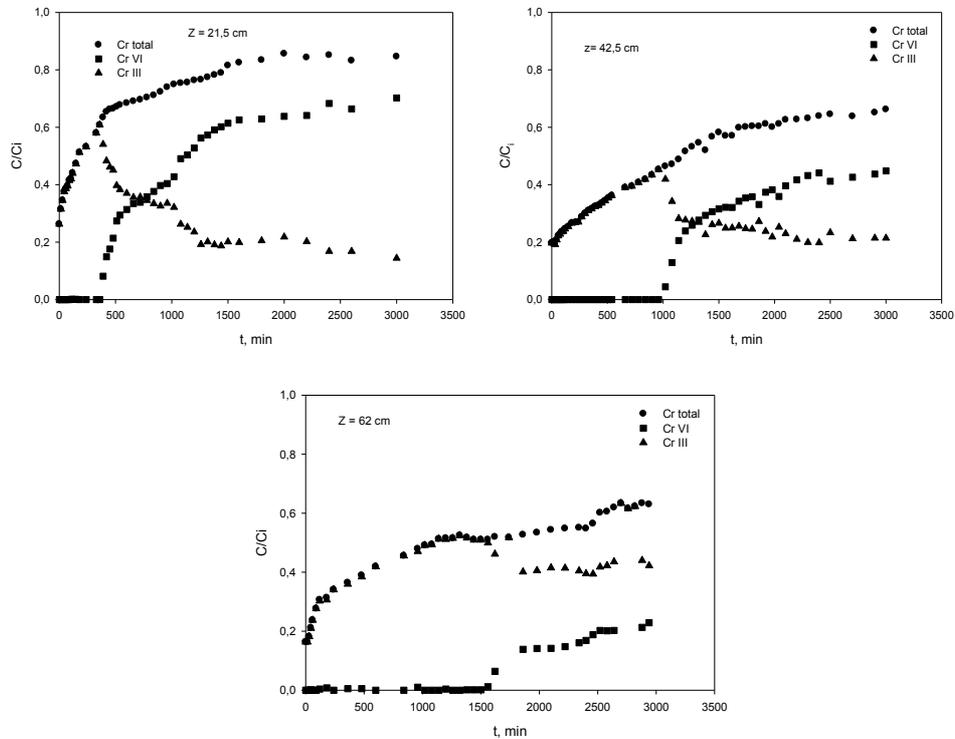


Figura 3.21. Efecto de la altura de relleno en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna en columna piloto.

Para analizar mejor los resultados, las curvas de ruptura correspondientes a Cr (VI) (Figuras 3.20 y 3.21), se han ajustado al modelo BDST (Tabla 3.2). La Figura 3.22 muestra el ajuste obtenido con el modelo y la Tabla 3.7, los valores de los parámetros del modelo para ambas columnas.

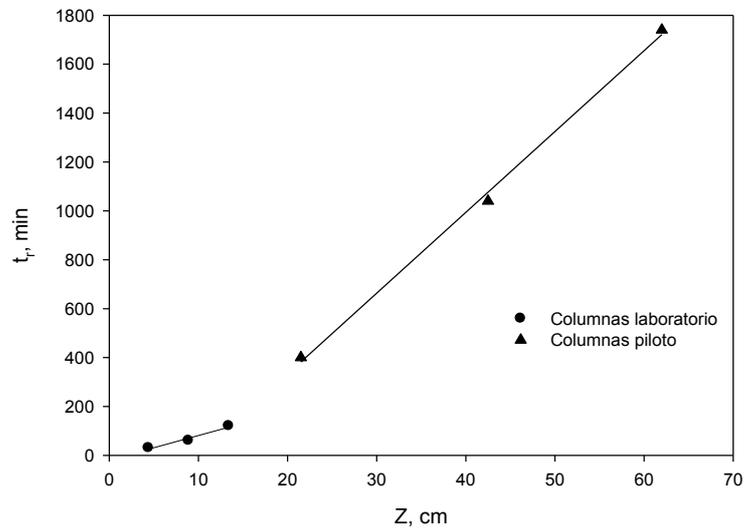


Figura 3.22. Ajuste del modelo de BDST para las columnas de laboratorio y piloto.

Tabla 3.7. Parámetros de ajuste del modelo BDST.

Columna laboratorio	Columna piloto
$N_0 = 176,2 \text{ mg/L}$	$N_0 = 533,5 \text{ mg/L}$
$N_0 = 0,345 \text{ mg/g}$	$N_0 = 0,663 \text{ mg/g}$
$K_a = 0,01156 \text{ L/mg/min}$	$K_a = 0,0006694 \text{ L/mg/min}$
$r^2 = 0,964$	$r^2 = 0,997$

Se observa que tanto los valores de la capacidad de biosorción como de la constante de velocidad para las dos columnas, son bastantes diferentes. Con respecto a la capacidad de biosorción, hay que indicar que el Cr (VI) retirado del medio se debe realmente a dos fenómenos, biosorción por el hueso de aceituna y su reducción a Cr (III) por la presencia del sólido, como ya se había puesto de manifiesto en el estudio del mecanismo de retención de Cr (VI) por el hueso de aceituna (capítulo 2). Esto significa que, dicho parámetro, debería considerarse como una capacidad de biosorción-reducción, en lugar de sólo biosorción. Al estar implicado los dos procesos y, puesto que la reducción también está relacionada con la cantidad de biosorbente, es difícil realizar un análisis comparativo entre ambas columnas atendiendo exclusivamente al valor de N_0 . Para comprobar este valor, se determinó la capacidad de biosorción-reducción de Cr (VI) del hueso, $q_{e(\text{CrVI})}$, la capacidad de reducción a partir de la curva de ruptura para Cr (III), $q_{e(\text{CrIII})}$, siendo la diferencia entre ambos valores la capacidad de biosorción exclusivamente, q_e . Hay que indicar que se ha supuesto que nada del Cr (III) reducido es retirado por el hueso de aceituna, lo que inicialmente se puede considerar ya que el pH del medio en los experimentos fue de 2 y, como se comentó en el capítulo 2, a este valor de pH el hueso retira muy poco Cr (III) y menos aún si procede de la reducción de Cr (VI). Los valores de las distintas capacidades obtenidas a tiempo de ruptura se muestran en la Tabla 3.8 para ambas columnas.

Tabla 3.8. Capacidades de biosorción-reducción, reducción y biosorción de Cr (VI) del hueso de aceituna a tiempo de ruptura.

Columnas laboratorio				Columnas piloto			
Masa hueso, g	$q_{e(\text{CrVI})}$, mg/g	$q_{e(\text{CrIII})}$, mg/g	q_e , mg/g	Masa hueso, g	$q_{e(\text{CrVI})}$, mg/g	$q_{e(\text{CrIII})}$, mg/g	q_e , mg/g
5	0,303	0,157	0,146	300	0,398	0,182	0,216
10	0,241	0,0643	0,177	600	0,475	0,183	0,292
15	0,301	0,102	0,199	900	0,502	0,216	0,286

Si se compara el valor de N_0 con el valor de $q_{e(\text{CrVI})}$ (ambos parámetros incluyen la biosorción y la reducción), se observa que presenta valores similares, para las columnas de laboratorio estos valores son 0,345 mg/g y un valor máximo de 0,301 mg/g, respectivamente y para las columnas piloto estos valores son 0,633 mg/g y un valor máximo de 0,502 mg/g, respectivamente. Si se comparan estos valores, así como los de capacidad de reducción, $q_{e\text{Cr(III)}}$, para ambas columnas, se observa que son superiores en la columna piloto, aunque es difícil definir cómo influye el aumento de escala en los dos fenómenos implicados, biosorción y reducción. Sin embargo, si se comparan los valores de capacidad de biosorción, q_e , son ligeramente superiores para la columna piloto, pero con una diferencia bastante menor a la encontrada con N_0 y $q_{e(\text{CrVI})}$. Esto podría indicar que el aumento de escala afecta más al proceso de reducción.

Con respecto a la constante de velocidad, K_a , que caracteriza la velocidad de transferencia de soluto desde la fase líquida a la fase sólida, es muy inferior en las columnas a escala piloto, lo que también se había obtenido en el estudio del aumento de escala en la biosorción de Cr (III) (apartado 3.4.2.2). No obstante, hay que tener en cuenta que, de nuevo, en dicha constante están incluidos los dos procesos de biosorción y reducción.

Como se ha indicado en el apartado 3.4.2.2, a partir de la ecuación del modelo BDST se puede obtener la “altura de lecho crítica”, es decir, la longitud mínima de lecho que se requiere para obtener un tiempo de ruptura t_r a $t=0$, a partir de la relación entre el tiempo cuando la concentración en el efluente es igual al 50% de concentración de entrada y la altura de relleno. En este caso y al no disponer de datos de t_{50} en todas las condiciones experimentales, se ha obtenido la altura de lecho crítica, a partir del ajuste del modelo BDST haciendo $t_r=0$. Los valores obtenidos han sido de 1,9 cm y 9,9 cm para la columna de laboratorio y piloto, respectivamente. De nuevo hay que indicar que esta sería la longitud mínima de lecho para alcanzar el punto de ruptura para Cr (VI), mientras que el efluente tendrá una determinada concentración de Cr (III), proveniente de la reducción de aquel.

Por otra parte, teniendo en cuenta que la masa de biosorbente está directamente relacionada con el proceso de reducción de Cr (VI) a Cr (III) y, a al mismo tiempo también se puede relacionar con la variación en el pH del medio, se ha medido la variación de pH durante el tiempo de funcionamiento de la columna, para las tres masas de biosorbente ensayadas. En la Figura 3.23 se muestran los resultados obtenidos.

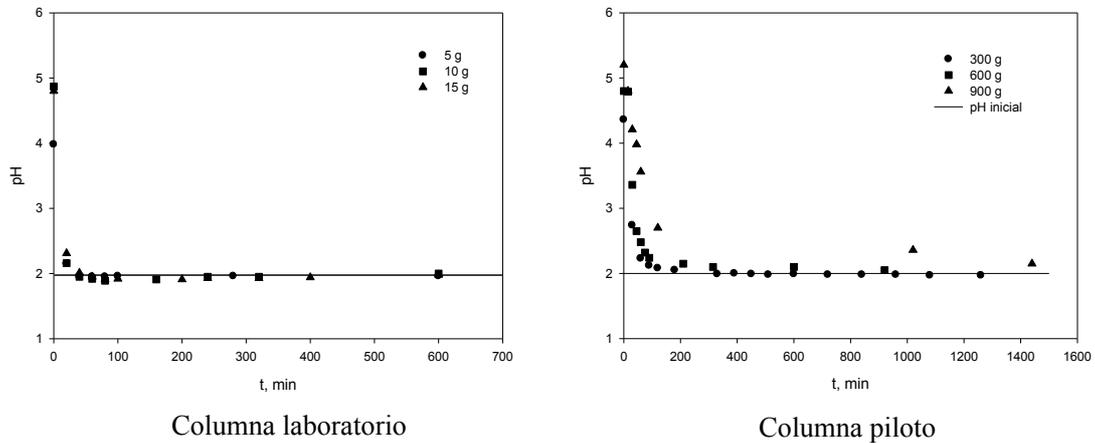


Figura 3.23. Variación de pH del medio frente al tiempo, para las distintas alturas de relleno estudiadas.

Se observa que, en ambos casos, en los primeros minutos de contacto el pH de la disolución de salida de la columna está próximo a 5, para ir disminuyendo progresivamente hasta alcanzar el valor inicial de 2. Este fenómeno ocurre durante los 50 y los 200 primeros minutos de contacto en la columna de laboratorio y piloto, respectivamente. Este aumento inicial de pH podría estar relacionado con una retirada de protones del medio, tanto por el propio hueso mediante biosorción, como por la reducción del Cr (VI) a Cr (III) que también transcurre con consumo de protones.

3.4.3.3. Efecto de la concentración de entrada de Cr (VI). Curvas de ruptura: modelado y determinación de parámetros cinéticos

En las Figuras 3.24 y 3.25 se representan las curvas de ruptura de Cr total, Cr (VI) y Cr (III) en función del tiempo de contacto, para las seis concentraciones iniciales de Cr (VI) ensayadas y las dos columnas utilizadas.

Con objeto de ver con mayor claridad el efecto de la concentración inicial de metal en la biosorción de Cr (VI), en las Figuras 3.26 y 3.27 se representan conjuntamente las curvas de ruptura obtenidas para Cr (VI) para todas las concentraciones ensayadas.

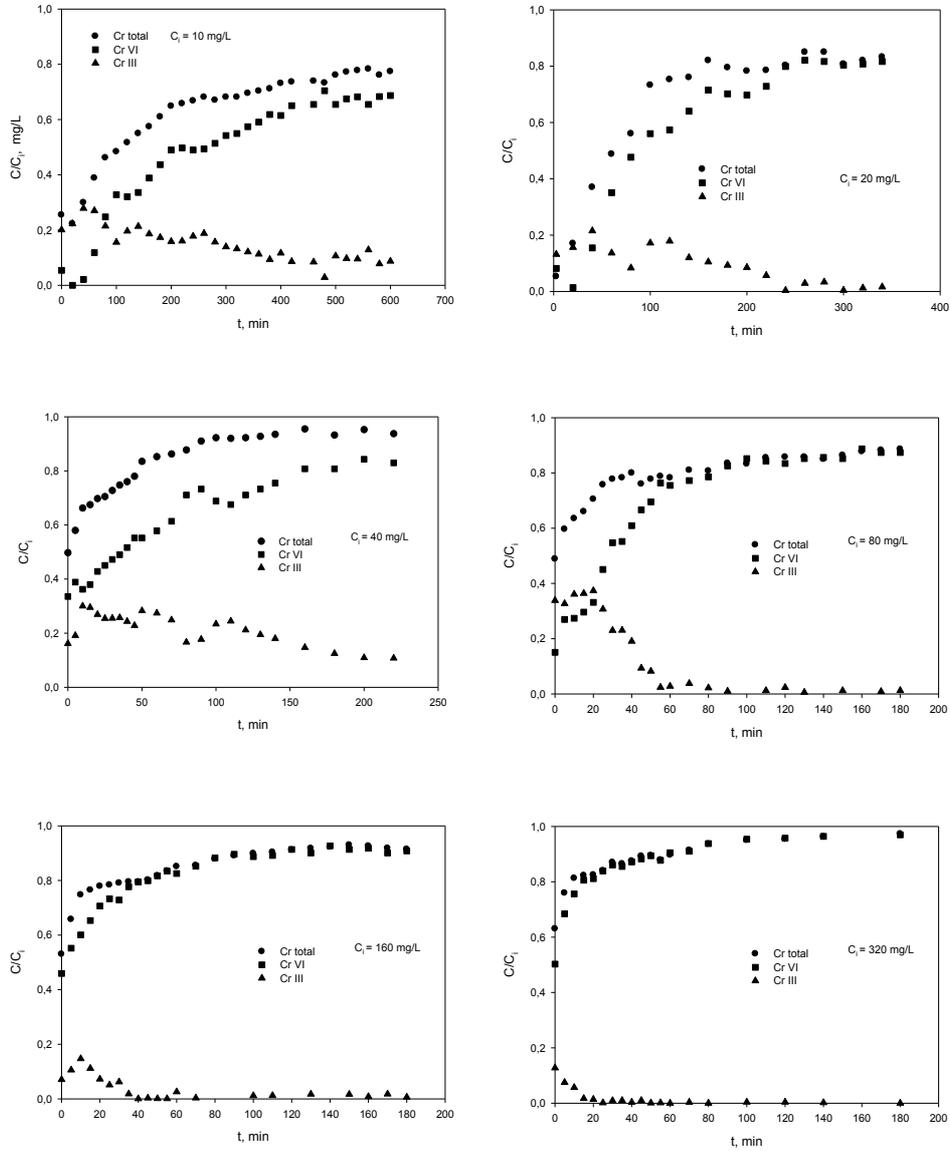


Figura 3.24: Curvas de ruptura de Cr total, Cr VI y Cr III en columnas de laboratorio para distintas concentraciones iniciales de Cr VI.

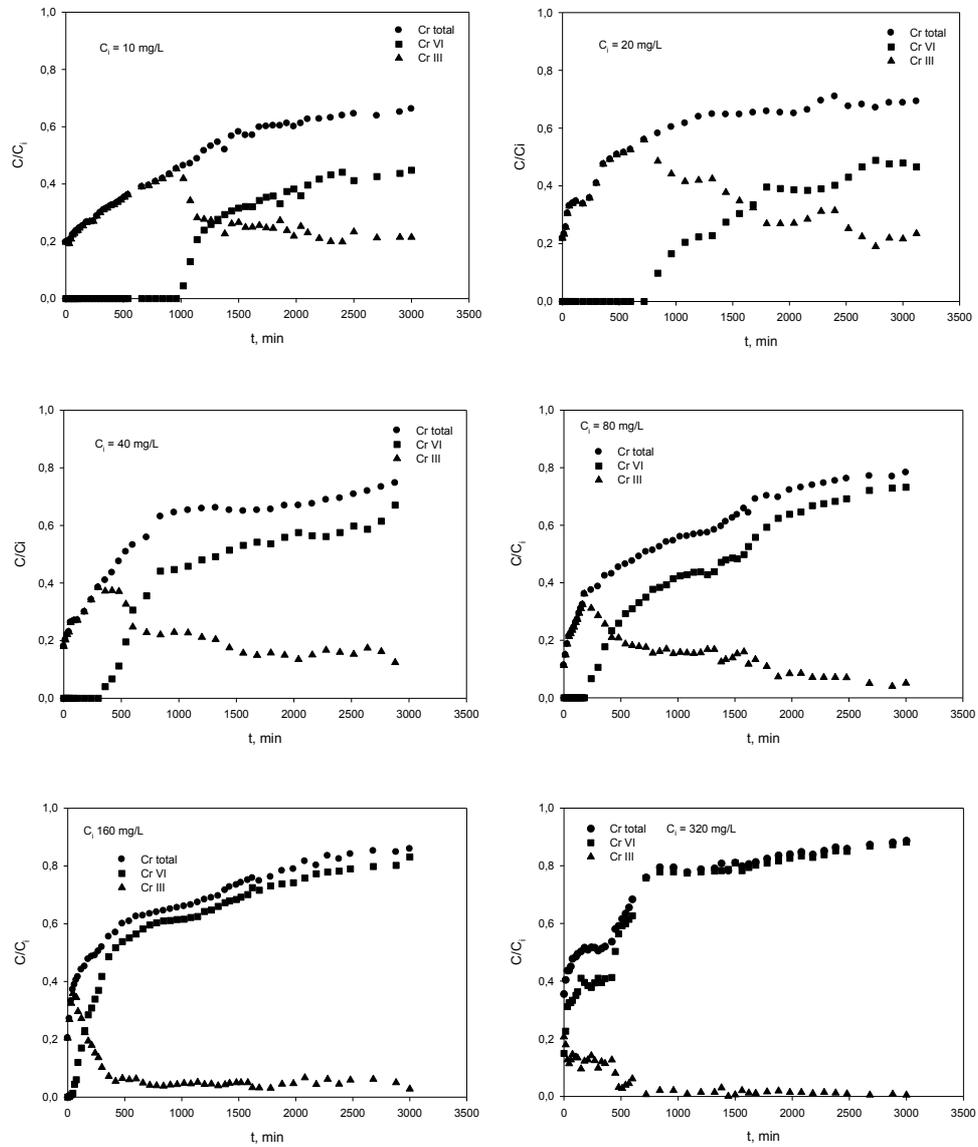


Figura 3.25: Curvas de ruptura de Cr total, Cr VI y Cr III en columnas piloto para distintas concentraciones iniciales de Cr VI.

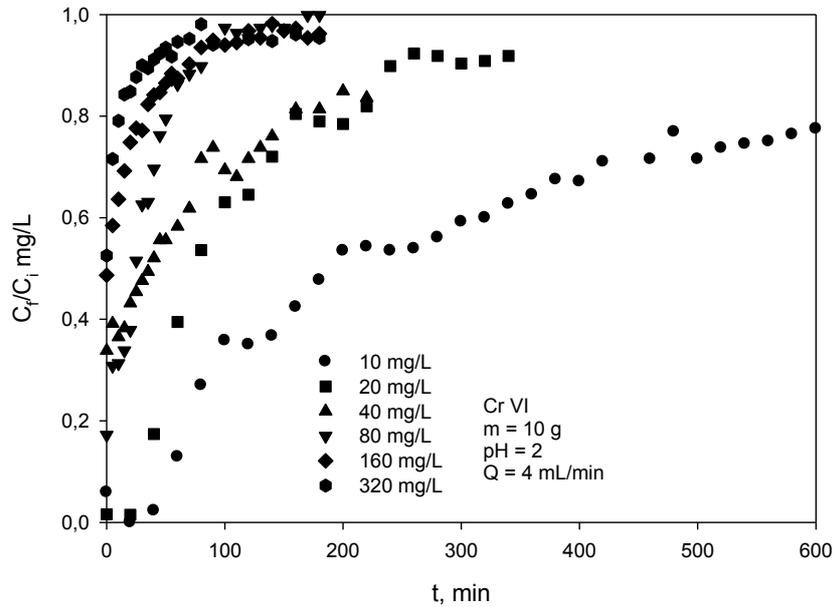


Figura 3.26. Curvas de ruptura de Cr (VI) en columna de laboratorio para distintas concentraciones iniciales de metal.

A partir de las curvas de ruptura se han obtenido los parámetros característicos de las mismas de acuerdo con el modelo matemático indicado en el Apartado 3.3. En las Tablas 3.9 y 3.10 se muestran los resultados para la columna de laboratorio y piloto, respectivamente. Hay que indicar que se han obtenido los valores de tiempos de ruptura y saturación, capacidad de biosorción-reducción de Cr (VI) del hueso, $q_{e(\text{CrVI})}$ y porcentaje retirado mediante biosorción-reducción, $R_{\text{Cr(VI)}}$, a partir de la curva de ruptura para Cr (VI). Del mismo modo, se ha calculado la capacidad de reducción, $q_{e(\text{CrIII})}$, y el porcentaje retirado por reducción, $R_{\text{Cr(III)}}$, a partir de la curva de ruptura para Cr (III), siendo la diferencia entre

ambos valores, la capacidad de biosorción, q_e , y el porcentaje retirado por biosorción exclusivamente, R . Además los valores han sido obtenidos para el tiempo total de funcionamiento de la columna (que no es el mismo en todos los experimentos y, en muchos casos, no se llega a la saturación de la misma).

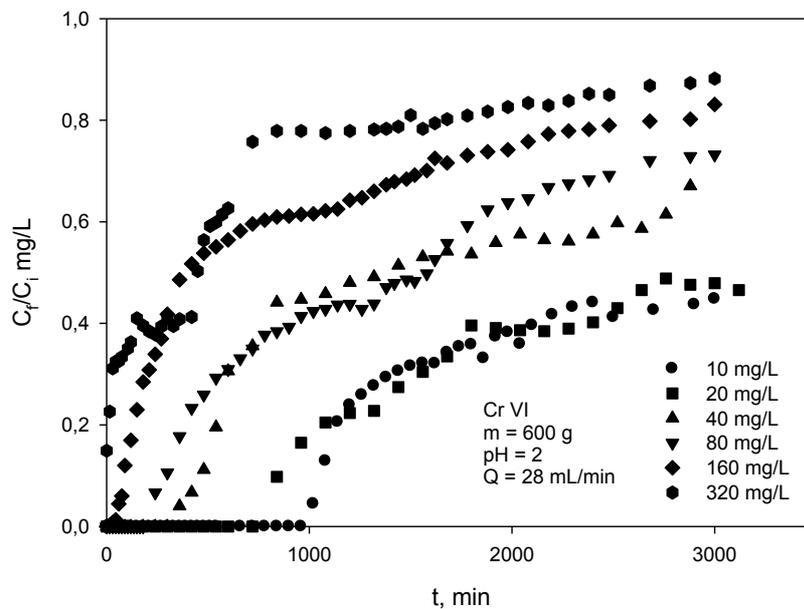


Figura 3.27: Curvas de ruptura de Cr (VI) en columna piloto para distintas concentraciones iniciales de metal.

Tabla 3.9. Parámetros de las curvas de ruptura de las columnas a escala laboratorio, para la biosorción de Cr (VI) con el hueso de aceituna a diferentes concentraciones de entrada de Cr (VI).

C_i , mg/L	t_r , min	t_s , min	q_{total} , mg	m_{total} , mg	$q_{e(CrVI)}$, mg/g	$R_{Cr(VI)}$, %	$q_{eCr(III)}$, mg/g	$R_{Cr(III)}$, %	q_e , mg/g	R, %
10	70	>600	11,31	24,00	1,131	47,11	0,384	16,00	0,747	31,13
20	40	350	10,82	27,20	1,082	39,78	0,246	9,05	0,836	30,74
40	-	220	11,45	35,20	1,145	32,54	0,386	19,51	0,759	21,56
80	-	100	15,99	57,60	1,599	27,76	0,491	8,52	1,108	19,24
160	-	70	18,77	115,20	1,877	16,29	0,264	2,29	1,613	14,00
320	-	30	22,33	230,40	2,233	9,69	0,174	1,67	2,062	8,95

Tabla 3.10. Parámetros de las curvas de ruptura de las columnas a escala piloto, para la biosorción de Cr (VI) con el hueso de aceituna a diferentes concentraciones de entrada de Cr (VI).

C_i , mg/L	t_r , min	t_s , min	q_{total} , mg	m_{total} , mg	$q_{e(CrVI)}$, mg/g	$R_{Cr(VI)}$, %	$q_{eCr(III)}$, mg/g	$R_{Cr(III)}$, %	q_e , mg/g	R, %
10	1080	>3000	641,6	840,0	1,070	76,39	0,386	27,57	0,684	48,86
20	950	>3000	1293,4	1747,2	2,156	74,03	1,016	34,88	1,140	39,15
40	480	>3000	1854,4	3225,6	3,091	57,49	1,121	20,85	1,970	36,64
80	320	>3000	3516,5	6720,0	5,861	52,4	1,528	13,64	4,333	38,69
160	100	3000	4788,5	13440,0	7,980	35,63	1,524	6,80	6,456	28,82
320	0	2180	7115,6	26880,0	11,859	26,47	1,414	3,16	10,445	23,31

Los resultados muestran la misma tendencia en ambas columnas. Así, en las columnas de laboratorio, a medida que aumenta la concentración inicial, el tiempo de ruptura aumenta, habiéndose obtenido solo para las dos concentraciones más bajas, 20 y 40 mg/L, mientras que en las demás, la concentración de Cr (VI) en el efluente es superior al límite de vertido. Por el contrario, el tiempo de saturación disminuye de forma importante, siendo

mayor a 600 min para la concentración inicial de 10 mg/L y de 30 min para la concentración más alta de las ensayadas (320 mg/L). De la misma manera, para la columna piloto, el tiempo de saturación disminuye de 1080 min a 0 min al aumentar la concentración de 10 a 320 mg/L, mientras que el tiempo necesario para la saturación aumenta, no alcanzándose la misma nada más que para las concentraciones de 160 y 320 mg/L con un tiempo de 3000 y 2180 min, respectivamente.

Con respecto a las capacidades de reducción-biosorción, se observa que en las columnas de laboratorio, $q_{eCr(VI)}$ aumenta al elevar la concentración inicial, especialmente a partir de una concentración de 40 mg/L, pasando de un valor de 1,131 mg/g a 10 mg/L a un valor de 2,233 mg/g a 320 mg/L. Algo similar ocurre con la capacidad de biosorción, q_e , mientras que la capacidad de reducción, $q_{eCr(III)}$, se mantiene más constante con cierta tendencia a disminuir a partir de una concentración de 40 mg/L. No obstante, hay que tener en cuenta que, a medida que aumenta la concentración inicial de cromo, el hueso de aceituna no es capaz de retirar todo el metal, siendo cada vez mayor la concentración en el efluente que abandona la columna a tiempo cero, llegando, en algunos casos, a un valor de C/C_i para el primer punto de 0,5, es decir la curva de ruptura comienza prácticamente en su mitad.

En las columnas piloto el comportamiento es similar, a medida que aumenta la concentración inicial, se eleva el tiempo de ruptura, pasando de 1080 min para una concentración inicial de 10 mg/L a prácticamente 0 min para la concentración inicial de 320 mg/L. De la misma manera, el tiempo

de saturación disminuye, no alcanzándose nada más que para las concentraciones de 160 y 320 min, necesitando un tiempo superior a los 3000 min empleados en el resto de concentraciones. Lo mismo ocurre con las capacidades de biosorción-reducción, reducción y biosorción. Las capacidades de biosorción-reducción y biosorción, aumentan de forma importante al elevar la concentración inicial, pasando en el primer caso de un valor de 1,070 mg/g a 10 mg/L a 11,859 mg/g a 320 mg/L. Por su parte, la capacidad de reducción aumenta inicialmente al pasar de 10 mg/L a 40 mg/L, manteniéndose prácticamente constante para el resto de concentraciones. Al igual que se ha comentado antes, hay que tener en cuenta que, en este caso, para las concentraciones más bajas, el valor de C/C_i de salida de la columna a tiempo total está lejos del 0,85-0,90 considerado para alcanzar la saturación, correspondiendo en algunos casos a un valor de 0,5, es decir, la mitad de la curva de ruptura.

Los resultados para Cr (VI) y ambas columnas (Figuras 3.24 y 3.25), se han ajustado mediante regresión no lineal a cada uno de los modelos indicados en la Tabla 3.2: Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta. Las Tablas 3.11 y 3.12 muestran los valores de los parámetros de ajuste, la suma de las desviaciones al cuadrado entre los valores experimentales y calculados ($\sigma = \sum((C/C_i)_{\text{exp}} - (C/C_i)_{\text{cal}})^2$) y el coeficiente de correlación ajustado (r^2), para ambas columnas.

El modelo de Adams-Bohart puede utilizarse para reproducir la parte inicial de la curva de ruptura en ambas columnas, obteniéndose un comportamiento similar en los parámetros del modelo, la capacidad de

biosorción del lecho, N_0 , aumenta al elevar la concentración inicial, mientras que la constante cinética disminuye ligeramente al aumentar dicha concentración.

El modelo Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce las curvas de ruptura experimentales para todas las concentraciones de cromo estudiadas y las dos columnas, aunque también los modelos de Thomas y Yoon-Nelson reproducen de forma aceptable en algunos casos las curvas de ruptura, especialmente para la columna de laboratorio. Por otra parte, el valor de concentración de cromo en la fase sólida, q_0 , es muy similar al obtenido a partir del modelo de Thomas y al valor experimental a bajas concentraciones iniciales, mientras que al elevar la concentración inicial, los valores obtenidos con los modelos resultan inferiores. Esto puede explicarse si se tiene en cuenta que estos modelos parten de considerar curvas simétricas, lo que no ocurre en las obtenidas experimentalmente. De hecho, si se calcula el valor de q_0 mediante la integración de las curvas obtenidas a partir de los valores calculados con el modelo, se obtiene un resultado muy similar al experimental (7,933 mg/g para una concentración de 160 mg/L y 12,760 mg/g para una concentración de 320 mg/L, en lugar de los valores obtenidos con el ajuste de 4,600 mg/g y 4,278 mg/g, respectivamente). En general, cuanto menos simétrica es la curva, más desviación se encuentra en el valor de los parámetros de ajuste de todos los modelos. Diversos autores han realizado observaciones similares sobre la aplicación de los modelos comentados (Vijayaraghavan y Prabu, 2006; Xu et al., 2013; Cruz-Olivares et al., 2013).

También se puede observar que los valores del parámetro τ del modelo de Yoon y Nelson, que representa el tiempo requerido para retener el 50% de cromo inicial, en general se aproximan bastante a los obtenidos experimentalmente a pesar de que, en algunos casos, el modelo no reproduce bien las curvas de ruptura, especialmente para la columna piloto. Estos resultados coinciden con los encontrados por otros autores (Calero et al., 2009; Yahya et al., 2011; Farooq et al., 2013).

En las Figuras 3.28 a 3.31 se muestran los datos experimentales y los ajustes obtenidos con el modelo de Adams-Bohart para la parte inicial de la curva y el modelo Dosis-Respuesta para la curva de ruptura completa. Como se ha indicado anteriormente, se ha observado un ajuste aceptable de los datos experimentales con los modelos, aunque especialmente a bajas concentraciones iniciales de cromo para el modelo de Adams-Bohart y a altas concentraciones para el modelo Dosis- Respuesta.

Tabla 3.1.1. Parámetros de los modelos Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta a diferentes concentraciones de entrada de Cr (VI) para la columna de laboratorio

C _i mg/L	Adams-Bohart			Thomas			Yoon-Nelson				Dosis-Respuesta						
	k _{AB} L/mg·min	N ₀ mg/L	Σ	r ²	k _{Th} mL/min·mg	q ₀ mg/g	σ	r ²	k _{YN} min ⁻¹	τ _{cal} min	τ _{exp} min	σ	r ²	a	q ₀ mg/g	σ	r ²
10	0,00278	267,0	0,00852	0,999	0,539	1,053	0,210	0,878	0,00539	263,3	200	0,210	0,878	1,206	0,846	0,0338	0,978
20	0,00253	309,3	0,00227	0,999	0,966	0,770	0,126	0,931	0,0193	96,2	80	0,126	0,931	1,812	0,648	0,0179	0,989
40	0,000232	900,0	0,00157	0,999	0,307	0,610	0,0334	0,949	0,0123	38,1	35	0,0334	0,949	0,660	0,440	0,0501	0,908
80	0,000324	900,0	0,00580	0,998	0,669	0,794	0,0224	0,988	0,0535	24,8	25	0,0224	0,988	1,569	0,678	0,116	0,932
160	--	--	--	--	0,299	1,115	0,0188	0,967	0,0479	17,4	5	0,0188	0,967	1,436	1,251	0,0166	0,943
320	--	--	--	--	0,259	1,258	0,0241	0,922	0,0829	9,82	0	0,0241	0,922	1,467	1,139	0,0241	0,962

Tabla 3.12. Parámetros de los modelos Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta a diferentes concentraciones de entrada de Cr (VI) para la columna piloto

C_i mg/L	Adams-Bohart			Thomas			Yoon-Nelson				Dosis-Respuesta						
	k_{AB} L/mg·min	N_0 mg/L	Σ	r^2	k_{Th} mL/min·mg	q_0 mg/g	σ	r^2	k_{YN} min ⁻¹	τ_{cal} min	τ_{exp} min	σ	r^2	a	q_0 mg/g	σ	r^2
10	0,000819	517,3	0,00591	0,999	0,122	1,215	0,332	0,811	0,00122	2600,3	3000	0,332	0,811	1,876	1,270	0,146	0,916
20	0,000160	1237,3	0,0110	0,999	0,0532	2,575	0,171	0,874	0,00106	2759,0	3120	0,171	0,874	1,629	2,689	0,0482	0,914
40	0,000214	1119,9	0,00103	0,999	0,0284	3,406	0,448	0,800	0,00114	1824,6	1440	0,448	0,800	1,240	2,921	0,120	0,945
80	0,0000921	1913,32	0,00874	0,999	0,0167	5,819	0,386	0,882	0,00134	1558,6	1600	0,386	0,882	1,272	5,069	0,0592	0,981
160	0,0000894	1589,23	0,00740	0,999	0,00839	6,369	0,682	0,800	0,00134	852,99	420	0,682	0,800	0,892	4,600	0,0654	0,979
320	0,0000768	934,82	0,000841	0,999	0,00437	7,229	0,250	0,903	0,00140	484,1	450	0,250	0,903	0,732	4,278	0,221	0,900

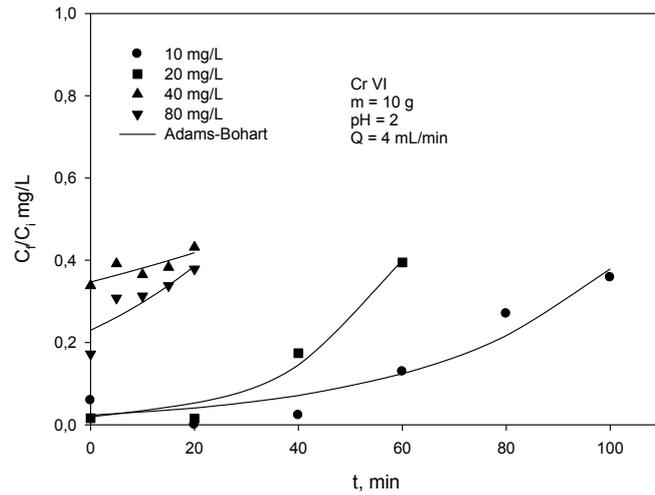


Figura 3.28. Representación de las curvas de ruptura experimentales y las predichas por el modelo de Adams-Bohart para la biosorción de Cr (VI) en columna de laboratorio.

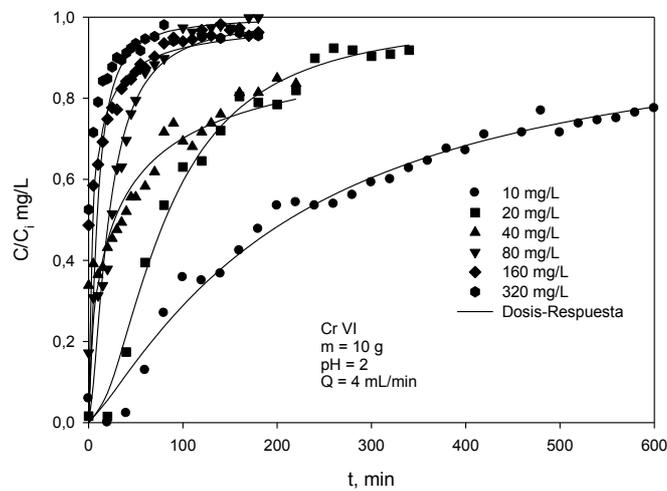


Figura 3.29. Representación de las curvas de ruptura experimentales y las predichas por el modelo de Dosis-Respuesta para la biosorción de Cr (VI) en columna de laboratorio.

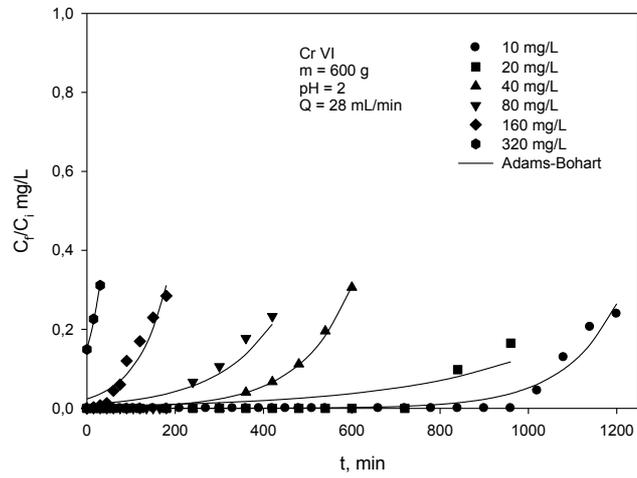


Figura 3.30. Representación de las curvas de ruptura experimentales y las predichas por el modelo de Adams-Bohart para la biosorción de Cr (VI) en columna piloto.

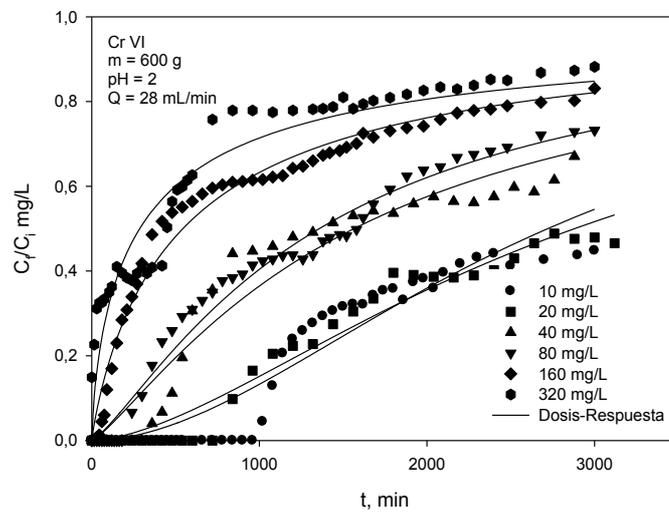


Figura 3.31. Representación de las curvas de ruptura experimentales y las predichas por el modelo de Dosis-Respuesta para la biosorción de Cr (VI) en columna piloto.

Para poder comparar mejor el comportamiento de ambas columnas se han seleccionado las dos curvas correspondientes a la concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L, que además fue la misma utilizada en el estudio realizado para Cr (III) (Figura 3.16). Dado que en ninguna de las dos columnas se llegó a la saturación, a partir de los datos experimentales y el ajuste mediante el modelo de Dosis-Respuesta, se han simulado las curvas de ruptura completas. Los resultados se muestran en la Figura 3.32, en la que se han resaltado los tiempos correspondientes a la ruptura, a $C/C_i = 0,5$ y a la saturación en cada caso.

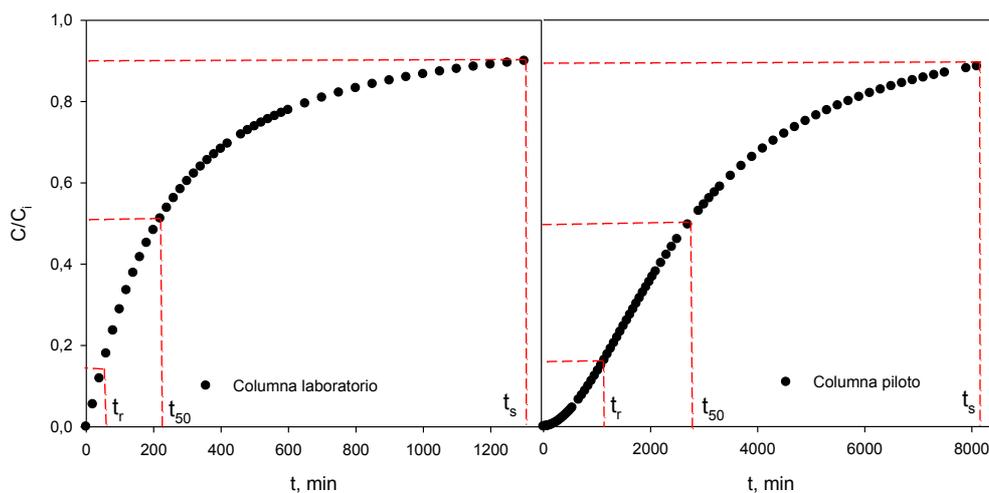


Figura 3.32. Curvas de ruptura de Cr (VI) para las columnas de laboratorio y piloto, para una concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L.

A partir de estas curvas se pueden comparar los tiempos de ruptura, los tiempos al 50 % de retención, los tiempos de saturación y la zona de transferencia de masa. La longitud de esta zona está relacionada con la velocidad de transferencia de masa. Para velocidades elevadas, la longitud es pequeña, mientras que para velocidades bajas, la longitud es mayor. Así, en la columna a escala de laboratorio, t_r , t_{50} y t_s , tienen un valor de 60, 220 y 1300 min, respectivamente y en la columna piloto estos tiempos son de 980, 2700 y 8100 min, respectivamente. Por tanto, en la columna piloto la zona de transferencia es mayor y está relacionada con una velocidad de transferencia de masa inferior, lo que también se había obtenido en el estudio del efecto de la altura de lecho (Apartado 3.4.3.2.) y también en el estudio realizado con Cr (III) (Apartado 3.4.2.2.).

También se ha determinado la capacidad de biosorción-reducción a tiempo de saturación y a tiempo de ruptura, lo que permite obtener la longitud de lecho no utilizada mediante la ecuación anteriormente indicada (34),

$$LUB = L \left(1 - \frac{q_r}{q_s} \right) \quad (34)$$

Los valores de capacidad de biosorción-reducción a tiempo de saturación han sido 1,523 mg/g y 1,602 mg/g para la columna de laboratorio y piloto, respectivamente y los valores de capacidad de biosorción-reducción a tiempo de ruptura 0,239 mg/g y 0,428 mg/g para la columna de laboratorio y piloto, respectivamente (prácticamente coincidentes con los

obtenidos en el estudio de la altura de lecho, Tabla 3.8). Se observa que, una vez que se ha alcanzado la saturación, las capacidades de biosorción-reducción son muy similares para ambas columnas, mientras que a tiempo de ruptura dicha capacidad es superior en la columna piloto. Hay que tener en cuenta, como ya se ha dicho anteriormente, que en este caso se producen los dos fenómenos, por lo que, realmente, las capacidades de biosorción son inferiores (Tablas 3.9 y 3.10).

Con estos resultados, la longitud de lecho no utilizado, LUB, es de 7,5 cm y 31,1 cm para la columna de laboratorio y piloto, respectivamente. Estos valores son muy similares a los obtenidos en el estudio realizado con el Cr (III) (Apartado 3.4.2.3.).

Del mismo modo, se han obtenido valores diferentes de la fracción de lecho utilizada $FLB=(L-LUB)/L$ y la velocidad del frente de la curva de ruptura $(L-LUB)/t_r$ para ambas columnas. Los resultados para cada uno de estos parámetros han sido de 0,16 y 0,023 cm/s y 0,27 y 0,012 cm/s para la columna de laboratorio y piloto, respectivamente.

Aunque los resultados obtenidos muestran un comportamiento similar a los encontrados en el estudio con Cr (III), en este caso hay que indicar de nuevo que, para Cr (VI), el análisis de los resultados resulta más complejo al incluir el fenómeno de la reducción de Cr (VI) a Cr (III), que es un proceso que se produce en presencia del biosorbente y, por tanto, puede venir afectado también por el cambio de escala.

Del estudio realizado para determinar el efecto del aumento de escala en el proceso de biosorción de cromo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo, se puede deducir que los resultados obtenidos no permiten concluir que exista una reproducibilidad del proceso de biosorción de escala de laboratorio a una escala piloto y, por tanto, a una escala industrial. En este sentido, sería necesario realizar una mayor investigación, analizando todos los fenómenos que intervienen en el escalado del proceso y utilizando modelos más rigurosos para describir el comportamiento de la columna y predecir los resultados esperables con el aumento de escala.

Así mismo, hay que indicar que, aunque se dispone de bastantes trabajos y publicaciones sobre biosorción en columna de lecho fijo a escala de laboratorio con diferentes sistemas biosorbente-metal, no se han realizado estudios previos a éste sobre el escalado del proceso biosorción y son muy escasos los artículos publicados sobre este tema. De hecho, la aplicación a escala real del proceso de biosorción es prácticamente inexistente en la actualidad y sólo existen algunas referencias a aplicaciones a escala piloto. El desarrollo de los procesos de biosorción para su aplicación práctica, necesita de una mayor investigación en la dirección de la modelización del proceso, la regeneración e inmovilización de los biosorbentes, el escalado del proceso y el tratamiento de efluentes reales.

3.5. Conclusiones

El estudio del efecto del tamaño de partícula en el proceso de biosorción de cromo en columna de lecho fijo ha mostrado que, a medida que disminuye el tamaño de partícula, aumenta la capacidad de retención del biosorbente y el porcentaje de cromo retirado. No obstante, los resultados obtenidos muestran que, desde el punto de vista de una aplicación a escala industrial, resulta más adecuado trabajar con el hueso de aceituna triturado hasta un tamaño inferior a 1,00 mm, pero sin realizar su separación por fracciones.

Se han evaluado el efecto del caudal, la altura de relleno y la concentración inicial de metal en la biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna en una columna a escala piloto. Los resultados muestran que un aumento del caudal, manteniendo la concentración de soluto constante, disminuye el tiempo de funcionamiento útil de la columna. Por tanto, cuando el caudal aumenta los tiempos de ruptura y saturación disminuyen.

Un aumento en la altura de relleno, eleva la cantidad de cromo eliminado. Este efecto se debe a que un aumento en la cantidad de biosorbente proporciona una mayor área superficial y, por tanto, un mayor número de sitios de unión disponibles en el sólido. Los resultados fueron ajustados al modelo BDST, obteniéndose que la capacidad de adsorción del lecho, N_0 , es similar en ambas columnas, aunque ligeramente superior en las columnas a escala de laboratorio, lo que podría indicar la reproducibilidad de los resultados al realizar el aumento de escala. Sin embargo, el valor de

la constante de velocidad, K_a , que caracteriza la velocidad de transferencia de soluto desde la fase líquida a la fase sólida, es menor en las columnas a escala piloto, lo que podría relacionarse con una menor velocidad de retención de cromo

Así mismo, a concentraciones de cromo iniciales más elevadas se alcanza el punto de saturación de la columna más rápidamente. Una disminución en la concentración inicial de Cr (III) produce un retraso en la formación de las curvas de ruptura y permitiría tratar un mayor volumen de disolución. Los resultados experimentales fueron ajustados a los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta para predecir las curvas de ruptura y determinar los parámetros cinéticos de columna. El modelo de Adams-Bohart reproduce de forma aceptable la fase inicial de la curva de ruptura para todas las concentraciones iniciales de Cr (III) analizadas, mientras que el modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce la curva de ruptura completa.

Con respecto a la biosorción de Cr (VI), el comportamiento respecto al efecto de los distintos parámetros analizados, caudal, altura de relleno y concentración inicial de metal, es similar al encontrado con Cr (III), si bien, la capacidad de biosorción debería considerarse como una capacidad de biosorción-reducción, al estar implicados los dos fenómenos. Por ello, puesto que la reducción también está relacionada con la cantidad de biosorbente, es difícil realizar un análisis comparativo entre ambas columnas atendiendo exclusivamente al valor de capacidad de biosorción.

En general, del estudio realizado para determinar el efecto del aumento de escala en el proceso de biosorción de cromo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo, se puede deducir que los resultados obtenidos no permiten concluir que exista una reproducibilidad del proceso de biosorción de escala de laboratorio a una escala piloto y, por tanto, a una escala industrial. En este sentido, sería necesario realizar una mayor investigación, analizando todos los fenómenos que intervienen en el escalado del proceso y utilizando modelos más rigurosos para describir el comportamiento de la columna y predecir los resultados esperables con el aumento de escala.

**INDICE CAPÍTULO 4: TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
REALES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DE GALVANIZADO
MEDIANTE BIOSORCIÓN EN HUESO DE ACEITUNA⁽³⁾**

▪

4.1. Introducción	209
4.2. Material y métodos	213
4.2.1. Descripción de la planta de galvanizado	213
4.2.2. Caracterización de las aguas residuales	215
4.2.3. Material biosorbente: hueso de aceituna	216
4.2.4. Análisis de los metales pesados	216
4.2.5. Experimentos en columna de lecho de fijo	217
4.2.5.1. Experimentos con aguas residuales sintéticas con Cr (VI) preparadas en laboratorio	217
4.2.5.2. Experimentos con aguas residuales reales procedentes de la industria de galvanizado	220

4.3. Resultados y discusión	222
4.3.1. Experimentos con aguas residuales sintéticas con Cr (VI) preparadas en laboratorio	222
4.3.1.1. Biosorción de Cr (VI) en una sola columna	222
4.3.1.2. Biosorción de Cr (VI) en dos columnas	227
4.3.2. Experimentos con aguas residuales reales procedentes de la industria de galvanizado	230
4.3.2.1. Comprobación de la reproducibilidad de los resultados obtenidos con las aguas residuales sintéticas en las aguas residuales reales	230
4.3.2.2. Biosorción simultánea de Cr (VI), Cu (II) y Ni (II) en dos columnas de lecho fijo	232
4.3.2.3. Biosorción simultánea de Cr (VI), Cu (II), and Ni (II) en una única columna de lecho de fijo, posterior a la reducción de Cr (VI) a Cr (III)	236
4.4. Conclusiones	238

⁽³⁾ Los resultados mostrados en este capítulo fueron presentados en: Martín- Lara, M.A.; Blázquez, G.; Trujillo, M.C.; Pérez, A.; Calero, M., 2014. New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone. *Journal of Cleaner Production* 81, 120-129.

4. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES REALES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DE GALVANIZADO MEDIANTE BIOSORCIÓN EN HUESO DE ACEITUNA

4.1. Introducción

La galvanoplastia es el proceso de recubrimiento metálico de un objeto mediante electrólisis, es decir, la aplicación de electricidad para alterar las características de una superficie, con el fin de mejorar su aspecto, protección, propiedades de la superficie, propiedades mecánicas o de ingeniería, o una combinación de todos ellos. El proceso implica la disolución de metal en el ánodo y depositarlo en el cátodo, haciendo pasar la electricidad a través de un baño electrolítico. Los metales que más se suelen utilizar en galvanoplastia son el cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo, zinc o una combinación de ellos. El galvanizado y las técnicas de acabado de metales juegan un papel importante en el desarrollo de la fabricación de muchos metales y otras industrias de ingeniería en el mundo (Kanani, 2006).

En las plantas de galvanizado, los materiales son sumergidos en una serie de baños químicos con el fin de cambiar sus propiedades superficiales. El número de tanques y sus componentes químicos difieren dependiendo del

resultado deseado. Los principales tipos de aguas residuales conteniendo metales pesados que se generan en los procesos de galvanizado, proceden de baños agotados y de los tanques de enjuague. Cada planta de recubrimiento es diferente, así como la composición de sus aguas residuales (Bartkiewicz, 2006).

En general, las aguas residuales de las operaciones de galvanoplastia contienen poca materia orgánica, pero son altamente tóxicas. Las aguas de lavado se generan de manera continua y contienen concentraciones relativamente bajas de contaminantes. Por el contrario, las disoluciones de los baños, contienen una mayor concentración de metales (del orden de cientos de g/L) y son renovadas cada varias semanas o meses, dependiendo del proceso llevado a cabo (Bartkiewicz, 2006). Las altas concentraciones de contaminantes tóxicos de estos efluentes impiden la aplicación directa de métodos biológicos para su tratamiento. Por lo tanto, la eliminación de metales pesados de las aguas residuales de la galvanoplastia es un asunto de suma importancia (Liu et al., 2013).

En la actualidad, existen muchos métodos físico-químicos para el tratamiento de las aguas residuales procedentes del galvanizado: precipitación química, coagulación- floculación, intercambio iónico, etc. Además, en los últimos años, se están estudiando algunos métodos nuevos, tales como el pulido en humedales construidos (Sochacki et al., 2014), la utilización de barreras reactivas permeables (Liu et al., 2013), tecnologías de membranas (nanofiltración) (Wang et al., 2013b), oxidación con H₂O₂, seguida de un proceso Fenton anódico (Zhao et al., 2013), métodos

combinados electroquímicos y de ozonización (Orescanina et al., 2013) o fotocatalisis UV/TiO₂ (Hudaya et al., 2013).

La precipitación de metales en forma de hidróxidos ha sido la opción de tratamiento más ampliamente utilizada. Sin embargo, la precipitación mediante el ajuste del pH del medio no es un proceso selectivo y produce grandes cantidades de lodos que es preciso eliminar (Eccles, 1995).

El objetivo de esta investigación es desarrollar un nuevo proceso para el tratamiento de las aguas residuales procedentes de un proceso de galvanizado, que contienen tres metales pesados (Cr (VI), Cu (II) y Ni (II)), empleando hueso de aceituna como material biosorbente, mediante un sistema en continuo utilizando columnas de lecho fijo. Este trabajo está centrado especialmente en el Cr (VI) ya que es el metal más tóxico de las muestras de aguas residuales suministradas por la empresa, y el que presenta concentraciones más elevadas, lo que supone un mayor problema para su depuración.

El hueso de aceituna puede considerarse como un adsorbente prometedor de bajo coste, ya que este material se produce en grandes cantidades en el área mediterránea y tiene un escaso valor de mercado (Blázquez et al., 2013). España es uno de los principales países mediterráneos productores de aceite de oliva y de aceituna. La producción anual de aceite de oliva en España es de aproximadamente 800 mil toneladas. Los datos reflejan la importancia del sector del aceite de oliva en el área mediterránea y, en consecuencia, la magnitud de los problemas

relacionados con la eliminación de las grandes cantidades de residuos generados durante su producción (Blázquez et al., 2011a).

Por otro lado, los puntos clave para la implementación de la Directiva de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, en el proceso de galvanización serían: aplicación de sistemas de gestión eficaces; uso eficiente de energía, agua y materias primas; optimización del uso de productos químicos en los procesos y actividades relacionadas y su sustitución por sustancias menos perjudiciales; minimización, recuperación y reciclaje de los residuos; la prevención de accidentes ambientales y la minimización de sus consecuencias. Además, una de las Mejores Técnicas Disponibles establece la consideración del uso del intercambio iónico o de otra unidad de tratamiento para recircular las aguas de lavado.

Por todo ello, los principales objetivos del presente estudio han sido: (1) investigar las diferentes posibilidades de depuración de las aguas residuales procedentes del proceso de galvanizado, utilizando hueso de aceituna bajo diferentes condiciones experimentales; y (2) evaluar la eficacia del proceso de biosorción mediante hueso de aceituna en la eliminación de los metales pesados coexistentes.

4.2. Material y métodos

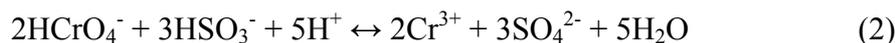
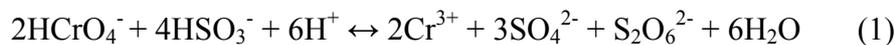
4.2.1. Descripción de la planta de galvanizado

El estudio se realizó con tres efluentes procedentes de una planta de galvanizado situada en Toledo, España, que contenían Cr (VI), Cu (II) y Ni (II).

De acuerdo con la información proporcionada por la empresa, las muestras de aguas residuales con Cu (II) y Ni (II) se obtuvieron directamente de los tanques de enjuague (después del recubrimiento metálico, las piezas son enjuagadas con agua). Las muestras que contenían Cr (VI) se obtuvieron directamente de los tanques de galvanizado.

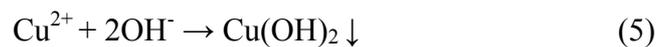
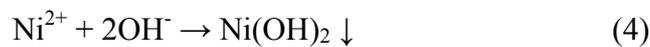
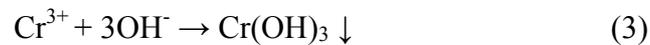
La unidad de tratamiento existente, consiste en un tratamiento químico para reducir la contaminación por metales pesados causada por Cr (VI), Cu (II), y Ni (II). Cuando se produce una acumulación de lodos importante en el tanque de lavado, se cambia el agua de enjuague y las aguas residuales son drenadas para su tratamiento en el tanque de ecualización.

Las corrientes de cromo, cobre y níquel son segregadas debido a las diferentes características que presentan. Así, en primer lugar, al efluente que contiene cromo se le agrega meta-bisulfito sódico para promover la reducción de Cr (VI) a Cr (III) de acuerdo con las siguientes reacciones:



En el caso de que HSO_3^- se encuentre en exceso, la reducción del Cr (VI) seguiría la reacción (1), mientras que la reacción (2) tiene lugar en presencia de un exceso de Cr (VI) (Ong, S. K., 2008).

Las aguas residuales resultantes que contiene el Cr (III) se combinan con las otras dos corrientes que contienen Cu (II) y Ni (II) para formar un solo efluente. Las concentraciones finales de los metales en el efluente que alimentan al sistema de purificación fluctúan entre 10 y 50 mg/L. Por último, el pH de las aguas residuales se ajusta a un valor óptimo para la precipitación de los metales como hidróxidos (7,5, 7,6 y 10,6, para el Cr (III), Cu (II) y Ni (II), respectivamente). Los metales pesados precipitan mediante el proceso típico de precipitación de hidróxidos, de acuerdo con las siguientes reacciones (Chapman, 2004),



En resumen, el cromo trivalente reducido, es precipitado en combinación con otros metales, mediante la adición de una base. Estas aguas serán además sometidas a un proceso de floculación para mejorar la sedimentación/separación de los lodos generados. Por último, el pH del efluente final se ajusta con ácido sulfúrico, previo a su vertido.

4.2.2. Caracterización de las aguas residuales

En primer lugar, se analizaron los parámetros más relevantes de las tres muestras de aguas residuales suministradas por la empresa, procedentes de los tanques de lavado de las unidades de revestimiento metálico de cobre y níquel y del tanque de revestimiento metálico de cromo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1. Las aguas residuales son claramente diferentes en volumen y características. El efluente que contiene Cr (VI) está altamente concentrado, mientras que las aguas de lavado de Cu (II) y Ni (II) están bastante más diluidas. En general, las aguas de lavado son las que presentan un mayor volumen en la industria de galvanizado.

Los datos presentados indican que el efluente que contiene cromo también contiene cobre con una concentración de aproximadamente 3000 mg/L. Sin embargo, los efluentes de cobre y el níquel no presentaban ningún otro metal. Otra diferencia entre los tres efluentes es el pH. Mientras que el efluente de cromo presenta un pH marcadamente ácido, los efluentes que contienen cobre y níquel, presentan un pH ligeramente básico.

Tabla 4.1. Características principales de las aguas residuales proporcionadas por la empresa.

Parámetros	Efluente de Cr	Efluente de Cu	Efluente de Ni	
Procedencia	Tanque de recubrimientos	Tanque de lavado	Tanque de lavado	
Temperatura, °C	24	24	24	
Color	Amarillo oscuro	Azul claro	Verde claro	
pH	0,50	7,65	7,01	
Sólidos en suspensión (SS), mg/L	0	0	0	
Concentración de metales pesados, mg/L	Cromo (VI)	42000	0,000	0,000
	Cobre (II)	2980	1,100	0,000
	Níquel (II)	0,000	0,000	4710
Conductividad, mS/cm	142000	0,312	6,800	
Sólidos disueltos totales (TDS), g/L	90400	0,200	4,380	

4.2.3. Material biosorbente: hueso de aceituna

La preparación de la biomasa para este estudio es similar a la descrita en el apartado 2.2.1 del presente trabajo. Así mismo, la caracterización del hueso de aceituna se ha realizado en un trabajo previo. Los resultados se muestran en la tabla 2.1.

4.2.4. Análisis de los metales pesados

Las concentraciones de cobre y níquel en las soluciones acuosas se analizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer, Modelo AAnalyst 200). Las concentraciones de Cr total, Cr (VI) y

Cr (III) en la solución acuosa se determinan mediante la técnica descrita en el apartado 2.2.4 de esta Tesis Doctoral.

4.2.5. Estudio de biosorción en columna

Se han llevado a cabo experimentos de biosorción en columna de relleno, tanto con aguas residuales sintéticas preparadas en el laboratorio con la cantidad deseada de Cr (VI), como con las aguas residuales reales suministradas por la empresa.

A continuación se detallan las condiciones utilizadas en ambos tipos de ensayos.

4.2.5.1. Experimentos con aguas residuales sintéticas con Cr (VI), preparadas en laboratorio

Las aguas residuales sintéticas con una concentración determinada de Cr (VI) y pH 2, se hacen pasar a través de una columna de 23 cm de longitud y 1,5 cm de diámetro interno, rellena con 10 g de hueso de aceituna, equivalente a una altura de relleno de 9,5 cm, mediante una bomba peristáltica, con un caudal de 4 ml/min. La temperatura se mantuvo en 25 °C mediante la circulación de agua a través de la columna encamisada. Se llevaron a cabo experimentos modificando la concentración inicial de cromo de 10 a 320 mg/L. Las muestras del efluente de la columna se recogieron a diferentes intervalos de tiempo y se determinó el contenido de Cr total, Cr (VI) y Cr (III). El tiempo de operación empleado en cada uno de los

experimentos fue distinto, dependiendo de la concentración inicial de Cr (VI). El dispositivo experimental utilizado se muestra en la Figura 4.1.

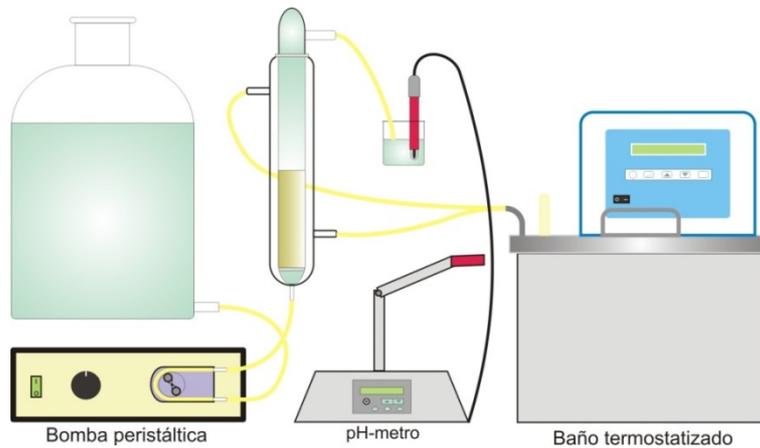


Figura 4.1. Dispositivo utilizado en los experimentos de biosorción en continuo.

Además, se llevaron a cabo una serie de experimentos en dos etapas, utilizando dos columnas de relleno con las mismas características dimensionales descritas anteriormente. La forma de operar en esta serie de experimentos ha sido la siguiente:

- En la primera columna se fijaron las siguientes condiciones experimentales con objeto de eliminar el Cr (VI): concentración inicial de Cr (VI)= 10 mg/ L, pH= 2 y tiempo de operación=80 minutos (con objeto de que el tiempo de ruptura para el Cr (VI) no fuese superado). La solución obtenida de la primera columna, se introdujo en un tanque de agitación donde se ajustó el pH y se introdujo en la segunda columna.

- En la segunda columna el objetivo era eliminar el Cr (III) formado tras el proceso de reducción de Cr (VI) ocurrido en la primera columna. Para ello, se realizaron dos experimentos diferentes con los siguientes valores de pH: i) pH (1ª columna)= 2/pH (2ª columna)= 2 (sin modificación del pH del medio), ii) pH (1ª columna)= 2/pH (2ª columna)= 4 (con modificación del pH de la solución que alimenta a la segunda columna). Este último valor de pH, está en consonancia con el valor de pH óptimo para la eliminación de Cr (III), Cu (II) y Ni (II). El tiempo total de operación en esta segunda columna se fijó en 40 minutos.

En la Figura 4.2., se muestra el esquema de la instalación utilizada para estos experimentos en dos etapas.

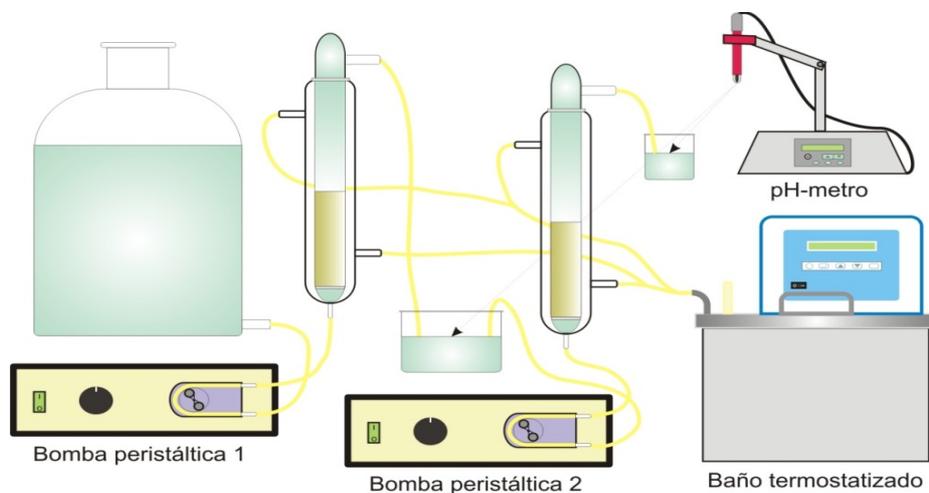


Figura 4.2. Dispositivo experimental instalado para los experimentos en doble etapa.

4.2.5.2. Experimentos con aguas residuales reales procedentes de la industria de galvanizado

Una vez comprobado el comportamiento del proceso de biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna en aguas residuales sintéticas, se llevaron a cabo experimentos con las aguas residuales reales facilitadas por la industria de galvanizado.

Como se ha indicado anteriormente, en el tratamiento industrial el Cr (VI) contenido en las aguas residuales es reducido a Cr (III) antes de someterlo al proceso de depuración, lo que provoca un aumento en los costes del tratamiento por los reactivos empleados. Teniendo en cuenta esto, en este trabajo se han propuesto dos tipos de experimentos: i) las aguas residuales con Cr (VI) se tratan directamente por biosorción en un proceso de dos etapas sin reducción previa; y ii) las aguas residuales con Cr (VI) son sometidas a un proceso de reducción siguiendo el mismo procedimiento utilizado en la industria y posteriormente tratadas mediante biosorción en una sola etapa. El diagrama del tratamiento de aguas residuales se muestra en la Figura 4.3.

De acuerdo con la información proporcionada por la empresa, se prepararon dos mezclas diferentes a partir de las muestras de aguas residuales reales, mediante dilución, con las siguientes concentraciones:

- Mezcla 1: concentración inicial de Cr (VI)= 10 mg/L, concentración inicial de Cu (II)= 3 mg/L y concentración inicial de Ni (II)= 1 mg/L.

- Mezcla 2: concentración inicial de Cr (VI)= 50 mg/L, concentración inicial de Cu (II)= 5 mg/L y concentración inicial de Ni (II)= 5 mg/L.

Los tiempos de operación utilizados en cada uno de los experimentos fueron los siguientes: Opción A: Columna 1= 80 minutos, Columna 2= 55 minutos; Opción B= 90 minutos.

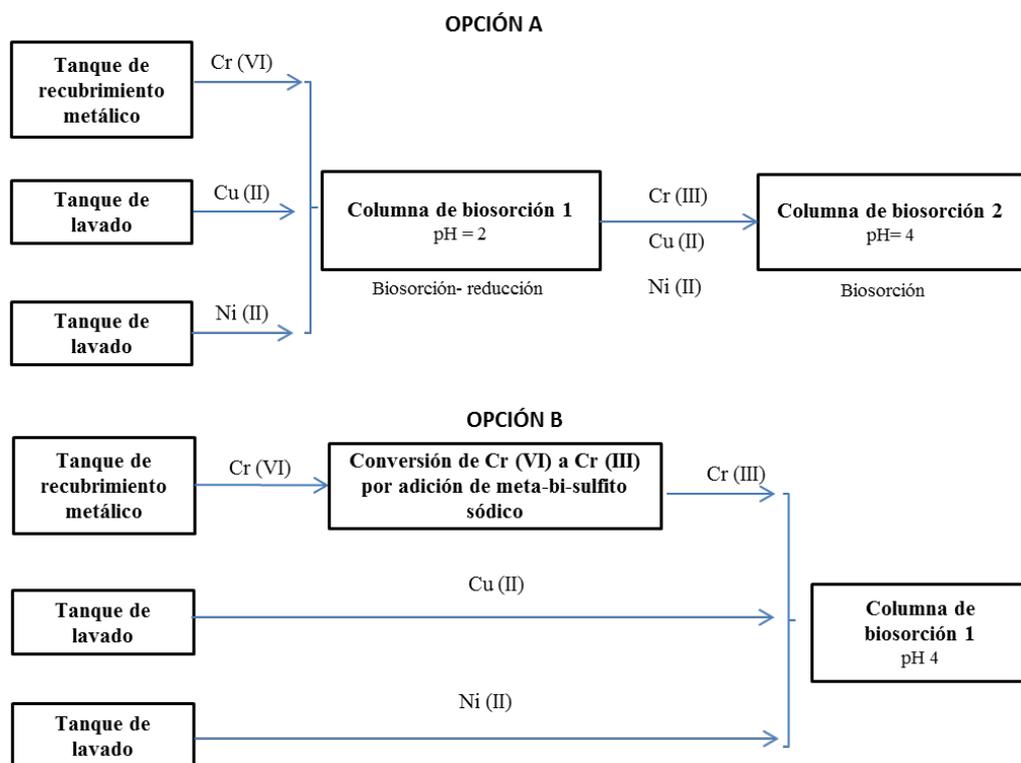


Figura 4.3. Diagrama de bloques de las dos opciones de tratamientos de las aguas reales propuestas.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Experimentos con aguas residuales sintéticas con Cr (VI) preparadas en laboratorio

En primer lugar, se llevaron a cabo experimentos para estudiar la biosorción de Cr (VI) de aguas residuales sintéticas, utilizando una sola columna de lecho fijo y un sistema con dos columnas.

4.3.1.1. Biosorción de Cr (VI) en una sola columna

La eliminación de Cr (III), Cr (VI), Cu (II), y Ni (II) en aguas sintéticas, mediante la biosorción en discontinuo con el hueso de aceituna ha sido ampliamente estudiada en trabajos previos (Fiol et al., 2003; Calero et al., 2008; Hernáinz et al., 2008a, b; Blázquez et al., 2009, 2011a, b; Ronda et al., 2014). En estos trabajos se analizó el efecto de los principales parámetros de operación, tales como pH, tiempo de contacto, concentración inicial del metal y concentración de biosorbente. Así mismo, se realizaron estudios cinéticos y de equilibrio con el fin de determinar la velocidad con la que ocurre el proceso y la capacidad máxima de biosorción del hueso de aceituna para cada metal. La Tabla 4.2., muestra el valor óptimo de pH y la capacidad máxima de biosorción del hueso de aceituna para cada de los metales analizados en este trabajo.

Tabla 4.2. pH óptimo y capacidad máxima de biosorción de los metales pesados estudiados en este trabajo con hueso de aceituna.

Metal	pH óptimo	Capacidad máxima de biosorción (mg/g)
Cr (III)	4	5,19
Cr (VI)	2	2,17
Cu (II)	4-5	1,97
Ni (II)	4-5	3,61

En primer lugar, ya que esta investigación se centra en el Cr (VI), se tomaron como referencia los resultados de los experimentos de biosorción en continuo de Cr (VI) realizados en trabajos anteriores, mostrados en el capítulo 3 (Figura 3.24). Por otro lado, estos experimentos se llevaron a cabo en columnas de relleno, siendo este el modo de operación más común usado a escala real. La Figura 4.4., muestra la concentración final de Cr total, Cr (III), y Cr (VI) en el efluente, de acuerdo al tiempo de contacto para las seis concentraciones iniciales de Cr (VI) estudiadas.

En todos los casos, la eliminación inicial de Cr (VI) se lleva a cabo siguiendo dos mecanismos paralelos: la biosorción de Cr (VI) y la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por el hueso, apareciendo éste en la fase acuosa. A medida que aumenta el tiempo de funcionamiento, la concentración de Cr (III) en la solución disminuye hasta valores prácticamente despreciables, coincidiendo con el tiempo de saturación de la columna. Además, este tiempo de saturación varía en cada caso, disminuyendo considerablemente a

medida que la concentración inicial de Cr (VI) aumenta. Así, para una concentración de 10 mg/L, el tiempo de saturación se alcanza a los 600 minutos, mientras que para una concentración inicial de 320 mg/L se alcanza a los 80 minutos del comienzo de la operación. El tiempo de saturación disminuye con el aumento de la concentración de metal, ya que los sitios de unión en el hueso se saturaban más rápido. Por tanto, el cambio en el gradiente de concentración afecta al agotamiento de la columna.

Algo similar ocurre con el tiempo de ruptura, el cual disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de Cr (VI). Por tanto, para concentraciones superiores a 20 mg/L, sería necesario o bien aumentar la cantidad de hueso de aceituna utilizada (con una mayor altura en la columna) o disminuir el caudal de alimentación a la columna. Desde el punto de vista de una aplicación real, el tiempo de ruptura indica el final de la operación de la columna, lo que estaría determinado por el límite legal de vertido para este metal. En este caso, para una concentración inicial de 10 mg/L, el tiempo de ruptura sería de aproximadamente 50 minutos, si el límite previsto para el Cr (VI) en el vertido fuese menor a 1 mg/L. Sin embargo, para ese tiempo había una concentración cercana a 3 mg/L de Cr (III) en la disolución, lo que estaría por encima del límite legal de vertido para este metal, por lo que el efluente debe ser tratado en una nueva columna de lecho fijo para eliminar el Cr (III) producido.

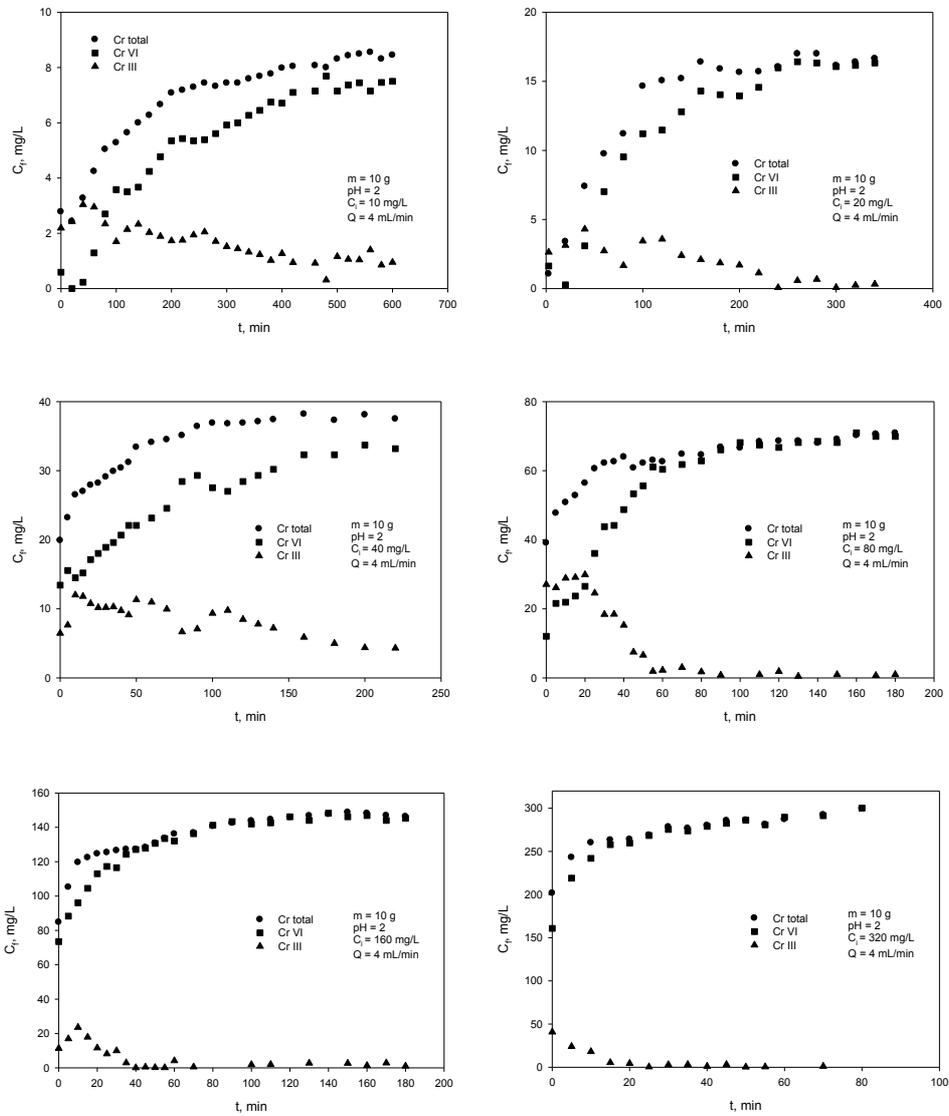


Figura 4.4. Concentraciones finales de Cr total, Cr (III) y Cr (VI) en el efluente, en función del tiempo de contacto, para seis concentraciones iniciales de Cr (VI).

También se llevó a cabo el seguimiento del pH durante la operación en columna para cada una de las concentraciones iniciales de Cr (VI) estudiadas, dado que el pH es uno de los parámetros más importantes tanto para el proceso de biosorción como para el de reducción. La Figura 4.5., muestra los resultados obtenidos.

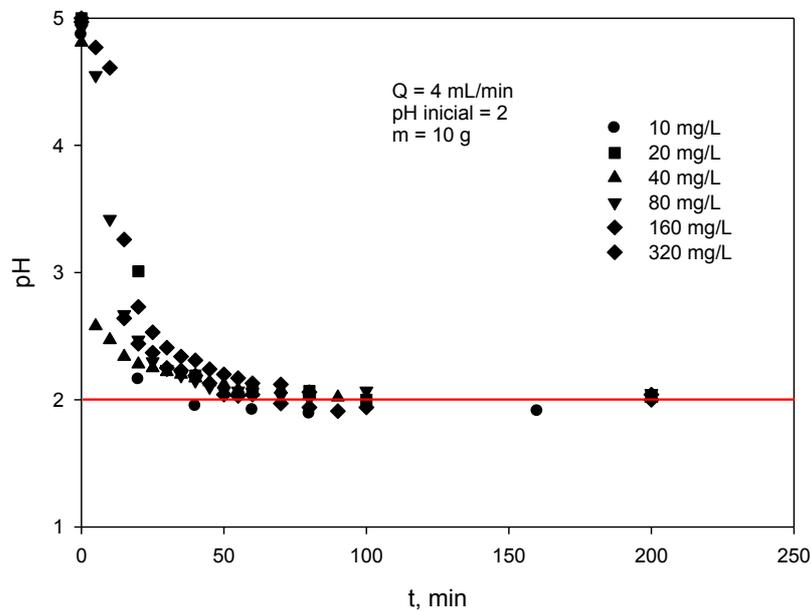


Figura 4.5. Variación del pH vs. tiempo de operación de la columna, para diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI).

En la etapa inicial, el pH aumenta significativamente desde un valor de 2 (valor de pH de la solución que alimenta a la columna de lecho fijo) hasta un valor cercano a 5. Posteriormente, el pH disminuye rápidamente hasta alcanzar su valor inicial. El aumento inicial de pH está relacionado

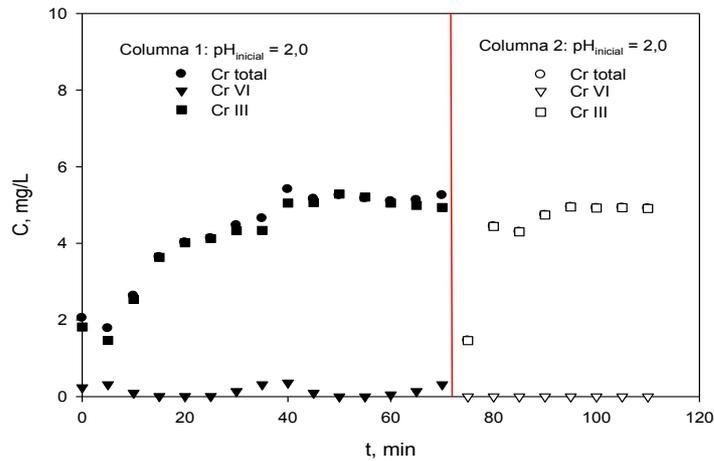
con el consumo de H^+ producido por las reacciones de reducción de Cr (VI) a Cr (III) y con la protonación de los grupos activos del adsorbente en presencia de un medio fuertemente ácido (Hernáinz et al., 2008a; Blázquez et al., 2009; Martín-Lara et al., 2010b; Shouman et al., 2013).

4.3.1.2. Biosorción de Cr (VI) en dos columnas

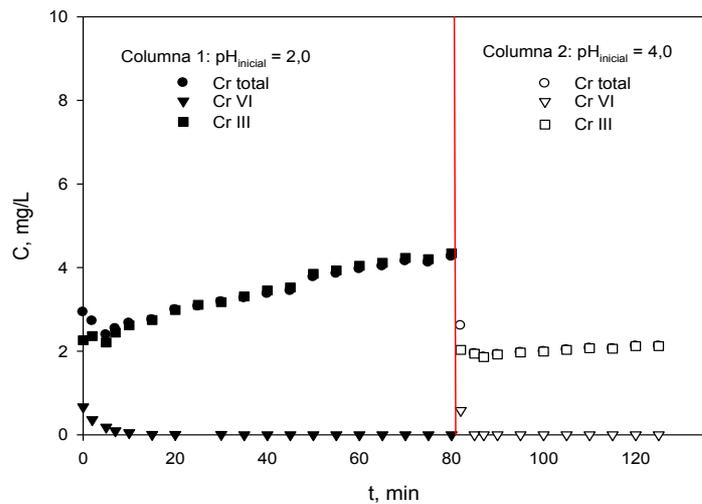
Como se ha mostrado anteriormente, a pesar de que es posible eliminar todo el Cr (VI) presente en la disolución bajo ciertas condiciones, el Cr (III) formado durante el proceso de reducción no ha podido ser retenido por el hueso de aceituna (en las condiciones de funcionamiento utilizadas), permaneciendo en la disolución final.

Por otra parte, como se ha indicado anteriormente, estudios previos (Blázquez et al., 2009; Kushwaha et al., 2012; López-García et al., 2013) han demostrado que el pH del medio es el factor más importante para la eliminación de cromo. De este modo, se ha comprobado cómo el Cr (VI) se elimina fácilmente de la disolución por el hueso de aceituna, a valores bajos de pH ($pH < 2$), mientras que el Cr (III) requiere valores de pH cercanos a 4 (Tabla 2.2).

Por ello, se plantearon una serie de experimentos en columna en dos etapas, sin modificación del pH del medio y modificando el pH de la disolución que alimenta a la segunda columna. Los resultados se muestran en la Figura 4.6.



A



B

Figura 4.6. Concentración final de Cr total, Cr (III) y Cr (VI) en el efluente vs. tiempo de contacto, para los experimentos en dos columnas: A) pH (1ª columna)= 2 / pH (2ª columna)= 2; B) pH (1ª columna)= 2 / pH (2ª columna)= 4.

Se observa que, en la primera columna, se consigue la eliminación total de Cr (VI) por el efecto combinado de dos procesos: la biosorción por parte del hueso de aceituna y la reducción de Cr (VI) a Cr (III), como ya se ha demostrado anteriormente. Sin embargo, en la segunda columna del primer experimento, donde no se modificó el pH, permaneciendo prácticamente igual al inicial (pH=2) no se produjo biosorción de Cr (III). La concentración de Cr (III) se mantuvo sin cambios desde los primeros 5 minutos, en un valor próximo a 5 mg/L, que coincide con la concentración de Cr (III) del efluente de salida de la primera columna. Sin embargo, en el segundo experimento, el pH del efluente de salida de la primera columna fue ajustado a un valor de 4, que es el óptimo encontrado para la eliminación de Cr (III). Se observa que la concentración de Cr (III) en el efluente de la segunda columna disminuye hasta un valor próximo a 2 mg/L que se mantiene prácticamente constante.

Sin embargo, no se consigue la eliminación total de cromo ya que si bien el efluente de salida de la segunda columna no contiene Cr (VI), presenta una concentración de Cr (III) cercana a 2 mg/L. La imposibilidad de retener todo el Cr (III) en la segunda columna puede estar relacionada con las especies presentes en la disolución. Las especies de cromo presentes en el medio dependen de muchos factores, y debe tenerse en cuenta que este Cr (III) fue obtenido a partir de una reacción de reducción de Cr (VI) y, como tal, las condiciones para su eliminación pueden ser diferentes. Por otro lado, la presencia de cationes tales como el Na^+ (formado a partir del NaOH usado para el ajuste del pH) puede interferir en la biosorción de los iones de

Cr (III) por parte de la biomasa (Elangovan et al., 2008b; Shuhong et al., 2014). Esta reducción en la biosorción podría deberse a la competencia entre otros cationes presentes en el medio y el Cr (III) por los sitios de unión.

Los resultados son similares a los ya obtenidos en el capítulo 2, llevados a cabo en discontinuo para analizar el mecanismo de retención de Cr (VI).

4.3.2. Experimentos con aguas residuales reales procedentes de la industria de galvanizado

Una vez analizada la biosorción de Cr (VI) con aguas residuales sintéticas, se realizaron ensayos con las aguas reales procedentes de la empresa de galvanizado. El proceso de biosorción propuesto en el presente estudio se evaluó con el efluente generado por la empresa, con el fin de plantearlo como una alternativa de tratamiento de aguas residuales cargadas con metales pesados para la propia industria.

4.3.2.1. Comprobación de la reproducibilidad de los resultados obtenidos con las aguas residuales sintéticas en las aguas residuales reales

Antes de proceder a la realización de los ensayos con aguas residuales reales, se realizó un experimento con estas mismas aguas para verificar la reproducibilidad de los resultados obtenidos con las aguas residuales sintéticas, descartando de este modo, la presencia de otros compuestos que

podieran interferir en el proceso de biosorción. Para ello, se realizó el mismo experimento con aguas sintéticas y reales, fijando las siguientes condiciones de operación: pH=2, caudal=4 ml/min, concentración inicial de Cr (VI)=10 mg/L; masa de biosorbente=15 g, temperatura=25 °C, tiempo de operación= 350 m. Los resultados se muestran en la Figura 4.7.

Se observa que los resultados obtenidos en ambos casos son muy similares, lo que indica, inicialmente, la reproducibilidad del comportamiento de la columna con las aguas reales.

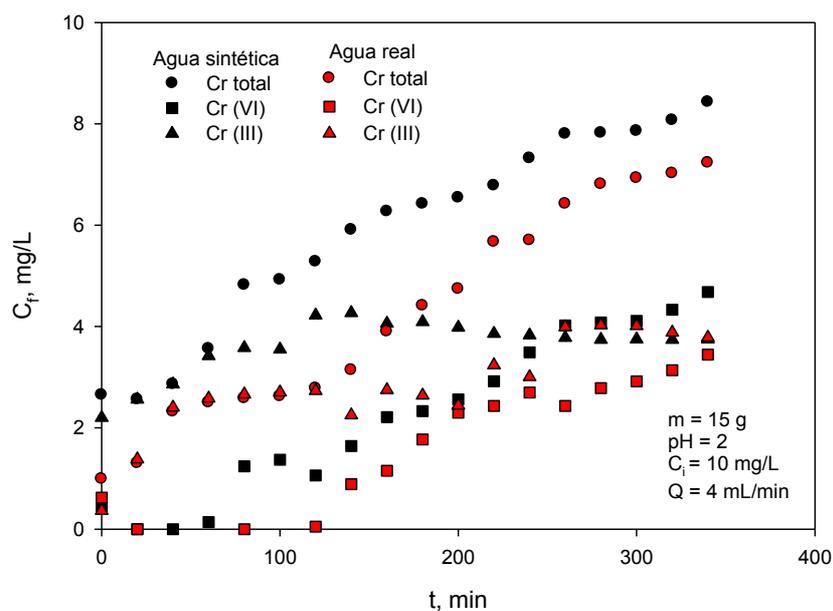


Figura 4.7. Concentración final de Cr total, Cr (III), and Cr (VI) en el efluente vs. tiempo de contacto para las aguas residuales sintéticas y las aguas reales.

4.3.2.2. Biosorción simultánea de Cr (VI), Cu (II) y Ni (II) en dos columnas de lecho fijo.

Los experimentos de biosorción utilizando dos mezclas diferentes de las tres muestras de aguas residuales industriales, se llevan a cabo de acuerdo con lo descrito en el apartado 4.2.5.2.

Los resultados de la primera opción de tratamiento (biosorción mediante dos columnas de relleno) se muestran en la Figura 4.8. En la primera columna, el pH se ajustó a 2 con el fin de eliminar el Cr (VI), mientras que en la segunda columna el pH se ajustó a 4 con el fin de eliminar el Cr (III) formado por la reducción de Cr (VI) en la primera columna, así como los iones de Cu (II) y Ni (II).

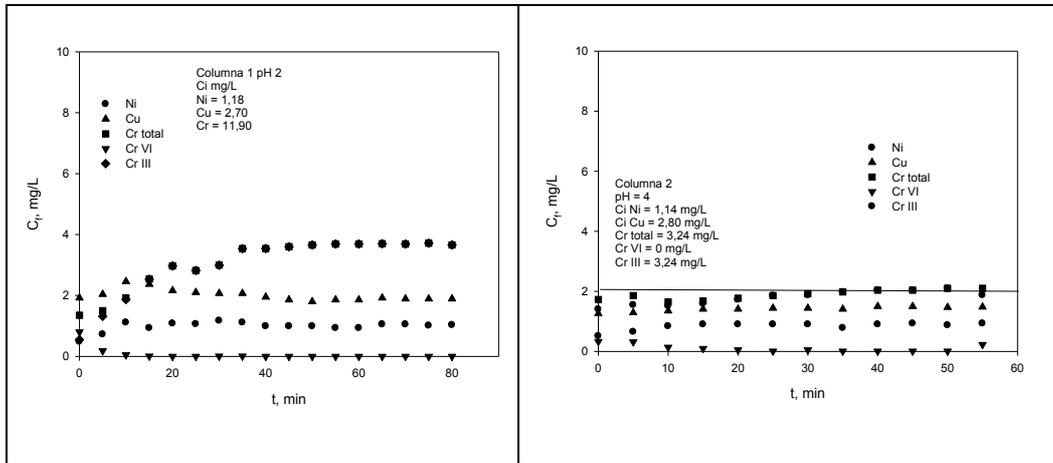
Se observa que, en la primera columna, el Cr (VI) se elimina completamente, apareciendo Cr (III) procedente de su reducción. Así mismo, se produce una pequeña eliminación de Ni (II) en los primeros minutos de operación de la columna, alcanzando posteriormente una concentración igual a la inicial en el efluente. Respecto al Cu (II), no se produce eliminación alguna en esta primera columna. El efluente resultante de la primera columna, sin Cr (VI) pero con una concentración total de Cr igual a 3,24 mg/L y prácticamente la misma concentración de Cu y Ni que la disolución inicial, se hace circular por la segunda columna. Se observa que, en la segunda columna, a pesar de que los metales pesados no se eliminan completamente del medio durante el tiempo todo el tiempo de operación, la concentración de todos los metales resulta ser igual o inferior a

2 mg/L. En concreto, las concentraciones finales de los metales en el efluente de la segunda columna son de 2,04, 1,48 y 0,93 mg/L para el Cr total, el Cu (II), y el Ni (II), respectivamente, al final del tiempo de operación.

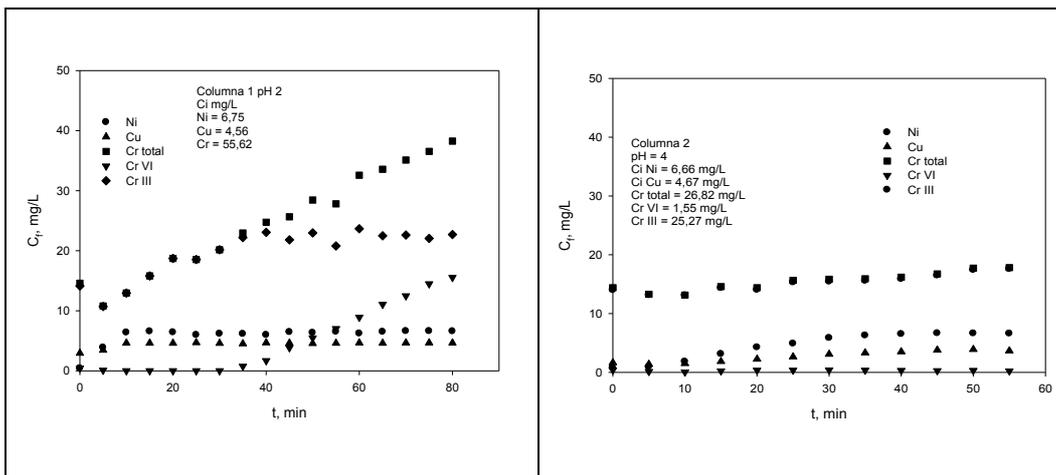
En cuanto a la segunda mezcla de aguas residuales, se observan resultados similares a la primera mezcla en relación al comportamiento de ambas en columnas. Así, en la primera columna de lecho fijo la mayor parte del Cr (VI) es eliminado, dejando una concentración de 1,55 mg/L en la solución final, que posteriormente pasa a la segunda columna. Estos resultados son los esperados, ya que las condiciones de operación en ambos casos, resultan ser las mismas, salvo las concentraciones iniciales de los metales, especialmente la de Cr (VI). Del mismo modo, la concentración total de Cr que permanece en la solución (que prácticamente corresponde a Cr (III)) aumenta a medida que avanzaba la operación en la primera columna. Por tanto, el agua residual que alimenta a la segunda columna presentaba una concentración de 26,82 mg/L. La retención de Cu (II) y Ni (II) por el hueso de aceituna se consigue en los primeros 5 minutos de la operación de la columna, aunque ambos metales alcanzan rápidamente sus concentraciones iniciales, lo que indica que esta primera columna no retiene prácticamente nada de estos dos elementos.

En la segunda columna, ocurre algo similar a la primera. Así, el Cu (II) y el Ni (II), son retenidos durante los primeros 15 minutos de operación. Transcurrido ese tiempo, la concentración de ambos metales aumenta rápidamente hasta alcanzar su valor inicial. Con respecto al cromo, su

concentración disminuye en los primeros minutos de operación, pasando de 26,82 mg/L a un valor cercano a 14 mg/L, que se mantiene prácticamente constante durante todo el tiempo de funcionamiento de la columna. Esto indica que parte del Cr (III) presente como resultado de la reducción de Cr (VI) en la primera columna, es retirado en la segunda columna, en las condiciones de operación fijadas. No obstante, se confirma que el Cr (III) no es eliminado en su totalidad por el hueso de aceituna, como ha sido previamente verificado mediante las pruebas con aguas residuales sintéticas también llevadas a cabo en dos columnas de lecho fijo.



A



B

Figura. 4.8. A) Concentración final de Cr total, Cr (III), Cr (VI), Ni, y Cu en el efluente vs. tiempo de contacto, en dos columnas para la mezcla de aguas reales: C_i Cr (VI)= 10 mg/L, C_i Cu (II)= 3 mg/L y C_i Ni (II)= 1 mg/L. B) Concentración final de Cr total, Cr (III), Cr (VI), Ni, y Cu en el efluente vs. tiempo de contacto, en dos columnas para la mezcla de aguas reales: C_i Cr (VI)= 50 mg/L, C_i Cu (II)= 5 mg/L y C_i Ni (II)= 5 mg/L.

4.3.2.3. Biosorción simultánea de Cr (VI), Cu (II), and Ni (II) en columna, posterior a la reducción de Cr (VI) a Cr (III)

Como se ha indicado anteriormente, la segunda opción de tratamiento de las aguas residuales reales planteada, contemplaba la reducción previa de Cr (VI) a Cr (III) mediante adición de meta-bi-sulfito sódico. Posteriormente, estas aguas residuales se mezclan con los efluentes conteniendo cobre y níquel y se llevan al proceso de biosorción en columna.

Los experimentos de biosorción se realizaron utilizando las mismas dos mezclas de aguas residuales utilizadas en la primera opción, descritas en el apartado 4.2.5.2., pero usando una sola columna de lecho fijo. Se seleccionó un pH inicial de 4 que es el valor óptimo para el Cr (III), el Cu (II) y el Ni (II), ya que, en este caso, no había Cr (VI) en la solución. Los resultados se muestran en la Figura 4.9.

En el primer experimento (con la primera mezcla), el cobre y el níquel son retenidos por el hueso aunque no se eliminan completamente. En el caso del Ni, se obtiene una concentración cercana a 0,6 mg/L, durante los primeros 50 minutos de funcionamiento de la columna, aumentado posteriormente hasta un valor cercano a la concentración inicial hasta el final de la operación. La concentración de Cu permanece constante durante todo el tiempo de funcionamiento de la columna con un valor cercano a 1,5 mg/L. Con respecto al cromo, no aparece Cr (VI) en la disolución, lo que confirma que la reducción efectuada previamente es completa.

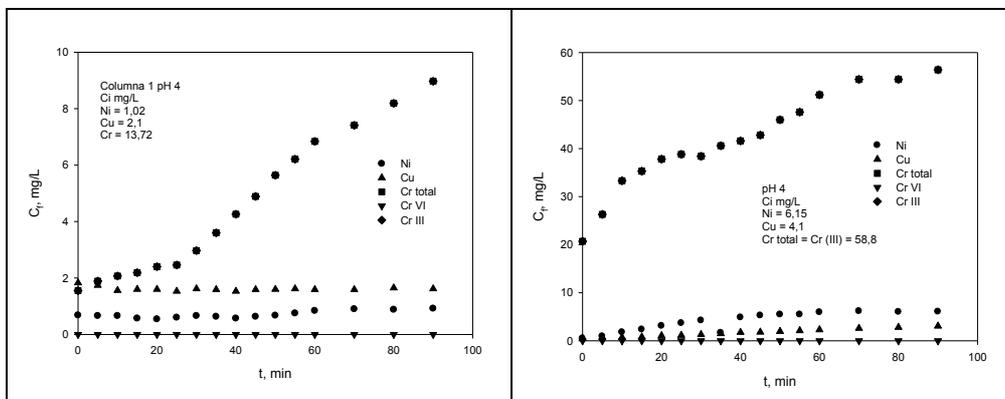


Figura 4.9. Concentración final de Cr total, Cr (III), Cr (VI), Ni (II), y Cu (II) en el efluente vs. tiempo de contacto, en columna simple posterior a la reducción de Cr (VI) a Cr (III), para las dos mezclas de aguas reales: A) C_i Cr (VI)= 10 mg/L, C_i Cu (II)= 3 mg/L y C_i Ni (II)= 1 mg/L. B) C_i Cr (VI)= 50 mg/L, C_i Cu (II)= 5 mg/L y C_i Ni (II)= 5 mg/L.

El Cr total (igual a Cr (III)) se elimina en gran parte por el hueso de aceituna, obteniéndose una concentración en los primeros 15 minutos de funcionamiento cercana a 2 mg/L, que aumenta hasta 8,97 mg/L al final del tiempo de operación, cuando se alcanza prácticamente la saturación de la columna.

En cuanto a los experimentos con la segunda mezcla, el Cr (III) aumenta progresivamente, pasando de un valor inicial de 20 mg/L a un valor final de 56,5 mg/L, cuando se alcanza la saturación de la columna. De la misma manera, tanto el Cu (II) como el Ni (II) son retenidos inicialmente por el hueso de aceituna. Así, a los 20 minutos de la operación, el efluente presentaba unas concentraciones de 1 mg/L de Cu (II) y 3 mg/L de Ni (II). Estas concentraciones aumentan progresivamente a medida que el tiempo de

operación transcurre. Finalmente, la saturación de la columna se alcanza para el Ni (II), pero no para el Cu (II), cuya concentración en el efluente de salida es de 3,05 mg/L al final del experimento.

Si se comparan los resultados obtenidos por el sistema de reducción (Figura 4.3, opción b) con los resultados obtenidos por el sistema de doble columna (Figura 4.3, opción a), se observa que en el primer caso no se consigue eliminar totalmente el Cr (III), permaneciendo en el efluente final una concentración por encima de los límites permitidos de vertido. Además, se debe de tener en cuenta los gastos adicionales que supone la reducción de Cr (VI) a Cr (III), por lo que inicialmente parece más favorable el uso del sistema propuesto en la opción a, es decir, un sistema de eliminación de los metales mediante dos etapas en columna de biosorción.

4.4. Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la eliminación de metales pesados presentes en aguas residuales reales procedentes de una industria de galvanizado. Los resultados muestran que la biosorción de metales pesados mediante hueso de aceituna en columnas de lecho fijo podría plantearse como una alternativa nueva y eficiente para depurar las aguas residuales industriales procedentes de este tipo de procesos. La importancia de desarrollar nuevos métodos de eliminación de metales pesados de las aguas residuales procedentes de la galvanización ha sido ampliamente reconocida, especialmente en el ámbito de las ciencias ambientales.

Los experimentos con aguas sintéticas realizados en columnas de lecho fijo, demuestran la eficacia de la eliminación de Cr (VI) mediante dos mecanismos paralelos: la biosorción de Cr (VI) y la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por el hueso de aceituna, con la presencia de Cr (III) en la fase acuosa. Se ha conseguido la eliminación total del Cr (VI) presente en las aguas residuales y una eliminación parcial de Cr (III), utilizando un proceso en dos etapas con columnas lecho fijo rellenas con hueso de aceituna y variando el pH del efluente que alimenta a cada una de las columnas (pH 2 en la 1ª columna y pH 4 en la segunda). Estos resultados revelan que el uso del hueso de aceituna en la eliminación de Cr (VI) mediante biosorción, podría plantarse como una alternativa a los sistemas convencionales.

Los experimentos llevados a cabo con aguas reales de la industria de galvanizado, que contienen cromo (VI), cobre (II) y níquel (II), confirman la posibilidad de aplicación de un proceso de biosorción con hueso de aceituna para el tratamiento de este tipo de efluentes. Al estudiar diversos procesos de biosorción para la depuración del efluente con la mezcla de los metales pesados, los mejores resultados se han obtenido mediante una biosorción simultánea de Cr (VI), Cu (II) y Ni (II) en doble columna de lecho fijo, sin reducción previa de Cr (VI) a Cr (III), similar al planteado con las aguas sintéticas.

Se puede concluir que el hueso de aceituna presenta un gran potencial como biosorbente de iones metálicos de aguas residuales de procesos de galvanizado y es una buena alternativa, ya que es eficiente, barato y ampliamente disponible.

Algunas desventajas que presentan las tecnologías convencionales de tratamiento de metales pesados son la producción de lodos tóxicos y su eliminación y/o tratamiento poco respetuoso con el medio ambiente. Por tanto, la eliminación o reducción de metales pesados en las aguas residuales hasta niveles seguros para el medio ambiente, de una manera efectiva, poco costosa y con un mínimo de impactos medioambientales, adquiere cada vez una mayor relevancia. Así pues, el proceso de biosorción propuesto en este trabajo podría proporcionar una alternativa para la sustitución de esos otros métodos ya existentes.

5. CONCLUSIONES

▪

Las conclusiones que se obtienen de este trabajo de investigación pueden presentarse en los tres puntos siguientes, coincidiendo con los tres principales capítulos de esta tesis:

1- Mecanismos implicados en la biosorción de Cr (VI) y Cr (III) mediante hueso de aceituna:

Los resultados del estudio de los mecanismos de eliminación de Cr (VI) y Cr (III) verifican que a valores de pH menores de 3, se produce un efecto combinado de biosorción y reducción de Cr (VI). Los experimentos mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) demuestran que el estado de oxidación del cromo unido al hueso sería principalmente Cr (III), lo que confirmaría la eliminación de Cr (VI) mediante un mecanismo de reducción-biosorción. No obstante, los resultados de los experimentos de desorción contemplan la posibilidad de que el Cr (VI) también haya sido retenido por el hueso, llegando a la conclusión de la existencia de dos mecanismos paralelos, el de “reducción-biosorción” y el de “biosorción aniónica y catiónica”.

En cuanto al estudio realizado sobre la eliminación de cromo total por biosorción en un proceso por etapas (eliminando el Cr (VI) en la primera

etapa y el Cr (III) en una segunda etapa, modificando el pH del medio), los resultados han puesto de manifiesto lo siguiente: que el Cr (III) obtenido en la primera etapa se elimina en menor porcentaje que cuando se parte de disoluciones que únicamente contienen Cr (III). Estos resultados indican que el Cr (III) formado en la primera etapa, podría estar en forma hidratada o formando un complejo que tendría dificultades para ser retenido por el hueso de aceituna.

2- Escalado del proceso de biosorción de Cr (VI) y Cr (III) mediante hueso de aceituna:

En primer lugar, se observa un aumento de la capacidad de retención del hueso de aceituna a medida que disminuye su tamaño de partícula, determinándose un tamaño óptimo, para su aplicación a escala industrial, inferior a 1.00 mm., sin realizar separación de tamaños de partículas por fracciones.

En cuanto al efecto del caudal de alimentación a la columna, altura de relleno y concentración inicial de metal en la biosorción de Cr (III) con hueso de aceituna, se observó lo siguiente: un aumento del caudal disminuye los tiempos de ruptura y saturación, reduciendo por tanto, el tiempo de funcionamiento útil de la columna; el aumento de la altura de relleno de la columna, aumenta la capacidad de adsorción del sistema por la presencia de más material adsorbente en la columna. A menor concentración de cromo inicial, el punto de saturación de la columna se alcanza más tarde, permitiendo el tratamiento de un volumen mayor de agua.

Los resultados de los experimentos del efecto de la altura de relleno en Cr (III) fueron ajustados al modelo BDST, obteniéndose que la capacidad de adsorción del lecho, N_0 , es similar en ambas columnas, aunque ligeramente superior en las columnas a escala de laboratorio, lo que podría indicar la reproducibilidad de los resultados al realizar el aumento de escala. Sin embargo, el valor de la constante de velocidad, K_a , que caracteriza la velocidad de transferencia de soluto desde la fase líquida a la fase sólida, es menor en las columnas a escala piloto, lo que podría relacionarse con una menor velocidad de retención de cromo.

Los resultados de los experimentos del efecto de la concentración inicial de Cr (III) se ajustaron a los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta para predecir las curvas de ruptura y determinar los parámetros cinéticos de columna. El modelo de Adams-Bohart reproduce de forma aceptable la fase inicial de la curva de ruptura para todas las concentraciones iniciales de Cr (III) analizadas, mientras que el modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce la curva de ruptura completa.

Respecto al estudio del efecto de los distintos parámetros analizados (caudal, altura de relleno y concentración inicial de metal), en la biosorción de Cr (VI), se obtienen resultados similares a los encontrados con Cr (III), si bien, la capacidad de biosorción debería considerarse como una capacidad de biosorción-reducción, al estar implicados los dos fenómenos. Por ello, puesto que la reducción también está relacionada con la cantidad de biosorbente, es difícil realizar un análisis comparativo entre la columna de

laboratorio y la piloto, atendiendo exclusivamente al valor de capacidad de biosorción.

En conclusión, los resultados del estudio realizado para determinar el efecto del aumento de escala en el proceso de biosorción de cromo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo, no verifican la reproducibilidad del proceso de biosorción de escala de laboratorio a una escala piloto y, por tanto, a una escala industrial. En este sentido, sería necesario realizar una mayor investigación, analizando todos los fenómenos que intervienen en el escalado del proceso y utilizando modelos más rigurosos para describir el comportamiento de la columna y predecir los resultados esperados con el aumento de escala.

3- Tratamiento de aguas reales mediante biosorción con hueso de aceituna:

En este trabajo se ha estudiado la eliminación de metales pesados presentes en aguas residuales reales procedentes de una industria de galvanizado.

Los experimentos con aguas sintéticas demostraron la posibilidad de eliminar el Cr (VI) mediante columnas de lecho fijo en un proceso de dos etapas: una primera etapa en la que se produjo la biosorción- reducción de Cr (VI) por parte del hueso de aceituna, a pH=2; una segunda etapa en la que se eliminó parcialmente el Cr (III) generado en la primera etapa, mediante el ajuste de pH a 4.

En el caso de las aguas reales, al comparar los métodos tradicionales de depuración (reducción de Cr (VI) a Cr (III), seguida de un tratamiento) con la biosorción en columna en dos etapas, se obtuvieron mejores resultados mediante el segundo método.

Los resultados de los experimentos de biosorción en columna de lecho fijo, mediante hueso de aceituna, demuestran la eficacia de este método en la eliminación de metales pesados, que junto a su bajo coste y el mínimo impacto ambiental, hacen que este método se plantee como una nueva alternativa a los tratamientos tradicionales de este tipo de aguas.

6. CONCLUSIONS

▪

The conclusions obtained from this research are presented in the following three sections, which coincide with the three main chapters of this thesis:

1- Mechanisms of hexavalent chromium removal from aqueous solutions by biosorption onto olive stone.

In this study, olive stone (OS) was evaluated as a possible biosorbent for the removal of toxic chromium (VI) from aqueous solutions. Cr (VI) and total Cr in the aqueous solution were analyzed. The results showed that, at pH values below 3, a combined effect of biosorption and reduction was involved in the Cr (VI) removal. XPS experiments verified that the oxidation state of the most chromium bound to natural OS was Cr (III). However, although the results of the XPS spectra confirmed that chromium retained in OS was mostly Cr (III) and these results suggest that the predominant mechanism in the elimination of Cr (VI) by OS is “biosorption-coupled reduction”, desorption experiments did not allow to conclude that no Cr (VI) was retained by OS and, therefore, can not be excluded the mechanism “anionic and cationic biosorption” as a removal mechanism of Cr (VI) by this biomaterial.

Finally, the possibility of total chromium removal by biosorption in a sequential-batch process was analyzed. The batch experiments were in two stages, carried out in order to remove Cr (VI) and Cr (III) derived from reduction of Cr (VI), indicated that Cr (III) obtained from the first stage is less removed by OS than when Cr (III) is removed in a simple biosorption experiment with aqueous solutions containing only Cr (III). These results are opposite to the expected results, and indicate that Cr (III) released in the first stage, could be in a hydrated compound or a complex, which could not be equally removed in these conditions by OS.

2- Effect of scale-up in chromium biosorption onto olive stone in a fixed bed column.

Firstly, it is observed that there is an increase in the OS capacity when decreasing the particle size, determining an optimal size from a viewpoint of industrial application, less than 1.00 mm, without separation of different particle size fractions.

Effects of flow rate, bed depth and initial chromium trivalent concentration on breakthrough curves were evaluated. The increase of flow rate, with constant solute concentration, decreased the useful column operation time. Thus, as the fluid flow rate increased the breakthrough and the exhaustion times decreased. Also, an increase on the biosorbent depth resulted in an increase in breakthrough time due to the presence of more sorbent material in the column and thus the higher sorption capacity of the system. Finally, as the solute concentration decreased, the saturation of the

column occurred later, and thus a later breakthrough curve was obtained, so that, larger volumes of solution could be treated.

The results of the study of the bed depth effect in Cr (III) were fitted to the model BDST, obtaining that the adsorptive capacity of the bed depth, N_0 , is similar in laboratory and pilot columns, although it seems to be slightly higher in laboratory columns, which may indicate the reproducibility of results when scaling up. However, the value of the rate constant, K_a , which characterizes the solute transfer rate from the liquid phase to the solid phase, is smaller in pilot scale columns, which could be related to lower chromium retention rate.

The experimental data obtained from the study of the initial concentration effect of Cr (III) were fitted to Adams–Bohart, Thomas, Yoon–Nelson and Dose-Response models to predict the breakthrough curves and to determine the column kinetic parameters. The initial region of breakthrough curve was well defined by Adams–Bohart model at all inlet Cr (III) concentrations, while the full description of breakthrough curve could be accomplished by Dose-Response model.

Regarding the study of the effect of various parameters examined (flow rate, bed depth and initial concentration of metal) in the biosorption of Cr (VI) similar results to those found with Cr (III) were obtained, although biosorption capacity should be considered as a biosorption-coupled reduction, since two phenomenas are involved. Therefore, since reduction is also related to the biosorbent amount, it is difficult to make a comparative

analysis between laboratory and pilot column, considering only the value of the biosorption capacity.

In conclusion, the results of the study of the scale-up effect in the chromium biosorption process with olive stone in a fixed bed column, can not verify the reproducibility of the biosorption process from laboratory scale to pilot scale and therefore, on an industrial scale. In this sense, it would be necessary to conduct further investigation, analyzing all the phenomena involved in the scale-up process and using more rigorous models to describe the behavior of the column and to predict the expected results with the scale- up.

3- Treatment of real electroplating wastewater by biosorption onto olive stone.

Removal of heavy metals from real wastewater streams of electroplating was tested. Experiments in fixed bed columns for the removal of single Cr (VI) demonstrated that the removal of Cr (VI) took place following two parallel mechanisms: the biosorption of Cr (VI) and the reduction of Cr (VI) to Cr (III) by the olive stone, appearing Cr (III) in the aqueous phase. It was possible to remove completely the Cr (VI) and partially the Cr (III) in a two stage process using two fixed-bed columns packed with olive stone only varying the pH of effluent fed to each column (the first column worked at pH 2 and the second column at pH 4 and fed with the effluent collected from first column). However, a total elimination of chromium was not achieved. The impossibility of retaining all Cr (III)

from the solution may be related to the species present in the solution. These results indicate that the use of olive stone could be a better alternative for the removal of Cr (VI) and subsequent reduction of Cr (VI) to Cr (III) from contaminated waters.

Finally, experiments with real electroplating wastewater containing chromium (VI), copper (II) and nickel (II) were performed, confirming the usability of the biosorption onto olive stone for this kind of effluent. When different biosorption processes were evaluated for purification of the effluent containing a mixture of heavy metals, the best results were obtained in simultaneous biosorption of Cr (VI), Cu (II), and Ni (II) in two fixed-bed columns, without previous reduction of Cr (VI) to Cr (III), which could imply a reduction in operating costs. We see that the olive stone has potential for being good metal ion sorbent for electroplating wastewater and is a good alternative, especially in developing countries since it is efficient, cheap and easily available. A major disadvantage with conventional treatment technology is the production of toxic chemical sludge and its disposal/treatment is not eco-friendly. Therefore, removal of toxic heavy metals to an environmentally safe level in a cost effective and environment friendly manner assumes great importance. The proposed biosorption process in two columns provides a viable solution towards the replacement of existing chemical treatment method.

7. BIBLIOGRAFÍA

A

Abbas, S.H., Ismail, I.M., Mostafa, T.M., Sulaymon, A.H., 2014. Biosorption of Heavy Metals: A Review. *Journal of Chemical Science and Technology*, 3(4), 74-102.

Aksu, Z., Gönen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39, 599-613.

Alaerts, G. J., Jitjaturant, V., Kelderman, P., 1989. Use of coconut shell based activated carbon for chromium (VI) removal. *Water of Science Technology*, 21(12), 1701-1704.

Albadarin, A.B., Al-Muhtasebb, A.H., Al-laqtah, N.A., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M., 2011. Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts, *Chemical Engineering Journal*, 169, 20-30.

Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Walker G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M., Khraisheh M., 2013. Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *Journal of Environmental Management*, 114, 190-201.

Anacleto, A.L., Carvalho, J.R., 1996. Mercury cementation from chloride solutions using iron, zinc and aluminium. *Minerals Engineering*, 9(4), 385-397.

Aravindhana, R., Fathima, A., Selvamurugan, M., Rao, J.R., Balachandran, U.N., 2012. Adsorption, desorption, and kinetic study on Cr (III)

removal from aqueous solution using *Bacillus subtilis* biomass. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 14, 727-735.

Aziz, H.A., Adlan, M.N., Ariffin, K.S., 2008. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: post-treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology*, 99, 1578-1583.

B

Ballav, N., Maity, A., Mishra, S.B., 2012. High efficient removal of chromium (VI) using glycine doped polypyrrole adsorbent from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 198-199, 536-546.

Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V., Bilyeuc, B., 2012. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 1-12, 223-224.

Banerjee, K., Ramesh, S.T., Nidheesh, P.V., Bharathi, K.S., 2012. A novel agricultural waste adsorbent, watermelon shell for the removal of copper from aqueous solutions. *Iranica Journal Energy Environment*, 3, 143-156.

Barakat, M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.

Bartkiewicz, B., 2006. *Oczyszczanie ścieków przemysłowych (Industrial Wastewater Treatment)*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, Poland.

Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V.V., Onyango, M.S., 2012. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 323-333.

Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G., 2009. The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. *Chemical Engineering Journal*, 148 (2-3), 473-479.

Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2010. Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid

waste from olive-oil production. *Chemical Engineering Journal*, 160, 615-622.

Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2011a. Batch and continuous packed column studies of chromium (III) biosorption by olive stone. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 30(4), 576-585.

Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G., Calero, M., 2011b. Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(5-6), 824-833.

Blázquez, G., Calero, M., Ronda, A., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2013. Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2754-2760.

Boddu, V.M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D., 2003. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environmental Science Technologies*, 37, 4449-4456.

Bohart, G.S., Adams, E.Q., 1920. Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, 42, 523-544.

Bohdziewicz, J., Bodzek, M., Wa, S.E., 1999. The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater. *Desalination*, 121, 139-47.

C

Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G., 2008. Equilibrium modelling of Cr (VI) biosorption by olive stone. *Transactions on Ecology and the Environment*, 109, 827-836.

Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2009. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 886-893.

Calero, M.; Hernáinz, F.; Blázquez, G.; Dionisio, E.; Martín-Lara, M.A., 2011. Evaluación de la biosorción de cobre con cáscara de almendra. *Afinidad*, 554, 274-284.

Casanova Parra, J.C., 2009. Ingeniería conceptual y básica de una planta piloto de adsorción para el estudio y evaluación de adsorbentes. Tesis Doctoral, Universidad Simón Bolívar, Venezuela.

Chapman, B., 2004. Transition Metals, Quantitative Kinetics and Applied Organic Chemistry. Nelson Thornes Ltd, United Kingdom.

Chaturanga, P.K.D., Priyantha, N., Iqbal, S.S., Iqbal, M.C.M., 2013. Biosorption of Cr(III) and Cr(VI) species from aqueous solution by *Cabomba caroliniana*: kinetic and equilibrium study. *Environmental Earth Sciences*, 70, 661-671.

Chen, G.H., 2004. Electrochemicals technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41.

Chhikara, S., Hooda, A., Rana, L., Dhankhar, R., 2010. Chromium (VI) biosorption by immobilized *Aspergillus niger* in continuous flow system with special reference to FTIR analysis. *Journal of Environmental Biology*, 31(5), 561-566.

Chiban, M., Soudani, A., Sinan, F., Persin, M., 2012. Wastewater treatment by batch adsorption method onto micro-particles of dried *Withania frutescens* plant as a new adsorbent. *Journal Environmental Management*, 95, 61-65.

Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G., 2000. Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*, 34(11), 2955-2962.

Coman, V., Robotin, B., Ilea, P., 2013. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 73, 229-238.

Cooney, D.O., 1999. Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres, INC., Boca Raton (Florida), USA.

Cotton, F.A., Wilkinson, G., 1980. Chromium, In: Advanced inorganic chemistry, a comprehensive text, John Wiley and Sons, Inc. New York, 719-736.

Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C., Ureña-Núñez, F., Chaparro-Mercado, M.C., Bilyeu, B., 2013. Modeling of lead (II) biosorption by off all spice in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal*, 228, 21-27.

D

Dambies, L., Guimon, C., Yiacoumi, S., Guibal, E., 2001. Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. *Colloides and Surfaces A*, 177, 203-214.

Divyasree, P., Braun, J.J., Subramanian, S., 2014. Comparative studies on the bioremediation of hexavalent and trivalent chromium using *Citrobacter freundii*: Part I-effect of parameters controlling biosorption. *International Journal of Environmental Research*, 8(4), 1127-1134.

E

Eccles, H., 1995. Removal of heavy metals from effluent streams - why select a biological process? *International Biodeterioration and Biodegradation*, 35, 5-16.

Elangovan, R., Philip, L., Chandraraj, K., 2008a. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: kinetics and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 100-112.

Elangovan, R., Philip. L., Chandraraj, K., 2008b. Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassus aethiopum*). *Chemical Engineering Journal*, 141, 99-111.

F

Farooq, U., Athar, M., Khan, M.A., Kozinski, J.A., 2013. Biosorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solutions: breakthrough curves and modeling studies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 845-854.

Feng, N., Guo, X., 2012. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 22, 1224-1231.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2003. Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 1(2), 135-139.

Fomina, M., Gadd, G.M., 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3-14.

Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-18.

G

Gadd, G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28.

García-Mendieta, A., Olguín, M.T., Solache-Ríos, M., 2012. Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica Lam*) for iron, manganese and iron–manganese from aqueous systems. *Desalination*, 284, 167-174.

García-Reyes, R.B., Rangel-Méndez, J.R., Alfaro-De la Torre, M.C., 2009. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical

characterization, sorption–desorption studies, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 845-854.

Geankoplis, C.J., 2003. Transport processes and separation process principles. 4th ed., Prentice Hall, NJ, USA.

Gonen, F., Serin, D.S., 2012. Adsorption study on orange peel: removal of Ni (II) ions from aqueous solution. *African of Journal Biotechnology*, 11, 1250-1258.

González Bermúdez, Y., Rodríguez Rico, I.L., Guibal, E., Calero, M., Martín-Lara, M.A., 2012. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization. *Chemical Engineering Journal*, 183, 68-76.

Goyal, P., Srivastava, S., 2009. Characterization of novel *Zea mays* based biomaterial designed for toxic metals biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1206-1211.

Gupta, V. K., Shrivastava, A. K., Neeraj, J., 2001. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra species*. *Water Research*, 35(17), 4079-408.

Gupta, V.K., Rastogi, A., 2008. Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 347-354.

H

Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G., 2008a. Comparative study of the biosorption of cadmium (II), chromium (III), and lead (II) by olive stone. *Environmental Progress*, 27(4), 469-478.

Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G., 2008b. Biosorption kinetic of Cr (VI) by olive stone. *Afinidad*, 65(538), 437-444.

Huang, H., Cao, L., Wan, Y., Zhang, R., Wang, W., 2012. Biosorption behavior and mechanism of heavy metals by the fruiting body of jelly fungus (*Auricularia polytricha*) from aqueous solutions. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 96, 829-840.

Hudaya, T., Marsha, A., Paramita, E., Andrean, S., Andrean, D., 2013. Effects of pH and photocatalyst concentration on hexavalent chromium removal from electroplating waste water by UV/TiO₂ photocatalysis. *Journal of Applied Sciences*, 13(4), 639-644.

Hutchins, R.A., 1973. New method simplifies design of activated-carbon systems. *Chemical Engineering*, 80 (19), 133-138.

I

Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., 2006. Adsorption, ion exchange and catalysis: Design of operations and environmental applications, Elsevier, Netherland.

J

Jain, M., Garg, V.K., Kadirvelu, K., 2009. Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr (VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 328-334.

K

Kanani, N., 2006. Electroplating: Basic, Principles, Processes and Practice. Elsevier Ltd, Netherlands.

Kannan, N., Veemaraj, T., 2010. Batch adsorption dynamics and equilibrium studies for the removal of Cd (II) ions from aqueous solution using jack fruit seed and commercial activated carbons—a comparative study. *Electronic Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry*, 9, 327-336.

Karakagh, R.M., Chorom, M., Motamedi, H., Yuse Kalkhajeh, Y.K., Oustan, S., 2012. Biosorption of Cd and Ni by inactivated bacteria isolated

from agricultural soil treated with sewage sludge. *Ecohydrology and Hydrobiology*, 12(3), 191-198.

Karaoglu, M.H., Zor, S., Ugurlu, M., 2010. Biosorption of Cr (III) from solutions using vineyard pruning waste. *Chemical Engineering Journal*, 159, 98-106.

Karimi, M., Shojaei, A., Nematollahzadeh, A., Abdekhodaie, M.J., 2012. Column study of Cr (VI) adsorption onto modified silica–polyacrylamide microspheres composite *Chemical Engineering Journal*, 210, 280–288.

Kavita, B., Limbachia, J., Keharia, H., 2011. Hexavalent chromium sorption by biomass of chromium tolerant *Pythium sp.* *Journal of Basic Microbiology*, 51, 173-182.

Kundu S., Gupta A.K., 2005. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As (V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). *Journal of Colloid Interface Science*, 290, 52–60.

Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.-H., Babel, S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83-98.

Kushwaha, S., Sreedhar, B., Sudhakar, P.P., 2012. A spectroscopic study for understanding the speciation of Cr on palm shell based adsorbents and their application for the remediation of chrome plating effluents. *Bioresource Technology*, 116, 15-23.

L

Lakshmipathiraj, P., Umamaheswari, S., Bhaskar Raju, G., Prabhakar, S., Caroling, G., Kato, S., Kojima, T., 2013. Studies on Adsorption of Cr (VI) onto *Strychnos potatorum* Seed from Aqueous Solution. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 32(1) 35-41.

Lim, A.P., Aris, A.Z., 2014. Review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. *Reviews in Environmental Science Biotechnology*, 13, 163-181.

Liu, H., Chen, B., Lana, Y., Cheng, Y., 2004. Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*. *Chemical Engineering Journal*, 97, 195-201.

Liu, T., Yang, X., Wang, Z.L., Yan, X., 2013. Enhanced chitosan beads-supported FeO-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers. *Water Research*, 47(17), 6691-6700.

López-García, M., Lodeiro, P., Herrero, R., Barriada J. L., Rey-Castro, C., David, C., Sastre de Vicente M.E., 2013. Experimental evidences for a new model in the description of the adsorption-coupled reduction of Cr (VI) by protonated banana skin. *Bioresource Technology*, 139, 181-189.

Lugo-Lugo, V., Barrera-Díaz, C., Ureña-Núñez, F., Bilyeu, B., Linares-Hernández, I., 2012. Biosorption of Cr (III) and Fe (III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. *Journal of Environmental Management*, 112, 120-127.

M

Marañón Maison, E., 1991. Eliminación de metales pesados de efluentes industriales mediante residuos de manzana químicamente modificados y resinas de intercambio iónico. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.

Martín-Lara, M.A., Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Tenorio, G., 2009. Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal*, 44, 151-159.

Martín-Lara, M.A., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Calero, M., 2010b. Sorption of Cr (VI) onto olive stone in a packed bed column: prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Journal of Environmental Engineering*, 136(12), 1389-1397.

Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Pérez, A., Calero, M., 2013. Development and characterization of biosorbents to remove heavy metals

from aqueous solutions by chemical treatment of olive stone. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 10809-10819.

Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Trujillo, M.C., Pérez, A., Calero, M., 2014. New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone. *Journal of Cleaner Production*, 81, 120-129.

Martín-Lara, M.A., Rodríguez Rico, I.L., Alomá Vicente, I.C., Blázquez, G., Calero, M., 2010a. Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. *Desalination*, 256, 58-63.

Martínez Nieto, L., Driss Alami, S.B., Hodaifa, G., Faur, C., Rodríguez, S., Giménez, J.A., Ochando, J., 2010. Adsorption of iron on crude olive stones. *Industrial Crops and Products*, 32, 467-471.

Mattuschka, B., Junghaus, K., Straube, G., 1993. Biosorption of metals by waste biomass, in *Biohydrometallurgical Technologies. Proceedings of the international biohydrometallurgical symposium*, Torma A.E., Apel, M.L., Brierley, C.L. (eds). The Minerals, Metals and Materials Society Warrendale, P.A.

Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., 2013. State of the Art for the Biosorption Process- a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170, 1389-1416.

Mikhlyonov, I., Averbuch, A., Tumarkina, E., Furmer, I., 1979. *Chemical Technology, Part I*, 3rd Edition, MIR Publishers, Moscow.

Mohammadi, T., Mohebb, A., Sadrzadeh, M., Razmi, A., 2005. Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 41, 73-82.

Montazer-Rahmati, M.M., Rabbani, P., Abdolali, A., Keshtkar, A.R., 2011. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 401-407.

Moreno-Piraján, J.C., Rangel, D., Amaya, B., Vargasb, E.M., 2008. Design and construction of equipment to make adsorption at pilot plant scale of heavy metals. *Verlag der Zeitschrift für Naturforsch*, 63a, 453-461.

Mosa, A.A., El-Ghamry, A., Trüby, P., 2011. Chemically modified crop residues as a low-cost technique for the removal of heavy metal ions from wastewater. *Water Air Soil Pollution*, 217, 637-647.

Moussavi, G., Barikbin, B., 2010. Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, 162, 893-900.

Murphy, V., Tofail, S.A.M., Hughes, H., McLoughlin, P., 2009. A novel study of hexavalent chromium detoxification by selected seaweed species using SEM-EDX and XPS analysis. *Chemical Engineering Journal*, 148, 425-433.

Muxel, A.A., Gimenez, S.M.N., Almeida, F.A.S., Alfaya, R.V.S., Alfaya, A.A.S., 2011. Cotton fiber/ZrO₂, a new material for adsorption of Cr (VI) ions in water. *Clean –Soil Air Water*, 39, 289-295.

N

Netzahuatl-Muñoz, A.R., Guillén-Jiménez, F.M., Chávez-Gómez, B., Villegas-Garrido, T.L., Cristiani-Urbina, E., 2011. Kinetic Study of the Effect of pH on Hexavalent and Trivalent Chromium Removal from Aqueous Solution by *Cupressus lusitanica* Bark. *Water, Air, & Soil Pollution An International Journal of Environmental Pollution*, 223, 625-641.

Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y., Li, Q., Nguyen, T.V., 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148, 574-585.

O

Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., Modise, S.J., 2010. Biosorption of Cu (II) and Pb (II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder. *Journal of Environmental Management*, 91, 1674-1685.

Oliveira, R.C., Palmieri, M.C., García, O., 2011. Biosorption of Metals: State of the Art, General Features, and Potential Applications for Environmental and Technological Processes. Progress in Biomass and Bioenergy Production. Edited by Syed Shahid Shaukat, Croacia. ISBN 978-953-307-491-7.

Ong, S.K., Bhandari, S. R., Champagne, P., Tyagi, A., R. D., Lo, I. M.C., 2008. Natural Processes and Systems for Hazardous Waste Treatment, American Society of Civil Engineers Publications, Preston, VA. ISBN: 13:978-0-7844-0939-8.

Orescanina, V., Kollara, R., Mikelicb, I.L., Nada, K., 2013. Electroplating wastewater treatment by the combined electrochemical and ozonation methods. *Journal of Environmental Science Health, A* 48(11), 1450-1455.

P

Padmesh T.V.N., Vijayaraghavan K., Sekaran G., Velan M., 2005. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*, *Journal of Hazardous Materials*, 125, 121-129.

Pagnanelli, F., Espósito, A., Toro, L., Veglió, F., 2003. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water Resources*, 37, 627-633.

Park, D., Yun, Y.S., Park, J.M., 2004. Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. *Environmental Science and Technology*, 38, 4860-4864.

Park, D., Ahn, C.K., Kim, Y.M., Yun, Y.-S., Park, J.M., 2008a. Enhanced abiotic reduction of Cr(VI) in a soil slurry system by natural biomaterial addition. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 422-427.

Park, D., Lim, S.-R., Yun, Y.-S., Park, J.M., 2007b. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere*, 70, 298-305.

Park, D., Yun, Y.-S., Ahn, C.K., Park, J.M., 2007a. Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. *Chemosphere*, 66, 939-946.

Park, D., Yun, Y.-S., Kim, J.Y., Park, J.M., 2008b. How to study Cr(VI) biosorption: Use of fermentation waste for detoxifying Cr (VI) in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 136, 173-179.

Park, D., Yun, Y., Park, J.M., 2010. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.

Pérez Marín, A.B., 2009. Biosorción de Cadmio, Cinc y Cromo sobre residuos de Naranja. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.

Puentes-Cárdenas, I.J., Pedroza-Rodríguez, A.M., Navarrete-López, M., Villegas-Garrido, T.L., Cristiani-Urbina, E., 2012. Biosorption of trivalent chromium from aqueous solutions by *Pleurotus ostreatus* biomass. *Environmental Engineering and Management Journal*, 11(10), 1741-1752.

R

Ramachandra, T.V., Ahalya, N., Kanamadi, R.D., 2005. Biosorption: Techniques and Mechanisms. CES Technical Report 110 Centre for Ecological Sciences, Indian Institute of Science, Bangalore.

Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Calero, M., Blázquez, G., 2013. Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. *Ecological Engineering*, 58, 278-285.

Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Bachs, N.M., Calero, M., 2014. Copper biosorption in the presence of lead onto olive stone and pine bark in batch and continuous systems. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33(1), 192-204.

Rouibaha, K., Meniai, A.-H., Rouibaha, M.T., Deffousa, L., Bencheikh Lehocinea, M., 2010. Chromium (VI) and cadmium (II) removal from aqueous solutions by olive stones. *Desalination Water Treatment*, 16, 393-401.

S

Saeid, A., Chojnacka, K., Korczyński, M., Korniewicz, D., Dobrzański, Z., 2013. Biomass of *Spirulina maxima* enriched by biosorption process as a new feed supplement for swine. *Journal of Applied Phycology*, 25, 667-675.

Saha, B., Orvig, C., 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Review*, 254, 2959-2972.

Sahmoune, M.N., Louhab, K., Boukhiar, A., 2011. Advanced biosorbents materials for removal of chromium from water and wastewaters. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 30, 284-293.

Samuel, J., Pulimi, M., Paul, M.L., Maurya, A., Chandrasekaran, N., Mukherjee, A., 2013. Batch and continuous flow studies of adsorptive removal of Cr (VI) by adapted bacterial consortia immobilized in alginate beads. *Bioresource Technology*, 128, 423-430.

Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Thilakavathi, M., Iyer, P.V.R., Velan, M., 2006. Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc (II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 791-799.

Sepehr, M. N., Zarrabi, M., Amrane, A., Samarghandi, M. R., 2013. Removal of Cr (III) from model solutions and a real effluent by *Phanerochaete chrysosporium* isolated living microorganism: equilibrium and kinetics. *Desalination and Water Treatment*, 51, (28-30), 5627-5637.

Sharma, A., Bhattacharyya, K.G., 2005. Adsorption of chromium (VI) on *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. *Adsorption*, 10, 327-338.

Sharma, R., Singh, B., 2013. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using modified rice straw in a fixed bed column, *Bioresource Technology*, 146, 519-524.

Shen, Y.S., Wang, S.L., Huang, S.T., Tzou, Y.M., Huang, J.H., 2010. Biosorption of Cr(VI) by coconut coir: spectroscopic investigation on the reaction mechanism of Cr(VI) with lignocellulosic material. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 160-165.

Shokri Khoubestani, R., Mirghaffari, N., Farhadian, O., 2014. Removal of three and hexavalent chromium from aqueous solutions using a microalgae biomass-derived biosorbent. *Environmental Progress Sustainable Energy*. DOI: 10.1002/ep.12071.

Shouman, M.A., Fathy, N.A., Khedr, S.A., Attia, A.A., 2013. Comparative biosorption studies of hexavalent chromium ion onto raw and modified palm branches. *Advances in Physical Chemistry*, ID 159712, 1-9.

Shuhong, Y., Meiping, Z., Hong, Y., Han, W., Shan, X., Yan, L., Jihui, W., 2014. Biosorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{6+} by a novel exopolysaccharide from *Arthrobacter ps-5*. *Carbohydrate Polymers*, 101, 50-56.

Silva, B., Figueiredo, H., Quintelas, C., Neves, I.C., Tavares T., 2012. Improved biosorption for Cr (VI) reduction and removal by *Arthrobacter viscosus* using zeolite. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 74, 116-123.

Smith, J.M., 1981. *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd Edition, McGraw-Hill, International Editions.

Sochacki, A., Surmacz-Gorska, J., Faure, O., Guy, B., 2014. Polishing of synthetic electroplating wastewater in microcosm upflow constructed wetlands: effect of operating conditions. *Chemical Engineering Journal*, 237, 250-258.

Suksabye, P., Thiravetyan, P., 2012. Cr (VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith. *Journal of Environmental Management*, 102, 1-8.

Sulaymon, A.H., Ebrahim, S.E., Mohammed-Ridha, M.J., 2013. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic biosorption of Pb (II), Cr (III), and Cd (II) ions by dead anaerobic biomass from synthetic wastewater. *Environmental Science and Pollution Research International*, 20(1), 175-187.

T

Taha, G.M., Arifien, A.E., El-Nahas, S., 2011. Removal efficiency of potato peels as a new biosorbent material for uptake of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) from the aqueous solutions. *Journal of Solid Waste Technology and Management*, 37, 128-140.

Tamiselvan, N., Saurav, K., Kannabiran, K., 2012. Biosorption of Cr (VI), Cr (III), Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions by *Sargassum wightii* and *Caulerpa racemosa* algal biomass. *Journal of Ocean University of China*, 11(1), 52-58.

Tenorio Rivas, G., 2006. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Thomas, H.C., 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society*, 66, 1664-1666.

Tiwari, R.K., Ghosh, S.K., Rupainwar, D.C., Sharma, Y.C., 1993. Managing aqueous solutions rich in Mn(II): An inexpensive technique. *Colloids and Surfaces*, 70, 131-137.

Tobin, J.M., Cooper, D.G., Neufield, R.J., 1984. Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus*. *Applied and Environmental Microbiology*, 47, 821-24.

Torras, J., Buj, I., Rovira, M., De Pablo J., 2012. Chromium recovery from exhausted baths generated in plating processes and its reuse in the tanning industry. *Journal of Hazardous Materials*, 209-210, 343-347.

Tsezos, M., 2001. Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy*, 59, 241-243.

U

Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F., 2002. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology*, 85, 155-158.

V

Vankar, P.S., Sarswat, R., Dwivedi, A.K., Sahu, R.S., 2013. An assessment and characterization for biosorption efficiency of natural dye waste. *Journal of Cleaner Production*, 60, 65-70.

Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Chaudhary, D.S., Hung, Y.T., 2004. Physico-chemical treatment processes for water reuse. In: Wang, L.K., Hung, Y.T., Shammas, N.K. (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, vol. 3. Humana Press, New Jersey, 635-676.

Vimala, R., Das, N., 2009. Biosorption of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 376-382.

Vinodhini, V., Das, N., 2010. Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust. *Desalination*, 264, 9-14.

Vijayaraghavan, K., Prabu, D., 2006. Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper (II) removal from aqueous solutions: application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 558-564.

Viraraghavan, T., Srinivasan, A., 2011. Fungal Biosorption and Biosorbents. In *Microbial Biosorption of Metals*. Springer Netherlands, ISBN 978-94-007-0442-8, 143-158.

Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 203-216.

Volesky, B., 2003. Sorption and Biosorption. BV Sorbex. ISBN-0973298308, 9780973298307.

Volesky, B., 2007. Biosorption and me. *Water research*, 41, 4017-4029.

Volesky, B., Naja, G., 2005. Biosorption: Application Strategies. In Proceedings of the 16th Internat. Biotechnol. Symp. (ISBN #0-920051-17-1), Harrison, S.T.L., Rawlings, D.E. and Petersen, J., eds. IBS – Compress Co., Cape Town, South Africa, 531-542.

W

Wang, C., Ren, X., Li, W., Hou, Z., Ke, C., Geng, Q., 2013a. Adsorption of zinc and copper heavy metal ions from smelting wastewater using modified lava particles. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22, 6, 1863-1869.

Wang, L., Xiong, X., Fan, Z., Zhang, G., Wang, Z., 2013b. Advanced treatment of electroplating wastewater by nanofiltration membrane technology. *Applied Mechanics Materials*, 378, 318-321.

Wasi, S., Tabrez, S., Ahmad, M., 2013. Toxicological effects of major environmental pollutants: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 2585-2593.

Witek-Krowiak, A., Harikishore Kumar Reddy, D., 2013. Removal of microelemental Cr (III) and Cu (II) by using soybean meal waste –Unusual isotherms and insights of binding mechanism. *Bioresource Technology*, 127, 350-357.

X

Xu, H., Chen, Y., Huang, H., Liu, Y., Yang, Z., 2013. Removal of Lead (II) and Cadmium (II) from Aqueous Solutions Using Spent *Agaricus bisporus*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91, 421-431.

Xu, Z., Cai, J-G., Pan, B-C, 2013. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University-Science A (Applied Physics & Engineering)*, 14(3), 155-176.

Y

Yan, G.Y., Viraraghavan, T., Chem, M., 2001. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science and Technology*, 19, 25-43.

Yoon, Y.H., Nelson, J.H., 1984. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45, 509-516.

Yu, M.G., Chen, Y.X., 2010. Biosorption of heavy metals from solution by tea waste: A review. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 21, 505-513.

Yun, Y.S., Park, D., Park, J. M., Volesky, B., 2001. Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass. *Environmental Science Technology*, 35, 4353-4358.

Z

Zhao, X., Wang, H., Chen, F., Mao, R., Liu, H., Qu, J., 2013. Efficient treatment of an electroplating wastewater containing heavy metal ions, cyanide, and organics by H₂O₂ oxidation followed by the anodic Fenton process. *Water Science Technology*, 68(6), 1329-1335.

8. ANEXOS

8.1. Anexo I. Datos experimentales

Tabla A.I.1. Datos correspondientes a la Figura 2.2. Efecto del pH en la cantidad de Cr (VI) y Cr total, retenidos por el hueso de aceituna y el porcentaje de eliminación de ambos.

pH	q_t (mg/g)		% Eliminado	
	Cr total	Cr (VI)	Cr total	Cr (VI)
1,0	0,386	0,711	49,50	99,00
1,5	0,386	0,707	52,00	99,00
2,0	0,307	0,571	43,00	80,00
3,0	0,096	0,104	13,50	14,50
4,0	0,018	0,028	2,50	3,90

Tabla A.I.2. Datos correspondientes a la Figura 2.5. Porcentaje de Cr (VI) y Cr total, desorbidos con diferentes agentes desorbentes a distintas concentraciones.

Agente desorbente	Cr (VI) (%)	Cr total (%)
H ₂ SO ₄ 0,1 M	1,853	10,454
H ₂ SO ₄ 0,3 M	0,983	16,568
H ₂ SO ₄ 0,5 M	0,983	18,540
NaOH 0,1 M	9,682	10,256
NaOH 0,3 M	11,422	11,637
NaOH 0,5 M	14,032	14,990
HNO ₃ 0,1 M	0,113	0,000
HNO ₃ 0,3 M	0,000	8,679
HNO ₃ 0,5 M	0,983	28,424
HCl 0,1 M	0,983	0,000
HCl 0,3 M	1,853	2,564
HCl 0,5 M	0,983	3,156
CH ₃ COOH 0,1 M	0,000	0,592

Tabla A.I.2 (continuación).

Agente desorbente	Cr (VI) (%)	Cr total (%)
CH ₃ COOH 0,3 M	0,983	0,000
CH ₃ COOH 0,5 M	4,463	6,903
HOCCOOH 0,1 M	0,812	36,596
HOCCOOH 0,3 M	0,243	39,575
HOCCOOH 0,5 M	2,120	58,298

Tabla A.I.3. Datos correspondientes a la Figura 2.6. Porcentaje desorbido de Cr (VI) y Cr total con diferentes agentes a concentraciones de 1 M y 2 M.

Agente desorbente	Cr (VI) (%)	Cr total (%)
NaOH 1 M	16,642	21,105
NaOH 2 M	31,361	32,347
HNO ₃ 1 M	0,983	39,842
HNO ₃ 2 M	0,197	60,947
KOH 1 M	20,122	26,825
KOH 2 M	28,008	30,967
HOCCOOH 1 M	5,874	94,468
HOCCOOH 2 M	7,787	97,447

Tabla A.I.4. Datos correspondientes a la Figura 3.4. Concentraciones finales de Cr total, Cr (VI) y Cr (III) frente a tiempo de contacto, para cinco fracciones de tamaño de partícula diferentes.

Tiempo (min)	0,250-0,355 mm			0,355-0,500 mm			0,500-0,750 mm			0,750-1,000 mm			1,000-2,000 mm		
	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
0	3,870	1,594	2,276	4,970	1,902	3,068	4,710	2,260	2,450	5,640	3,180	2,460	5,700	1,200	4,500
20	4,050	0,976	3,074	4,050	0,800	3,250	5,540	3,710	1,830	7,350	5,170	2,180	6,900	3,840	3,060
40	4,220	1,241	2,979	4,950	1,638	3,312	5,730	3,400	2,330	7,680	5,120	2,560	7,680	5,780	1,900
60	4,280	2,211	2,069	5,110	2,696	2,414	6,150	4,550	1,600	7,830	6,270	1,560	7,800	6,360	1,440
80	4,420	2,917	1,503	5,880	3,446	2,434	6,850	4,990	1,860	8,120	6,800	1,320	7,980	6,750	1,230
100	4,770	3,093	1,677	6,570	4,461	2,109	7,470	5,390	2,080	8,120	7,460	0,660	8,100	7,240	0,860
120	5,100	4,152	0,948	6,960	5,210	1,750	8,190	5,880	2,310	8,450	7,460	0,990	8,220	7,420	0,800
140	5,190	4,152	1,038	7,220	5,607	1,613	8,610	6,270	2,340	8,350	7,550	0,800	8,310	7,720	0,590
160	6,030	5,034	0,996	7,410	5,784	1,626	8,760	6,450	2,310	8,600	7,720	0,880	8,250	7,630	0,620
180	6,240	5,431	0,809	7,770	6,048	1,722	8,520	6,720	1,800	8,390	7,240	1,150	8,130	7,810	0,320
200	6,390	5,210	1,180	7,980	6,225	1,755	8,760	6,620	2,140	8,450	7,720	0,730	8,430	8,030	0,400
220	6,570	5,343	1,227	8,250	6,710	1,540	8,620	6,840	1,780	8,630	8,080	0,550	8,340	7,640	0,700
240	6,840	6,004	0,836	8,040	6,622	1,418	8,550	6,540	2,010	8,710	8,650	0,060	8,330	8,030	0,300
260	7,140	6,225	0,915	8,100	6,754	1,346	8,560	6,800	1,760	8,670	8,000	0,670	8,400	8,650	0,000
280	7,380	6,375	1,023	8,060	6,886	1,174	8,700	6,670	2,030	8,760	8,000	0,760	8,400	8,650	0,040

Tabla A.I.5. Datos correspondientes a la Figura 3.5. Curvas de ruptura de Cr (VI) para las distintas fracciones de tamaño de partícula.

Tiempo (min)	C_t/C_i (Cr VI)					
	<1,00 mm	0,250- 0,355 mm	0,355- 0,500 mm	0,500- 0,750 mm	0,750- 1,000 mm	1,000- 2,000 mm
0	0,029	0,153	0,178	0,212	0,294	0,112
20	0,000	0,093	0,075	0,347	0,479	0,359
40	0,023	0,119	0,153	0,318	0,474	0,540
60	0,129	0,212	0,252	0,426	0,581	0,594
80	0,270	0,279	0,323	0,467	0,630	0,630
100	0,358	0,296	0,418	0,505	0,691	0,676
120	0,350	0,398	0,488	0,551	0,691	0,693
140	0,367	0,398	0,525	0,587	0,699	0,721
160	0,424	0,482	0,542	0,604	0,715	0,712
180	0,477	0,520	0,566	0,629	0,670	0,729
200	0,535	0,499	0,583	0,620	0,715	0,750
220	0,543	0,512	0,628	0,640	0,748	0,713
240	0,535	0,575	0,620	0,612	0,801	0,750
260	0,539	0,596	0,632	0,637	0,741	0,808
280	0,561	0,609	0,645	0,625	0,741	0,811
300	0,592	0,613	0,649	0,640	0,741	0,813
320	0,600	0,647	0,657	0,657	0,723	0,810
340	0,627	0,617	0,649	0,669	0,756	0,775
360	0,645	0,647	0,649	0,669	0,777	0,780
380	0,675	0,660	0,649	0,711	0,772	0,785
400	0,671	0,647	0,674	0,736	0,760	0,796
420	0,710					
440		0,651	0,657	0,735	0,772	0,781

Tabla A.I.6. Datos correspondientes a la Figura 3.7 Representación de la modificación de caudal en relación al tiempo, para los distintos tamaños de partícula estudiados.

Tiempo (min)	Q (mL/min)					
	<1,00 mm	0,250- 0,355 mm	0,355- 0,500 mm	0,500- 0,750 mm	0,750- 1,000 mm	1,00- 2,00 mm
0	3,900	3,400	2,900	3,800	4,000	4,000
1	4,000	3,500	3,100	3,500	4,000	4,000
5	4,200	3,200	3,100	3,800	4,000	3,800
10	3,800	3,000	3,000	3,800	4,100	4,000
15	3,900	2,900	3,200	3,800	3,900	3,900
20	4,000	2,700	3,100	3,600	4,000	4,000
30	4,100	2,500	2,500	3,300	3,900	3,900
40	4,000	2,400	2,200	3,200	3,900	4,000
50	3,900	2,400	2,300	3,400	4,000	4,000
60	3,800	2,400	2,300	3,300	3,500	3,800
70	3,600	2,400	2,300	3,400	3,900	3,900
80	3,500	2,400	2,200	3,100	4,000	3,900
90	3,500	2,400	2,200	3,000	4,000	4,000

Tabla A.I.7. Datos correspondientes a la Figura 3.8. Curvas de ruptura de la biosorción de Cr (III) por el hueso de aceituna para tres caudales (14, 28 y 46 mL/min).

Q= 14 mL/min		Q= 28 mL/min		Q= 46 mL/min	
Tiempo (min)	Cr (III) (C _t /C _i)	Tiempo (min)	Cr (III) (C _t /C _i)	Tiempo (min)	Cr (III) (C _t /C _i)
0	0,002	0	0,010	0	0,038
5	0,020	5	0,035	5	0,044
10	0,022	10	0,064	10	0,063
15	0,020	15	0,079	15	0,073
20	0,026	20	0,086	20	0,083
25	0,029	25	0,102	25	0,109
30	0,034	30	0,113	30	0,147
35	0,041	35	0,130	35	0,182
40	0,040	40	0,137	40	0,219
45	0,038	45	0,149	45	0,260
50	0,038	50	0,161	50	0,286
55	0,038	55	0,171	55	0,332
60	0,037	60	0,175	60	0,370
70	0,038	70	0,197	70	0,425
80	0,038	80	0,210	80	0,471
90	0,039	90	0,223	90	0,478
100	0,040	100	0,242	100	0,523
110	0,042	110	0,254	110	0,561
120	0,042	120	0,263	120	0,573
135	0,044	135	0,274	135	0,633
150	0,046	150	0,284	150	0,633
165	0,048	165	0,295	165	0,679
180	0,050	220	0,327	180	0,712
195	0,052	230	0,336	195	0,742
210	0,052	240	0,357	210	0,754
225	0,054	250	0,366	225	0,750
240	0,059	260	0,378	240	0,756
285	0,079	270	0,393	255	0,768
300	0,092	280	0,409	270	0,786
315	0,097	290	0,424	285	0,808
330	0,118	300	0,434	300	0,806
345	0,134	310	0,444	315	0,836
360	0,127	320	0,450	330	0,826

Tabla A.I.7 (continuación).

Q= 14 mL/min		Q= 28 mL/min		Q= 46 mL/min	
Tiempo (min)	Cr (III) (C _t /C _i)	Tiempo (min)	Cr (III) (C _t /C _i)	Tiempo (min)	Cr (III) (C _t /C _i)
375	0,159	330	0,463	345	0,834
390	0,142	340	0,475	360	0,828
405	0,166	350	0,488	375	0,812
420	0,174	360	0,502	390	0,857
435	0,194	370	0,507	405	0,869
450	0,212	380	0,517	420	0,854
465	0,234	390	0,532	435	0,872
480	0,249	400	0,549	450	0,867
495	0,252	410	0,560	465	0,859
510	0,261	420	0,577	480	0,874
525	0,290	430	0,589	495	0,872
540	0,307	440	0,600	510	0,874
555	0,321	450	0,608	525	0,869
570	0,333	460	0,623	540	0,872
		470	0,630	555	0,874
		480	0,638	570	0,903
		490	0,653		
		500	0,655		
		510	0,665		
		525	0,672		
		540	0,680		
		555	0,690		
		570	0,701		

Tabla A.I.8. Datos correspondientes a la Figura 3.9. Curvas de ruptura obtenidas en columna a escala de laboratorio y a escala piloto, utilizando condiciones de operación equivalentes (a escala de laboratorio: $C_i = 10$ mg/L; $Q = 6$ mL/min; $Z = 8.9$ cm.; a escala piloto: $C_i = 10$ mg/L; $Q = 46$ mL/min; $Z = 42.5$ cm).

Cr (VI) (C_t/C_i)			
Tiempo (min)	Escala piloto	Tiempo (min)	Escala laboratorio
0	0,038	0	0,037
5	0,044	5	0,229
10	0,063	10	0,343
15	0,073	15	0,394
20	0,083	20	0,455
25	0,109	25	0,459
30	0,147	30	0,465
35	0,182	35	0,480
40	0,219	40	0,512
45	0,260	45	0,553
50	0,286	50	0,563
55	0,332	55	0,571
60	0,370	60	0,597
70	0,425	75	0,605
80	0,471	90	0,623
90	0,478	105	0,655
100	0,523	120	0,683
110	0,561	150	0,754
120	0,573	180	0,789
135	0,633	210	0,802
150	0,633	240	0,816
165	0,679	300	0,836
180	0,712	360	0,841
195	0,742	405	0,864
210	0,754	450	0,873
225	0,750	480	0,896
240	0,756	525	0,903
285	0,808		
300	0,806		

Tabla A.I.8 (continuación).

Cr (VI) (C_t/C_i)			
Tiempo (min)	C_t/C_i Escala piloto	Tiempo (min)	C_t/C_i Escala laboratorio
315	0,836		
330	0,826		
345	0,834		
360	0,828		
375	0,812		
390	0,857		
405	0,869		
420	0,854		
435	0,872		
450	0,867		
465	0,859		
480	0,874		
495	0,872		
510	0,874		
525	0,869		
540	0,872		
555	0,874		
570	0,903		

Tabla A.I.9. Datos correspondientes a la Figura 3.10. Curvas de ruptura de biosorción de Cr (III) por hueso de aceituna a tres alturas diferentes de relleno (21,5, 42,5 y 62,0 cm).

Cr (III) (C/C _i)					
Tiempo (min)	M= 300 g	Tiempo (min)	M=600 g	Tiempo (min)	M=900 g
0	0,051	0	0,010	0	0,008
5	0,076	5	0,035	5	0,010
10	0,102	10	0,064	10	0,009
15	0,124	15	0,079	15	0,007
20	0,145	20	0,086	20	0,014
25	0,172	25	0,102	25	0,020
30	0,207	30	0,113	30	0,018
35	0,231	35	0,130	35	0,015
40	0,256	40	0,137	40	0,019
45	0,268	45	0,149	45	0,017
50	0,291	50	0,161	50	0,015
55	0,317	55	0,171	55	0,014
60	0,333	60	0,175	60	0,014
70	0,371	70	0,197	75	0,015
80	0,416	80	0,210	120	0,032
90	0,439	90	0,223	135	0,042
100	0,474	100	0,242	150	0,055
110	0,511	110	0,254	210	0,173
120	0,539	120	0,263	225	0,197
130	0,545	135	0,274	240	0,227
140	0,567	150	0,284	255	0,260
150	0,597	165	0,295	270	0,274
160	0,611	220	0,327	285	0,302
170	0,631	230	0,336	300	0,328
180	0,672	240	0,357	315	0,359
195	0,689	250	0,366	330	0,377
210	0,706	260	0,378	345	0,410
225	0,720	270	0,393	360	0,430
240	0,729	280	0,409	375	0,452
285	0,735	290	0,424	390	0,454
300	0,750	300	0,434	405	0,474
315	0,760	310	0,444	420	0,506

Tabla A.I.9 (continuación).

Cr (III) (C/C_i)					
Tiempo (min)	M= 300 g	Tiempo (min)	M=600 g	Tiempo (min)	M=900 g
330	0,769	320	0,450	435	0,519
345	0,776	330	0,463	450	0,533
360	0,782	340	0,475	465	0,552
375	0,798	350	0,488	480	0,565
390	0,813	360	0,502	495	0,585
405	0,819	370	0,507	510	0,600
420	0,826	380	0,517	525	0,605
435	0,832	390	0,532	540	0,615
450	0,846	400	0,549	570	0,623
465	0,853	410	0,560		
480	0,866	420	0,577		
495	0,876	430	0,589		
510	0,881	440	0,600	510	0,881
525	0,893	450	0,608	525	0,893
540	0,902	460	0,623		
555	0,913	470	0,630		
570	0,920	480	0,638		
		490	0,653		
		500	0,655		
		510	0,665		
		525	0,672		
		540	0,680		
		555	0,690		

Tabla A.I.10. Datos correspondientes a la Figura 3.13. Curvas de ruptura de la biosorción de Cr (III) por el hueso de aceituna a diferentes concentraciones de entrada (10, 20, 40, and 80 mg/L).

Cr (III) (C/C_i)				
Tiempo (min)	C_i= 10 mg/L	C_i= 20 mg/L	C_i = 40 mg/L	C_i= 80 mg/L
0	0,002	0,028	0,017	0,054
5	0,020	0,033	0,032	0,077
10	0,022	0,034	0,032	0,110
15	0,020	0,032	0,033	0,156
20	0,026	0,033	0,033	0,239
25	0,029	0,035	0,034	0,252
30	0,034	0,033	0,039	0,280
35	0,041	0,033	0,040	0,321
40	0,040	0,035	0,044	0,371
45	0,038	0,036	0,048	0,421
50	0,038	0,035	0,054	0,430
55	0,038	0,034	0,060	0,448
60	0,037	0,035	0,070	0,477
70	0,038	0,036	0,108	0,540
80	0,038	0,037	0,123	0,569
90	0,039	0,039	0,151	0,614
100	0,040	0,041	0,183	0,637
110	0,042		0,017	0,643
115		0,046	0,222	
120	0,042	0,050	0,256	0,660
135	0,044	0,068	0,299	0,707
150	0,046	0,079	0,340	0,716
165	0,048	0,090	0,365	0,769
180	0,050	0,106	0,391	0,802
195	0,052	0,111	0,414	0,789
210	0,052	0,128	0,430	0,789
225	0,054	0,157	0,455	0,774
240	0,059	0,183	0,494	0,791
255		0,217	0,512	0,804
270		0,259	0,222	0,813

Tabla A.I.10 (continuación).

Cr (III) (C/C_i)				
Tiempo (min)	C_i= 10 mg/L	C_i= 20 mg/L	C_i = 40 mg/L	C_i= 80 mg/L
285	0,079	0,289	0,538	0,819
300	0,092	0,329	0,556	0,817
315	0,097	0,380	0,573	0,828
330	0,118	0,439	0,582	0,851
345	0,134	0,463	0,589	0,843
360	0,127	0,473	0,603	0,869
375	0,159	0,516	0,615	0,845
390	0,142	0,535	0,622	0,866
405	0,166	0,548	0,629	0,879
420	0,174	0,566	0,636	0,877
435	0,194	0,583	0,653	0,877
450	0,212	0,610	0,671	0,886
465	0,234	0,631	0,689	0,884
480	0,249	0,655	0,702	0,886
495	0,252	0,663	0,742	0,918
510	0,261	0,674	0,765	0,907
525	0,290	0,693	0,786	0,888
540	0,307	0,706	0,803	0,927
555	0,321	0,730	0,817	0,931
570	0,333	0,741	0,847	0,905

Tabla A.I.11. Datos correspondientes a la Figura 3.16. Curvas de ruptura de Cr (III) a escala piloto y escala laboratorio.

Cr (III) (C/C_i)			
Tiempo (min)	Escala laboratorio	Tiempo (min)	Escala piloto
0	0,000	0	0,008
5	0,000	5	0,010
10	0,000	10	0,009
15	0,000	15	0,007
20	0,000	20	0,014
25	0,002	25	0,020
30	0,043	30	0,018
35	0,065	35	0,015
40	0,089	40	0,019
45	0,171	45	0,017
50	0,214	50	0,015
55	0,239	55	0,014
60	0,241	60	0,014
75	0,255	75	0,015
90	0,340	120	0,032
105	0,422	135	0,042
120	0,457	150	0,055
135	0,494	180	0,111
150	0,512	210	0,173
165	0,554	225	0,197
180	0,568	240	0,227
195	0,608	255	0,260
210	0,635	270	0,274
225	0,652	285	0,302
240	0,681	300	0,328
270	0,726	315	0,359
300	0,753	330	0,377
350	0,779	345	0,410
380	0,800	360	0,430
420	0,828	375	0,452
450	0,846	390	0,454

Tabla A.I.11 (continuación).

Cr (III) (C/C_i)			
Tiempo (min)	Escala laboratorio	Tiempo (min)	Escala piloto
510	0,873	420	0,506
540	0,884	435	0,519
570	0,897	450	0,533
600	0,915	465	0,552
630	0,923	480	0,565
660	0,941	495	0,585
		510	0,600
		525	0,605
		540	0,615
		570	0,623
		615	0,631
		630	0,650
		645	0,656
		660	0,665
		700	0,686
		750	0,705
		800	0,763
		850	0,796
		900	0,825
		950	0,852

Tabla A.I.12. Datos correspondientes a la Figura 3.17. Efecto del caudal en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna en columna de laboratorio.

C/C_i (Q= 2 mL/min)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,088	0,033	0,055
20	0,177	0,000	0,177
40	0,207	0,000	0,207
60	0,226	0,000	0,226
80	0,246	0,000	0,246
100	0,256	0,000	0,256
120	0,275	0,001	0,274
140	0,280	0,029	0,251
160	0,299	0,041	0,257
180	0,301	0,078	0,223
200	0,317	0,110	0,207
220	0,321	0,154	0,167
240	0,341	0,187	0,154
260	0,350	0,219	0,131
280	0,366	0,271	0,095
300	0,376	0,296	0,081
320	0,399	0,321	0,079
340	0,417	0,348	0,069
360	0,435	0,368	0,067
380	0,462	0,421	0,041
400	0,473	0,430	0,043
440	0,490	0,481	0,009
460	0,495	0,490	0,005
480	0,517	0,514	0,004
500	0,528	0,517	0,011
520	0,538	0,531	0,006
540	0,545	0,497	0,048
560	0,559	0,513	0,046
580	0,561	0,514	0,048
600	0,553	0,526	0,027

Tabla A.I.12 (continuación).

C/C_i (Q= 4 mL/min)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,255	0,054	0,201
20	0,223	0,000	0,223
40	0,299	0,021	0,278
60	0,388	0,118	0,270
80	0,462	0,247	0,214
100	0,484	0,328	0,156
120	0,516	0,321	0,196
140	0,549	0,336	0,213
160	0,574	0,388	0,186
180	0,610	0,437	0,173
200	0,648	0,490	0,158
220	0,658	0,497	0,160
240	0,668	0,490	0,178
260	0,681	0,494	0,188
280	0,670	0,514	0,157
300	0,681	0,542	0,139
320	0,681	0,549	0,132
340	0,695	0,574	0,121
360	0,703	0,591	0,113
380	0,712	0,618	0,093
400	0,731	0,614	0,116
420	0,736	0,650	0,086
460	0,739	0,655	0,084
480	0,733	0,704	0,028
500	0,761	0,655	0,106
520	0,772	0,675	0,097
540	0,777	0,682	0,095
560	0,783	0,655	0,128
580	0,761	0,683	0,078
600	0,774	0,687	0,087

Tabla A.I.12 (continuación).

C/C_i (Q= 6 mL/min)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,367	0,082	0,286
20	0,372	0,085	0,287
40	0,477	0,194	0,283
60	0,625	0,360	0,265
80	0,676	0,445	0,231
100	0,728	0,517	0,211
120	0,747	0,534	0,213
140	0,750	0,562	0,188
160	0,764	0,566	0,198
180	0,794	0,606	0,188
200	0,830	0,623	0,207
220	0,830	0,655	0,175
240	0,824	0,671	0,153
260	0,797	0,683	0,114
280	0,827	0,700	0,127
300	0,843	0,712	0,132
320	0,821	0,708	0,114
340	0,827	0,708	0,119
360	0,863	0,696	0,167
380	0,863	0,715	0,147
400	0,843	0,732	0,112
440	0,874	0,742	0,132
460	0,857	0,758	0,099
480	0,864	0,765	0,099
500	0,871	0,770	0,101
520	0,859	0,765	0,094
540	0,870	0,790	0,080
560	0,871	0,784	0,087
580	0,874	0,813	0,060
600	0,882	0,815	0,067

Tabla A.I.13. Datos correspondientes a la Figura 3.18. Efecto del caudal en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna en columna de laboratorio.

C/C_i (Q= 14 mL/min)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,263	0,084	0,178
120	0,192	0,006	0,187
240	0,344	0,001	0,343
360	0,471	0,001	0,470
480	0,517	0,001	0,517
600	0,481	0,006	0,475
720	0,481	0,001	0,480
780	0,478	0,001	0,478
840	0,485	0,001	0,484
900	0,496	0,000	0,496
960	0,471	0,000	0,471
1020	0,485	0,006	0,480
1080	0,452	0,001	0,451
1140	0,415	0,001	0,415
1200	0,419	0,001	0,418
1260	0,421	0,001	0,420
1320	0,495	0,000	0,495
1380	0,508	0,001	0,508
1500	0,528	0,000	0,528
1620	0,518	0,001	0,518
1740	0,512	0,006	0,506
1860	0,535	0,006	0,529
1980	0,538	0,010	0,528
2100	0,545	0,001	0,544
2160	0,558	0,001	0,548
2220	0,548	0,015	0,524
2280	0,502	0,001	0,493
2340	0,495	0,001	0,486
2400	0,508	0,001	0,499
2460	0,495	0,001	0,486
2520	0,488	0,001	0,480
2580	0,505	0,001	0,496
2640	0,495	0,001	0,486

Tabla A.I.13 (continuación).

C/C_i (Q= 14 mL/min)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
2700	0,532	0,001	0,522
2760	0,548	0,001	0,539
2880	0,550	0,000	0,541
3000	0,528	0,000	0,520
3120	0,518	0,000	0,510
3240	0,538	0,000	0,529
3360	0,548	0,000	0,539
3480	0,548	0,000	0,539
3600	0,558	0,001	0,548
3660	0,577	0,015	0,553
3720	0,591	0,068	0,514
3780	0,621	0,093	0,518

C/C_i (Q= 28 mL/min)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,197	0,000	0,197
15	0,200	0,000	0,200
30	0,192	0,000	0,192
45	0,208	0,000	0,208
60	0,222	0,000	0,222
75	0,228	0,000	0,228
90	0,236	0,000	0,236
105	0,238	0,000	0,238
120	0,246	0,000	0,246
150	0,254	0,000	0,254
180	0,266	0,000	0,266
210	0,268	0,000	0,268
240	0,270	0,000	0,270
270	0,288	0,000	0,288
300	0,300	0,000	0,300
330	0,310	0,000	0,310
360	0,316	0,000	0,316
390	0,324	0,000	0,324
420	0,328	0,000	0,328

Tabla A.I.13 (continuación).

C/C_i (Q= 28 mL/min)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
450	0,336	0,000	0,336
480	0,344	0,000	0,344
510	0,354	0,000	0,354
540	0,362	0,000	0,362
660	0,390	0,000	0,390
720	0,395	0,000	0,395
780	0,408	0,000	0,408
840	0,419	0,000	0,419
900	0,434	0,000	0,434
960	0,453	0,000	0,453
1020	0,464	0,044	0,424
1080	0,471	0,129	0,355
1140	0,488	0,206	0,303
1200	0,516	0,239	0,301
1260	0,532	0,259	0,299
1320	0,546	0,228	0,341
1380	0,620	0,293	0,437
1440	0,668	0,276	0,472
1500	0,682	0,272	0,488
1560	0,701	0,270	0,508
1620	0,704	0,279	0,505
1680	0,698	0,257	0,514
1740	0,701	0,279	0,502
1800	0,704	0,272	0,509
1860	0,703	0,312	0,494
1920	0,712	0,265	0,534
1980	0,701	0,282	0,511
2040	0,712	0,259	0,538

Tabla A.I.13 (continuación).

C/C_i (Q= 46 mL/min)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,128	0,063	0,065
15	0,256	0,020	0,236
30	0,305	0,001	0,304
45	0,446	0,001	0,445
60	0,485	0,000	0,485
75	0,498	0,001	0,498
90	0,508	0,001	0,508
105	0,511	0,025	0,487
120	0,541	0,020	0,521
135	0,554	0,049	0,505
150	0,580	0,078	0,503
165	0,593	0,078	0,516
180	0,603	0,089	0,514
195	0,623	0,095	0,528
210	0,630	0,108	0,522
225	0,633	0,108	0,525
240	0,639	0,112	0,527
255	0,623	0,113	0,510
270	0,652	0,125	0,527
285	0,643	0,137	0,506
300	0,649	0,164	0,485
315	0,656	0,179	0,477
330	0,721	0,158	0,563
345	0,728	0,158	0,570
360	0,731	0,202	0,530
375	0,722	0,202	0,521
390	0,748	0,202	0,546
405	0,751	0,168	0,583
420	0,748	0,176	0,572
480	0,761	0,154	0,607
540	0,777	0,193	0,584
600	0,803	0,189	0,598
640	0,834	0,203	0,600
680	0,855	0,220	0,614

Tabla A.I.13 (continuación).

C/C_i (Q= 46 mL/min)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
720	0,872	0,289	0,566
760	0,891	0,271	0,601
800	0,906	0,331	0,560
840	0,923	0,316	0,590
880	0,961	0,345	0,578
920	0,961	0,365	0,596

Tabla A.I.14. Datos correspondientes a la Figura 3.19. Curvas de ruptura para Cr (VI) en columna de laboratorio y piloto en condiciones de funcionamiento equivalentes.

Cr VI (C/C_i)			
Tiempo (min)	Columna laboratorio	Tiempo (min)	Columna piloto
0	0,082	0	0,063
20	0,085	15	0,020
40	0,194	30	0,001
60	0,360	45	0,001
80	0,445	60	0,000
100	0,517	75	0,001
120	0,534	90	0,001
140	0,562	105	0,025
160	0,566	120	0,020
180	0,606	135	0,049
200	0,623	150	0,078
220	0,655	165	0,078
240	0,671	180	0,089
260	0,683	195	0,095
280	0,700	210	0,108
300	0,712	225	0,108
320	0,708	240	0,112

Tabla A.I.14 (continuación).

Cr VI (C/C _i)			
Tiempo (min)	Columna laboratorio	Tiempo (min)	Columna piloto
340	0,708	255	0,113
360	0,696	270	0,125
380	0,715	285	0,137
400	0,732	300	0,164
440	0,742	315	0,179
460	0,758	330	0,158
480	0,765	345	0,158
500	0,770	360	0,202
520	0,765	375	0,202
540	0,790	390	0,202
560	0,784	405	0,168
580	0,813	420	0,176
600	0,815	480	0,154
		540	0,193
		600	0,189
		640	0,203
		680	0,220
		720	0,289
		760	0,271
		800	0,331
		840	0,316
		880	0,345
		920	0,365

Tabla A.I.15. Datos correspondientes a la Figura 3.20. Efecto de la altura de relleno en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna en columna de laboratorio.

C/C_i (Z= 4,4 cm)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,503	0,018	0,485
20	0,537	0,031	0,506
40	0,597	0,128	0,469
60	0,650	0,226	0,424
80	0,738	0,437	0,301
100	0,783	0,495	0,288
120	0,834	0,512	0,322
140	0,837	0,543	0,294
160	0,816	0,658	0,158
180	0,837	0,689	0,148
200	0,819	0,691	0,128
220	0,831	0,715	0,116
240	0,816	0,737	0,079
260	0,828	0,786	0,042
280	0,831	0,781	0,050
300	0,834	0,808	0,026
320	0,843	0,786	0,057
340	0,845	0,803	0,042
360	0,855	0,815	0,040
380	0,860	0,834	0,026
400	0,863	0,841	0,022
440	0,871	0,858	0,013
460	0,879	0,862	0,017
480	0,885	0,871	0,014
500	0,893	0,883	0,010
520	0,902	0,895	0,007
540	0,915	0,901	0,014
560	0,925	0,908	0,017
580	0,936	0,921	0,015
600	0,955	0,938	0,017

Tabla A.I.15 (continuación).

C/C_i (Z= 8,9 cm)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,278	0,059	0,219
20	0,243	0,000	0,243
40	0,327	0,023	0,304
60	0,424	0,129	0,295
80	0,504	0,270	0,234
100	0,528	0,358	0,170
120	0,564	0,350	0,214
140	0,600	0,367	0,233
160	0,627	0,424	0,203
180	0,666	0,477	0,189
200	0,708	0,535	0,173
220	0,718	0,543	0,175
240	0,729	0,535	0,194
260	0,744	0,539	0,205
280	0,732	0,561	0,171
300	0,744	0,592	0,152
320	0,744	0,600	0,144
340	0,759	0,627	0,132
360	0,768	0,645	0,123
380	0,777	0,675	0,102
400	0,798	0,671	0,127
420	0,804	0,710	0,094
460	0,807	0,715	0,092
480	0,800	0,769	0,031
500	0,831	0,715	0,116
520	0,843	0,737	0,106
540	0,849	0,745	0,104
560	0,855	0,715	0,140
580	0,831	0,746	0,085
600	0,845	0,750	0,095

Tabla A.I.15 (continuación).

C/C_i (Z= 13,4 cm)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,265	0,045	0,220
20	0,256	0,000	0,256
40	0,286	0,000	0,286
60	0,356	0,014	0,342
80	0,482	0,124	0,358
100	0,492	0,137	0,355
120	0,528	0,106	0,422
140	0,591	0,164	0,427
160	0,627	0,221	0,406
180	0,642	0,233	0,409
200	0,654	0,256	0,398
220	0,678	0,292	0,386
240	0,732	0,349	0,383
260	0,780	0,402	0,378
280	0,782	0,408	0,374
300	0,786	0,411	0,375
320	0,807	0,433	0,374
340	0,843	0,468	0,375
360	0,852	0,503	0,349
380	0,864	0,508	0,356
400	0,870	0,534	0,336
440	0,873	0,561	0,312
460	0,870	0,543	0,327
480	0,885	0,592	0,293
500	0,873	0,561	0,312
520	0,909	0,618	0,291
540	0,924	0,636	0,288
560	0,897	0,619	0,278
580	0,933	0,622	0,311
600	0,935	0,627	0,308

Tabla A.I.16. Datos correspondientes a la Figura 3.21. Efecto de la altura de relleno en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna en columna piloto.

C/C_i (Z=21 cm)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,263	0,000	0,263
15	0,315	0,000	0,315
30	0,345	0,000	0,345
45	0,376	0,000	0,376
60	0,387	0,000	0,387
75	0,395	0,000	0,395
90	0,415	0,000	0,415
105	0,421	0,001	0,420
120	0,441	0,001	0,440
150	0,473	0,001	0,472
180	0,512	0,000	0,512
240	0,532	0,000	0,532
330	0,580	0,000	0,580
360	0,608	0,000	0,608
390	0,634	0,081	0,541
420	0,654	0,149	0,483
450	0,662	0,176	0,461
480	0,664	0,214	0,451
510	0,671	0,274	0,397
540	0,678	0,294	0,383
600	0,684	0,314	0,370
660	0,691	0,334	0,356
720	0,696	0,339	0,357
780	0,704	0,358	0,345
840	0,711	0,377	0,334
900	0,723	0,397	0,326
960	0,739	0,404	0,336
1020	0,749	0,428	0,321
1080	0,754	0,491	0,263
1140	0,756	0,504	0,252
1200	0,763	0,528	0,236
1260	0,765	0,562	0,192
1320	0,774	0,573	0,201

Tabla A.I.16 (continuación)

C/C_i (Z= 21 cm)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
1380	0,782	0,591	0,191
1440	0,789	0,602	0,187
1500	0,815	0,614	0,201
1600	0,825	0,626	0,199
1800	0,834	0,629	0,205
2000	0,856	0,638	0,218
2200	0,843	0,641	0,202
2400	0,851	0,683	0,168
2600	0,832	0,664	0,168
3000	0,846	0,702	0,144

C/C_i (Z= 42,5 cm)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,197	0,000	0,197
15	0,200	0,000	0,200
30	0,192	0,000	0,192
45	0,208	0,000	0,208
60	0,222	0,000	0,222
75	0,228	0,000	0,228
90	0,236	0,000	0,236
105	0,238	0,000	0,238
120	0,246	0,000	0,246
150	0,254	0,000	0,254
180	0,266	0,000	0,266
210	0,268	0,000	0,268
240	0,270	0,000	0,270
270	0,288	0,000	0,288
300	0,300	0,000	0,300
330	0,310	0,000	0,310
360	0,316	0,000	0,316
390	0,324	0,000	0,324
420	0,328	0,000	0,328
450	0,336	0,000	0,336
480	0,344	0,000	0,344

Tabla A.I.16 (continuación)

C/C_i (Z= 42,5 cm)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
510	0,354	0,000	0,354
540	0,362	0,000	0,362
660	0,390	0,000	0,390
720	0,395	0,000	0,395
780	0,408	0,000	0,408
840	0,419	0,000	0,419
900	0,434	0,000	0,434
960	0,453	0,000	0,453
1020	0,464	0,044	0,419
1080	0,471	0,129	0,342
1140	0,488	0,206	0,282
1200	0,516	0,239	0,277
1260	0,532	0,259	0,273
1320	0,546	0,277	0,269
1380	0,520	0,293	0,226
1440	0,567	0,306	0,261
1500	0,582	0,316	0,266
1560	0,570	0,321	0,249
1620	0,570	0,321	0,250
1680	0,598	0,343	0,256
1740	0,601	0,354	0,247
1800	0,604	0,358	0,246
1860	0,603	0,331	0,272
1920	0,612	0,374	0,238
1980	0,601	0,382	0,218
2040	0,612	0,359	0,252
2100	0,626	0,396	0,230
2200	0,627	0,417	0,210
2300	0,631	0,432	0,199
2400	0,639	0,441	0,198
2500	0,645	0,412	0,233
2700	0,638	0,426	0,212
2900	0,651	0,437	0,214
3000	0,662	0,448	0,214

Tabla A.I.16 (continuación).

C/C_i (Z=62 cm)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,164	0,000	0,164
15	0,164	0,000	0,164
30	0,181	0,000	0,181
45	0,211	0,001	0,210
60	0,237	0,000	0,237
90	0,276	0,000	0,276
120	0,306	0,004	0,302
180	0,313	0,008	0,306
240	0,340	0,000	0,340
360	0,364	0,005	0,359
480	0,389	0,005	0,384
600	0,419	0,000	0,419
840	0,456	0,000	0,456
960	0,479	0,010	0,470
1020	0,491	0,000	0,491
1080	0,493	0,000	0,493
1140	0,512	0,000	0,512
1200	0,515	0,004	0,511
1260	0,515	0,000	0,515
1320	0,524	0,000	0,524
1380	0,517	0,001	0,516
1440	0,510	0,001	0,509
1500	0,510	0,001	0,509
1560	0,510	0,012	0,499
1620	0,520	0,064	0,461
1740	0,517		0,517
1860	0,527	0,139	0,401
1980	0,534	0,141	0,406
2100	0,543	0,142	0,415
2220	0,548	0,148	0,414
2340	0,550	0,161	0,405
2400	0,548	0,169	0,395
2460	0,565	0,188	0,394
2520	0,601	0,203	0,418
2580	0,605	0,201	0,422

Tabla A.I.16 (continuación).

C/C_i (Z=62 cm)			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
2640	0,619	0,203	0,435
2700	0,633		0,633
2760	0,616		0,616
2820	0,623		0,623
2880	0,633	0,213	0,440
2940	0,630	0,229	0,422

Tabla A.I.17. Datos correspondientes a la Figura 3.23. Variación de pH del medio frente al tiempo, para las distintas alturas de relleno estudiadas.

pH-Columnas laboratorio			
Tiempo (min)	M= 5 g	M= 10 g	M= 15 g
0	3,980	4,870	4,800
20	2,150	2,160	2,310
40	1,950	1,950	2,010
60	1,950	1,920	1,950
80	1,950	1,890	1,910
100	1,960		1,920
160		1,910	
200			1,910
240		1,950	1,930
280	1,960		
320		1,950	1,930
400			1,940
600	1,960	2,000	1,980

Tabla A.I.17 (continuación).

pH-Columnas piloto			
Tiempo (min)	M= 300 g	M= 600 g	M= 900 g
0	4,36	4,36	5,20
15			4,80
30	2,74	2,74	4,21
45			3,98
60	2,23	2,23	3,56
90	2,12	2,12	
120	2,08	2,08	2,70
180	2,05	2,05	
330	1,99	1,99	
390	2,00	2,00	
450	1,99	1,99	2,55
510	1,98	1,98	
600	1,99	1,99	
720	1,98	1,98	
840	1,98	1,98	
960	1,98	1,98	
1020			2,36
1080	1,97	1,97	
1260	1,97		
1440			2,15

Tabla A.I.18. Datos correspondientes a la Figura 3.24. Curvas de ruptura de Cr total, Cr (VI) y Cr (III) en columnas de laboratorio para distintas concentraciones iniciales de Cr (VI).

C/C_i			
M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH=2; C_i= 10 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,255	0,054	0,201
20	0,223	0,000	0,223
40	0,299	0,021	0,278
60	0,388	0,118	0,270
80	0,462	0,247	0,214
100	0,484	0,328	0,156
120	0,516	0,321	0,196
140	0,549	0,336	0,213
160	0,574	0,388	0,186
180	0,610	0,437	0,173
200	0,648	0,490	0,158
220	0,658	0,497	0,160
240	0,668	0,490	0,178
260	0,681	0,494	0,188
280	0,670	0,514	0,157
300	0,681	0,542	0,139
320	0,681	0,549	0,132
340	0,695	0,574	0,121
360	0,703	0,591	0,113
380	0,712	0,618	0,093
400	0,731	0,614	0,116
420	0,736	0,650	0,086
460	0,739	0,655	0,084
480	0,733	0,704	0,028
500	0,761	0,655	0,106
520	0,772	0,675	0,097
540	0,777	0,682	0,095
560	0,783	0,655	0,128
580	0,761	0,683	0,078
600	0,774	0,687	0,087

Tabla A.I.18 (continuación).

C/C_i			
M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH=2; C_i= 20 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
3	0,053	0,082	0,132
20	0,170	0,014	0,156
40	0,370	0,155	0,215
60	0,488	0,351	0,137
80	0,560	0,477	0,083
100	0,733	0,560	0,172
120	0,752	0,574	0,179
140	0,760	0,640	0,120
160	0,820	0,715	0,105
180	0,795	0,702	0,093
200	0,783	0,697	0,085
220	0,785	0,728	0,057
240	0,803	0,799	0,004
260	0,850	0,821	0,029
280	0,850	0,817	0,033
300	0,808	0,803	0,004
320	0,820	0,808	0,012
340	0,833	0,817	0,016

Tabla A.I.18 (continuación).

C/C_i			
M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH= 2; C_i= 40 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,498	0,336	0,162
5	0,580	0,389	0,191
10	0,663	0,362	0,300
15	0,675	0,380	0,295
20	0,698	0,428	0,269
25	0,705	0,450	0,255
30	0,728	0,473	0,255
35	0,748	0,490	0,257
40	0,760	0,517	0,243
45	0,780	0,552	0,228
50	0,835	0,552	0,283
60	0,853	0,578	0,274
70	0,863	0,614	0,249
80	0,878	0,711	0,167
90	0,910	0,733	0,177
100	0,923	0,689	0,234
110	0,920	0,675	0,245
120	0,923	0,711	0,212
130	0,928	0,733	0,195
140	0,935	0,755	0,180
160	0,955	0,808	0,147
180	0,933	0,808	0,125
200	0,953	0,843	0,109
220	0,938	0,830	0,108

Tabla A.I.18 (continuación).

C/C_i			
M= 10 g; Q= 4 mL/min; pH= 2; C_i= 80 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,489	0,151	0,338
5	0,596	0,270	0,327
10	0,635	0,274	0,361
15	0,660	0,296	0,364
20	0,705	0,331	0,374
25	0,757	0,450	0,307
30	0,778	0,548	0,230
35	0,783	0,552	0,231
40	0,800	0,609	0,191
45	0,760	0,667	0,093
50	0,778	0,695	0,082
55	0,788	0,764	0,024
60	0,783	0,755	0,028
70	0,810	0,772	0,038
80	0,808	0,786	0,022
90	0,835	0,825	0,010
100	0,833	0,852	-0,019
110	0,855	0,843	0,012
120	0,858	0,834	0,023
130	0,858	0,852	0,006
140	0,850	0,856	-0,006
150	0,864	0,852	0,012
160	0,878	0,887	-0,010
170	0,883	0,874	0,009
180	0,886	0,874	0,012

Tabla A.I.18 (continuación).

C/C_i			
M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH= 2; C_i= 160 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,530	0,459	0,071
5	0,658	0,552	0,106
10	0,748	0,600	0,147
15	0,765	0,653	0,112
20	0,779	0,706	0,072
25	0,784	0,733	0,051
30	0,791	0,728	0,062
35	0,795	0,777	0,018
40	0,795	0,795	0,000
45	0,802	0,799	0,003
50	0,818	0,817	0,001
55	0,835	0,834	0,001
60	0,851	0,825	0,026
70	0,855	0,852	0,003
80	0,879	0,883	0,000
90	0,891	0,896	0,000
100	0,899	0,887	0,012
110	0,904	0,892	0,012
120	0,912	0,914	0,000
130	0,918	0,900	0,017
140	0,923	0,927	0,000
150	0,930	0,914	0,016
160	0,926	0,918	0,008
170	0,918	0,900	0,018
180	0,914	0,908	0,006

Tabla A.I.18 (continuación).

C/C_i			
M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH= 2; C_i= 320 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,630	0,502	0,128
5	0,759	0,684	0,075
10	0,813	0,756	0,057
15	0,823	0,806	0,017
20	0,825	0,811	0,014
25	0,840	0,839	0,001
30	0,870	0,861	0,009
35	0,865	0,855	0,010
40	0,875	0,872	0,003
45	0,893	0,883	0,010
50	0,895	0,894	0,001
55	0,879	0,877	0,001
60	0,897	0,905	0,000
70	0,914	0,910	0,003
80	0,936	0,938	0,000
100	0,950	0,954	0,004
120	0,954	0,958	0,004
140	0,962	0,964	0,002
180	0,973	0,970	0,000

Tabla A.I.19. Datos correspondientes a la Figura 3.25. Curvas de ruptura de Cr total, Cr (VI) y Cr (III) en columnas piloto para distintas concentraciones iniciales de Cr (VI).

C/C_i			
M= 600 g.; Q= 22 mL/min; pH= 2; C_i= 10 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,197	0,000	0,197
15	0,200	0,000	0,200
30	0,192	0,000	0,192
45	0,208	0,000	0,208
60	0,222	0,000	0,222
75	0,228	0,000	0,228
90	0,236	0,000	0,236
105	0,238	0,000	0,238
120	0,246	0,000	0,246
150	0,254	0,000	0,254
180	0,266	0,000	0,266
210	0,268	0,000	0,268
240	0,270	0,000	0,270
270	0,288	0,000	0,288
300	0,300	0,000	0,300
330	0,310	0,000	0,310
360	0,316	0,000	0,316
390	0,324	0,000	0,324
420	0,328	0,000	0,328
450	0,336	0,000	0,336
480	0,344	0,000	0,344
510	0,354	0,000	0,354
540	0,362	0,000	0,362

Tabla A.I.19 (continuación).

C/C_i			
M= 600 g.; Q= 22 mL/min; pH= 2; C_i= 10 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
660	0,390	0,000	0,390
720	0,395	0,000	0,395
780	0,408	0,000	0,408
840	0,419	0,000	0,419
900	0,434	0,000	0,434
960	0,453	0,000	0,453
1020	0,464	0,044	0,419
1080	0,471	0,129	0,342
1140	0,488	0,206	0,282
1200	0,516	0,239	0,277
1260	0,532	0,259	0,273
1320	0,546	0,277	0,269
1380	0,520	0,293	0,226
1440	0,567	0,306	0,261
1500	0,582	0,316	0,266
1560	0,570	0,321	0,249
1620	0,570	0,321	0,250
1680	0,598	0,343	0,256
1740	0,601	0,354	0,247
1800	0,604	0,358	0,246
1860	0,603	0,331	0,272
1920	0,612	0,374	0,238
1980	0,601	0,382	0,218
2040	0,612	0,359	0,252
2100	0,626	0,396	0,230
2200	0,627	0,417	0,210
2300	0,631	0,432	0,199
2400	0,639	0,441	0,198
2500	0,645	0,412	0,233
2700	0,638	0,426	0,212
2900	0,651	0,437	0,214
3000	0,662	0,448	0,214

Tabla A.I.19 (continuación).

C/C_i			
M= 600 g.; Q= 22 mL/min; pH= 2; C_i= 20 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,219	0,000	0,219
15	0,233	0,000	0,233
30	0,257	0,000	0,257
45	0,305	0,000	0,305
60	0,330	0,000	0,330
90	0,339	0,000	0,339
120	0,347	0,000	0,347
180	0,338	0,000	0,338
240	0,358	0,000	0,358
300	0,409	0,000	0,409
360	0,475	0,000	0,475
420	0,492	0,000	0,492
480	0,508	0,000	0,508
540	0,515	0,000	0,515
600	0,525	0,000	0,525
720	0,560	0,000	0,560
840	0,582	0,098	0,486
960	0,604	0,165	0,442
1080	0,617	0,205	0,415
1200	0,639	0,223	0,420
1320	0,648	0,228	0,424
1440	0,647	0,274	0,377
1560	0,647	0,304	0,348
1680	0,653	0,335	0,324
1800	0,658	0,396	0,269
1920	0,653	0,391	0,269
2040	0,651	0,386	0,271
2160	0,663	0,385	0,285
2280	0,695	0,390	0,312
2400	0,709	0,402	0,314
2520	0,675	0,430	0,253
2640	0,681	0,465	0,224
2760	0,670	0,488	0,190
2880	0,687	0,476	0,220
3000	0,687	0,479	0,217
3120	0,692	0,465	0,235

Tabla A.I.19 (continuación).

C/C_i			
M= 600 g.; Q= 22 mL/min; pH=2; C_i= 40 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,180	0,000	0,180
15	0,203	0,000	0,203
30	0,221	0,000	0,221
45	0,230	0,000	0,230
60	0,263	0,000	0,263
90	0,269	0,000	0,269
120	0,271	0,000	0,271
180	0,300	0,000	0,300
240	0,342	0,000	0,342
300	0,385	0,000	0,385
360	0,410	0,040	0,372
420	0,436	0,067	0,374
480	0,475	0,112	0,371
540	0,508	0,195	0,327
600	0,532	0,306	0,248
720	0,558	0,355	0,228
840	0,631	0,441	0,220
960	0,644	0,447	0,229
1080	0,653	0,458	0,227
1200	0,658	0,480	0,212
1320	0,661	0,492	0,204
1440	0,653	0,514	0,175
1560	0,650	0,531	0,157
1680	0,653	0,542	0,149
1800	0,656	0,536	0,157
1920	0,669	0,559	0,150
2040	0,669	0,575	0,135
2160	0,675	0,564	0,151
2280	0,689	0,562	0,167
2400	0,694	0,575	0,160
2520	0,708	0,598	0,153
2640	0,719	0,587	0,174
2760	0,733	0,614	0,162
2880	0,747	0,670	0,124

Tabla A.I.19 (continuación).

C/C_i			
M= 600 g.; Q= 22 mL/min; pH=2; C_i= 80 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,113	0,000	0,113
15	0,149	0,000	0,149
30	0,187	0,000	0,187
45	0,213	0,000	0,213
60	0,223	0,000	0,223
75	0,235	0,000	0,235
90	0,246	0,000	0,246
105	0,262	0,000	0,262
120	0,272	0,000	0,272
135	0,294	0,000	0,294
150	0,310	0,000	0,310
165	0,323	0,000	0,323
180	0,361	0,000	0,361
240	0,374	0,066	0,312
300	0,387	0,106	0,286
360	0,424	0,177	0,256
420	0,431	0,233	0,210
480	0,454	0,259	0,208
540	0,464	0,292	0,187
600	0,475	0,309	0,182
660	0,491	0,331	0,178
720	0,507	0,350	0,176
780	0,513	0,377	0,155
840	0,525	0,384	0,161
900	0,542	0,393	0,170
960	0,546	0,414	0,154
1020	0,560	0,424	0,158
1080	0,562	0,428	0,156
1140	0,568	0,436	0,154
1200	0,572	0,438	0,157
1260	0,574	0,428	0,168
1320	0,584	0,439	0,168
1380	0,596	0,471	0,125
1420	0,612	0,479	0,133
1480	0,625	0,486	0,139

Tabla A.I.19 (continuación).

C/C_i			
M= 600 g.; Q= 22 mL/min; pH=2; C_i= 80 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
1520	0,636	0,483	0,153
1580	0,658	0,498	0,160
1620	0,643	0,526	0,117
1680	0,691	0,558	0,133
1780	0,702	0,593	0,109
1880	0,697	0,624	0,073
1980	0,722	0,638	0,084
2080	0,731	0,646	0,085
2180	0,739	0,668	0,071
2280	0,746	0,675	0,071
2380	0,754	0,683	0,071
2480	0,762	0,692	0,070
2680	0,771	0,721	0,050
2880	0,769	0,729	0,040
3000	0,783	0,732	0,051
M= 600 g.; Q= 22 mL/min; pH= 2; C_i= 160 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,204	0,000	0,204
15	0,271	0,003	0,269
30	0,333	0,008	0,325
45	0,372	0,013	0,359
60	0,389	0,044	0,344
75	0,405	0,060	0,345
90	0,416	0,120	0,296
120	0,441	0,170	0,272
150	0,452	0,230	0,223
180	0,477	0,285	0,194
210	0,486	0,308	0,179
240	0,490	0,339	0,153
270	0,504	0,369	0,137
300	0,519	0,418	0,103
360	0,555	0,486	0,072
420	0,569	0,517	0,055
480	0,600	0,538	0,065

Tabla A.I.19 (continuación).

C/C_i			
M= 600 g.; Q= 22 mL/min; pH= 2; C_i= 160 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
540	0,608	0,551	0,061
600	0,625	0,564	0,063
660	0,628	0,582	0,049
720	0,634	0,596	0,041
780	0,640	0,603	0,040
840	0,645	0,610	0,038
900	0,650	0,611	0,042
960	0,655	0,615	0,044
1020	0,660	0,616	0,048
1080	0,665	0,622	0,046
1140	0,674	0,625	0,052
1200	0,683	0,643	0,044
1260	0,690	0,647	0,045
1320	0,696	0,660	0,039
1380	0,716	0,673	0,043
1420	0,727	0,679	0,048
1480	0,734	0,684	0,050
1520	0,742	0,692	0,050
1580	0,751	0,701	0,050
1620	0,758	0,725	0,033
1680	0,748	0,716	0,032
1780	0,762	0,731	0,031
1880	0,783	0,738	0,045
1980	0,789	0,742	0,047
2080	0,816	0,758	0,067
2180	0,802	0,773	0,044
2280	0,835	0,779	0,062
2380	0,824	0,782	0,045
2480	0,841	0,790	0,059
2680	0,852	0,798	0,062
2880	0,848	0,802	0,050
3000	0,859	0,831	0,028

Tabla A.I.19 (continuación).

C/C_i			
M= 600 g.; Q= 22 mL/min; pH= 2; C_i= 320 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
0	0,355	0,149	0,207
15	0,404	0,226	0,179
30	0,436	0,311	0,127
45	0,436	0,325	0,114
60	0,451	0,326	0,127
75	0,477	0,334	0,146
105	0,484	0,351	0,136
120	0,494	0,363	0,134
150	0,503	0,410	0,095
180	0,516	0,396	0,123
210	0,509	0,384	0,127
240	0,517	0,378	0,141
270	0,516	0,394	0,124
300	0,506	0,410	0,098
330	0,513	0,395	0,120
360	0,520	0,408	0,114
420	0,537	0,413	0,127
450	0,580	0,503	0,081
480	0,591	0,564	0,031
510	0,616	0,592	0,028
540	0,634	0,599	0,039
570	0,655	0,614	0,045
600	0,684	0,626	0,061
720	0,759	0,757	0,007
840	0,795	0,779	0,021
960	0,795	0,779	0,021
1080	0,778	0,775	0,008
1200	0,788	0,779	0,014
1320	0,791	0,782	0,014
1380	0,808	0,783	0,030
1440	0,783	0,787	0,001
1500	0,811	0,810	0,006
1560	0,799	0,783	0,020
1620	0,806	0,794	0,012

Tabla A.I.19 (continuación).

C/C_i			
M= 600 g.; Q= 22 mL/min; pH= 2; C_i= 320 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total	Cr (VI)	Cr (III)
1680	0,813	0,802	0,011
1780	0,825	0,809	0,016
1880	0,836	0,817	0,019
1980	0,840	0,826	0,014
2080	0,848	0,834	0,014
2180	0,839	0,829	0,010
2280	0,852	0,838	0,014
2380	0,864	0,852	0,012
2480	0,859	0,850	0,009
2680	0,873	0,868	0,005
2880	0,881	0,873	0,008
3000	0,887	0,882	0,005

Tabla A.I.20. Datos correspondientes a la Figura 4.4. Concentraciones finales de Cr total, Cr (III) y Cr (VI) en el efluente, en función del tiempo de contacto, para seis concentraciones iniciales de Cr (VI).

M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH= 2; C_i= 10 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
0	2,780	0,590	2,190
20	2,430	0,000	2,430
40	3,270	0,230	3,040
60	4,240	1,290	2,950
80	5,040	2,700	2,340
100	5,280	3,580	1,700
120	5,640	3,500	2,140
140	6,000	3,670	2,330
160	6,270	4,240	2,030
180	6,660	4,770	1,890
200	7,080	5,350	1,730
220	7,180	5,430	1,750
240	7,290	5,350	1,940
260	7,440	5,390	2,050
280	7,320	5,610	1,710
300	7,440	5,920	1,520
320	7,440	6,000	1,440
340	7,590	6,270	1,320
360	7,680	6,450	1,230
380	7,770	6,750	1,020
400	7,980	6,710	1,270
420	8,040	7,100	0,940
460	8,070	7,150	0,920
480	8,000	7,690	0,310
500	8,310	7,150	1,160
520	8,430	7,370	1,060
540	8,490	7,450	1,040
560	8,550	7,150	1,400
580	8,310	7,460	0,850
600	8,450	7,500	0,950

Tabla A.I.20 (continuación).

M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH=2; C_i= 20 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
3	1,064	1,636	2,636
20	3,400	0,270	3,130
40	7,400	3,093	4,307
60	9,750	7,019	2,731
80	11,200	9,533	1,667
100	14,650	11,209	3,441
120	15,050	11,474	3,576
140	15,200	12,803	2,397
160	16,400	14,302	2,098
200	15,900	14,038	1,862
220	15,650	13,949	1,701
240	15,700	14,567	1,133
260	16,050	15,978	0,072
280	17,000	16,419	0,581
300	17,000	16,331	0,669
320	16,150	16,067	0,083
340	16,400	16,155	0,245
M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH= 2; C_i= 40 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
0	19,900	13,432	6,469
5	23,200	15,549	7,651
10	26,500	14,490	12,010
15	27,000	15,196	11,804
20	27,900	17,137	10,763
25	28,200	18,019	10,181
30	29,100	18,901	10,199
35	29,900	19,607	10,293
40	30,400	20,665	9,735
45	31,200	22,077	9,123
50	33,400	22,077	11,323
60	34,100	23,135	10,965
70	34,500	24,547	9,953
80	35,100	28,428	6,672
90	36,400	29,310	7,090

Tabla A.I.20 (continuación).

M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH= 2; C_i= 40 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
110	36,800	27,017	9,783
120	36,900	28,428	8,472
130	37,100	29,310	7,790
140	37,400	30,192	7,208
160	38,200	32,310	5,891
180	37,300	32,310	4,991
200	38,100	33,721	4,379
220	37,500	33,192	4,308
M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH= 2; C_i= 80 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
0	39,100	12,043	27,057
5	47,700	21,570	26,130
10	50,800	21,923	28,877
15	52,800	23,687	29,113
20	56,400	26,510	29,890
25	60,600	36,037	24,563
30	62,200	43,800	18,400
35	62,600	44,153	18,447
40	64,000	48,740	15,260
45	60,800	53,328	7,472
50	62,200	55,625	6,575
55	63,000	61,091	1,910
60	62,600	60,385	2,215
70	64,800	61,796	3,004
80	64,600	62,855	1,745
90	66,800	66,031	0,770
100	66,600	68,148	0,000
110	68,400	67,442	0,958
120	68,600	66,736	1,864
130	68,600	68,148	0,452
140	68,000	68,501	0,000
150	69,100	68,148	0,952
160	70,200	70,971	0,000
170	70,600	69,912	0,688
180	70,900	69,912	0,988

Tabla A.I.20 (continuación).

M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH= 2; C_i= 160 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
0	84,800	73,486	11,314
5	105,200	88,306	16,894
10	119,600	96,069	23,531
15	122,400	104,538	17,862
20	124,600	113,007	11,593
25	125,400	117,241	8,159
30	126,500	116,535	9,965
35	127,200	124,298	2,902
40	127,200	127,121	0,079
45	128,300	127,827	0,473
50	130,800	130,650	0,150
55	133,600	133,473	0,128
60	136,200	132,061	4,139
70	136,800	136,295	0,505
80	140,600	141,235	0,000
90	142,500	143,353	0,000
100	143,800	141,941	1,859
110	144,600	142,647	1,953
120	145,900	146,176	0,000
130	146,800	144,058	2,742
140	147,600	148,293	0,000
150	148,800	146,176	2,625
160	148,200	146,881	1,319
170	146,900	144,058	2,842
180	146,300	145,300	1,000

Tabla A.I.20 (continuación).

M= 10 g.; Q= 4 mL/min; pH= 2; C_i= 320 mg/L			
Tiempo (min)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
0	201,600	160,780	40,820
5	243,000	219,002	23,998
10	260,040	241,938	18,102
15	263,200	257,816	5,384
20	264,000	259,581	4,419
25	268,800	268,402	0,398
30	278,400	275,459	2,941
35	276,800	273,695	3,105
40	280,000	278,988	1,012
45	285,600	282,517	3,083
50	286,300	286,045	0,255
55	281,200	280,752	0,448
60	287,000	289,574	0,000
70	292,400	291,338	1,062
80	299,600	300,160	0,000

Tabla A.I.21. Datos correspondientes a la Figura 4.5. Variación del pH vs. tiempo de operación de la columna, para diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI).

Tiempo (min)	pH					
	C _i =10 mg/L	C _i =20 mg/L	C _i =40 mg/L	C _i =80 mg/L	C _i =160 mg/L	C _i =320 mg/L
0	4,87	5,00	4,81	4,92	5,00	4,97
5			2,58	4,55	4,77	5,10
10			2,47	3,42		4,61
15			2,34	2,67	2,64	3,26
20	2,16	3,01	2,28	2,47	2,44	2,73
25			2,25	2,30	2,37	2,53
30			2,22	2,24	2,25	2,41
35			2,20	2,19	2,23	2,34
40	1,95	2,19	2,17	2,15	2,19	2,31
45			2,14	2,10	2,13	2,24
50			2,12	2,07	2,04	2,20
55			2,08	2,07	2,03	2,17
60	1,92	2,09	2,06	2,06	2,04	2,13
70			2,08	2,03	1,97	2,12
80	1,89	2,07	2,04	2,01	1,94	2,06
90			2,02		1,91	
100		2,00		2,07	1,94	
160	1,91					
200		2,03	2,01	2,05	2,00	2,04

Tabla A.I.22. Datos correspondientes a la Figura 4.6. Concentración final de Cr total, Cr (III) y Cr (VI) en el efluente vs. tiempo de contacto, para los experimentos en dos columnas: A) pH (1ª columna)= 2 / pH (2ª columna)= 2; B) pH (1ª columna)= 2 / pH (2ª columna)= 4.

A

Tiempo (min)	1ª Columna (pH= 2,0)			2ª Columna (pH= 2,0)		
	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
0	2,050	0,235	1,815	1,460	0,000	1,460
5	1,780	0,315	1,466	4,440	0,000	4,440
10	2,630	0,094	2,536	4,300	0,000	4,300
15	3,640	0,006	3,634	4,740	0,000	4,740
20	4,020	0,006	4,014	4,950	0,000	4,950
25	4,130	0,006	4,124	4,920	0,000	4,920
30	4,470	0,138	4,332	4,930	0,000	4,930
35	4,650	0,315	4,336	4,910	0,000	4,910
40	5,410	0,359	5,051			
45	5,160	0,094	5,066			
50	5,250	0,000	5,288			
55	5,170	0,000	5,208			
60	5,100	0,050	5,050			
65	5,130	0,138	4,992			
70	5,250	0,315	4,936			

Tabla A.I.22 (continuación).

B

Tiempo (min)	1ª Columna (pH= 2.0)			2ª Columna (pH= 4.0)		
	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
0	2,930	0,667	2,263	2,610	0,579	2,031
2	2,720	0,359	2,361	1,940	0,000	1,940
5	2,390	0,182	2,208	1,860	0,000	1,860
7	2,540	0,094	2,446	1,920	0,000	1,920
10	2,670	0,050	2,620	1,970	0,000	1,970
15	2,750	0,006	2,744	1,990	0,000	1,990
20	2,990	0,006	2,984	2,030	0,000	2,030
25	3,070	0,000	3,110	2,070	0,000	2,070
30	3,180	0,006	3,174	2,060	0,000	2,060
35	3,270	0,000	3,308	2,120	0,000	2,120
40	3,370	0,000	3,453	2,120	0,000	2,120
45	3,440	0,000	3,523			
50	3,770	0,000	3,853			
55	3,850	0,000	3,933			
60	3,960	0,000	4,043			
65	4,030	0,000	4,113			
70	4,150	0,000	4,233			
75	4,120	0,000	4,203			
80	4,260	0,000	4,343			

Tabla A.I.23. Datos correspondientes a la Figura 4.7. Concentración final de Cr total, Cr (III), and Cr (VI) en el efluente vs. tiempo de contacto para las aguas residuales sintéticas y las aguas reales.

Tiempo (min)	Aguas sintéticas			Aguas reales		
	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
0	2,650	0,450	2,200	0,990	0,623	0,367
20	2,560	0,000	2,560	1,300	0,000	1,383
40	2,860	0,000	2,860	2,320	0,000	2,403
60	3,560	0,140	3,420	2,500	0,000	2,583
80	4,820	1,240	3,580	2,580	0,000	2,663
100	4,920	1,370	3,550	2,620	0,000	2,703
120	5,280	1,060	4,220	2,780	0,050	2,730
140	5,910	1,640	4,270	3,140	0,888	2,252
160	6,270	2,210	4,060	3,900	1,153	2,748
180	6,420	2,330	4,090	4,410	1,770	2,640
200	6,540	2,560	3,980	4,740	2,299	2,441
220	6,780	2,920	3,860	5,670	2,432	3,238
240	7,320	3,490	3,830	5,700	2,696	3,004
260	7,800	4,020	3,780	6,420	2,432	3,988
280	7,820	4,080	3,740	6,810	2,785	4,026
300	7,860	4,110	3,750	6,930	2,917	4,013
320	8,070	4,330	3,740	7,020	3,137	3,883
340	8,430	4,680	3,750	7,230	3,446	3,784

Tabla A.I.24. Datos correspondientes a la Figura. 4.8. Concentración final de Cr total, Cr (III), Cr (VI), Ni, y Cu en el efluente vs. tiempo de contacto, en dos columnas para la mezcla de aguas reales: A) C₁ Cr (VI)= 10 mg/L, C₁ Cu (II)= 3 mg/L y C₁ Ni (II)= 1 mg/L. B) C₁ Cr (VI)= 50 mg/L, C₁ Cu (II)= 5 mg/L y C₁ Ni (II)= 5 mg/L.

A

Tiempo (min)	1ª Columna (pH= 2,0)					2ª Columna (pH= 4,0)				
	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
0	0,480	1,920	1,350	0,800	0,550	0,510	1,260	1,730	0,329	1,401
5	0,720	2,040	1,500	0,182	1,318	0,650	1,290	1,860	0,315	1,546
10	1,110	2,460	1,920	0,050	1,870	0,840	1,350	1,650	0,138	1,512
15	0,930	2,370	2,540	0,006	2,534	0,900	1,410	1,680	0,094	1,586
20	1,080	2,160	2,970	0,000	2,970	0,900	1,410	1,770	0,050	1,720
25	1,060	2,100	2,820	0,000	2,820	0,900	1,440	1,860	0,006	1,854
30	1,170	2,070	3,000	0,006	2,994	0,900	1,440	1,920	0,050	1,870
35	1,110	2,070	3,540	0,006	3,534	0,780	1,410	1,980	0,006	1,974
40	0,990	1,950	3,540	0,000	3,540	0,900	1,500	2,040	0,006	2,034
45	0,990	1,860	3,600	0,000	3,600	0,930	1,500	2,040	0,006	2,034
50	0,990	1,800	3,660	0,000	3,660	0,870	1,470	2,100	0,006	2,094
55	0,930	1,860	3,690	0,000	3,690	0,930	1,480	2,100	0,226	1,874
60	0,930	1,860	3,690	0,000	3,690					
65	1,050	1,920	3,700	0,000	3,700					
70	1,050	1,890	3,690	0,000	3,690					
75	1,010	1,890	3,720	0,000	3,720					
80	1,030	1,890	3,660	0,000	3,660					

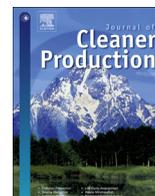
Tabla A.I.24 (continuación).

		B								
		1º Columna (pH = 2.0)			2º Columna (pH = 4.0)					
Tiempo (min)	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)
0	0,420	2,940	14,580	0,447	14,133	0,750	1,650	14,400	0,403	13,997
5	3,870	3,450	10,800	0,094	10,706	0,930	1,380	13,290	0,138	13,152
10	6,390	4,630	12,960	0,006	12,954	1,830	1,500	13,140	0,050	13,090
15	6,570	4,620	15,810	0,006	15,804	3,120	1,860	14,580	0,226	14,354
20	6,420	4,610	18,720	0,006	18,714	4,260	2,250	14,400	0,359	14,041
25	5,970	4,710	18,540	0,006	18,534	4,890	2,640	15,660	0,359	15,301
30	6,180	4,590	20,160	0,006	20,154	5,850	3,090	15,840	0,403	15,437
35	6,150	4,530	22,950	0,756	22,195	6,270	3,330	15,930	0,359	15,571
40	5,970	4,680	24,750	1,682	23,068	6,510	3,510	16,200	0,315	15,886
45	6,450	4,640	25,650	3,843	21,807	6,660	3,810	16,740	0,270	16,470
50	6,330	4,570	28,440	5,475	22,965	6,620	3,900	17,730	0,315	17,416
55	6,510	4,610	27,810	7,019	20,791	6,600	3,660	17,820	0,226	17,594
60	6,220	4,670	32,580	8,915	23,665					
65	6,500	4,610	33,570	11,077	22,493					
70	6,610	4,670	35,100	12,488	22,612					
75	6,610	4,670	36,540	14,490	22,050					
80	6,590	4,650	38,250	15,549	22,701					

Tabla A.I.25. Datos correspondientes a la Figura 4.9. Concentración final de Cr total, Cr (III), Cr (VI), Ni (II), y Cu (II) en el efluente vs. tiempo de contacto, en columna simple posterior a la reducción de Cr (VI) a Cr (III), para las dos mezclas de aguas reales: A) C₁ Cr (VI)= 10 mg/L, C₁ Cu (II)= 3 mg/L y C₁ Ni (II)= 1 mg/L. B) C₁ Cr (VI)= 50 mg/L, C₁ Cu (II)= 5 mg/L y C₁ Ni (II)= 5 mg/L.

Tiempo (min)	A (pH= 4,0)						B (pH= 4,0)					
	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr VI (mg/L)	Cr III (mg/L)		Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr total (mg/L)	Cr VI (mg/L)	Cr III (mg/L)	
0	0,680	1,830	1,550	0,000	1,550		0,480	0,500	20,700	0,000	20,700	
5	0,660	1,740	1,890	0,000	1,890		0,930	0,700	26,300	0,000	26,300	
10	0,660	1,560	2,070	0,000	2,070		1,770	0,700	33,300	0,000	33,300	
15	0,570	1,600	2,190	0,000	2,190		2,340	0,800	35,300	0,000	35,300	
20	0,540	1,600	2,400	0,000	2,400		3,090	1,050	37,800	0,000	37,800	
25	0,600	1,530	2,460	0,000	2,460		3,660	1,150	38,800	0,000	38,800	
30	0,660	1,620	2,970	0,000	2,970		4,230	1,300	38,400	0,000	38,400	
35	0,630	1,590	3,600	0,000	3,600		1,650	1,500	40,600	0,000	40,600	
40	0,570	1,530	4,260	0,000	4,260		4,860	1,750	41,600	0,000	41,600	
45	0,630	1,590	4,890	0,000	4,890		5,250	1,800	42,800	0,000	42,800	
50	0,670	1,600	5,640	0,000	5,640		5,460	1,950	46,000	0,000	46,000	
55	0,750	1,620	6,210	0,000	6,210		5,460	2,100	47,600	0,000	47,600	
60	0,840	1,590	6,840	0,000	6,840		5,940	2,300	51,200	0,000	51,200	
70	0,900	1,590	7,410	0,000	7,410		6,150	2,600	54,400	0,000	54,400	
80	0,880	1,650	8,190	0,000	8,190		6,000	2,800	54,400	0,000	54,400	
90	0,920	1,620	8,970	0,000	8,970		6,060	3,050	56,400	0,000	56,400	

8.2. Anexo II. Publicaciones



New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone



M.A. Martín-Lara ¹, G. Blázquez ^{*}, M.C. Trujillo ², A. Pérez ³, M. Calero ²

Department of Chemical Engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 March 2014

Received in revised form

27 May 2014

Accepted 11 June 2014

Available online 20 June 2014

Keywords:

Adsorption

Electroplating wastewater

Fixed-bed column

Heavy metals

Olive stone

ABSTRACT

The goal of this research was to develop new processes for the remediation of electroplating wastewater using olive stone as adsorbent material packed in fixed-bed columns. The study was performed with effluents containing chromium (VI), copper (II) and nickel (II) of an electroplating plant. First, we started our research from studying olive stone as an efficient biomaterial capable of removing chromium (VI) of both synthetic and real wastewater. The removal of chromium (VI) took place following two parallel mechanisms: the adsorption of chromium (VI) and the reduction of chromium (VI) to chromium (III) by contact with the biomass, appearing chromium (III) in the aqueous solution. Then, two fixed-bed columns were utilized for removal both chromium (VI) and chromium (III), in the first fixed-bed column, chromium (VI) was successfully removed and in the second column, the chromium (III). Finally, two types of adsorption experiments were selected for simultaneous adsorption of three metals: (1) with a first stage reduction of chromium and only one adsorption fixed-bed column; and (2) without the stage of reduction and two adsorption fixed-bed columns. The results showed that the second method was more suitable for the purposes of wastewater treatment. In the first column, chromium (VI) was completely removed. In the second column, the outlet concentration of heavy metals was 2.04, 1.48 and 0.93 mg/L for total chromium, copper (II), and nickel (II), respectively. This research provides a high efficient new alternative to clean industrial wastewater.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Electroplating is the process of depositing the desired coating by means of electrolysis, i.e. applying electricity to an object to alter the characteristics of a surface in order to improve its appearance, protection, surface properties, engineering or mechanical properties or a combination of them. The process involves the dissolving of metal at the anode and depositing the metal at the cathode by passing electricity through the electrolytic bath. Some metals commonly used for electroplating are cadmium, chromium, copper, nickel, lead, zinc, or a combination of them. Electroplating and metal finishing techniques play an important role in the development of many metals manufacturing and other engineering industries in the world (Kanani, 2006).

Platters immerse objects into a series of chemical baths in order to change their surface conditions. The numbers of tanks and their chemical constituents differ depending on the desired result. The principal types of the electroplating wastewater are bath solutions and rinse waters. Every plating plant is different as well as their wastewater constituents (Bartkiewicz, 2006).

In general, wastewaters from electroplating operations contain relatively little organic matter but are highly toxic. Rinse waters are continuously produced and contain relatively low concentrations of contaminants. Bath solutions, in contrast, contain markedly higher concentrations of metals (on the order of hundreds of g/L) and are exchanged every several weeks or months, depending on the process (Bartkiewicz, 2006). High concentrations of toxic pollutants in electroplating effluents preclude the direct application of biological methods for their treatment. Thus, the removal of heavy metals from electroplating wastewater is a matter of paramount importance (Liu et al., 2013).

There are many physical, chemical, and biological methods currently being used for electroplating wastewater treatment: chemical precipitation, coagulation–flocculation, ion exchange, etc. Also, in recent years, some new methods are being studied, such as

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 958 243315; fax: +34 958 248992.

E-mail addresses: marianml@ugr.es (M.A. Martín-Lara), gblazque@ugr.es (G. Blázquez), mariactrujillo@correo.ugr.es (M.C. Trujillo), aperez@ugr.es (A. Pérez), mcalero@ugr.es (M. Calero).

¹ Tel.: +34 958 240445; fax: +34 958 248992.

² Tel.: +34 958 243315; fax: +34 958 248992.

³ Tel.: +34 958 244075; fax: +34 958 248992.

polishing in constructed wetlands (Sochacki et al., 2014), permeable reactive barriers (Liu et al., 2013), nanofiltration membrane technology (Wang et al., 2013), H₂O₂ oxidation followed by the anodic Fenton process (Zhao et al., 2013), combined electrochemical and ozonation methods (Orescanin et al., 2013), UV/TiO₂ photocatalysis (Hydaya et al., 2013).

Metal precipitation as hydroxides has been the most favored treatment option. However, precipitation, by adjusting pH values, is not selective process and produces large quantities of solid sludge for disposal (Eccles, 1995).

The goal of this research is to develop new processes for the remediation of electroplating wastewater containing three heavy metals (Cr (VI), Cu (II), and Ni (II)) using olive stone as adsorbent material packed in fixed-bed columns. This work has especially focused on Cr (VI) since it is the most toxic metal in the wastewater samples supplied by the company, which is found in higher concentrations thus posing more purification problems.

On the one hand, olive stone can be considered as a promising low-cost adsorbent, since this material is produced in great quantities in the Mediterranean area and, is of no market value (Blázquez et al., 2013). Spain is one of the Mediterranean countries which are in first range of olive and olive oil production. The annual production of olive oil in Spain is about 800,000 tons. The data reflect the importance of the olive oil sector in the Mediterranean area and consequently the magnitude of the problems related to the disposal of large amounts of wastes produced during olive oil production (Blázquez et al., 2011a).

On the other hand, key issues for the implementation of Integrated Pollution Prevention and Control Directive in electroplating processes are: “effective management systems, efficient raw material, energy and water usage, optimized use of chemicals in processes and directly related activities, the substitution by less harmful substances, minimization, recovery and recycling of waste, the prevention of environmental accidents and minimization of their consequences” and one indicative Best Available Technique is “consider use of ion exchange or other treatment unit to recirculate rinse waters”.

For all that, the main specific objectives of the work were (1) investigating the different possibilities of remediation of electroplating wastewater utilizing olive stone under different experimental conditions; and (2) evaluating the removal efficiency of the co-existing heavy metals by olive stone in the different adsorption processes.

2. Materials and methods

This section provides sufficient detail about material and methods to allow the work to be reproduced.

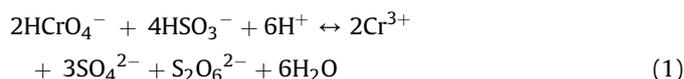
2.1. Electroplating plant description

The study was performed with three effluents containing Cr (VI), Cu (II) and Ni (II) of an electroplating plant located in Toledo, Spain.

According to the information provided by the company, the wastewater samples containing Cu (II) and Ni (II) were obtained directly from the rinsing tanks (after plating has been done, the plated objects are rinsed with water). In turn, the samples containing Cr (VI) were collected from the plating tanks.

The existing treatment unit performs a chemical treatment to abate the heavy metal pollution caused by Cr (VI), Cu (II), and Ni (II). When an appreciable sludge accumulation occurs in the rinsing bath, the entire rinsing water is changed and the wastewater is drained out for treatment to the equalization tank.

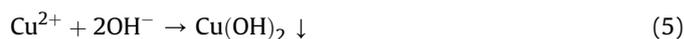
Chrome, copper, and nickel streams were segregated due to the different characteristics of the streams. Firstly, the conversion of Cr (VI) into Cr (III) was enhanced by adding sodium meta-bi-sulphite to the chrome-containing wastewater according the following reactions (in case HSO₃⁻ is in excess, the reduction of Cr (VI) follows Eq. (1); whereas the redox reaction follows Eq. (2) in the presence of excess of Cr (VI)) (Say Kee Ong, 2008)



or



This wastewater containing Cr (III) were combined with two other streams containing Cu (II) and Ni (II) to form a single stream. The final concentrations of metals in the effluent fed to the purification system fluctuated between 10 and 50 mg/L. Finally, the full wastewater pH was adjusted to the optimum value for the precipitation of the metals as hydroxides (7.5, 7.6 and 10.6 for Cr (III), Cu (II) and Ni (II), respectively). Heavy metals were precipitated via the typical hydroxide precipitation methodology according the following reactions (Chapman, 2004),



In summary, the reduced trivalent chromium is precipitated in combination with other metal wastes by the addition of an alkali. This water will further be taken to flocculation to enhance the settling/separation of sludge from water. Finally, the pH of the final effluent is adjusted with sulphuric acid and discharged into a stream.

2.2. Characterization of wastewater

We analyzed the relevant parameters of the wastewater collected from the rinsing bath of copper and nickel plating units and from the plating tank of chrome. Table 1 shows the characteristics of the three wastewater samples provided by the company. The wastewaters are distinctively different in volume and characteristics. Solution of Cr (VI) from vats is highly concentrated while

Table 1
Main characteristics of the wastewater provided by the electroplating company.

Parameters	Cr wastewater	Cu wastewater	Ni wastewater
Origin	Plating tank	Rising tank	Rising tank
Temperature, °C	24	24	24
Color	Dark yellowish brown	Light blue	Light green
pH	0.50	7.65	7.01
Total suspended solids (TSS), mg/L	0	0	0
Heavy metal concentrations, mg/L	Chromium (VI) 42,000	0.000	0.000
	Copper (II) 2,980	1.100	0.000
	Nickel (II) 0.000	0.000	4,710
Conductivity, mS/cm	142.000	0.312	6.800
Total dissolved solid (TDS), g/L	90.400	0.200	4.380

rinse waters of Cu (II) and Ni (II) are comparatively much more dilute. Generally, rinse waters form the bulk of the wastewaters of an electroplating industry.

The data presented indicated that the chromium wastewater was also a source of copper with a concentration of approximately 3,000 mg/L. However, copper and nickel wastewater presented respective single metals. Other differences between chromium and copper and nickel wastewaters is pH values, acidic for chromium and basic for wastewaters containing divalent metals (Cu (II) and Ni (II)).

2.3. Adsorbent material: olive stone

Olive stone (OS) was provided by oil extraction plant called “Cooperativa Nuestra Señora del Castillo” located in Vilches, in the province of Jaén (Spain). The olive orchard was located in Vilches, with a total area of 25,000 m². The olive species is *Olea europaea* (picual variety) and the orchard had an age of 70 years. The olive oil extraction process is usually performed from November to March. Stones were obtained from the separation process of the olive cake with an industrial pitting machine. The solid was milled with an analytical mill (IKA MF-10) and <1.000 mm fraction was chosen for the study. The OS had undergone different characterization analysis in a previously published work (Martín-Lara et al., 2013). A summary of the obtained results are shown in Table 2.

2.4. Heavy metals measurement

The total chromium, copper, and nickel concentrations in the aqueous solutions were analyzed by a flame atomic absorption spectrophotometer (Perkin Elmer, Model AAnalyst 200), the Cr (VI) by UV spectrophotometry using the 1,5-diphenyl carbazide method. Finally, the Cr (III) concentration was obtained calculating the difference between the concentrations of total chromium and Cr (VI).

Table 2
Physical and chemical properties of olive stone (Martín-Lara et al., 2013).

Properties	OS	
BET surface area	Total surface area, m ² /g	0.163
	Internal surface, m ² /g	0.140
	External surface, m ² /g	0.022
Total porous volume, cm ³ /g	1.84 × 10 ⁻³	
Pore diameter, Å	453.02	
Particle size distribution, %	>1.000 mm	17.43
	1.000 mm–0.710 mm	42.03
	0.710 mm–0.500 mm	18.04
	0.500 mm–0.355 mm	5.09
	0.355 mm–0.250 mm	5.40
	<0.250 mm	12.01
Elemental analysis, %	Carbon	52.34
	Hydrogen	7.11
	Nitrogen	0.03
	Sulfur	<0.10
	Oxygen	40.47
Proximate analysis, %	Moisture	5.43
	Volatile matter	74.66
	Fixed Carbon	19.54
	Ash	0.37
Potentiometric titrations	Total titrable sites, mol/g	6.94 × 10 ⁻⁵
	Acid titrable sites, mol/g	3.70 × 10 ⁻⁵
	Basic titrable sites, mol/g	3.24 × 10 ⁻⁵
	Point of zero charge (pH _{pzc})	5.17
Carbon release to solution, mg C/L	Total carbon	36.84
	Total inorganic carbon	0.02
	Total organic carbon	36.82

2.5. Column adsorption study

Column adsorption experiments were conducted with synthetic Cr (VI) wastewater prepared in laboratory and with real wastewater from an electroplating industry.

2.5.1. Tests with synthetic Cr (VI) wastewater prepared in laboratory

Synthetic Cr (VI) wastewater at pH 2 was fed through the column (23 cm in length packed with 10 g of olive stone, the equivalent to a packing height of 9.5 cm, with an internal diameter of 1.5 cm) by a peristaltic pump with a flow rate of 4 mL/min. The temperature was maintained at 25 °C by water circulating through an acrylic jacket surrounding the column body. The experiments were carried out modifying the influent concentration of chromium from 10 to 320 mg/L. Effluent samples were collected at several time intervals and analyzed for total chromium, Cr (VI), and Cr (III).

Also, a series of experiments were thus planned in two stages (using two identical packed columns with the dimensional characteristics presented above), which were performed the following way. In the first fixed-bed column, Cr (VI) was removed under the following conditions: initial concentration of Cr (VI) = 10 mg/L, pH = 2 and operation time = 80 min. This ensured that the breakthrough time for Cr (VI) was not exceeded. The solution leaving the first column was then introduced into a stirring tank where the pH was adjusted and brought to the second fixed-bed column which operated for 40 min. In this second column, the Cr (III) formed during the reduction process of the first column was removed. Two different experiments with the following pH values were performed: i) pH(1st column) = 2/pH(2nd column) = 2 (without modification of the pH of the medium), ii) pH(1st column) = 2/pH(2nd column) = 4 (with modification of the pH of the solution fed to the second fixed-bed column). This was in consonance with the optimum pH value for removal of Cr (III), Cu (II), and Ni (II)

2.5.2. Tests with real wastewater from the electroplating industry

In the industrial process, the Cr (VI) contained in the wastewater was reduced to Cr (III) before discharge, causing an increase in the costs of the treatment. Therefore, two types of experiments were proposed: i) the wastewater containing Cr (VI) without prior reduction was directly treated by adsorption in a two-stage process; and ii) the wastewater with Cr (VI) was subjected a reduction process according to the same procedure used in the industry. The diagram of the treatment of real wastewater was shown in Fig. 1.

After assessing the efficiency of an olive stone fixed-bed column in eliminating Cr (VI) using synthetic wastewater, tests with real wastewater from electroplating industry were performed.

According to the information provided by the company, two different mixtures were prepared from the real wastewater samples by dilution with the following concentrations:

- Mixture 1: initial concentration of Cr (VI) = 10 mg/L, initial concentration of Cu (II) = 3 mg/L and initial concentration of Ni (II) = 1 mg/L.
- Mixture 2: initial concentration of Cr (VI) = 50 mg/L, initial concentration of Cu (II) = 5 mg/L and initial concentration of Ni (II) = 5 mg/L.

In all experiments, real values of the initial concentrations of each metal measured by atomic absorption spectroscopy and UV spectrophotometry are used.

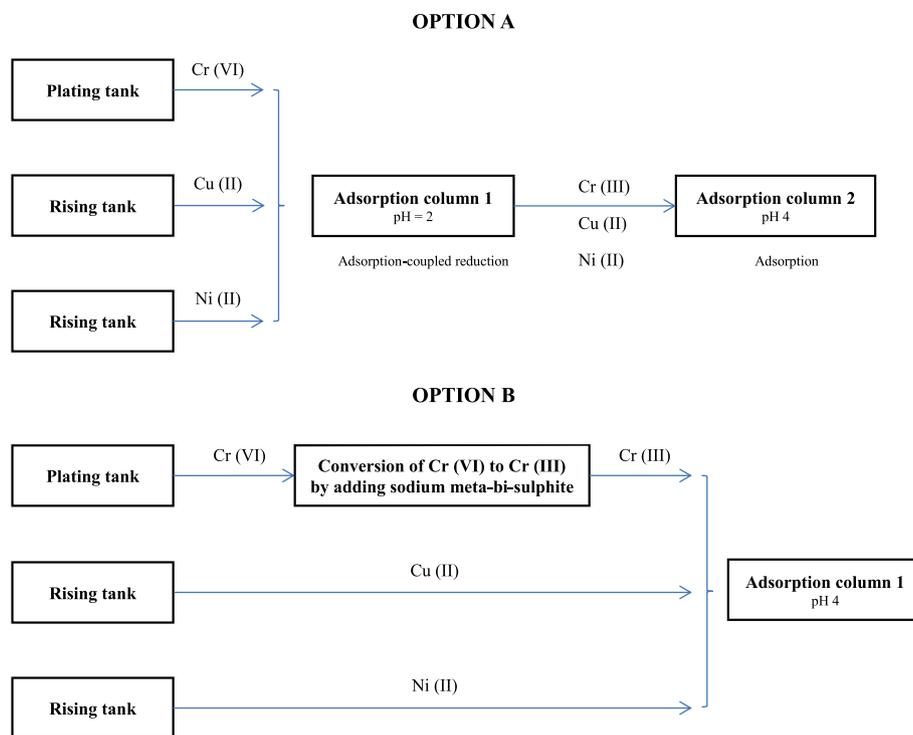


Fig. 1. Block Diagrams with investigated operations for treatment of real electroplating wastewater.

3. Results and discussion

In this section the significance of the results of the work is explored.

3.1. Tests with synthetic Cr (VI) wastewater prepared in laboratory

First, experiments were carried out to study the Cr (VI) adsorption with synthetic wastewater using one single fixed-bed column and two fixed-bed columns.

3.1.1. Cr (VI) adsorption in one single fixed-bed column

In previous works, the removal of Cr (III), Cr (VI), Cu (II), and Ni (II) in synthetic water by batch adsorption into olive stone has been extensively studied (Fiol et al., 2003; Calero et al., 2008; Hernáinz et al., 2008a, b; Blázquez et al., 2009, 2011a, b; Ronda et al., 2014). The effect of the main operational parameters, such as pH, contact time, initial metal concentration, and adsorbent concentration, has been analyzed in these works. Kinetic and equilibrium studies were performed in order to determine the speed of the process and the maximum adsorption capacity of the olive stone for each metal. Table 3 shows the optimum pH value and the maximum adsorption capacity of the olive stone for these elements.

First, since this work focuses on Cr (VI), single dynamic adsorption experiments of Cr (VI) were performed. Tests were continuously carried out using a packed column, since it is the most common mode of operation to real scale. Fig. 2 shows the final concentration

Table 3

Maximum heavy metal adsorption capacity in olive stone studied in this work.

Metal	Optimum pH	Maximum adsorption capacity, mg/g
Cr (III)	4	5.19
Cr (VI)	2	2.17
Cu (II)	4–5	1.97
Ni (II)	4–5	3.61

of total Cr, Cr (III), and Cr (VI) in the effluent solution according to contact time for the six initial concentrations of the Cr (VI) tested.

In all cases, initial removal of Cr (VI) took place following two parallel mechanisms: the adsorption of Cr (VI) and the reduction of Cr (VI) to Cr (III) by OS, appearing Cr (III) in the aqueous phase. As the operation time increased, the concentration of Cr (III) in solution decreased to non-significant levels, coinciding with the exhaustion time of the column and virtually no Cr (VI) was removed. Besides, the exhaustion time varied in each case, decreasing considerably as the initial concentration of Cr (VI) was increased. Thus, for a concentration of 10 mg/L, the exhaustion was reached after 600 min, whereas at an initial concentration of 320 mg/L the exhaustion time was reached at 80 min from the beginning of the operation. The exhaustion time decreased with increasing metal concentration as the binding sites became more quickly saturated in the column. The change of concentration gradient affects the exhaustion and breakthrough time.

Something similar happens with the breakthrough time, which decreased as the initial concentration of Cr (VI) was increased. Thus, for concentrations above 20 mg/L, it would be necessary to either increase the quantity of olive stone used (with a greater packing height on the column) or decrease the feed rate of the column. From the point of view of a real application, the breakthrough time indicates the end of the column operation, which would be determined by the legal limit of discharges for this metal. In the present case, for an initial concentration of 10 mg/L, the breakthrough time would be approximately 50 min if a limit concentration of Cr (VI) in the effluent was lower than 1 mg/L. However, at this time there was almost 3 mg/L of Cr (III) in the effluent solution, which would be above the discharge limit for this metal, so the effluent should be treated in a new fixed-bed column to remove the Cr (III) produced.

Finally, the monitoring of the pH during the operation of the column for each of the initial concentrations of Cr (VI) tested has also been performed. This was due to the fact that the pH is one of the crucial

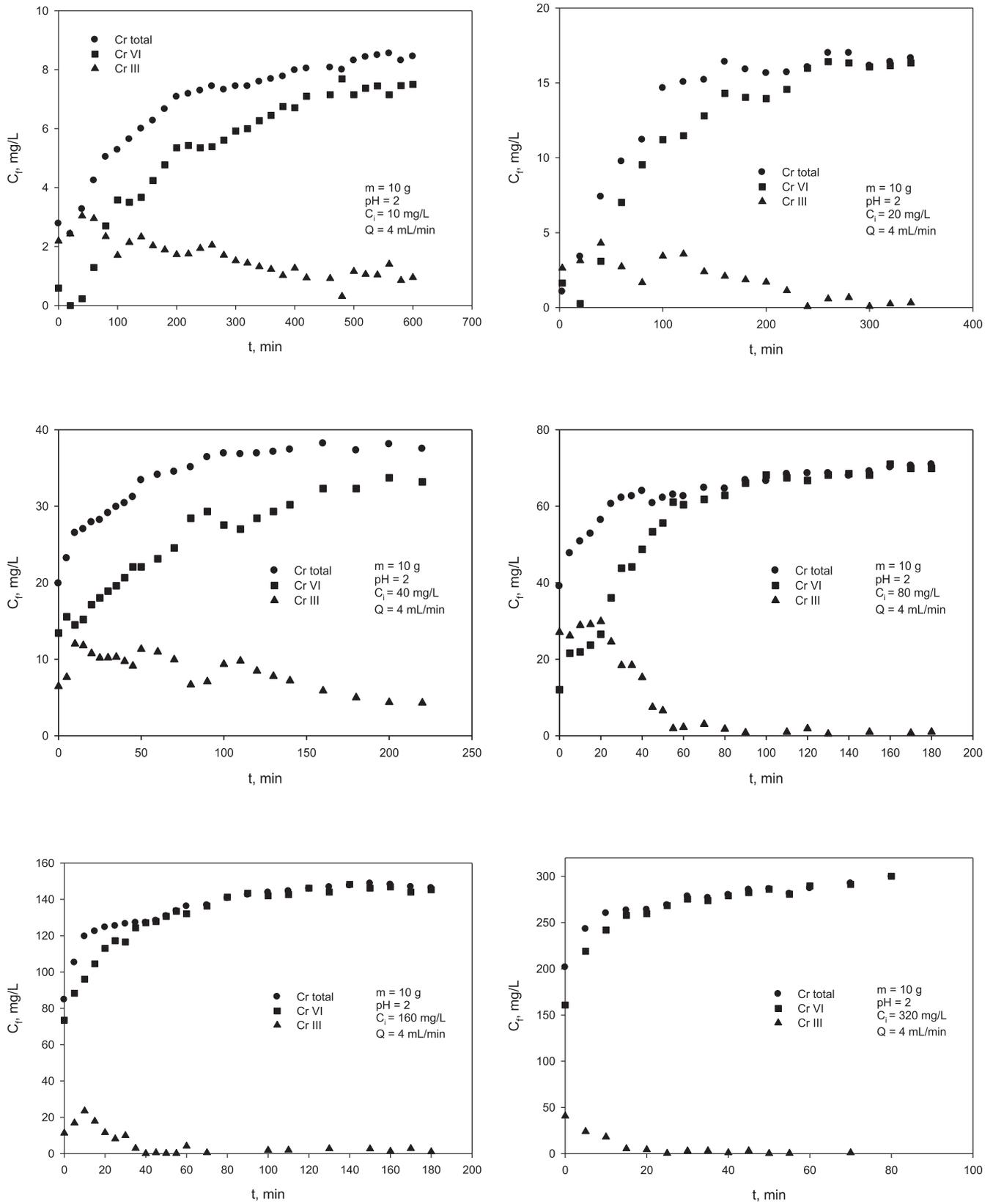


Fig. 2. Final concentration of total Cr, Cr (III), and Cr (VI) in the effluent vs. contact time for six initial concentrations of Cr (VI).

parameters to control both adsorption and reduction. Fig. 3 shows the results obtained.

In the initial step, the pH increased significantly from a value of 2 (pH value of the inlet solution that was fed to the fixed-bed column)

to a value close to 5. Then, the pH dropped fast to its initial value. The initial rise in the pH was not only related to the consumption of H^+ produced by reduction reactions of Cr (VI) to Cr (III), but also to the protonation of the active groups of the adsorbent when present

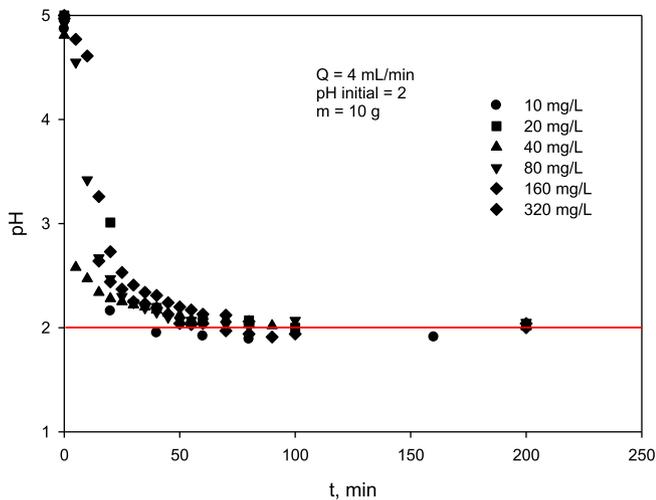


Fig. 3. pH variation vs. operation time of the column for six initial concentrations of Cr (VI).

in a strongly acidic medium (Hernández et al., 2008a; Blázquez et al., 2009; Martín-Lara et al., 2010; Shouman et al., 2013).

3.1.2. Cr (VI) adsorption in two fixed-bed columns

As seen in the previous sub-section, even though it was possible to remove all Cr (VI) present in the solution under certain conditions, Cr (III) may form during the reduction process because it was not retained by the olive stone (in the operating conditions used), and thus it remains in the effluent solution.

Moreover, previous studies (Blázquez et al., 2009; Kushwaha et al., 2012; López-García et al., 2013) have shown that the pH of the medium is the most important factor that determines the removal of chromium, as Cr (VI) was easily removed from a solution by olive stone at low pH values ($\text{pH} < 2$), while, in order to be removed, Cr (III) required pH values close to 4.

A series of experiments were thus planned in two stages, using two packed columns, without modification of the pH of the medium and with modification of the pH of the solution fed to the second fixed-bed column. The results are shown in Fig. 4.

In the first fixed-bed column, a total elimination of Cr (VI) was achieved (Figs. 4a and b) by the combined effect of two processes: the adsorption by olive stone and the reduction of Cr (VI) to Cr (III), as previously shown. However, there was no adsorption of Cr (III) in the second fixed-bed column of the first experiment, in which the pH has remained almost equal to the initial ($\text{pH} = 2$). The concentration of Cr (III) remained unchanged from the first 5 min, at a value close to 5 mg/L, which coincided with the outlet effluent concentration of the first column. However, in the second experiment, the pH of the effluent leaving the first fixed-bed column was adjusted to a value of 4, resulting in the retention of the Cr (III) that was formed in the first column. The concentration of Cr (III) in the effluent of the second column remains practically constant at 2 mg/L.

However, a total elimination of chromium was not achieved. The solution leaving the second fixed-bed column did not contain Cr (VI) but a concentration of Cr (III) close to 2 mg/L. The impossibility of retaining all Cr (III) from the solution may be related to the species present in the solution. The chromium species present in the medium depends on many factors, and it must be kept in mind that this Cr (III) was obtained from a reduction reaction of Cr (VI) and, as such, the conditions for its disposal may be different. Also, the presence of cations such as Na^+ (from NaOH for pH adjustment) may interfere with the uptake of Cr (III) ions by biomass (Elangovan

et al., 2008; Shuhong et al., 2014). This reduction on uptake could be due to the competition of different cations with Cr (III) for the binding sites of olive stone.

3.2. Tests with real wastewater from electroplating industry

Once the behavior of adsorption of Cr (VI) was analyzed by experimentation with synthetic wastewater, tests were performed for the treatment of real factory effluents. The adsorption process that was proposed in this work was evaluated with the same effluent generated by the company in order to serve as an alternative to the current purification system of the company. As explained above, in the current wastewater process, Cr (VI) was previously reduced to Cr (III) before its mixture with the rest of the effluents. This implies an increase in the cost of the purification process of this effluent. Therefore, two types of adsorption processes were proposed: i) the wastewater with Cr (VI) without prior reduction was directly treated by adsorption in a two-stage process; and ii) the wastewater with Cr (VI) first submitted to a reduction process in consonance with the same procedure used in the industry before the treatment on olive stone.

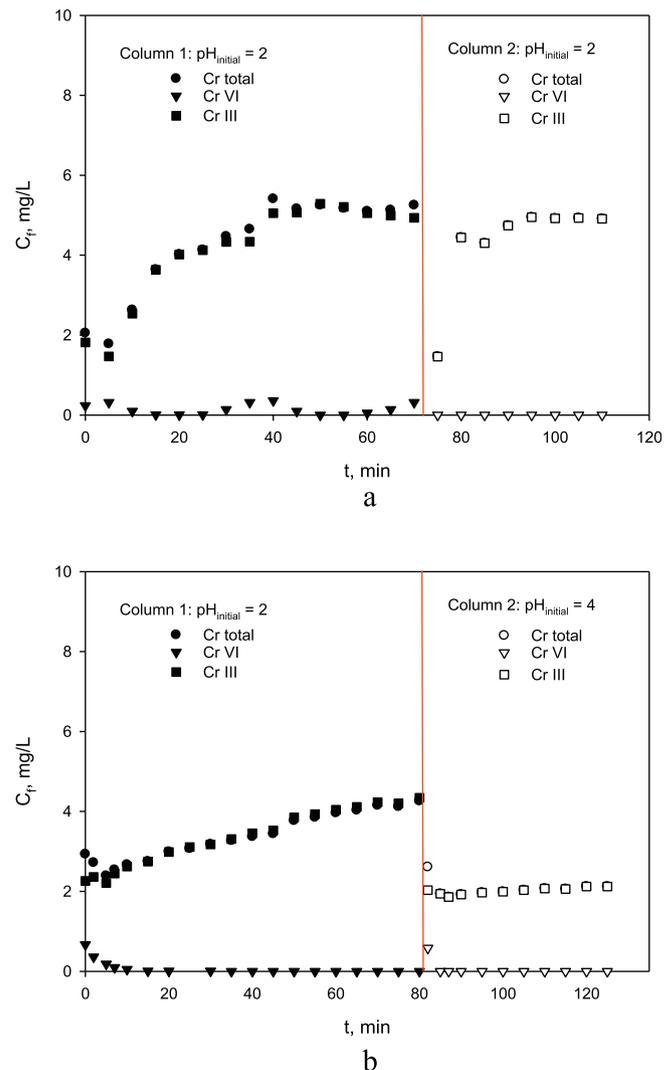


Fig. 4. Final concentration of total Cr, Cr (III), and Cr (VI) in the effluent vs. contact time for experiments in two packed columns: a) $\text{pH}(\text{1st column}) = 2/\text{pH}(\text{2nd column}) = 2$; b) $\text{pH}(\text{1st column}) = 2/\text{pH}(\text{2nd column}) = 4$.

3.2.1. Checking the reproducibility of the results obtained with the synthetic wastewaters in real electroplating wastewaters

Prior to conducting tests with real wastewater from industry, an experiment with real electroplating wastewater containing chromium (VI) was performed to verify the reproducibility of the results obtained in experiments with the synthetic wastewater, thus discarding the presence of some other compounds present in the wastewater which may interfere with the adsorption process. The same experiment was performed with both synthetic and real electroplating wastewater with the following operating conditions: pH = 2, flow rate = 4 mL/min, initial concentration of Cr (VI) = 10 mg/L; olive stone mass = 15 g, temperature = 25 °C. The results are shown in Fig. 5.

The results obtained were very similar for the two wastewater types, thus confirming the usability of the adsorption process for this kind of effluent.

3.2.2. Simultaneous adsorption of Cr (VI), Cu (II), and Ni (II) in two fixed-bed columns

The adsorption experiments using two different mixtures of the three samples of industrial wastewater were conducted as described in Section 2.5.2.

The results of the first type of adsorption process (an adsorption experiment using two packed columns) are shown in Fig. 6. In the first column, the pH was set at 2 in order to remove Cr (VI), while in the second column the pH was set at 4 in order to remove the Cr (III) obtained by the reduction of Cr (VI) in the first fixed-bed column as well as Cu (II) and Ni (II) ions. Previous studies determined that the optimum pH for removal of these metals was close to 4 (Blázquez et al., 2009; Kushwaha et al., 2012; López-García et al., 2013).

It was observed that, in the first column, Cr (VI) was completely removed, appearing Cr (III) from its reduction. The resultant effluent was fed to the second column. This did not contain any Cr (VI) but had a total Cr concentration of 3.24 mg/L. Concerning the other two heavy metals; there was a small removal of Ni (II) in the first minutes of operation of the column, which increased to its initial value. In turn, Cu (II) was not removed in this first column. In the second fixed-bed column, even though the heavy metals were not completely removed from the medium during the operation of the column, the concentration was noted to be less than 2 mg/L. Specifically, the final concentrations of the metals in the effluent leaving the column were 2.04, 1.48 and 0.93 mg/L for total Cr, Cu (II), and Ni (II), respectively, at the end of the operation time.

As for the second wastewater mixture, the results were found to be similar to the first mixture with respect to the behavior of both columns. Thus, in the first fixed-bed column most of the Cr (VI) was removed, leaving a concentration of 1.55 mg/L in the solution which was fed to the second column. This was logical as the operating conditions were the same, even though the initial concentration of this metal was higher than in the first mixture tested. Similarly, the total concentration of Cr that remains in solution (which practically corresponds to Cr (III) levels only) increased as the operation proceeds in the first column. Therefore, the wastewater fed to the second column has a concentration of 26.82 mg/L. The retention of Cu (II) and Ni (II) by olive stone was achieved in the first 5 min of the column operation, although these subsequently reach their initial concentrations, which indicated that this first column retains practically nothing of these two metals.

In the second fixed-bed column, in a similar way to the first mixture tested, higher amounts of Cu (II) and Ni (II) were removed from the wastewater during the first 15 min of operation. Then, the concentration of these metals increased up to their initial values. With regard to chromium, its concentration decreased in the first few minutes of the operation, from a value of 26.82 mg/L to a value close to 14 mg/L, that was maintained practically constant throughout the operating time of the column. This indicated that part of the Cr (III) present as a result of the reduction of Cr (VI) in the first column was successfully removed in the second fixed-bed column.

In experiments with both mixtures, it was confirmed that Cr (III) was not completely removed by olive stone, as has been previously verified by synthetic wastewater tests also carried out in two fixed-bed columns.

3.2.3. Simultaneous adsorption of Cr (VI), Cu (II), and Ni (II) in a single fixed-bed column after reduction of Cr (VI) to Cr (III)

As the residual wastewater containing chromium derived directly from the plating tanks with a high Cr (VI) concentration, the conversion of Cr (VI) to Cr (III) was promoted by adding sodium meta-bi-sulphite to the chromium wastewater. This wastewater was then combined with the copper and nickel streams. Two new experiments were conducted at an industrial scale using the process of reducing Cr (VI) to Cr (III) which was described in the section “materials and methods”.

Adsorption experiments were carried out using two mixtures containing different concentrations of heavy metals but using a single fixed-bed column. An initial pH of 4 was selected, as there was no Cr (VI) present in the solution. The results are shown in the Fig. 7.

For the first experiment (with the first mixture), both copper and nickel were removed by olive stone, though not completely. Thus, in the case of Ni, the concentration was found to be close to 0.6 mg/L during the first 50 min of operation of the column, subsequently increased up to a value close to the initial concentration towards the end of the operation. The Cu concentration remains practically constant throughout the operating time of the fixed-bed column at a value close to 1.5 mg/L. This indicated that olive stone has a lesser affinity for copper in the presence of the other two metals. With respect to chromium, there was no Cr (VI) present in solution, confirming that the previously carried out reduction was complete. The total Cr (equal to Cr (III)) was largely removed by the olive stone, obtaining a concentration for the first 15 min of operation (close to 2 mg/L which increased up to a value of 8.97 mg/L), thus reaching the exhaustion of the column.

Regarding the experiments with the second mixture, Cr (III) progressively increased as the operation time elapsed from an initial value of 20 mg/L to a final value of 56.5 mg/L, reaching the exhaustion of the fixed-bed column. Regarding the other two

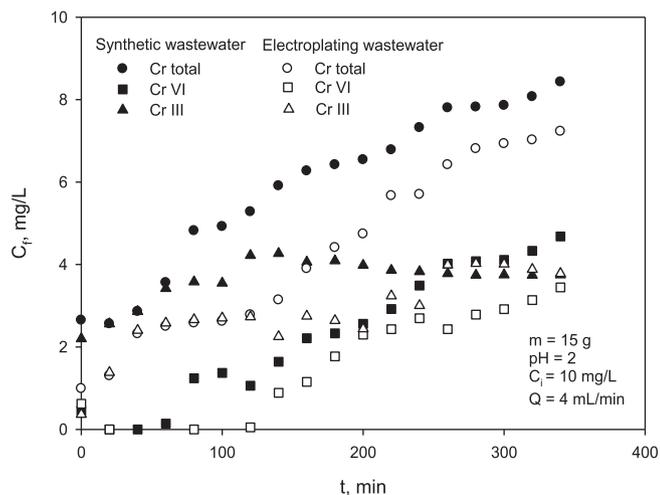


Fig. 5. Final concentration of total Cr, Cr (III), and Cr (VI) in the effluent vs. contact time for synthetic wastewater and real electroplating wastewater.

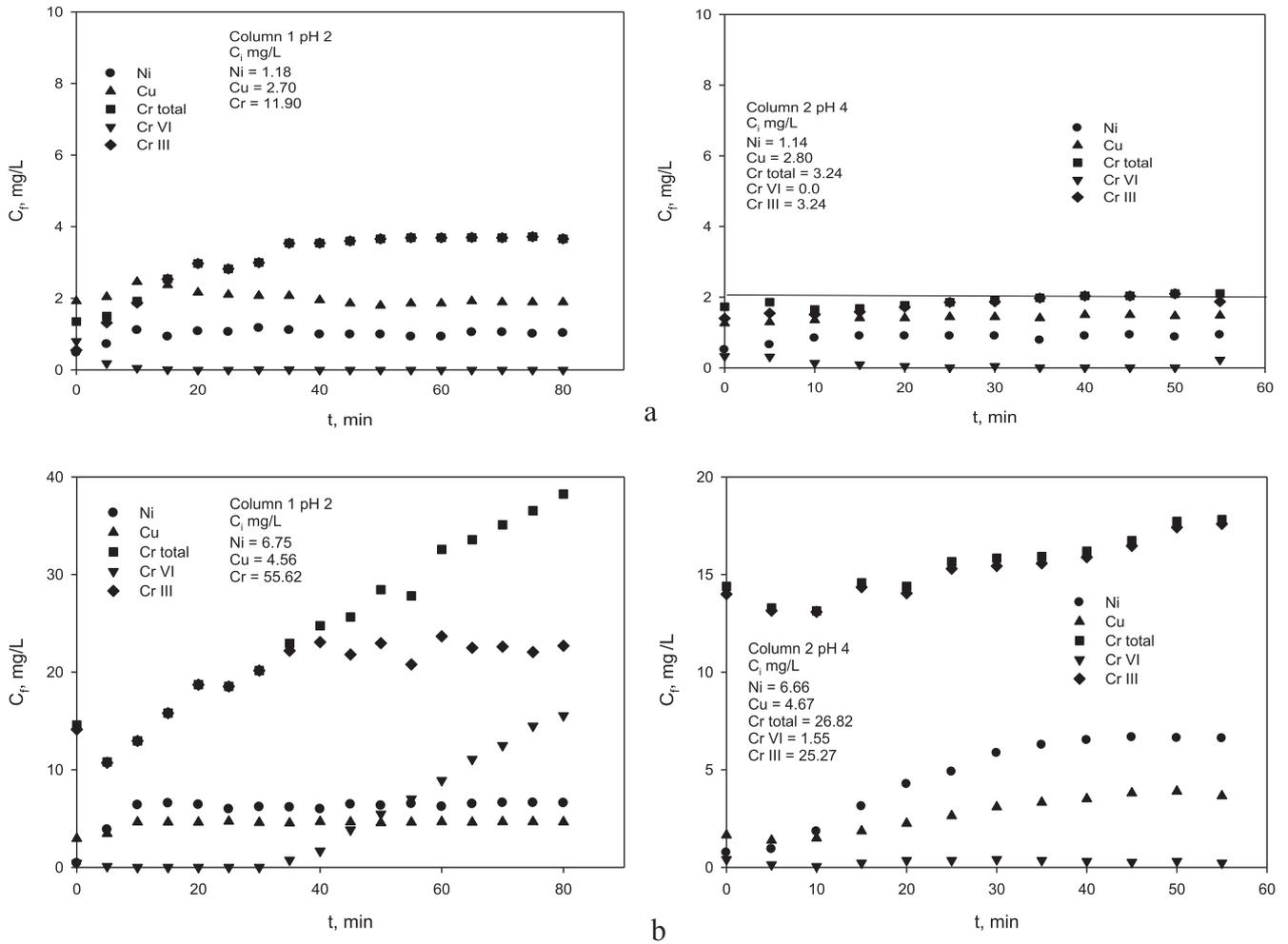


Fig. 6. a) Final concentration of total Cr, Cr (III), Cr (VI), Ni, and Cu in the effluent vs. contact time in two packed columns for a real wastewater mixture: C_i Cr (VI) = 10 mg/L, C_i Cu (II) = 3 mg/L and C_i Ni (II) = 1 mg/L b) Final concentration of total Cr, Cr (III), Cr (VI), Ni, and Cu in the effluent vs. contact time in two packed columns for a real wastewater mixture: C_i Cr (VI) = 50 mg/L, C_i Cu (II) = 5 mg/L and C_i Ni (II) = 5 mg/L.

metals, both Cu (II) and Ni (II) were initially removed by the olive stone. For example, at 20 min of operation, the effluent contained 1 mg/L of Cu (II) and 3 mg/L of Ni (II). These concentrations increased progressively as time elapsed. Finally, exhaustion was achieved with respect to Ni (II), but not with respect to Cu (II)

whose concentration in the effluent leaving the column was 3.05 mg/L at the ending time.

If the results obtained with the reduction scheme (Fig. 1, option b) were compared to those obtained by the double column system (Fig. 1, option a), it was observed that, in order to obtain the same

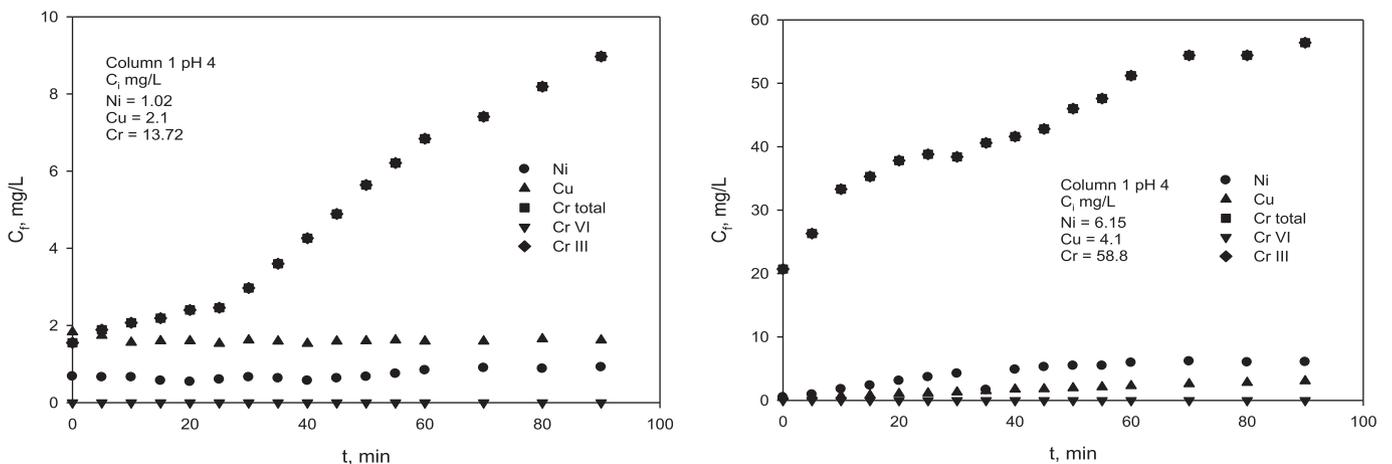


Fig. 7. Final concentration of total Cr, Cr (III), and Cr (VI) in the effluent vs. contact time in a single column after reduction of Cr (VI) to Cr (III), for two real wastewater mixtures: a) C_i Cr (VI) = 10 mg/L, C_i Cu (II) = 3 mg/L and C_i Ni (II) = 1 mg/L; b) C_i Cr (VI) = 50 mg/L, C_i Cu (II) = 5 mg/L and C_i Ni (II) = 5 mg/L.

results as those found with two columns, the single column works for the first 15 min and, consequently, the Cr (III) was no longer removed by olive stone, leaving Cr (III) levels in solution at a higher concentration than legally permitted for disposal. Moreover, the expenses of reduction of Cr (VI) to Cr (III) should be considered.

4. Conclusions

Removal of heavy metals from real wastewater streams of electroplating was tested. The adsorption of heavy metals by olive stone in packed-bed columns turned out to be successful. This research provides a high efficient new alternative to clean industrial wastewater. The significance of developing new treatment/removal methods for heavy metal from electroplating wastewaters has been widely recognized especially in the fields of environmental sciences.

Experiments in fixed bed columns for the removal of single Cr (VI) demonstrated that the removal of Cr (VI) took place following two parallel mechanisms: the adsorption of Cr (VI) and the reduction of Cr (VI) to Cr (III) by olive stone, appearing Cr (III) in the aqueous phase. It was possible to remove completely the Cr (VI) and partially the Cr (III) in a two stage process using two fixed-bed columns packed with olive stone only varying the pH of effluent fed to each column (the first column worked at pH 2 and the second column at pH 4 and fed with the effluent collected from first column). However, a total elimination of chromium was not achieved. The impossibility of retaining all Cr (III) from the solution may be related to the species present in the solution. These results indicate that the use of olive stone could be a better alternative for the removal of Cr (VI) and subsequent reduction of Cr (VI) to Cr (III) from contaminated waters.

Finally, experiments with real electroplating wastewater containing chromium (VI), copper (II) and nickel (II) were performed, confirming the usability of the adsorption onto olive stone for this kind of effluent. When different adsorption processes were evaluated for purification of the effluent containing a mixture of heavy metals, the best results were obtained in simultaneous adsorption of Cr (VI), Cu (II), and Ni (II) in two fixed-bed columns, without previous reduction of Cr (VI) to Cr (III), which could imply a reduction in operating costs.

We see that the olive stone has potential for being good metal ion sorbent for electroplating wastewater and is a good alternative, especially in developing countries since it is efficient, cheap and easily available.

A major disadvantage with conventional treatment technology is the production of toxic chemical sludge and its disposal/treatment is not eco-friendly. Therefore, removal of toxic heavy metals to an environmentally safe level in a cost effective and environment friendly manner assumes great importance. The proposed adsorption process in two columns provides a viable solution towards the replacement of existing chemical treatment method.

References

- Bartkiewicz, B., 2006. *Oczyszczanie ścieków przemysłowych (Industrial Wastewater Treatment)*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, Poland (in Polish).
- Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2011a. Batch and continuous packed column studies of chromium (III) biosorption by olive stone. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 30 (4), 576–585.
- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G., 2009. The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. *Chem. Eng. J.* 148 (2–3), 473–479.
- Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G., Calero, M., 2011b. Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark. *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (5–6), 824–833.
- Blázquez, G., Calero, M., Ronda, A., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2013. Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone. *J. Ind. Eng. Chem.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.003>.

- Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G., 2008. Equilibrium modelling of Cr (VI) biosorption by olive stone. *Transact. Ecol. Environ.* 109, 827–836.
- Chapman, B., 2004. *Transition Metals, Quantitative Kinetics and Applied Organic Chemistry*. Nelson Thornes Ltd, United Kingdom.
- Eccles, H., 1995. Removal of heavy metals from effluent streams — why select a biological process? *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 35, 5–16.
- Elangovan, R., Philip, L., Chandraraj, K., 2008. Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassus aethiopicum*). *Chem. Eng. J.* 141, 99–111.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2003. Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. *Environ. Chem. Lett.* 1 (2), 135–139.
- Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G., 2008a. Comparative study of the biosorption of cadmium(II), chromium(III), and lead(II) by olive stone. *Environ. Prog.* 27 (4), 469–478.
- Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G., 2008b. Biosorption kinetic of Cr (VI) by olive stone. *Afinidad* 654 (538), 437–444.
- Hudaya, T., Marsha, A., Paramita, E., Andrean, S., Andrean, D., 2013. Effects of pH and photocatalyst concentration on hexavalent chromium removal from electroplating waste water by UV/TiO₂ photocatalysis. *J. Appl. Sci.* 13 (4), 639–644.
- Kanani, N., 2006. *Electroplating: Basic, Principles, Processes and Practice*. Elsevier Ltd, Netherlands.
- Kushwaha, S., Sreedhar, B., Sudhakar, P.P., 2012. A spectroscopic study for understanding the speciation of Cr on palm shell based adsorbents and their application for the remediation of chrome plating effluents. *Bioresour. Technol.* 116, 15–23.
- Liu, T., Yang, X., Wang, Z.L., Yan, X., 2013. Enhanced chitosan beads-supported FeO-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers. *Water Res.* 47, (17), 6691–6700.
- López-García, M., Lodeiro, P., Herrero, R., Barriada, J.L., Rey-Castro, C., David, C., Sastre de Vicente, M.E., 2013. Experimental evidences for a new model in the description of the adsorption-coupled reduction of Cr(VI) by protonated banana skin. *Bioresour. Technol.* 139, 181–189.
- Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Pérez, A., Calero, M., 2013. Development and characterization of biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions by chemical treatment of olive stone. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 10809–10819.
- Martín-Lara, M.A., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Calero, M., 2010. Sorption of Cr (VI) onto olive stone in a packed bed column: prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *J. Environ. Eng.* 136 (12), 1389–1397.
- Orescanina, V., Kollara, R., Mikelich, I.L., Nada, K., 2013. Electroplating wastewater treatment by the combined electrochemical and ozonation methods. *J. Environ. Sci. Heal. A* 48 (11), 1450–1455.
- Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Bachs, N.M., Calero, M., 2014. Copper biosorption in the presence of lead onto olive stone and pine bark in batch and continuous systems. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 33 (1), 192–204.
- Ong, Say Kee, 2008. *Natural processes and systems for hazardous waste treatment*. ASCE Publ.
- Shouman, M.A., Fathy, N.A., Khedr, S.A., Attia, A.A., 2013. Comparative biosorption studies of hexavalent chromium ion onto raw and modified palm branches. *Adv. Phys. Chem.* 2013 ID 159712 <http://dx.doi.org/10.1155/2013/159712>.
- Sochacki, A., Surmacz-Górska, J., Faure, O., Guy, B., 2014. Polishing of synthetic electroplating wastewater in microcosm upflow constructed wetlands: effect of operating conditions. *Chem. Eng. J.* 237, 250–258.
- Shuhong, Y., Meiping, Z., Hong, Y., Han, W., Shan, X., Yan, L., Jihui, W., 2014. Biosorption of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cr⁶⁺ by a novel exopolysaccharide from *Arthrobacter ps-5*. *Carbohydr. Polym.* 101, 50–56.
- Wang, L., Xiong, X., Fan, Z., Zhang, G., Wang, Z., 2013. Advanced treatment of electroplating wastewater by nanofiltration membrane technology. *Appl. Mech. Mater.* 378, 318–321.
- Zhao, X., Wang, H., Chen, F., Mao, R., Liu, H., Qu, J., 2013. Efficient treatment of an electroplating wastewater containing heavy metal ions, cyanide, and organics by H₂O₂ oxidation followed by the anodic Fenton process. *Water Sci. Technol.* 68 (6), 1329–1335.

Acronyms/chemical abbreviations

- C_f: Final concentration of the metal in the effluent mg/L
 C_i: Initial concentration of the metal in the effluent mg/L
 Cr (III) or Cr³⁺: Chromium (III)
 Cr (VI): Chromium (VI)
 Cr: Chromium
 Cr(OH)₃: Chromium (III) hydroxide
 Cu (II) or Cu²⁺: Copper (II)
 Cu(OH)₂: Copper(II) hydroxide
 H⁺: Proton or hydrogen ion
 H₂O: Water
 H₂O₂: Hydrogen peroxide
 HCrO₄⁻: Hydrogen chromate ion
 HSO₃⁻: Bisulfite ion
 Na⁺: Sodium ion
 NaOH: Sodium hydroxide
 Ni (II) or Ni²⁺: Nickel (II)
 Ni(OH)₂: Nickel (II) hydroxide

OH^- : Hydroxide ion
OS: Olive stone
Q: Volumetric flow rate mL/min
 $S_2O_8^{2-}$: Dithionate ion
 SO_4^{2-} : Sulfate ion

TDS: Total dissolved solids g/L
TSS: Total suspended solids mg/L
UV: UltraViolet
UV/TiO₂: UltraViolet/Titanium Oxide

1 **TITLE:** ASSESSMENT OF THE REMOVAL MECHANISM OF HEXAVALENT
2 CHROMIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY NATURAL OLIVE STONE.

3
4 **AUTHORS:** M.A. Martín-Lara*, M. Calero, A. Ronda, A. Pérez, M.C. Trujillo

5
6 * Corresponding author

7 Address and contact information for each author:

8
9 * María Ángeles Martín-Lara

10 Department of Chemical Engineering. University of Granada, 18071 Granada (Spain). Phone: 34 958 240445

11 Fax: 34 958 248992. e-mail: marianml@ugr.es

12
13 Mónica Calero de Hoces

14 Department of Chemical Engineering. University of Granada, 18071 Granada (Spain). Phone: 34 958 243311

15 Fax: 34 958 248992. e-mail: mcaleroh@ugr.es

16
17 Alicia Ronda Gálvez

18 Department of Chemical Engineering. University of Granada, 18071 Granada (Spain). Phone: 34 958 243311

19 Fax: 34 958 248992. e-mail: alirg@correo.ugr.es

20
21 Antonio Pérez Muñoz

22 Department of Chemical Engineering. University of Granada, 18071 Granada (Spain). Phone: 34 958 244075

23 Fax: 34 958 248992. e-mail: aperezm@ugr.es

24
25 M^a Carmen Trujillo Miranda

26 Department of Chemical Engineering. University of Granada, 18071 Granada (Spain). Phone: 34 958 243311

27 Fax: 34 958 248992. e-mail: mariactrujillo@correo.ugr.es

31 **Abstract**

32 The objectives of this study were to report reliable evidences, not previously considered, that
33 the removal mechanism of Cr(VI) by natural olive stone (OS) could be “biosorption-coupled
34 reduction” or “anionic and cationic biosorption” and to present a sequential-batch process for
35 the removal of total chromium (Cr(VI) and Cr(III) derived from reduction of Cr(VI)). First
36 series of experiments were conducted varying the pH from 1 to 4, and showed that a
37 combined effect of biosorption and reduction is involved in the Cr(VI) removal. Then, XPS
38 and desorption experiments were employed to verify the oxidation state of the chromium
39 bound to the natural OS and to elucidate the removal mechanism of Cr(VI) by OS. Studies
40 showed that the majority of Cr(VI) ions were reduced to Cr(III) after biosorption at acidic
41 conditions. The goal of these tests was to confirm that Cr(III) is the species mainly absorbed
42 by OS. Finally, possibility of total chromium removal by biosorption in a sequential-batch
43 process was analyzed. In the first stage, 96.38 % of Cr(VI) is removed by OS and reduced to
44 Cr(III). In the second stage, approximately 31 % of the total Cr concentration was removed.

45

46 **Keywords:** *Anionic and cationic biosorption; Biosorption-coupled reduction; Chromium;*
47 *Desorption; Biosorption mechanism; Olive stone*

48

49 **INTRODUCTION**

50 The growth in civilization and industrial activities has caused a number of environmental
51 problems. For decades, large quantities of pollutants have been discharged into the
52 environment irresponsibly (Barrera-Díaz et al. 2012). Unlike most organic pollutants, metals
53 are particularly problematic because they are not biodegradable and can accumulate in living
54 tissues, thus becoming concentrated throughout the food chain. Although at low doses some
55 heavy metals are essential micronutrients for plants and animals, in higher doses they can
56 detrimentally affect the health of most living organisms (Barrera-Díaz et al. 2012). Nowadays,
57 increasing awareness of water pollution with heavy metals and its long term effects has
58 encouraged intensive efforts toward pollution abatement (Silva et al. 2012).

59 Chromium generally exists in water with two stable oxidation states: hexavalent (Cr(VI)) and
60 trivalent (Cr(III)), with quite different characteristics in respect of toxicity, mobility and
61 solubility (Silva et al. 2012). Cr(VI) species are strong oxidizing agents that are carcinogenic
62 and mutagenic and diffuse quickly through soil and aquatic environments. They issue from

63 various industries such as tanneries, production of colorants, ink, paints, battery factories, etc.
64 While Cr(VI) oxyanions are very mobile and toxic in the environment, Cr(III) cations are not.
65 Owing to its mutagenic and carcinogenic behavior, hexavalent Cr is about 100-fold more
66 toxic than trivalent form (Rouibaha et al. 2010; Wasi et al. 2013).

67 To remove these heavy metals present in the industrial effluents, various processes can be
68 applied, such as precipitation, adsorption, electrodepositing, electrocoagulation, cementation,
69 membrane separation, liquid extraction, ion exchanges, etc (Rouibaha et al. 2010). However,
70 these techniques are ineffective and/or costly, especially when concentrations of heavy metals
71 in aqueous solution are as low as $1\text{--}100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and/or produce a large amount of sludge.
72 Therefore, it is necessary to investigate more efficient, cost-effective, and environment-
73 friendly methods for heavy metal removal from contaminated water.

74 In last years, the biosorption has gained increasing attention due to its low cost, high
75 efficiency, minimum chemical use and sludge products, and its capability to remove heavy
76 metals from dilute solutions and possibility of regeneration of biosorbent and metal recovery,
77 between other (Ronda et al. 2013; Vankar et al 2013).

78 As biosorbent, biomaterials are believed to provide excellent chromium removal from
79 aqueous solutions as they contain functional groups with reductive and adsorptive
80 characteristics (Kavita et al. 2011). Hence the use of inactive/dead biological materials, which
81 are generally available at low cost, non-hazardous and abundant in nature as sorbents, has
82 made the adsorption of heavy metals a very attractive technique (Tiwari et al 1993). As a
83 result, this fact has stimulated the evaluation of new materials which can be used as good
84 adsorbents and which are abundant enough, with no cost and with no evident use. Many
85 examples of these biosorbents are date pits (Albadarin et al 2013), tea waste (Albadarin et al.
86 2013; Yu and Chen 2010), sugarcane bagasse (Martín-Lara et al. 2010), vineyard pruning
87 (Karaoglu et al. 2010), orange peel (Lugo-Lugo et al. 2012), sawdust (Vinodhini and Das
88 2010), rice straw (Sharma and Singh 2013), cone biomass (Ucun et al. 2002), etc.

89 In this study, olive stone has been used as biosorbent for the removal of chromium from
90 aqueous solutions. Spain is one of the Mediterranean countries which are in first range of
91 olive and olive oil production. The annual production of olive oil in Spain is about 800,000
92 tons. The data reflect the importance of the olive oil sector in the Mediterranean area and
93 consequently the magnitude of the problems related to the disposal of large amounts of wastes
94 produced during olive oil production (Blázquez et al. 2010; Martín-Lara et al. 2014).

95 Moreover, previous studies (Blázquez et al. 2009, 2010; Hernáinz et al. 2008; Martín-Lara et
96 al. 2010; Rouibaha et al. 2010) demonstrate the ability of the olive stone to remove chromium
97 from aqueous solutions.

98 Also, Saha and Orvig (2010) considered the following four models for the Cr(VI) biosorption
99 by biomaterials, including lignocellulosic materials: (1) anionic adsorption – according to this
100 mechanism Cr(VI) is adsorbed by biomaterials through electrostatic attraction, and no Cr(VI)
101 reduction occurs; (2) adsorption-coupled reduction – according to this mechanism Cr(VI) is
102 totally reduced to Cr(III) by biomass in the presence of acid. Then part of Cr(III) is adsorbed
103 onto biomass; (3) anionic and cationic adsorption – according to this mechanism a part of
104 hexavalent chromium is reduced to trivalent chromium. The hexavalent chromium (anionic)
105 and trivalent chromium (cationic) are adsorbed onto biomass; and (4) reduction and anionic
106 adsorption – according to this mechanism a part of the hexavalent chromium is reduced to
107 Cr(III) by biosorbent and mainly Cr(VI) is adsorbed onto the biomass, while Cr(III) remains
108 in the solution.

109 The aim of this study is to clarify the reaction mechanism of Cr(VI) by olive stone, through
110 batch experiments for advancing in understanding of how Cr(VI) reacts with this biomaterial.
111 The results will provide necessary information for applying olive stone to develop profitable
112 procedures for remediation of the Cr(VI) pollution.

113

114 **MATERIALS AND METHODS**

115 **Preparation of biomaterial (olive stone)**

116 Olive stone (OS) was provided by an oil extraction plant “Cooperativa Nuestra Señora del
117 Castillo” located in Vilches, province of Jaen (Spain). The stones were obtained from the
118 separation process of the olive cake with an industrial pitting machine after processing the
119 olives to remove the oil.

120 The solid was milled with an analytical mill (IKA MF-10) and <1.000 mm fraction was
121 chosen for the characterization and biosorption tests without any pre-treatment.

122 Results of physical-chemical characterization of OS are presented in Table 1.

123 **Preparation of Cr(VI) solutions**

124 Cr(VI) solutions were prepared by dissolving potassium dichromate $K_2Cr_2O_7$ in distilled water
125 that was diluted to obtain chosen concentrations of chromium. The pH of the solutions was
126 fixed with 0.1 N solutions of NaOH and HCl.

127 **X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)**

128 Chemical state of Cr ions was investigated on surface of the films by X-ray photoelectron
129 spectroscopy (XPS, Kratos Ltd., XSAM800). All binding energies were calibrated with
130 respect to C1s spectral line at 284.6 eV.

131 **Batch experiments: Biosorption and desorption tests.**

132 Batch biosorption experiment was performed by mixing 10 g of OS with a particle size < 1.00
133 mm in 1 L of chromium solution, an initial Cr(VI) concentration of $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and a contact
134 time of 300 minutes. The temperature was maintained at 25 °C by a thermostatic bath and
135 tests were performed under constant stirring varying pH according to the type of experiment.
136 Then, OS was filtered and the total chromium in the aqueous solution was analyzed by a
137 flame atomic absorption (AA) spectrophotometer (Perkin Elmer, Model AAnalyst 200), the
138 Cr(VI) by UV spectrophotometry using the 1,5-diphenyl carbazide method, and the Cr(III)
139 concentration was determined by the difference between the concentrations of total chromium
140 and Cr(VI).

141 After the biosorption test, desorption experiments were made in order to assess the biosorbent
142 regeneration and to demonstrate that the surface-bound chromium was mainly as trivalent
143 chromium. The experiment was carried out according to the following values of the
144 operational parameters, and using different agents at different concentrations (between 0.1 M
145 and 2 M): 1 g of metal-loaded sorbent is stirred in 100 mL of the following solutions: HNO_3 ,
146 NaOH, H_2SO_4 , HCl, CH_3COOH and $HOCCOOH$. After 120 minutes of agitation, the metal
147 concentration in the solution was determined.

148 Chromium uptake, percentage of chromium removal and percentage of chromium desorbed
149 were calculated according to Eqs. (1), (2) and (3), respectively:

$$150 \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$151 \quad \% \text{ Removal} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

$$152 \quad \% \text{ Desorbed} = \frac{C_{\text{fel}} \cdot V_{\text{el}} / m}{q_e} \cdot 100 \quad (3)$$

153 where q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) is the metal uptake; C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) is the initial Cr concentration; C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
154 is the final Cr concentration; V (L) is the solution volume; m (g) is the biosorbent dry mass;
155 C_{fel} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) is the final Cr concentration in eluant; V_{el} (L) is the eluant volume.

156 **Biosorption in a sequential-batch process**

157 Experiments in two stages were carried out. The following values of the operational
158 parameters were chosen in the first stage: initial concentration of Cr(VI) = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; contact
159 time = 180 min; pH = 2; temperature = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; concentration of OS = $14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. After the
160 contact time, solution is filtered and concentrations of different species of chromium are
161 analyzed. Before starting with the second stage, the pH of the solution is adjusted to 4, and the
162 rest of the parameters are maintained except the contact time, which was 90 min.

163 **RESULTS AND DISCUSSION**

164 **Evidence of the Cr(VI) reduction to Cr(III) on removal mechanism of Cr(VI) by OS**

165 The amount of Cr(VI) removed by OS and the percentage of removal by biosorption and/or
166 reduction to Cr(III)) is shown in Figure 1. Cr(VI) is completely removed from solution at
167 approximately pH values below 2. As the pH of the medium increases, the amount of Cr(VI)
168 removed from the medium drops, so that, at pH 4, practically no metal is removed. The
169 biosorption efficiency increased from 3.9 % at pH 4 to 99.0 % at pH 1. Moreover, the Cr(III)
170 appears in the aqueous solution from the reduction of Cr(VI) by OS and increases in
171 proportion to the Cr(VI) reduction as published previously by Blázquez et al. (2009). Since
172 Cr(III) was not initially present in the solution, its presence indicates that Cr(VI) was reduced
173 to Cr(III) when brought into contact with the biomaterial (Blázquez et al. 2009, Shen et al.
174 2010). Also, Cr(III) concentration decreases with pH increase. These results indicate that the
175 Cr(VI) is reduced to Cr(III) only at low pH values. Therefore, the removal process of Cr(VI)
176 from the aqueous solution at acidic pH values involves two processes: biosorption and
177 reduction of Cr(VI) to Cr(III).

178 Protons take part in the binding reaction of anionic Cr(VI) and its reduction reactions in
179 mechanisms proposed in literature (Blázquez et al. 2009). In the pH range between 1 and 6,
180 HCrO_4^{4-} is the predominant species (Cotton et al. 1980). Taking into account that all species of
181 Cr(VI) are negatively charged at pH range studied in this work, a decrease in pH causes the
182 surface of the material becomes positively charged due to protonation of the active groups,
183 producing a strong attraction to the ions of Cr(VI) negatively charged. However, as the pH is
184 increased, the proton concentration decreases and the surface charge of the OS becomes

185 negative, which would prevent the link of chromium species (Blázquez et al. 2009). This fact
186 justified the reduction on biosorption of Cr(VI) as the pH of the medium rises.

187 To analyze more clearly the biosorption process of Cr(VI) with OS and determine the effect
188 of each of these phenomena (biosorption and reduction), biosorption experiments of Cr(III),
189 were conducted starting from solutions of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ with an initial concentration of 10
190 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and by varying the pH from 1 to 4. The other operational variables have remained the
191 same values used in the biosorption tests of Cr(VI). Table 2 shows the concentrations of
192 Cr(III) in solution at each pH value and also the final concentrations in solution of Cr(III),
193 Cr(VI) and total Cr obtained previously.

194 It is observed that at pH 4, the concentration of Cr(VI) in solution is substantially equal to the
195 initial one, so that at this pH value neither reduction of Cr(VI) to Cr(III) nor biosorption of
196 Cr(VI) by OS was produced. At pH 3, the concentration of Cr(III) in solution is negligible,
197 while $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of Cr(VI) was removed from solution. This removed chromium could
198 correspond to Cr(VI) and / or Cr(III) from the reduction of Cr(VI), since it is observed in
199 studies with Cr(III), at pH 3 approximately 50 % of chromium present in the solution is
200 removed by OS. At pH 2 and 1, it can happen something similar, the four following stages
201 could be involved: biosorption of Cr(VI), reduction of Cr(VI) to Cr(III), release of Cr(III) to
202 the aqueous phase and biosorption, in part, of the Cr(III) formed. However, it is verified, as it
203 has been indicated above, with the decrease of the pH medium, the link of Cr(III) by OS
204 significantly decreases, while biosorption of Cr(VI) and its reduction to Cr(III) are favored.

205 These results agree with those obtained by several researchers with other biomaterials
206 (Albadarin et al. 2011; Blázquez et al. 2009; Boddu et al. 2003; Park et al. 2007a; Uzun et al.
207 2002).

208 **Verification of the biosorption-coupled reduction as removal mechanism of Cr(VI) by**
209 **OS.**

210 *Study of the oxidation state of the chromium bound to the OS by XPS*

211 To characterize the main removal mechanism of Cr(VI) by OS, it is very important to
212 investigate the oxidation state of the chromium bound to the surface of this biomaterial; if this
213 state is only trivalent, it can be concluded that Cr(VI) was completely reduced to Cr(III) by
214 the biomaterial. However, if both trivalent and hexavalent forms of chromium exist on the
215 surface of biomaterial, it can be concluded that both Cr(VI) biosorption and Cr(VI) reduction

216 contributed to the removal of Cr(VI) from aqueous solution (Park et al. 2007a, 2007b, 2008a,
217 2008b).

218 A number of researchers have used the XPS technique to characterize the oxidation state of
219 chromium which is bounded to biomass (Silva et al. 2012; Murphy et al. 2009; Dambies et al.
220 2001). Figure 2a shows the low-resolution XPS spectrum of total Cr-loaded OS, revealing the
221 presence of carbon (71.67 %), oxygen (21.35 %), nitrogen (0.90 %) as major elements and
222 chromium (0.1 %). These results agree with the elemental analysis performed on the sample.
223 Moreover, the presence of chromium in the sample is due to the link of the metal to
224 biosorbent during the experiment.

225 Figure 2b shows the high resolution spectra for Cr 2p region of the standard Cr(III) and
226 Cr(VI) chemicals as well as the total Cr-loaded OS (chromium was bounded to biomass after
227 biosorption process at pH 2 and initial Cr(VI) concentration of 10 mg/L). Significant bands
228 appeared at binding energies of 573-576 eV (higher intensity) and 582-584 eV (lower
229 intensity). The first one corresponds to an orbital Cr 2p_{3/2} and the second one to an orbital Cr
230 2p_{1/2}. Numerous authors indicate that for compounds of Cr(III), orbitals Cr 2p_{3/2} are assigned
231 to 577.2 eV (CrCl₃), 576.2-576.5 eV (Cr₂O₃), 576.3 eV (Cr(NO₃)₃·9H₂O) (28) while Cr(VI)
232 forms are characterized by higher binding energies such as 578.1 eV (CrO₃) or 579.2 eV
233 (K₂Cr₂O₇) (Dambies et al. 2001). The spectra of the Cr(NO₃)₃·9H₂O and total Cr-loaded OS
234 are very similar which confirms that the chromium bound to the biomass after Cr(VI)
235 biosorption was mainly as Cr(III). Therefore, according to XPS spectra and series of
236 experiments described in section 3.1., it can be concluded that the Cr(VI) could be removed
237 from aqueous solution by “biosorption-coupled reduction” (according to this mechanism
238 Cr(VI) is totally reduced to Cr(III) by biomass in acidic medium).

239 Study of the oxidation state of the chromium bound to the OS by desorption tests

240 In order to design and optimize biosorption process for industrial applications, it is essential
241 to clarify metal biosorption and desorption performance of the biomass (Albadarin et al.
242 2011). In the present study, metal desorption experiments were carried out using different
243 desorbing agents such as; H₂SO₄, NaOH, HNO₃, HCl, CH₃COOH and HOCCOOH in order
244 to determine the most appropriate eluent but also to elucidate the oxidation state of the
245 chromium bound to the OS and provide adequate conclusions about the mechanism of Cr(VI)
246 removal by OS.

247 Percentages of Cr(III), Cr(VI) and total Cr desorbed are shown in Figure 3 for each desorbing
248 agent. It was observed that NaOH was the most efficient among all the desorbents studied for
249 Cr(VI) while desorption of Cr(VI) with acids was almost negligible. The desorption of Cr(VI)
250 seem to indicate that Cr(VI) could be removed from aqueous solution by “anionic and
251 cationic biosorption” (some Cr(VI) was desorbed by basic agent NaOH). But also the
252 presence of Cr(VI) on desorbing solution could be due to oxidation of the Cr(III) desorbed by
253 the basic agent and, in this case, the predominant mechanism in the elimination of Cr(VI)
254 presented in solution would be “biosorption-coupled reduction”. Moreover, only 14.0 % of
255 Cr(VI) was desorbed by 0.5 M NaOH. The lower Cr(VI) desorption percentage by acid wash
256 and the only presence of Cr(III) in the solution, could be attributed to two possibilities: (1) the
257 Cr(III) is the only species bounded on the biosorbent or (2) the reduction of Cr(VI) to Cr(III)
258 due to the high concentration of H⁺ in the medium under acidic conditions. As it is well
259 known that Cr(III) bounded on the biomass is easily desorbed by strong acid (Albadarin et al.
260 2011; Suksabye and Thiravetyan 2012) and the XPS spectra results confirmed that Cr(III) was
261 the main primary species present on the OS surface after Cr(VI) biosorption (Bhaumik et al.
262 2012; Ballav et al. 2012) would seem that the most viable option is the point 1.
263 The results obtained with the acidic agents are in agreement with results reported in literature
264 by Albadarin et al. (2011) and, also similar results for NaOH were found by Boddu et al. (23)
265 or Bhaumik et al. (2012) that concluded that this basic agent was an effective desorbent to
266 elute Cr(VI) adsorbed on *Chlorella miniata*, chitosan or polypyrrole-polyniline nanofibers,
267 respectively, but also with low percentages of recovery.
268 At this point, it should be noted that HOCCOOH is the better eluent for total Cr (the
269 maximum percentage of total Cr desorbed was 58.3 %, with 0.5 M HOCCOOH). Although
270 with lower percentages of desorption, HNO₃ gets to desorb a 28.4 % of chromium species
271 loaded to OS. Something similar occurs with the H₂SO₄ when it is used as desorbing agent,
272 while the HCl and CH₃COOH desorb little chromium quantity that is retained by OS. Finally,
273 a complete desorption was not possible, maybe as a result of the involvement of non-
274 electrostatic forces between the biomaterial and the biosorbed chromium ions or an
275 insufficient concentration of desorbing agent (Albadarin et al. 2011).
276 It is observed that as the concentration of desorbing agent is raised, the desorbed percentage
277 of chromium is also increased. To verify the above results, experiments were carried out with
278 higher concentrations of better desorbents. In addition, another basic agent (KOH) has been
279 included to verify the results obtained with the only basic agent evaluated (NaOH). The
280 results of percentage desorbed of Cr(VI) and total Cr are shown in Figure 4.

281 Figure 4 demonstrates that the chromium content in eluent solution has been increased by
282 raising the concentration of desorbing agent, reaching 31.4 % of Cr(VI) with 2 M NaOH and
283 97 % of total Cr with 2 M HOCCOOH. Although, it seems that HOCCOOH only removes
284 Cr(III) or in its presence, the reduction of Cr(VI) desorbed to Cr(III) occurs.

285 In conclusion, although the results of the XPS spectra confirmed that chromium retained in
286 the OS is mostly Cr(III) and these results suggest that the predominant mechanism in the
287 elimination of Cr(VI) by OS is “biosorption-coupled reduction”, desorption experiments did
288 not let conclude that Cr(VI) was not retained by OS. Therefore, “anionic and cationic
289 biosorption” cannot be excluded as a removal mechanism of Cr(VI) by OS.

290 What does seem clear is that neither the mechanism "anionic adsorption" (according to this
291 mechanism Cr(VI) is adsorbed by biomaterials through electrostatic attraction) or the
292 mechanism "reduction and anionic adsorption" (according to this mechanism a part of the
293 hexavalent chromium is reduced to Cr(III) by biosorbent and mainly Cr(VI) is adsorbed to the
294 biomass, while Cr(III) remains in the solution) are viable mechanisms for the removal of
295 Cr(VI) from aqueous solution by OS.

296 **Total chromium removal by biosorption in a sequential-batch process.**

297 As has been discussed in previously study, although it is possible to eliminate the total Cr(VI)
298 in solution under certain conditions, Cr(III) is released from the reduction process, remaining
299 in the effluent. Moreover, it was found that pH is the most determinant factor in the
300 biosorption process, thus the optimum pH for to removal of Cr(VI) and Cr(III) is 2 and 4,
301 respectively. As a consequence, experiments in two stages were carried out in order to remove
302 Cr(VI) in the first stage (at pH = 2) and to eliminate Cr(III) during the second stage at (pH =
303 4).

304 Previous studies (Blázquez et al. 2009, 2011) proved that Cr(III) is absorbed by OS more
305 quickly, that is, the required time to reach the equilibrium is lower. For that, in first stage the
306 contact time was 180 min and in second stage the contact time was 90 min.

307 Results of this experiment were presented in Table 3. During the first stage, practically all
308 Cr(VI) disappeared from solution, concretely a 96.38 % of Cr(VI) is removed by OS and
309 reduced to Cr(III). In the second stage, Cr(III) from reduction of Cr(VI) (72.8 % of hexavalent
310 chromium is reduced to trivalent chromium in the first stage) is also removed by OS in a new
311 stage of biosorption, increasing the pH value up to 4. In the second stage, approximately 31 %
312 of the total Cr concentration (equal to Cr(III) concentration since practically all chromium is

313 presented as Cr(III)) was removed. It is observed that this percentage is markedly smaller than
314 the percentage of chromium removed in a simple biosorption experiment with aqueous
315 solutions containing only chromium(III) (see Table 2).

316 These results are opposite to expected results, and indicate that Cr(III) released in the first
317 stage, could be in a hydrated compound or a complex, which could be worse removed in these
318 conditions by OS and/or the presence of cations such as Na^+ (from NaOH for pH adjustment)
319 and K^+ (from K_2CrO_7 salt) which may interfere with the uptake of Cr(III) ions by biomass.
320 So, in the present investigation, the same test was performed with H_2CrO_4 to prevent effect of
321 presence of K^+ . The results are also shown in Table 3.

322 It was evident that the effect of K^+ on biosorption of Cr(VI) was important. The presence of
323 K^+ caused that the removal percentage of total Cr drop by 28 % in the first stage and 16 % in
324 the second stage. The effect of K^+ in uptake is due to the competition with Cr(VI) (in the first
325 stage) and Cr(III) (in the second stage) for the binding sites.

326 Similar results were found by other researchers as Gupta and Rastogi (2008) that studied the
327 effect of cations such as Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} , and anions like sodium chloride salts,
328 nitrate, acetate and EDTA, on the uptake of Cr(VI) ions by nonviable cyanobacterium *Nostoc*
329 *muscorum* biomass. Similarly, Elangovan et al. (2008) analyzed the effect of the presence of
330 Na^+ and Cl^- (NaCl salt) on Cr(III) sorption by raw and acid treated palm flower and they
331 concluded that Cr(III) removal was slightly decreased with the increase in ionic strength
332 (NaCl). Also, Shuhong et al. (2014) tested Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{6+} biosorption capacity of an
333 exopolysaccharide with the presence of Ca^{2+} and K^+ . The authors observed that the
334 biosorption ability of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{6+} decreased significantly with the addition of Ca^{2+}
335 and K^+ .

336

337 CONCLUSIONS

338 In this study, olive stone (OS) was evaluated as possible biosorbent for removal of toxic
339 Chromium(VI) from aqueous solutions. Cr(VI) and total Cr in the aqueous solution were
340 analyzed. The results showed that at pH values below 3 a combined effect of biosorption and
341 reduction is involved in the Cr(VI) removal. XPS experiments verified that the oxidation state
342 of the most chromium bound to the natural OS is Cr(III). However, although the results of the
343 XPS spectra confirmed that chromium retained in the OS is mostly Cr(III) and these results
344 suggest that the predominant mechanism in the elimination of Cr(VI) by OS is “biosorption-

345 coupled reduction”, desorption experiments do not allow to conclude that no Cr(VI) is
346 retained by OS and, therefore, cannot be excluded the mechanism “anionic and cationic
347 biosorption” as removal mechanism of Cr(VI) by this biomaterial.

348 Finally, possibility of total chromium removal by biosorption in a sequential-batch process
349 was analyzed. The batch experiments in two stages, carried out in order to remove Cr(VI) and
350 Cr(III) derived from reduction of Cr(VI), indicated that the Cr(III) obtained from the first
351 stage is less removed by OS than when Cr(III) is removed in a simple biosorption experiment
352 with aqueous solutions containing only Cr(III). These results are opposite to expected results,
353 and indicate that Cr(III) released in the first stage, could be in a hydrated compound or a
354 complex, which could not be equal removed in these conditions by OS.

355

356 REFERENCES

357 Albadarin, A.B., Al-Muhtasebb, A.H., Al-laqtah, N.A., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad,
358 M.N.M. 2011. Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism,
359 effect of other metal ions and salts, *Chem. Eng. J.* 169, 20-30.

360 Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M., Khraisheh, M.
361 2013. Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-
362 pits/tea-waste biomaterials. *J. Environ. Manage.* 114, 190-201.

363 Ballav, N., Maity, A., Mishra, S.B. 2012. High efficient removal of chromium(VI) using
364 glycine doped polypyrrole adsorbent from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 198-199, 536-546.

365 Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V., Bilyeuc, B., 2012. A review of chemical, electrochemical
366 and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *J. Hazard. Mater.* 1-12, 223-224.

367 Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V.V., Onyango, M.S. 2012. Removal of hexavalent
368 chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers, *Chem. Eng. J.*
369 **2012**, 181-182, 323-333.

370 Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G., Martín- Lara, M.A. 2011. Batch and
371 continuous packed column studies of chromium(III) biosorption by olive stone. *Environ.*
372 *Prog. Sustain. Energy* 30, 576-585.

373 Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G. 2009. The effect of
374 pH on the biosorption of Cr(III) and Cr(VI) with olive stone. *Chem. Eng. J.* 148, 473-479.

375 Boddu, V.M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D. 2003. Removal of hexavalent chromium
376 from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4449-
377 4456.

378 Cotton, F.A., Wilkinson, G. Chromium, In: *Advanced inorganic chemistry, a comprehensive*
379 *text*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1980, pp. 719-736.

380 Dambies, L., Guimon, C., Yiacoumi, S., Guibal, E. 2001. Characterization of metal ion
381 interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. *Colloid Surf. A* 177, 203-
382 214.

383 Elangovan, R., Philip, L., Chandraraj, K. 2008. Biosorption of hexavalent and trivalent
384 chromium by palm flower (*Borassus aethiopum*). *Chem. Eng. J.* 141, 99-111.

385 Gupta, V.K., Rastogi, A. 2008. Sorption and desorption studies of chromium(VI) from
386 nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *J. Hazard. Mater.* 154, 347-354.

387 Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G. 2008. Comparative
388 study of the biosorption of cadmium(II), chromium(III) and lead(II) by olive stone. *Environ.*
389 *Progr.* 27, 469-478.

390 Karaoglu, M.H., Zor, S., Ugurlu, M. 2010. Biosorption of Cr(III) from solutions using
391 vineyard pruning waste. *Chem. Eng. J.* 159, 98-106.

392 Kavita, B., Limbachia, J., Keharia, H. 2011. Hexavalent chromium sorption by biomass of
393 chromium tolerant *Pythium* sp. *J. Basic Microbiol.* 51, 173-182.

394 Lugo-Lugo, V., Barrera-Díaz, C., Ureña-Núñez, F., Bilyeu, B., Linares-Hernández, I. 2012.
395 Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. *J.*
396 *Environ. Manage.* 112, 120-127.

397 Martín- Lara, M.A., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Calero, M. 2010. Sorption of Cr
398 VI onto olive stone in a packed bed column: Prediction of kinetic parameters and
399 breakthrough curves, *J. Environ. Eng.* 136, 1389-1397.

400 Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Pérez, A., Calero, M. 2013. Development and
401 characterization of biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions by chemical
402 treatment of olive stone. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 10809-10819.

403 Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Trujillo, M.C., Pérez, A., Calero, M. 2014. New treatment
404 of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone,
405 J. Cleaner Prod. 81, 120-129.

406 Martín-Lara, M.A., Rodríguez Rico, I.L., Alomá Vicente, I.C., Blázquez, G., Calero, M.
407 2010. Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead
408 from aqueous solutions. Desalination 256, 58-63.

409 Murphy, V., Tofail, S.M., Hughes, H., McLoughlin, P. 2009. A novel study of hexavalent
410 chromium detoxification by selected seaweed species using SEM-EDX and XPS analysis,
411 Chem. Eng. J. 148, 425-433.

412 Park, D., Ahn, C.K., Kim, Y.M., Yun, Y.-S., Park, J.M. 2008a. Enhanced abiotic reduction of
413 Cr(VI) in a soil slurry system by natural biomaterial addition. J. Hazard. Mater. 160, 422-427.

414 Park, D., Lim, S.-R., Yun, Y.-S., Park, J.M. 2007b. Reliable evidences that the removal
415 mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction,
416 Chemosphere 70, 298-305.

417 Park, D., Yun, Y.-S., Ahn, C.K., Park, J.M. 2007a. Kinetics of the reduction of hexavalent
418 chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. Chemosphere 66, 939-946.

419 Park, D., Yun, Y.-S., Kim, J.Y., Park, J.M. 2008b. How to study Cr(VI) biosorption: Use of
420 fermentation waste for detoxifying Cr(VI) in aqueous solution, Chem. Eng. J. 136, 173-179.

421 Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Bachs, N.M., Calero, M. 2013. Copper
422 biosorption in the presence of lead onto olive stone and pine bark in batch and continuous
423 systems. Environ. Prog. Sust. Energ. 33, 192-204.

424 Rouibaha, K., Meniai, A.-H., Rouibaha, M.T., Deffousa, L., Bencheikh Lehocinea, M., 2010.
425 Chromium(VI) and cadmium(II) removal from aqueous solutions by olive stones. Desalin.
426 Water Treat. 16, 393-401.

427 Saha, B., Orvig, C. 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial
428 and municipal effluents. Coordin. Chem. Rev. 254, 2959-2972.

429 Sharma, R., Singh, B. 2013. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using modified
430 rice straw in a fixed bed column, Bioresour. Technol. 146, 519-524.

431 Shen, Y.S., Wang, S.L., Huang, S.T., Tzou, Y.M., Huang, J.H. 2010. Biosorption of Cr(VI)
432 by coconut coir: spectroscopic investigation on the reaction mechanism of Cr(VI) with
433 lignocellulosic material. *J. Hazard. Mater.* 179, 160-165.

434 Shuhong, Y., Meiping, Z., Hong, Y., Han, W., Shan, X., Yan, L., Jihui, W. 2014. Biosorption
435 of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{6+} by a novel exopolysaccharide from *Arthrobacter* ps-5. *Carbohydr.*
436 *Polym.* 101, 50-56.

437 Silva, B., Figueiredo, H., Quintelas, C., Neves, I.C., Tavares, T. 2012. Improved biosorption
438 for Cr(VI) reduction and removal by *Arthrobacter viscosus* using zeolite. *Int. Biodeterior.*
439 *Biodegrad.* 74, 116-123.

440 Suksabye, P., Thiravetyan, P. 2012. Cr(VI) adsorption from electroplating plating wastewater
441 by chemically modified coir pith. *J. Environ. Manage.* 102, 1-8.

442 Tiwari, R.K., Ghosh, S.K., Rupainwar, D.C., Sharma, Y.C. 1993. Managing aqueous
443 solutions rich in Mn(II): An inexpensive technique. *Colloid Surf.* 70, 131-137.

444 Uzun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F. 2002. Biosorption of
445 chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresour.*
446 *Technol.* 85, 155-158.

447 Vankar, P.S., Sarswat, R., Dwivedi, A.K., Sahu, R.S. 2013. An assessment and
448 characterization for biosorption efficiency of natural dye waste. *J. Clean Prod.* 60, 65-70.

449 Vinodhini, V., Das, N. 2010. Packed bed column studies on Cr(VI) removal from tannery
450 wastewater by neem sawdust. *Desalination* 264, 9-14.

451 Wasi, S., Tabrez, S., Ahmad, M., 2013. Toxicological effects of major environmental
452 pollutants: an overview. *Environ. Monit. Assess.* 185, 2585-2593.

453 Yu, M.G., Chen, Y.X. 2010. Biosorption of heavy metals from solution by tea waste: A
454 review. *Chin. J. Appl. Ecol.* 21, 505-513.

LIST OF FIGURES

Figure 1. Effect of pH on the amount of Cr(VI) and total Cr removed by olive stone and the percentage of removal (by biosorption and/or reduction to Cr(III)).

Figure 2a. Low-resolution XPS spectrum of total Cr-loaded olive stone (obtained after Cr(VI) biosorption at pH 2).

Figure 2b. High-resolution XPS spectra collected from the Cr 2p core region of the standard Cr(III) and Cr(VI) chemicals and total Cr-loaded olive stone (obtained after Cr(VI) biosorption at pH 2).

Figure 3. Percentage desorbed of Cr(III), Cr(VI) and total Cr with different concentrations of various desorbent agents.

Figure 4. Percentage desorbed of Cr(VI) and total Cr with various desorbent agents at concentrations of 1M and 2M.

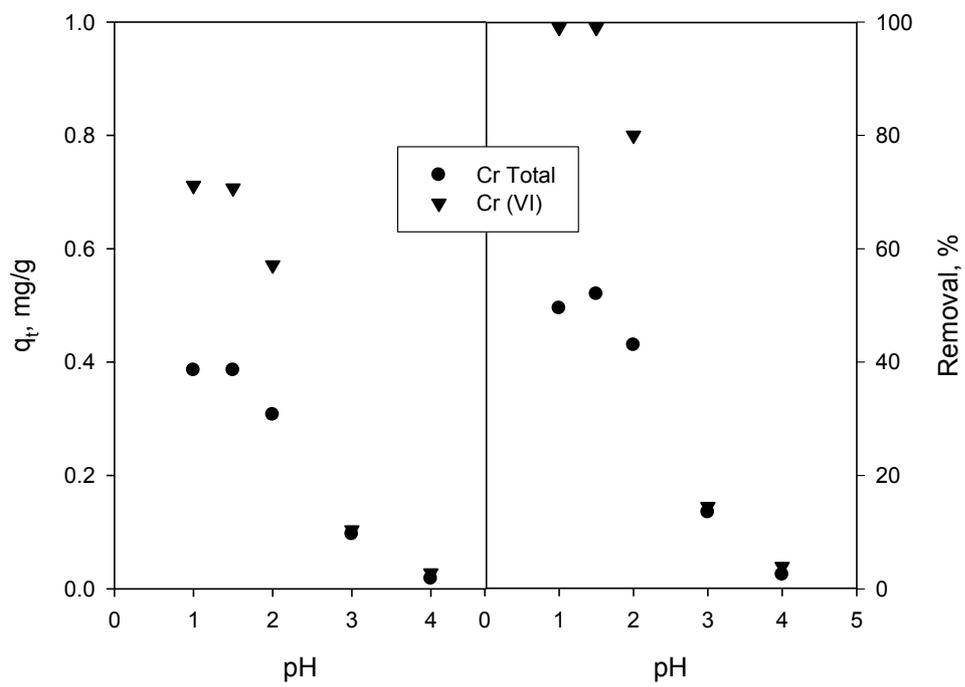


Figure 1

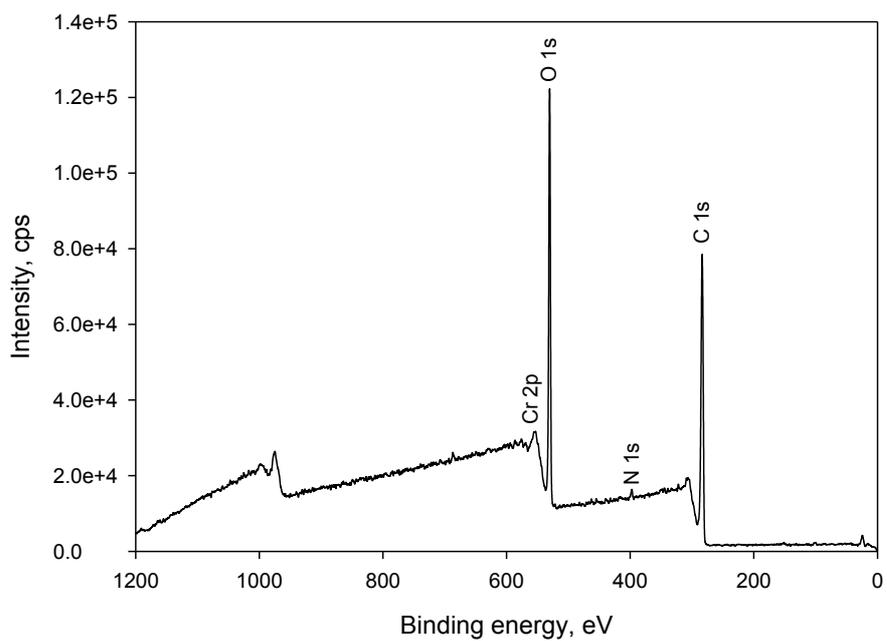


Figure 2a

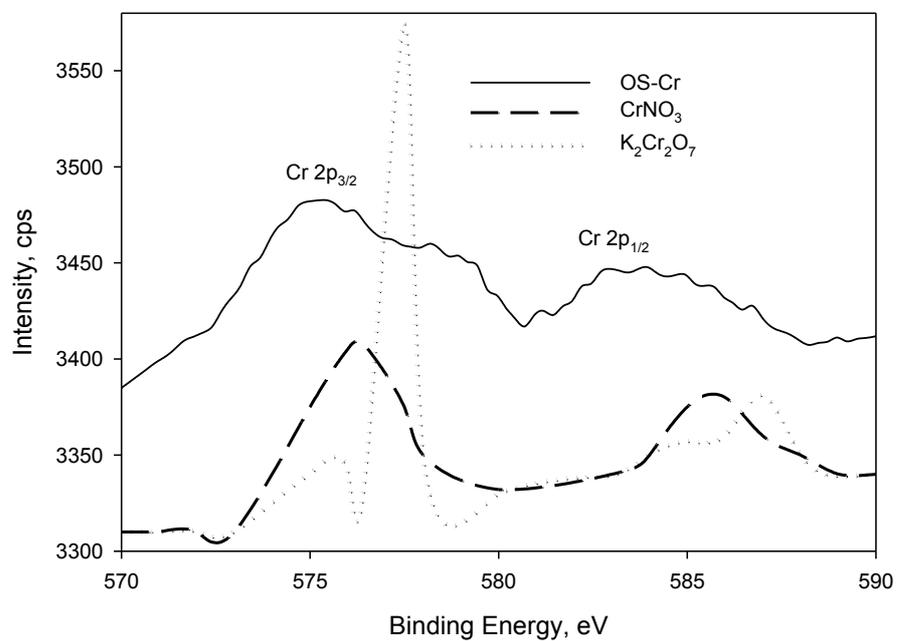


Figure 2b

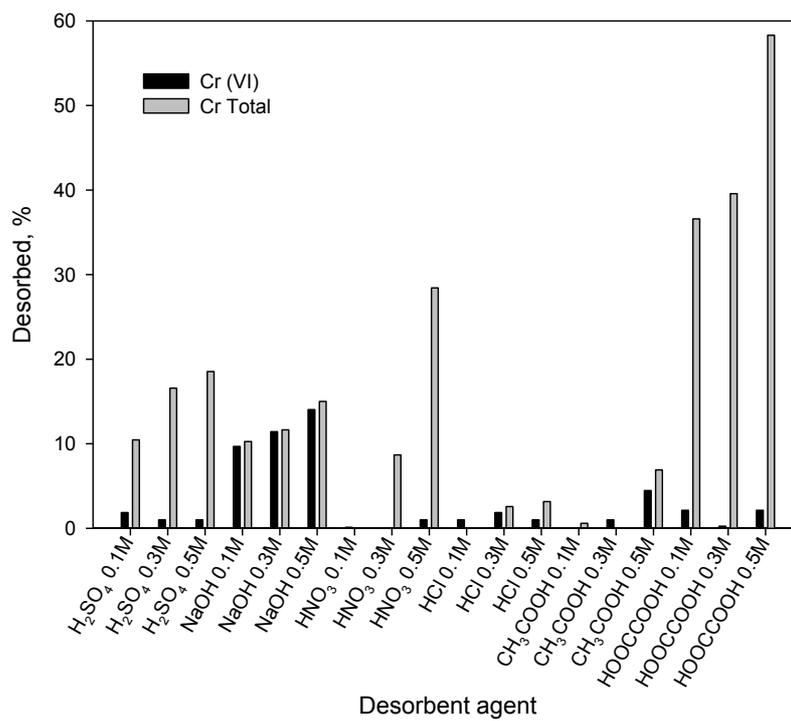


Figure 3

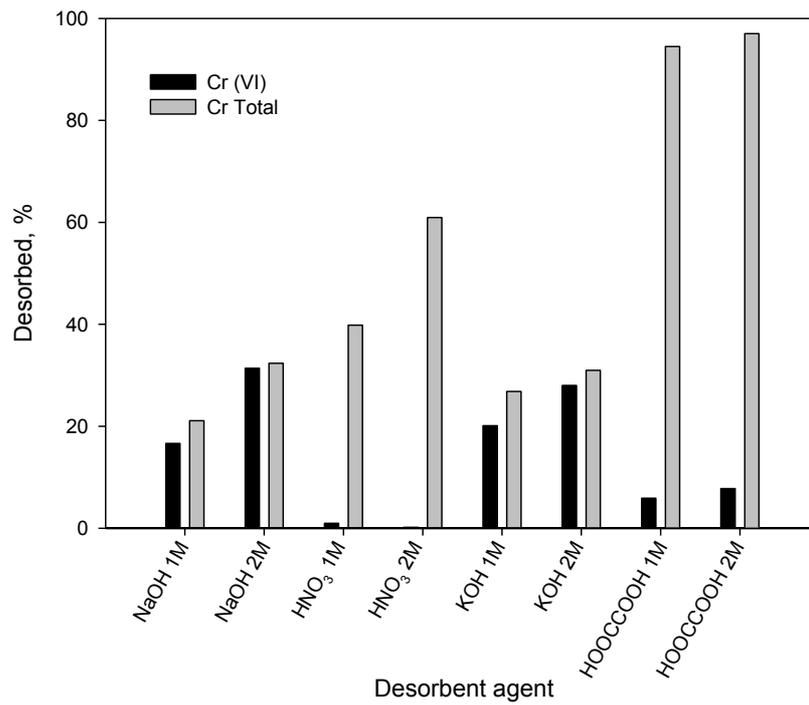


Figure 4

Table 1. Physical and chemical properties of olive stone (Martín-Lara et al. 2013).

Property		OS
BET surface area	Total surface area, m ² ·g ⁻¹	0.163
	Internal surface, m ² ·g ⁻¹	0.140
	External surface, m ² ·g ⁻¹	0.022
Total porous volume, cm³·g⁻¹		1.84×10 ⁻³
Pore diameter, Å		453.02
Particle size distribution, %	>1.000 mm	17.52
	1.000 mm - 0.710 mm	42.13
	0.710 mm - 0.500 mm	18.04
	0.500 mm - 0.355 mm	5.09
	0.355 mm - 0.250 mm	5.40
	<0.250 mm	12.01
Elemental analysis, %	Carbon	52.34
	Hydrogen	7.11
	Nitrogen	0.03
	Sulfur	<0.10
	Oxygen	40.47
Proximate analysis, %	Moisture	5.43
	Volatile matter	74.66
	Fixed Carbon	19.54
	Ash	0.37
Potentiometric titrations	Total titratable sites, mol·g ⁻¹	6.94×10 ⁻⁵
	Acid titratable sites, mol·g ⁻¹	3.70×10 ⁻⁵
	Basic titratable sites, mol·g ⁻¹	3.24×10 ⁻⁵
	Point of zero charge (pH _{PZC})	5.17
Carbon release to solution, mg C·L⁻¹	Total Carbon	36.84
	Total inorganic carbon	0.02
	Total organic carbon	36.82

Table 2. Final concentrations (C_f) in solution and percentages of removal (% removal) of Cr(III), Cr(VI) and total Cr after a biosorption experiment of single component system.

pH	Single Cr(III) biosorption		Single Cr(VI) biosorption					
	Cr(III)		Total Cr		Cr(VI)		Cr(III)	
	$C_f, \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	% removal	$C_f, \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	% removal	$C_f, \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	% removal	$C_f, \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	%removal
1	8.6	14	4.6	54	0.0	100	4.6	---
2	7.3	27	5.7	43	2.0	80	3.7	---
3	5.4	46	8.7	13	8.6	14	0.1	---
4	1.4	86	9.8	2	9.6	4	0.2	---

Table 3. Final concentrations in solution and percentages of removal of Cr(III), Cr(VI) and total Cr after each stage in the sequential-batch process to removal total chromium.

		C_t, mg·L⁻¹			% removal		
		Total Cr	Cr(VI)	Cr(III)	Total Cr	Cr(VI)	Cr(III)
K₂Cr₂O₇	1st Stage	7.56	0.31	7.25	24.02	96.38	---
	2nd Stage	5.52	0.36	5.16	30.65	---	31.75
H₂CrO₄	1st Stage	5.05	0.00	5.05	51.90	100	---
	2nd Stage	2.70	0.00	2.70	46.53	---	46.53

Table 3: Mathematical models to predict the dynamic behaviour of the column

Model	Considerations	Equation and parameters	Reference
Bed-depth-service-time	Model simple used to speed up the design of continuous adsorption process by reducing the amount of preliminary experiments	$t = \frac{N_0}{C_i v} Z - \frac{1}{K_a C_i} \ln\left(\frac{C_i}{C} - 1\right)$ <p>N_0, sorption capacity of bed, mg/L K_a, rate constant, L/mg·min</p>	[14]
Adams-Bohart	This model assumes that the sorption rate is proportional to the residual capacity of the solid and the concentration of the sorbed substance and is used to describe the initial part of the breakthrough curve	$\frac{C}{C_i} = e^{k_{AB} C_i t - \frac{k_{AB} N_0 Z}{v}}$ <p>k_{AB}, kinetics constant, L/mg·min N_0, maximum volumetric sorption capacity, mg/L</p>	[15]
Thomas	This model considers that sorption is not limited by the chemical reaction but controlled by the mass transfer at the interface	$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q} (q_0 m - C_i V_{ef})\right)}$ <p>k_{Th}, Thomas rate constant, mL/min·mg q_0, maximum concentration of the solute in the solid phase, mg/g</p>	[16,17]
Yoon and Nelson	This model assumes that the rate of decrease in the probability of adsorption for each adsorbate is proportional to the probability of adsorbate adsorption and the probability of adsorbate breakthrough on sorbent	$\frac{C_i}{C} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}}$ <p>k_{YN}, Yoon and Nelson's proportionality constant, min⁻¹ τ, time required for retaining 50% of the initial adsorbate, min</p>	[18]
Dose-Response	This model, which has been commonly used in pharmacology to describe different types of processes, is currently being applied to describe the biosorption in columns	$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i V_{ef}}{q_0 m}\right)^a}$ <p>a, constant of model q_0, maximum concentration of the solute in the solid phase, mg/g</p>	[19,20]

Table 4. Parameters of breakthrough curves of the packed bed scale-pilot column for Cr (III) biosorption by olive stone at different inlet Cr (III) concentrations.

C_i , mg/L	t_b , min	t_{ex} , min	q_{total} , mg	m_{total} , mg	q_e , mg/g	R , %
10	415	>570	87.62	99.75	0.146	87.8
20	195	>570	99.87	149.23	0.167	66.9
40	45	565	177.77	339.95	0.296	52.3
80	-	330	182.70	740.54	0.305	24.7

Table 5. Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson and Dose-Response model parameters at different inlet Cr(III) concentrations

C _i mg/L	Adams-Bohart				Thomas				Yoon-Nelson				Dosis-Respuesta			
	k _{AB} L/mg·min	N ₀ mg/L	σ	r ²	k _{Tb} mL/min·mg	q ₀ mg/g	σ	r ²	k _{YN} min ⁻¹	τ min	σ	r ²	a	q ₀ mg/g	σ	r ²
10	0.000487	147.6	0.00269	0.956	0.565	0.161	0.00370	0.991	0.00564	687.8	0.00370	0.991	2.163	0.190	0.0223	0.947
20	0.000454	126.5	0.00108	0.965	0.451	0.174	0.0609	0.981	0.00844	398.5	0.0609	0.981	2.780	0.167	0.0261	0.992
40	0.000544	118.5	0.000563	0.974	0.166	0.302	0.2341	0.937	0.00706	302.9	0.2341	0.937	1.537	0.255	0.0326	0.991
80	0.000703	76.97	0.0000311	0.995	0.0907	0.300	0.4255	0.869	0.00841	138.8	0.4255	0.869	1.220	0.278	0.0870	0.895

TITLE: The scale-up of Cr³⁺ biosorption onto olive stone in a fixed bed column

AUTHORS: Calero, M.; Ronda, A.*; Pérez, A.; Yáñez, A.; Trujillo, M.C.; Martín-Lara, M.A.

* Corresponding author

Address and contact information for each author:

Mónica Calero de Hoces

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada (Spain)

Phone: 34 958 243315

Fax: 34 958 248992

e-mail: mcalero@ugr.es

Alicia Ronda Gálvez

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada (Spain)

Phone: 34 958 243315

Fax: 34 958 248992

e-mail: alirg@ugr.es

Antonio Pérez Muñoz

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada (Spain)

Phone: 34 958 244075

Fax: 34 958 248992

e-mail: aperezm@ugr.es

Andrés Yáñez Amador

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada (Spain)

Phone: 34 958 243315

Fax: 34 958 248992

e-mail: aamador@correo.ugr.es

M^a Carmen Trujillo Miranda

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada (Spain)

Phone: 34 958 243315

Fax: 34 958 248992

e-mail: mariac.trujillo@hotmail.com

María Ángeles Martín-Lara

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada (Spain)

Phone: 34 958 240445

Fax: 34 958 248992

e-mail: marianml@ugr.es

Abstract

In this work, the scale-up of olive stone columns for water purification, based on results from the biosorption of Cr (III) onto olive stone in a fixed bed column at pilot scale, was developed. Pilot-scale experiments were carried out in a fixed bed column to test the influence of various parameters (flow rate, bed depth and initial chromium concentration) on breakthrough curves. Mathematical relationships were developed to describe Cr (III) biosorption in fixed bed column of olive stone at pilot-scale. The results were found to be consistent with the previous published results obtained from laboratory scale. The bed depth service time (BDST), the Adams-Bohart, the Thomas, the Yoon and Nelson and the Dose-Response models were used to analyse the experimental data and the model parameters were evaluated. The bed depth service time allowed comparison between performances of pilot and laboratory scale columns and Dose-Response model showed good agreement of the experimental breakthrough curves with model predictions. The results showed that when the initial Cr (III) concentration was increased from 10 to 80 mg/L, the corresponding biosorption bed capacity increased from 0.126 mg/g to 0.262 mg/g at constant flow rate and bed depth. Also, breakthrough time varies from 30 to 220 min when the bed height increases from 21.5 to 62.0 cm at constant flow rate and initial Cr (III) concentration. Results showed that scale-up multiplied by nearly 1.7 the important parameters as critical bed depth and length of unused bed (the same relation that the ratio between length/diameter of pilot scale column and laboratory column).

Keywords: biosorption; breakthrough curve; chromium (III); fixed bed column; olive stone; scale-up

1. Introduction

Due to the increasing level of toxic metals found in residual streams originated from industrial discharges, new methods and techniques are developed for environmental control [1]. Metal biosorption by agricultural or forestry solids is one of the most useful options for this type of problems.

In this work, the olive stone is used as solid biosorbent, which is obtained as a byproduct of the production of olive oil. This biosorbent has a particular interest both economically and environmentally, especially if it is considered the high amount produced in Andalusia (Spain) and the little or no value that it has currently.

In addition, even though several publications have reported biosorption for water treatment in batch systems [2-6], nowadays biosorption in fixed beds columns is preferable for industrial water treatment [7]. Moreover, to optimize the process, it is necessary to perform scale-up studies that can be used for industrial equipment.

Scale-up stands a much better chance for success if the laboratory and large-scale units are carried out in the same type of system, for example, fixed-bed, fluidized-bed, and batch reactors [8]. From this point of view, keeping the same column type at different scales, the critical parameter is the column size, which incorporates its geometrical analogies and dimensions. Neither furthermore, in this case of biosorption in fixed beds, the fact that no heat transfer occurs is crucial as this operation is essentially isothermal. Thus, scale-up mainly takes into account mass transfer phenomena, and of course the hydraulic performance of the column (mainly liquid distribution).

Various methods can be employed in modeling chemical or physical processes. There are three basic approaches in the scale-up procedure [9]: (a) “mathematical modeling”, (b) “physical modeling”, and (c) “experimental scale-up”. The first stage in the *mathematical modeling* of a process is to express mathematically the relationship between the basic process variables and the boundary conditions and set up an algorithm. The second step consists of changing the various parameters, using the algorithm, to check whether the model corresponds to the process investigated and to select the optimal conditions. *Physical modeling* is an alternative to the mathematical one when the latter is not applicable. Two different methods can be followed in the context of physical modeling: (a) the similarity method, and (b) the dimensional analysis. Finally, *experimental scale-up* can be seen as part of physical and scale-up

modeling. In the following, its methodology is briefly presented: (a) a carefully planned test campaign is needed to collect data that adequately cover a wide range of the most important operating variables, conducting the minimum possible experiments, (b) the next step is the selection of the appropriate mathematical expression form and, subsequently, the process parameters should be estimated by minimizing the differences between the values predicted from the selected mathematical expression and the data experimentally found. Then, an extensive pilot-plant study is usually undertaken. It is during pilot-plant experiments when scale-up problems must be dealt with adequately. Under specified conditions, the data of the pilot-scale unit can be used for the evaluation of the large-scale unit performance.

In this work, specific research objectives were to: (1) evaluate the effects of feed flow rate, bed depth and inlet metal concentrations on Cr (III) removal in a pilot-scale fixed-bed column packed with olive stone, (2) develop an “experimental scale-up” of Cr (III) breakthrough data (the dynamical behavior can be described in terms of time-concentration profiles commonly called breakthrough curves) obtained with pilot-scale column tests, (3) compare results obtained on pilot-scale column tests with those obtained on laboratory-scale in previous published works, and (4) assess about the use of mathematical correlations obtained in the process of “experimental scale-up” to predict the behavior of an industrial-scale unit.

2. Experimental

2.1. Biosorbent: Olive stone

Olive stones were supplied by the olive cake oil extraction plant “Cooperativa Nuestra Señora del Castillo” located in Vilches, province of Jaén, Spain.

The stones were obtained from the separation process of the olive cake with an industrial pitting machine, with a 4 mm sieve-separator, which is the standard size used in this industrial process. Then, the olive stones were milled with an analytical mill (IKA MF-10) and the fraction lower than 1 mm was chosen for all the tests.

Some chemical and physical characteristics of olive stone are presented in Table 1.

2.2. Solutions preparations

Cr (III) solutions were prepared by dissolving 9-hydrate chromium nitrate [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] in distilled water. According to a previous work [3] the pH of the solutions was

adjusted to 4 with 0.1N solutions of NaOH and HCl. All chemicals used in this work were of analytical grade (supplied by Panreac).

2.3. Column experiments

In a previous paper [12] experiments have been conducted to analyze the biosorption of Cr (III) using a laboratory-scale fixed-bed. In this work, the fixed-bed column experiments were conducted in a pilot-scale jacket glass column packed with olive stone particles. The unit had an automatic pH controller and a system for taking samples automatically. Temperature was maintained at 25°C by a thermostatic bath. The chromium solution at a known concentration was pumped through the column of sorbent using a peristaltic pump (Dinko, model D21V) with variable speed adjustment. Samples from the column effluent were collected at regular intervals and analyzed by atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer Model AAnalyst 200). The column studies were performed at pH 4 and the effluent pH was permanently recorded.

To perform scaling, the criteria of similarity have been followed [13]. In this focus the work takes into account the following points:

- Geometric similarity: the relation between length of column (H for pilot scale columns and h for laboratory columns) and the diameter (D for pilot scale columns and d for laboratory columns) of it has been kept constant in both columns ($H/D = h/d$).
- Kinematic similarity: the physical properties of the fluid are kept constant in both columns to ensure the transfer matter regime.
- Dynamic similarity: as the physical properties of the fluid are the same in both columns and the used solid particles are the same type, (the same size and porosity), it holds that linear velocities, v , in both columns will be practically constants.

In Table 2, the basic design and operation parameters of the columns, laboratory and pilot scale, are collected. In order to utilize almost all the available bed length in the pilot scale column, the used amount of olive stone in this column was around 60 times higher than used in laboratory scale column. So, an amount of 300 g is equivalent to a bed depth of 21.5 cm, 600 g is equivalent to a bed depth of 42.5 cm and 900 g is equivalent to a bed depth of 62.0 cm. Therefore, the relation between obtained value of

bed depth/column diameter for pilot scale column (Z/D) and laboratory column (z/d) is 1.7. This value has taken into account in obtained results.

2.3.1. Effect of flow rate

The experimental conditions chosen to study the effect of the feed flow rate and the inlet ion concentration on the biosorption process in a packed column were in accordance with studies made in laboratory-size columns [12]. The conditions were: inlet concentration of Cr (III), 10 mg/L; pH = 4; time = 600 min; olive stone mass, 600 g (equivalent to 42.5 cm of bed depth) and feed flow rates 14, 28 and 46 mL/min.

2.3.2. Effect of bed depth

The sorption performance of olive stone was tested at various bed depths, 300 g (21.5 cm), 600 g (42.5 cm) and 900 g (62.0 cm) at a flow rate of 28 mL/min; pH = 4; time = 600 min and inlet chromium concentrations of 10 mg/L.

2.3.3. Effect of inlet Cr (III) concentration. Breakthrough curves: modelling and determination of kinetic parameters

In modelling and determining of kinetic parameters, the following values of the operational parameters were chosen: flow rate = 14 mL/min; pH = 4; time = 600 min; olive stone mass = 600 g (equivalent to a bed depth of 42.5 cm) and inlet concentrations of Cr (III) = 10, 20, 40, and 80 mg/L (the industrial water discharges may contain metal ion concentrations very different in function of the industry. For Cr (III), this range is usual in the industrial wastewater discharges.

3. Mathematical modelling

The first stage in the mathematical modelling of a process is to express mathematically the relationship between the basic process variables and the boundary conditions and set up an algorithm.

The dynamic behaviour of columns is described in terms of “effluent concentration-time” profile, which it is called breakthrough curve. This breakthrough curve is usually expressed by mean a normalized concentration defined as the ratio between the metal concentrations in the liquid at the outlet and inlet of the column (C/C_i), in function of time or volume of the effluent, for a bed depth fixed.

- The volume of the effluent, V_{ef} (mL), can be calculated through the following equation,

$$V_{ef} = Qt_{total} \quad (1)$$

where t_{total} is the total flow time in min, Q is the volumetric flow rate which circulates through the column in mL/min.

- The area under the breakthrough curve represents the total mass of metal biosorbed, q_{total} , in mg, for a given feed concentration and flow rate and it can be determined by integration,

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_R dt \quad (2)$$

where C_R is the concentration of metal removal in mg/L.

- The total amount of metal ions sent to the column, in mg, can be calculated from the following expression,

$$m_{total} = \frac{C_i \cdot Qt_{total}}{1000} \quad (3)$$

- The total metal removal (%) can be calculated from the ratio of metal mass biosorbed (q_{total}) to the total amount of metal ions sent to the column (m_{total}) as,

$$\% R = \frac{q_{total}}{m_{total}} \cdot 100 \quad (4)$$

- The amount of metal biosorbed at equilibrium or biosorption capacity, q_e (mg of sorbated metal/g of sorbent), and the equilibrium metal concentration, C_e (mg/L), can be determined using the following equations,

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad (5)$$

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{ef}} \cdot 1000 \quad (6)$$

where m is the mass of sorbent in g.

- Exhausted time: When the volume of the fluid begins to flow through the column, the mass-transfer zone varies from 0% of the inlet concentration (corresponding to the solute-free sorbent) to 100% of the inlet concentration (corresponding to the total saturation). From a practical point of view, the

exhausted time, t_{ex} , is established when the concentration in the effluent is higher than 90-95% of the inlet concentration.

- Service or breakthrough time: The breakthrough time, t_b , is established when the metal concentration in the effluent reaches a determined value, generally related to the permitted disposal limit for each metal.

Various simple mathematical models such as Adams-Bohart, Thomas, Yoon and Nelson and Dose-Response models have been developed to predict the dynamic behaviour of the column and allow some kinetic coefficients to be estimated. These models are summarized in Table 3. To choose them, it has been considered the conditions of application of each one of them and their use for the study of biosorption in a column by the majority of researchers.

4. Results and discussion

4.1. Effect of flow rate

The effect of flow rate on Cr (III) biosorption by olive stone was investigated by varying the flow rate from 14 to 46 mL/min and keeping an inlet Cr (III) concentration of 10 mg/L and a bed height of 42.5 cm (600 g of olive stone). The plots of normalized concentration of chromium on the effluent versus time at different flow rates are shown in Figure 1a.

As the flow rate decreases, the retention of Cr (III) by olive stone increases (total sorbed chromium quantity and chromium removal percentage values decreased with increasing flow rate), reaching exhaustion in the column only when the flow rate is 46 mL/min, while at the other two flow rates, especially at 14 mL/min, the contact time must be prolonged to achieve exhaustion. The breakthrough time increases as the flow rate decreases, obtaining values of 450, 100 and 40 min for 14, 28 and 46 mL/min, respectively.

With increasing the flow rate the turbulence of flow begins to increase and this leads to decreasing of external film diffusion mass transfer resistance, therefore the rate of metal ion transferred to biosorbent surface increases leading to fast saturation and earlier breakthrough time. On the other hand, when the flow rate decreases, the residence time in the column is longer as intra-particle diffusion then becomes effective. Thus, metal ion has enough time to penetrate and diffuse deeply into the pores and accordingly, better removal efficiency is obtained [23-25].

In this sense, the performance of the column was found to be consistent with the previous published results obtained from laboratory scale [12].

In Figure 1b has been represented, by way of example, the obtained breakthrough curves in laboratory and pilot scale columns, using similar operational conditions (using the operational conditions indicated before). It is observed that during first 200 min of operation, the retention of metal by the olive stone is faster in laboratory columns, decreasing this difference when the time increases, until obtaining similar values at final of the operational time.

4.2. Effect of bed height (or bed depth)

Accumulation of metals in the fixed-bed column is largely dependent on the quantity of sorbent inside the column. The sorption performance of olive stone was tested at various bed heights (bed depths), 300 g (21.5 cm), 600 g (42.5 cm) and 900 g (62.0 cm) at flow rate of 28 mL/min (these values have been selected to compare with the results obtained in laboratory-scale columns) and inlet chromium concentration of 10 mg/L. Figure 2a shows the breakthrough profile of chromium sorption at different bed heights.

As bed height increases the amount of chromium removed (bed capacity) is also increased. The increase in biosorption with bed depth is due to the increase in biosorbent doses in larger beds which provide greater surface area (or biosorption sites, more binding sites available for biosorption). It is also manifested if the values of breakthrough time are observed, since breakthrough time varies from 30 to 220 min when the bed height increases from 21.5 to 62.0 cm, respectively. Similarly, the time necessary to reach the exhaustion of the column is increased with an increase of bed height, reaching exhaustion only for a mass of bed depth of 21.5 cm.

These results have been adjusted to BDST model. Equation of BDST model (Table 3) implies that the service time is a linear function of the bed depth (Z) and hence if service time is plotted against the bed depth at a flow rate of 28 mL/min and a initial chromium concentration of 10 mg/L, the N_0 (75.33 mg/L) and K_a ($2.66 \cdot 10^{-3}$ L/mg·min) values can be obtained from the slope and the intercept, and the good value for r^2 (0.95) indicated the validity of BDST model.

In a previous work with laboratory-scale columns, the sorption capacity of bed N_0 (67.68 mg/L) and K_a ($14.43 \cdot 10^{-3}$ L/mg·min) values were obtained [24]. The sorption capacities of bed, N_0 , are similar in both cases (laboratory and pilot scales), although

slightly higher in pilot columns, which could indicate the reproducibility of the results to make the scale-up. However, the value of the rate constant, K_a , which characterizes the rate of solute transfer from the fluid phase to the solid phase, is lower in the pilot-scale columns which could be associated with a slower rate of retention of chromium. If K_a is large, even a short adsorbent bed can avoid breakthrough, but as K_a decreases, a progressively longer adsorbent bed is required to avoid the breakthrough [25].

Figure 2b shows the obtained fitting by BDST model for both columns, using equivalent operational conditions.

Furthermore, from the equation of BDST model (Table 3), when $C_i/C = 2$, that is, when the concentration in the effluent is equal to 50% of inlet concentration, which coincides with the point of inflection of the breakthrough curve since this model assumes that the curve is symmetrical [26], the logarithm is zero, and the expression is reduced to the following,

$$t_{50} = \frac{N_0 Z}{C_i v} \quad (7)$$

This equation corresponds to the equation of a straight line that passes through the origin. Figure 3 shows the fit of this equation for both laboratory and pilot-scale columns.

Finally, Figure 3 shows that in either case the straight line passes through the origin, existing a point of intersection with the "x" axis corresponds to a value of Z when $t_{50} = 0$. This depth value is called "critical bed depth" and it is the minimum bed length required to obtain the breakthrough time t_b at $t = 0$, namely, achieve the effluent concentration required by applicable law [26].

Therefore, the critical bed depth can be calculated by setting $t = 0$ in Eq. (7). Thus, as expected critical bed length for laboratory-scale column was recorded as 3.8 cm compared to 6.6 cm for pilot-scale column. The results show that scale-up multiplies by nearly 1.7 critical bed depth (the same relation that the ratio between Z/D of pilot scale column and laboratory column).

4.3. Effect of inlet Cr (III) concentration. Breakthrough curves: modelling and determination of kinetic parameters

To determine the influence of the initial concentration of chromium, to describe the behavior of the column and to compare the results with those obtained previously at laboratory scale, mathematical models listed in Table 3 has been applied and the corresponding kinetic parameters has been determined.

In this respect, and considering the results obtained above, the following values have been chosen for the operational parameters: flow rate, 14 mL/min; pH, 4; olive stone mass, 600 g (equivalent to a packing height of 42.5 cm); contact time, 600 min; initial concentrations of chromium, 10, 20, 40 and 80 mg/L. The results are shown in Figure 4 and the parameters of breakthrough curves according equations 1 to 6 are shown in Table 4.

As generally expected, a change in the inlet metal ion concentration of the feed affects the operating characteristics of the packed column. As the inlet concentration of chromium increases, the exhaustion of the column is reached earlier, requiring more than 570 minutes to concentrations of 10 and 20 mg/L. Higher initial chromium concentrations caused a faster breakthrough, as it was expected. A decrease in inlet Cr (III) concentrations gives delayed breakthrough curves and the treated volume was also higher, since the lower concentration gradient caused slower transport due to decreased diffusion coefficient [27]. At the highest Cr (III) concentration (80 mg/L) the olive stone bed is saturated quickly.

Similarly, the breakthrough time decreases significantly by increasing the initial concentration of metal. Thus, for the concentration of 10 mg/L, the breakthrough time is close to 415 minutes, while for a concentration of 80 mg/L, this time is not achieved since the concentration at zero time is above the corresponding to the breaking point.

Also, biosorption capacity, q_e , increases as the inlet metal concentration increases, from 0.146 mg/g to 0.305 mg/g for an inlet chromium concentration of 10 mg/L and 80 mg/L, respectively. However, the percentage of metal removed decreased significantly, from 87.8% to 24.7% in the same range of concentrations.

It is also observed that the breakthrough time decreases significantly. For an initial concentration of 10 mg/L it has a value of 415 min, while for an initial concentration of 80 mg/L, the breakthrough time is not reached (the exit concentration at time equal to zero is higher to breakthrough concentration). Also, the exhaustion of the column is reached faster when the concentration increases. A time higher to 570 min it is needed

for initial concentrations of 10 and 20 mg/L, while for a concentration of 80 mg/L the exhausted time is reached at 330 min of the operational process.

These experimental results have been fitted by nonlinear regression to each of the previous models: Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson and Dose-Response. Table 5 shows the values of the fitting parameters, the sum of squared deviations between experimental and calculated values ($\sigma = \sum((C/C_i)_{\text{exp}} - (C/C_i)_{\text{cal}})^2$) and the adjusted correlation coefficient (r^2).

Dose-Response model reproduced better the experimental results for all initial chromium concentrations tested, just as in the tests performed on a laboratory scale. Moreover, the value of the chromium concentration in the solid phase, q_0 , is very similar to the one obtained from the model of Thomas and the experimental value, being practically constant for all concentrations with a value near to 0.2 mg/g.

Likewise, the Adams-Bohart model can be used to reproduce the initial part of the breakthrough curve, just as in the laboratory-scale experiments. However, in pilot-scale, the kinetic constant is slightly increased by raising the initial concentration of chromium, whereas at laboratory-scale a slight decrease of the kinetic constant was observed for higher initial concentration of chromium. However, the order of magnitude of this parameter is the same in both types of tests.

The values of the parameter τ of Yoon and Nelson model that represents the time required to retain 50% of initial chromium ($C/C_i = 0.5$) (687.8, 399.4, 302.9 and 93.1 min, for 10, 20, 40 and 80 mg/L, respectively), are similar to those obtained experimentally (> 570, 390, 270 and 75 min, for 10, 20, 40 and 80 mg/L, respectively).

In Figures 5 and 6 the experimental data and the calculated values obtained with the Adams-Bohart model for the initial part of the curve and the Dose-Response model have been showed. A good fit of the experimental data by the Dose-Response model is observed, as previously indicated.

To compare results obtained in the pilot-scale column with obtained in laboratory-scale column [12], in Figure 7 they are represented the breakthrough curves to a performed experiment in both columns in equivalent conditions: initial chromium concentration= 10 mg/L; feed flow=4 mL/min (laboratory-scale) and 28 mL/min (pilot-scale); biosorbent dose= 15 g (laboratory-scale) and 900 g (pilot-scale).

Results show that retention process occurs faster in laboratory-scale columns. It is observed comparing the breakthrough and exhaustion times and the mass transfer zone. The length of this zone is related to velocity of mass transfer. For high velocities, the length is small, while for low velocities, the length is large. So, in laboratory-scale column, the breakthrough and exhaustion times are 42 and 480 min respectively, and in pilot-scale column the breakthrough and exhaustion times are 220 and 950 min respectively. Therefore, in pilot-scale column the mass transfer zone is higher and it is related with a lower mass transfer velocity.

On the other hand, it is observed that the percentage of chromium removal is higher in pilot-scale column, 59.3%, comparing to 32.6% obtained in laboratory-scale column. However, the behavior in the biosorption capacity at exhaustion time is the opposite, q_{ex} is lower in pilot-scale column (0.142 mg/g) than in laboratory-scale column (0.427 mg/g). Calculating the biosorption capacity at breakthrough time, this difference is lower (a value of 0.0597 mg/g for pilot-scale column and 0.0964 mg/g for laboratory-scale column). This difference may be due to that in the pilot-scale columns, the breakthrough time obtained was lower than it should have been obtained, according to the scale-up.

From these results, the length of unused bed (LUB) can be obtained by equation 8 [26],

$$LUB = L \left(1 - \frac{q_b}{q_{ex}} \right) \quad (8)$$

where q_b y q_{ex} are the biosorption capacities in the breakthrough and exhaustion time respectively (mg/g) and L is the total length of the bed column.

Using the equation 8 with data from both columns, it is obtained a value of LUB of 35.9 cm and 10.4 cm for pilot-scale and laboratory-scale respectively. From LUB value it can be obtained the used fraction of the bed (FLB), as $FLB = (L - LUB) / L$ and the breakthrough time, $t_b = t_{ex} \cdot FLB$. Obtained results are 0.42 for FLB and 399 min for t_b in pilot-scale colum. These results confirm comments indicated before.

In the same way, the obtained relation $(L - LUB) / t_b$, were 0.12 and 0.072 for pilot-scale and laboratory-scale column respectively. These two values have a relation around 1.7.

This modeling of the pilot-scale packed-bed column may allow the extrapolation to industrial units for the treatment of real industrial effluents.

5. Conclusions

The performance of the pilot-scale fixed-bed column is very similar to the performance of the laboratory-scale fixed-bed column. Results show that it is possible to extrapolate to the industrial-scale by using mathematical models obtained at pilot-scale.

Effects of flow rate, bed depth and initial chromium concentration on breakthrough curves were evaluated. The increase of the flow rate with constant solute concentration decreased the useful column operation time. Thus, as the fluid flow rate increased the breakthrough and the exhaustion times decreased. Also, an increase on the biosorbent depth resulted in an increase in breakthrough time due to the presence of more sorbent material in the column and thus the higher sorption capacity of the system. The critical bed depth was also calculated, the results showed that scale-up multiplied by nearly 1.7 critical bed depth. Finally, as the solute concentration increased, the saturation of the column occurred earlier, and thus an earlier breakthrough curve was obtained. The Adams–Bohart, the Thomas, the Yoon–Nelson and the Dose-Response models were applied to experimental data obtained from dynamic studies performed on pilot-scale column to predict the breakthrough curves and to determine the column kinetic parameters. The initial region of breakthrough curve was defined by the Adams–Bohart model at all inlet Cr (III) concentrations studied while the full description of breakthrough could be accomplished by Dose-Response model. The length of unused bed (LUB) was also calculated and the results again show that scale-up multiplied by nearly 1.7 this parameter.

Acknowledgments

The authors are grateful to the University of Granada for financial support received (Proyectos de Investigación Precompetitivos del Plan Propio 2013).

References

- [1] Moreno-Piraján, J.C., Rangel, D., Amaya, B., Vargasb, E.M. Design and construction of equipment to make adsorption at pilot plant scale of heavy metals, *Z. Naturforsch.* 63 (2008), 453–461.
- [2] Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A. Comparative study of the biosorption of cadmium(II), chromium (III), and lead(II) by olive stone, *Environ. Prog.* 27 (2008), 469-478.
- [3] Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G. The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 473-479.
- [4] Montazer-Rahmati, M.M., Rabbani, P., Abdolali, A., Keshtkar, A.R. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011), 401-407.
- [5] Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Calero, M., Blázquez, G. Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning, *Ecological Engineering*, 58 (2013), 278-285.
- [6] Wang, C., Ren, X., Li, W., Hou, Z., Ke, C., Geng, Q. Adsorption of zinc and copper heavy metal ions from smelting wastewater using modified lava particles, *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 22, No. 6 (2013), 1863-1869.
- [7] Kundu S., Gupta A.K., Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC), *J. Colloid Interface Sci.* 290 (2005) 52–60.
- [8] Smith, J.M. *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd Edition, McGraw-Hill, International Editions (1981).
- [9] Mikhlyonov, I., Averbuch, A., Tumarkina, E., Furmer, I., *Chemical Technology, Part I*, 3rd Edition, MIR Publishers, Moscow (1979).
- [10] Martín-Lara, M.A., Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Tenorio, G. Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochem. Eng. J.* 44 (2009), 151-159.

- [11] Martín-Lara, M. A.; Blázquez, G.; Ronda, A.; Pérez, A.; Calero, M. Development and characterization of biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions by chemical treatment of olive stone, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2013, 52, 10809–10819.
- [12] Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous and Materials*, 171 (2009), 886-893.
- [13] Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G. Adsorption, ion exchange and catalysis. Design of operations and environmental applications, Elsevier, Netherland (2006).
- [14] Hutchins, R.A.; New method simplifies design of activated-carbon systems, *Chemical Engineering*, 80 (19), 133-138 (1973).
- [15] Bohart, G.S., Adams, E.Q. Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 523-544.
- [16] Thomas, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1664-1666.
- [17] Aksu, Z., Gönen, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.* 39 (2004) 599-613.
- [18] Yoon, Y.H., Nelson, J.H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45 (1984) 509-516.
- [19] Yan, G.Y., Viraraghavan, T., Chem, M. A new model for heavy metal removal in a biosorption column, *Adsorpt. Sci. Technol.* 19 (2001) 25-43.
- [20] Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Thilakavathi, M., Iyer, P.V.R., Velan, M. Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc (II) ions, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 791-799.
- [21] Vijayaraghavan, K., Yun, Y.-S. Polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: A biosorbent for Reactive black 5 from aqueous solution in an up-flow packed column, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 44–49.

- [22] Hasan, S.H., Srivastava, P., Talat, M. Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization. *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 312–322.
- [23] Karimi, M., Shojaei, A., Nematollahzadeh, A., Abdekhodaie, M.J. Column study of Cr (VI) adsorption onto modified silica–polyacrylamide microspheres composite. *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 280–288.
- [24] Tenorio, G. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna; Ph.D. Thesis, University of Granada, Spain (2006).
- [25] Elagovan, R., Philip, L., Chandraraj, K. Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassus aethiopum*), *Chem. Eng. J.*, 141 (2008), 99-111.
- [26] Cooney, D.O. Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres, INC., Boca Raton (Florida), USA (1999).
- [27] Padmesh T.V.N., Vijayaraghavan K., Sekaran G., Velan M., Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 121–129.

Figure Captions

Figure 1a. Cr (III) biosorption breakthrough curves by olive stone at three different feed flow rates (14, 28 and 46 mL/min).

Figure 1b. Breakthrough curves obtained in laboratory-scale column and pilot-scale column using equivalent operations conditions (Laboratory-scale: $C_i = 10$ mg/L; $Q = 6$ mL/min; $Z = 8.9$ cm. Pilot-scale: $C_i = 10$ mg/L; $Q = 46$ mL/min; $Z = 42.5$ cm)

Figure 2a. Cr (III) biosorption breakthrough curves by olive stone at three different bed heights (21.5, 42.5 and 62.0 cm).

Figure 2b. Fit of the BDST model for laboratory-scale column and pilot-scale column using equivalent operations conditions (Laboratory-scale: $C_i = 10$ mg/L; $Q = 4$ mL/min; Pilot-scale: $C_i = 10$ mg/L; $Q = 28$ mL/min)

Figure 3. Plots of t_{50} time versus bed height of Cr (III) biosorption by olive stone for laboratory-scale and pilot-scale columns.

Figure 4. Cr (III) biosorption breakthrough curves by olive stone at four different inlet chromium concentrations (10, 20, 40, and 80 mg/L).

Figure 5. The experimental and predicted breakthrough curves using the Adams-Bohart model for the biosorption of Cr (III) by olive stone at inlet chromium concentrations of 10, 20, 40 and 80 mg/L.

Figure 6. The experimental and predicted breakthrough curves using the Dose-Response model for the biosorption of Cr (III) by olive stone at inlet chromium concentrations of 10, 20, 40 and 80 mg/L.

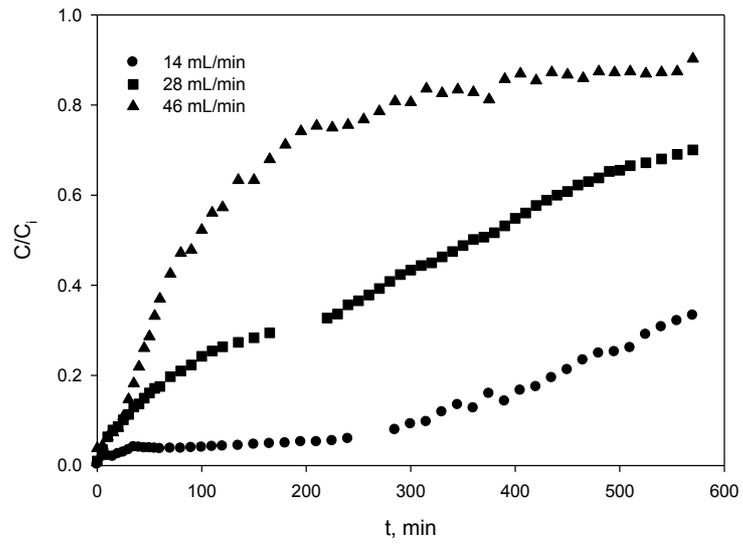


Figure 1a

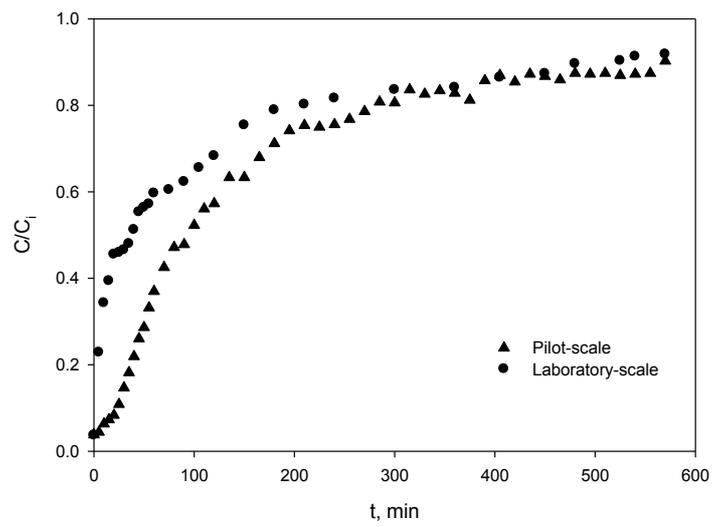


Figure 1b

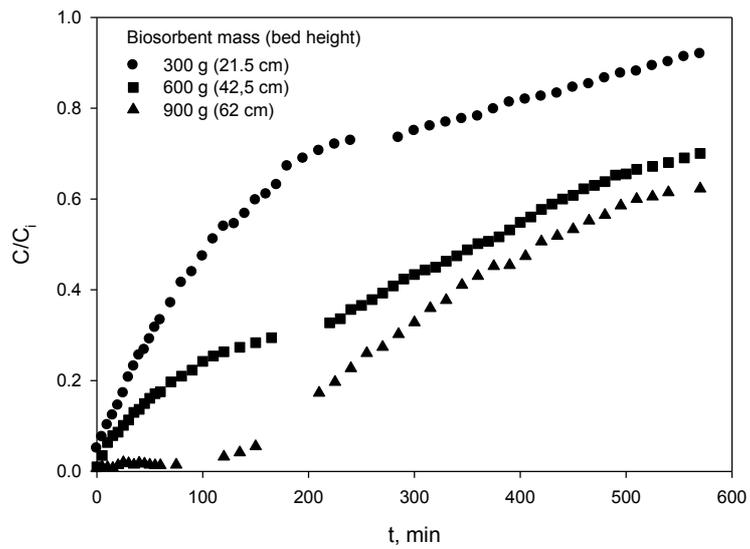


Figure 2a

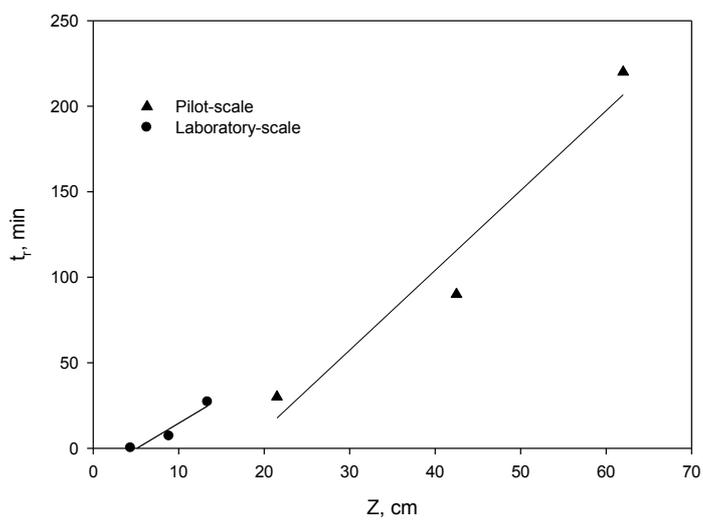


Figure 2b

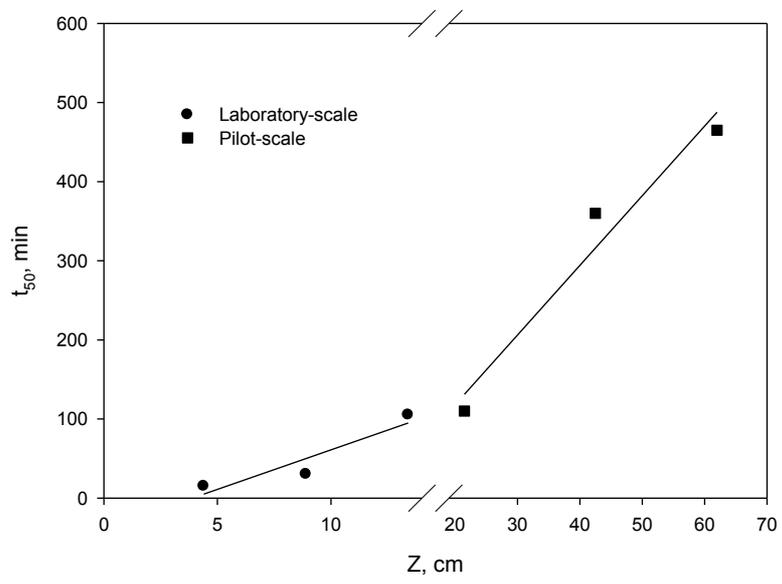


Figure 3

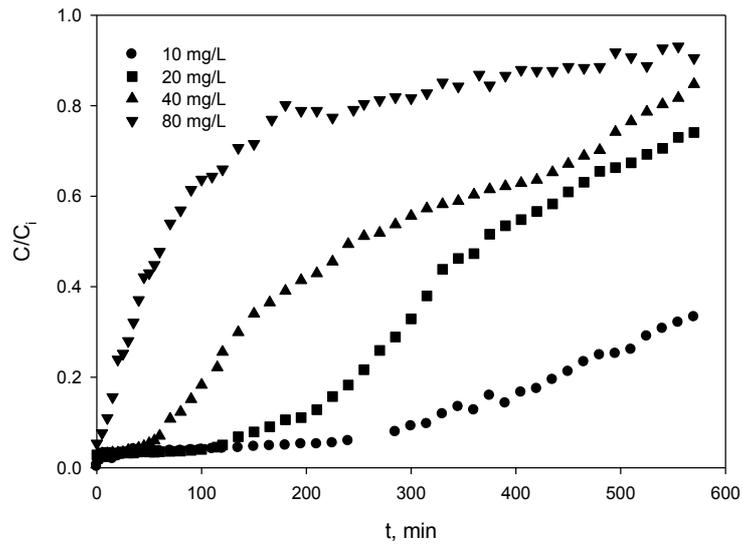


Figure 4

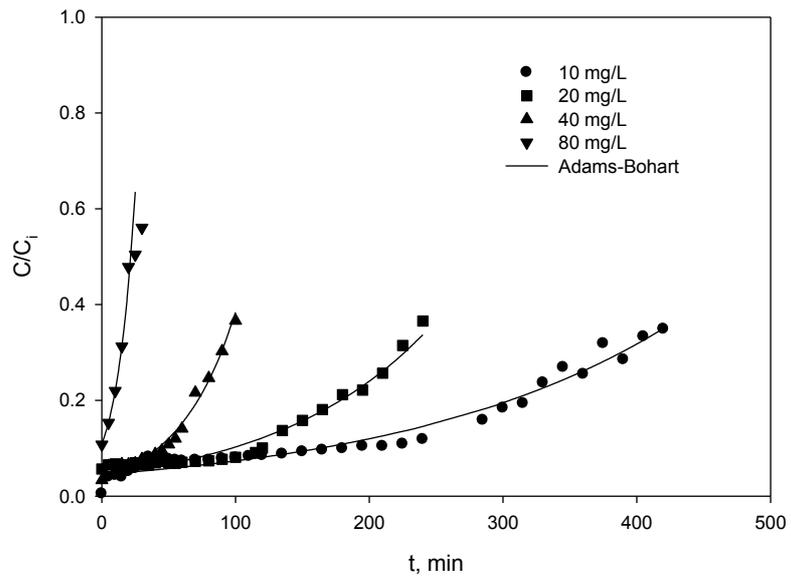


Figure 5

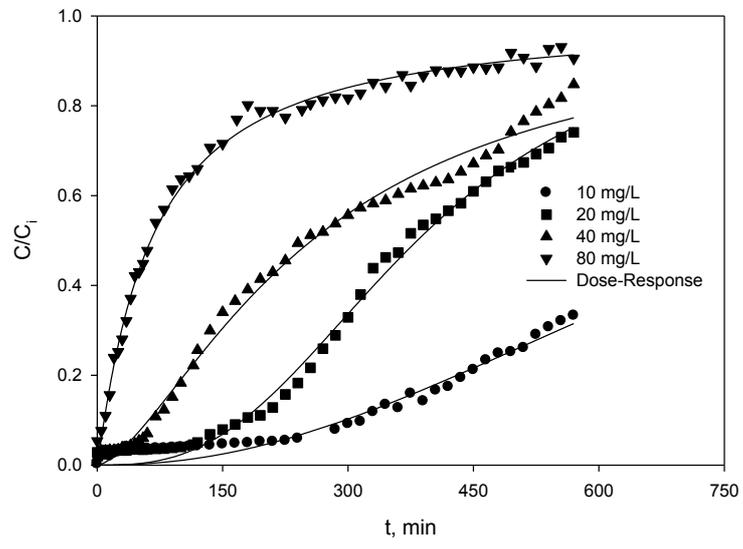


Figure 6

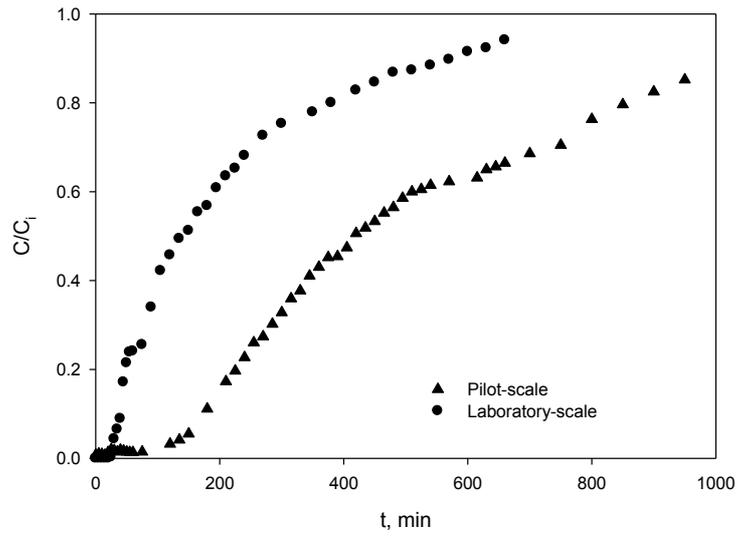


Figure 7

Table 1: Physical and chemical properties of olive stone [10,11].

Property	OS	
BET surface area	Total surface area, m ² /g	0.163
	Internal surface, m ² /g	0.140
	External surface, m ² /g	0.022
Total porous volume, cm³/g	1.84×10 ⁻³	
Pore diameter, Å	453.02	
Structural components	Lignin, g/kg free extracts	403.80
	Cellulose, g/kg free extracts	271.40
	Hemicellulose, g/kg free extracts	321.80
Particle size distribution, %	>1.000 mm	17.52
	1.000 mm - 0.710 mm	42.13
	0.710 mm - 0.500 mm	18.04
	0.500 mm - 0.355 mm	5.09
	0.355 mm - 0.250 mm	5.40
	<0.250 mm	12.01
Elemental analysis, %	Carbon	52.34
	Hydrogen	7.11
	Nitrogen	0.03
	Sulfur	<0.10
	Oxygen	40.47
Proximate analysis, %	Moisture	5.43
	Volatile matter	74.66
	Fixed Carbon	19.54
	Ash	0.37
Potentiometric titrations	Total titrable sites, mol/g	6.94×10 ⁻⁵
	Acid titrable sites, mol/g	3.70×10 ⁻⁵
	Basic titrable sites, mol/g	3.24×10 ⁻⁵
	Point of zero charge (pH _{pzc})	5.17
Carbon release to solution, mg C/L	Total Carbon	36.84
	Total inorganic carbon	0.02
	Total organic carbon	36.82

Table 2: Basic design and operating parameters of the laboratory-scale and pilot-scale columns

Laboratory-scale column			Pilot-scale column		
H = 23 cm D = 1.7 cm	H/D = 13.53 Section (S) = 2.27 cm ²		H = 65 cm D = 4.7 cm	H/D = 13.83 Section (S) = 17.35 cm ²	
Temperature = 25 °C			Temperature = 25 °C		
Biosorbent mass, g	Bed depth, cm	Bed volume, cm ³	Biosorbent mass, g	Bed depth, cm	Bed volume, cm ³
m = 5	Z = 4.4	V _b = 10.0	m = 300	Z = 21.5	V _b = 373.0
m = 10	Z = 8.9	V _b = 20.2	m = 600	Z = 42.5	V _b = 737.3
m = 15	Z = 13.4	V _b = 30.4	m = 900	Z = 62.0	V _b = 1075.7
Bulk density, ρ _b = 0.510 g/cm ³ Solid density, ρ _s = 1.426 g/cm ³ Bed porosity, ε = 0.648			Bulk density, ρ _b = 0.804 g/cm ³ Solid density, ρ _s = 1.426 g/cm ³ Bed porosity, ε = 0.436		
Feed flow rates, mL/min		Lineal speed, cm/s	Feed flow rates, mL/min		Lineal speed, cm/s
Q = 2 mL/min		v = 0.881 cm/s	Q = 14 mL/min		v = 0.807 cm/s
Q = 4 mL/min		v = 1.762 cm/s	Q = 28 mL/min		v = 1.614 cm/s
Q = 6 mL/min		v = 2.643 cm/s	Q = 46 mL/min		v = 2.651 cm/s