



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**ELIMINACIÓN DE METALES
PESADOS MEDIANTE
BIOSORCIÓN:
DESARROLLO DE PROCESOS
DE TRATAMIENTO PARA
AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES**

Programa de Doctorado en Química

Rafael Fernández González

Diciembre 2019

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Rafael Fernández González
ISBN: 978-84-1306-489-5
URI: <http://hdl.handle.net/10481/62268>



AGRADECIMIENTOS

En este periodo de mi vida tengo mucho que agradecer, en primer lugar, al grupo de investigación RNM-152 ‘Concentración de sólidos y biorrecuperación’. Gracias a todos por darme la oportunidad de llevarla a cabo, y hacerme tan fácil el camino. En especial a Mónica Calero, la directora del grupo y una de mis tutoras, y a Marian Martin Lara, mi otra tutora y compañera en este camino. Mil gracias a todos.

Al departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, por acogerme como a uno más.

A mis compañeros de laboratorio y despacho, por el apoyo en los momentos clave, pero sobretodo, porque de esta etapa me quedo con ellos. Grandes amigos encontrados en el camino, y que sé que me acompañaran a lo largo de mi vida.

Gracias a mis amigos, por aguantarme y animarme en este periodo. Sin su apoyo esto habría sido mucho más difícil.

Gracias a mis padres, a los que les debo todo lo que soy, por su apoyo incondicional.

Gracias a mi hermana, por acompañarme y apoyarme en este camino que es la vida.

Por último, me gustaría dedicar este logro a mi familia y amigos, pero especialmente a aquellos que no están para poder verlo.

El futuro no es un regalo, es una conquista (Robert Kennedy)



ÍNDICE

PRESENTACIÓN	7
RESUMEN	10
INTRODUCCIÓN	15
1. ASPECTOS GENERALES	15
2. LA PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES	16
2.1. El agua en la industria	16
2.2. Tipos de efluentes líquidos industriales	17
2.3. Características de las aguas residuales industriales	18
2.4. Tratamiento de las aguas residuales industriales	22
2.5. Las industrias y sus efluentes líquidos	25
3. TECNOLOGÍAS ESPECÍFICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES	29
3.1. Aspectos generales sobre el término “metal pesado”	29
3.2. Breve descripción de las principales técnicas para la eliminación de metales pesados de aguas residuales industriales	30
4. TECNOLOGÍAS DE ADSORCIÓN DE BAJO COSTE. ADSORBENTES SOSTENIBLES NO-CONVENCIONALES	34
5. RESIDUOS DE LA INDUSTRIA OLEÍCOLA	38
5.1. Valorización de los residuos de poda	40
5.2. Valorización del hojín	41
5.3. Valorización del hueso de aceituna	42
5.4. Valorización del alperujo	44
5.5. Valorización del orujillo	47
CAPÍTULO 1. TRATAMIENTO DE SOLUCIONES ACUOSAS CONTAMINADAS POR METALES PESADOS MEDIANTE BIOSORCIÓN CON ORUJILLO HIDROLIZADO	51
1. INTRODUCCIÓN	51
2. MATERIALES Y MÉTODOS	52
2.1. Material	52



2.2. Tratamiento hidrotérmico del material y pruebas preliminares de biosorción ...	53
2.3. Experimentos de biosorción con orujillo hidrolizado	55
2.5. Experimentos de biosorción en continuo usando columnas de lecho fijo: análisis de curvas de ruptura.....	58
3. <i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	59
3.1. Tratamiento hidrotérmico de material	59
3.2. Experimentos de biosorción en discontinuo	60
3.3. Experimentos de biosorción en continuo usando columnas de lecho fijo	61
4. <i>ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN</i>	63
CAPÍTULO 2. APLICACIÓN DE LA BIOSORCIÓN CON ORUJILLO HIDROLIZADO AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES ÁCIDAS DE PROCEDENCIA MINERA.....	85
1. <i>INTRODUCCIÓN</i>	85
2. <i>MATERIALES Y MÉTODOS</i>	86
2.1. Caracterización y preparación del orujillo hidrolizado	86
2.2. Análisis físico-químico del agua residual	88
2.3. Método experimental.....	91
3. <i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	92
3.1. Caracterización fisicoquímica del orujillo hidrolizado	92
3.2. Estudio del efecto del pH y del equilibrio de biosorción en sistemas discontinuos	93
3.3. Tratamiento de las aguas residuales de minería	94
4. <i>ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN</i>	95
CAPITULO 3. APLICACIÓN DE LA BIOSORCIÓN CON ORUJILLO HIDROLIZADO AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DEL SECTOR DE FERTILIZANTES	122
1. <i>INTRODUCCIÓN</i>	122
2. <i>MATERIALES Y MÉTODOS</i>	123
2.1. Caracterización y preparación del orujillo hidrolizado	123
2.2. Análisis físico-químico del agua residual.....	123
2.5. Ciclos de biosorción-desorción.....	126
2.6. FTIR, superficie BET y análisis SEM	128



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	128
3.1. Biosorción con columnas en serie	128
3.2. Efecto del caudal en la biosorción	129
3.3. Modelos de simulación de las curvas de ruptura	130
3.4. Efecto del uso de resinas comerciales tras el orujillo	130
3.5. Pruebas de desorción-regeneración	131
3.6. Costes de operación	133
4. ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN	134
CAPÍTULO 4. APLICACIÓN DE LA BIOSORCIÓN CON ORUJILLO HIDROLIZADO AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DEL SECTOR METAL-MECÁNICO.166	
1. INTRODUCCIÓN	166
2. MATERIALES Y MÉTODOS	167
2.1. Caracterización y preparación del orujillo hidrolizado	167
2.2. Análisis físico-químico del agua residual	167
2.3. Experimentos de biosorción en continuo usando columnas de lecho fijo	168
2.4. Efecto del escalado	169
2.5. Efecto del caudal y la altura del relleno	170
2.6. Valorización del biosorbente agotado	170
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	173
3.1. Efecto del escalado en el rendimiento de la columna	173
3.2. Efecto del caudal y la altura de relleno sobre el rendimiento de la columna	174
3.3. Caracterización del sólido residual después del tratamiento térmico	175
3.4. Consideraciones generales sobre la biosorción a gran escala con orujillo hidrolizado y futuras investigaciones	177
4. ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN	178
CONCLUSIONES	205
BIBLIOGRAFÍA	209



PRESENTACIÓN



PRESENTACIÓN

La presente Tesis Doctoral se ha realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, más específicamente en el grupo RNM-152 ‘Concentración de sólidos y biorrecuperación’. En la actualidad, el grupo centra su actividad investigadora en el ámbito del medio ambiente y, en concreto, en el aprovechamiento de residuos y subproductos de la industria agroalimentaria y otros residuos de carácter lignocelulósico con el objetivo de hacer más eficientes los procesos productivos e industriales de interés para Andalucía. En el caso concreto del tratamiento de aguas residuales, el grupo de investigación está centrado en la eliminación de metales pesados presentes en éstas, utilizando residuos agrícolas como sólidos biosorbentes, llegando a convertirse en una referencia a nivel internacional en este campo.

La investigación desarrollada en esta Tesis Doctoral se enmarca en el proyecto CTM2016-75977-R ‘Implementación de una alternativa sostenible para la gestión integral del alperujo, un residuo contaminante de la industrial oleícola’ del Programa I+D+i orientada a Retos de la Sociedad del Ministerio de Economía y Competitividad. En este proyecto se desarrolla un proceso que integra varias vías de valorización, con el fin de lograr que el alperujo se transforme en materia prima mediante un procedimiento viable técnica y económicamente que permita llevarlo a escala industrial. Para ello, el proyecto se ha estructurado en cuatro paquetes de trabajo que se centran en aspectos interesantes e innovadores sobre el aprovechamiento de este sólido: 1) la producción de áridos expandidos a partir de arcilla y de alperujo fresco destinados a la construcción de "techos verdes", 2) la recuperación de compuestos de gran interés de la fracción líquida obtenida de la hidrólisis térmica del alperujo desgrasado, 3) la producción de materiales adsorbentes de bajo coste a partir de la fracción sólida desgrasada del alperujo ya hidrolizado, para su uso en la depuración de aguas residuales industriales que contengan metales pesados y 4) la producción de un gas combustible a partir de la fracción sólida desgrasada del alperujo ya hidrolizado (usado previamente como adsorbente o no) mediante gasificación, con o sin torrefacción previa.



El objetivo general de esta Tesis Doctoral es el aprovechamiento de la fracción sólida desgrasada del alperujo (orujillo) tras su hidrólisis, usándolo para el tratamiento de aguas residuales industriales reales. El objetivo, más específicamente, es emplear el orujillo hidrolizado para eliminar, mediante biosorción, los metales pesados de estas aguas industriales.

Para su elaboración se ha seguido la estructura que se detalla a continuación. El primer apartado corresponde a una introducción general y una búsqueda bibliográfica sobre los aspectos más relevantes relacionados con la tesis. Tras la introducción, se presentan los diferentes capítulos específicos donde se incluye una breve introducción, la metodología empleada y un resumen de los principales resultados obtenidos, tras esto se muestra el artículo derivado de esa investigación concreta. Al finalizar los capítulos, se incluye un apartado con las conclusiones generales de toda la tesis y las conclusiones específicas de cada capítulo.

La introducción está centrada principalmente en la depuración de aguas residuales, la valorización de los residuos provenientes de la producción de aceite de oliva, y más específicamente de la eliminación de metales pesados de aguas contaminadas usando orujillo hidrolizado. En el primer capítulo se estudia la recuperación de metales presentes en soluciones acuosas mediante biosorción, usando los materiales sólidos resultantes del tratamiento hidrotérmico del orujillo. Además, se realizó una caracterización físico-química del orujillo hidrolizado y se estudió la afinidad del material por diferentes metales (cromo, manganeso, cobre, zinc, níquel y plomo).

En capítulos posteriores, se estudia el comportamiento de este orujillo hidrolizado como biosorbente de metales pesados presentes en diversas aguas industriales reales. También se analizaron diversos aspectos del comportamiento del sistema: se estudió el comportamiento del uso de columnas en serie, el efecto del caudal en la eliminación, la regeneración y reutilización del biosorbente, el efecto del escalado y los posibles usos del biosorbente agotado.



RESUMEN



RESUMEN

En la elaboración de esta Tesis Doctoral se ha fijado como objetivo el tratamiento de aguas residuales industriales con un doble objetivo medioambiental, y con el concepto de economía circular como eje vertebrador. En primer lugar, se persigue el aprovechamiento de un residuo autóctono (el orujillo) convirtiéndolo en un recurso (material biosorbente), por otra parte, se trata de eliminar sustancias nocivas antes de que sean vertida al medio, particularmente, metales pesados presentes en aguas residuales industriales. Con la eliminación de estos metales se están eliminando del medioambiente algunos de los elementos más tóxicos y nocivos, y a su vez, unas de las sustancias más persistentes en la naturaleza.

Además de la doble vertiente medioambiental propuesta por la Tesis Doctoral, también es de vital interés la doble valorización propuesta para el orujillo. Tras la extracción con hexano, se propone la extracción de compuestos de interés del residuo, sometiéndolo a una hidrólisis con agua caliente. El sólido resultante de este tratamiento, orujillo hidrolizado, es usado como biosorbente de metales pesados, aprovechando de esta forma al máximo los recursos disponibles, dentro del concepto de economía circular. Además, implicaría la participación de sectores clave de la economía española, y en particular de la andaluza, pues la diversificación de líneas de aprovechamiento para el orujillo resulta altamente interesante para las plantas extractoras que operan en el sector oleícola.

En esta Tesis Doctoral se analiza el comportamiento del orujillo hidrolizado como material biosorbente aplicándolo en el tratamiento de distintas aguas residuales industriales, lo que proporciona al trabajo una visión realista en lo que se refiere a su aplicación industrial. Más específicamente se decide examinar tres aguas residuales con diferentes características para comprobar la validez del proceso en diferentes sectores clave.

En el primer capítulo de la tesis se pretende proporcionar conocimiento sobre la recuperación de metales a partir de soluciones acuosas mediante materiales sólidos resultantes del tratamiento hidrotérmico del orujillo, en condiciones operativas muy suaves. En primer lugar, se realizó un diseño de experimentos para determinar las condiciones



óptimas de preparación del orujillo hidrolizado. Se estudió el efecto de la temperatura y el tamaño de partícula sobre el comportamiento de biosorción de los materiales hidrolizados, obteniendo los mejores resultados cuando se utilizan bajos tamaños de partículas y altas temperaturas. Posteriormente, se analizó el efecto de un tratamiento químico, mostrando capacidades máximas de biosorción entre 14,27 mg/g y 42,34 mg/g, obteniendo los mejores resultados cuando el material hidrolizado se sometió a un tratamiento con NaOH. Sin embargo, teniendo en cuenta la pérdida de masa, el tratamiento químico no resultó interesante. También, se determinó la capacidad de biosorción del material sólido cuando se expuso a diferentes concentraciones de cromo, cobre, plomo y zinc en solución acuosa. Se comparó el comportamiento en experimentos en discontinuo y con funcionamiento en continuo.

En los capítulos posteriores, se estudia el comportamiento de este orujillo como biosorbente para el tratamiento de diversas aguas industriales reales. En el segundo capítulo, se estudia un agua de lavado de escorias de una industria minera. En primer lugar, se realizó la caracterización físico-química del agua residual y del orujillo. Posteriormente, se estudió la afinidad del material por los diferentes metales presentes mayoritariamente en el agua (cromo, manganeso, cobre, zinc, níquel y plomo). El orujillo mostró un bajo contenido en cenizas (3,08%) y en compuestos solubles en agua (2,80%). El material presentó la capacidad de retención más alta para el plomo (41,54 mg/g) y la más baja para el manganeso (3,57 mg/g). Después, se llevaron a cabo experimentos de biosorción en columnas de lecho fijo utilizando el agua real de minería. Para mejorar la capacidad de biosorción, el pH del agua se elevó hasta 6. Los resultados fueron satisfactorios comparándolos con los obtenidos en otros estudios similares utilizando aguas de minería con otros materiales biosorbentes.

En el tercer capítulo, el orujillo se utilizó para la eliminación de cobre de aguas residuales de una empresa de fertilizantes. Se estudió el comportamiento de adsorción del sistema trabajando con columnas en serie y el efecto del caudal en la eliminación de cobre. Los mejores resultados se obtuvieron trabajando con tres columnas (la capacidad de adsorción en el momento del agotamiento fue de 8,01 mg/g). A un caudal más bajo, se obtuvo una mayor



eliminación de cobre. Se analizaron diferentes modelos para predecir la curva de ruptura. Entre todos los modelos matemáticos estudiados, el modelo de Dosis-Respuesta se ajustó mejor a los datos experimentales. También se evaluó el efecto de la adición de columnas de lecho fijo, empacadas con resinas comerciales (Amberlite XAD-4 y Dowex MAC-3). Amberlite XAD-4 mostró mejores resultados que Dowex MAC-3, aunque la adición de otra columna de orujillo hidrolizado mostró mejores resultados. Para la regeneración y reutilización del adsorbente se investigaron diferentes agentes desorbentes, resultando el ácido clorhídrico el más efectivo en este caso. Se realizaron cuatro ciclos de adsorción-desorción con HCl 0.5 M, donde las curvas de desorción mostraron una alta tasa de desorción. En general, los resultados sugieren que el orujillo hidrolizado podría ser un material útil para su aplicación en la eliminación de cobre (II) de aguas residuales de la industria de fertilizantes.

Por último, en el cuarto capítulo, se investigó la eliminación de zinc de aguas residuales de una empresa de galvanizado de piezas metálicas. Este capítulo analiza principalmente la importancia del escalado y proporciona una breve descripción de los posibles usos del biosorbente agotado para la generación de materiales a base de zinc. En primer lugar, se realizaron estudios de biosorción para analizar el comportamiento de biosorción del orujillo hidrolizado en columnas de diferentes tamaños. Se estudió la influencia de parámetros de diseño importantes, como el tiempo de contacto, la velocidad lineal y la relación altura/diámetro del lecho en el rendimiento de la biosorción. Los resultados indicaron un efecto significativo del tiempo de contacto en el escalado. Mayores alturas del lecho aumentaron la capacidad de biosorción debido a una mayor dosis de adsorbente en las columnas empacadas. A medida que aumentaba el caudal, el tiempo de contacto disminuía y el agotamiento de la columna se alcanzaba más rápido. Además, al operar con el mismo tiempo de contacto, la misma relación altura/diámetro del lecho y una velocidad lineal mucho más alta en la columna piloto, se descubrió que la capacidad de biosorción de zinc era más alta. Los mejores resultados de biosorción podrían deberse a que la velocidad influye en la transferencia de masa y la hidráulica mejora la dispersión del fluido. Finalmente, el



biosorbente agotado se sometió a diferentes tratamientos térmicos. Las pruebas preliminares mostraron que el sólido saturado de zinc puede reciclarse para la generación de materiales a base de zinc.

A lo largo de los diferentes capítulos de la tesis se han ido demostrando diversas aplicaciones reales del orujillo en lo referente a eliminación de metales pesados d aguas residuales industriales. Además de demostrar la validez del orujillo para diferentes tipologías de aguas, se ha llevado a cabo el escalado del proceso a planta piloto y se ha comprobado la validez del material en ciclos de regeneración. De esta forma se han conseguido analizar todos los aspectos necesarios para comprobar la validez del método a escala industrial. Por último, también se estudió la valorización del orujillo hidrolizado saturado en metales, tras la biosorción.



INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

1. ASPECTOS GENERALES

La presente Tesis Doctoral se plantea con el principal objetivo de contribuir al concepto de economía circular. Este concepto ha surgido en los últimos años como respuesta a un planeta Tierra con recursos cada vez más limitados (Aguilar-Hernandez et al., 2019). Como uno de los precursores de este concepto podemos encontrar a la Unión Europea, la cual, en su estrategia EUROPA 2020, planteó como una de las siete iniciativas emblemáticas para el cambio «Una Europa que utilice eficazmente los recursos». Esta iniciativa se encuentra dentro de una de las tres prioridades propuestas por esta estrategia europea «Un crecimiento sostenible que promueva una economía que haga un uso más eficaz de los recursos, y que sea más verde y competitiva».

En este sentido cobra vital importancia el aprovechamiento del principal recurso para la vida terrestre, el agua. En la actualidad, en la Unión Europea casi la totalidad de las aguas son depuradas antes de su vertido al medio, pero se debe ir un poco más allá en este camino. A nivel europeo, durante el año 2018, solamente se reutilizó un 2,41% del agua depurada (<https://ec.europa.eu/environment/water/reuse.htm>). Este dato da una muestra del gran potencial que hay en el sentido de la economía circular en este aspecto. Mucha de esa agua podría ser depurada, asegurando los parámetros necesarios para su reutilización en ciertas actividades. El único problema radica en que, para ello, son necesarias legislaciones más restrictivas en materia de vertidos, lo que conlleva a unos tratamientos más costosos.

Centrando el problema en España, hay que tener en cuenta la desertificación y escasez de agua que se sufre en algunas zonas del país. Tal y como recoge el Instituto Nacional de Estadística en la «Encuesta sobre el suministro y el saneamiento del agua» en España se reutiliza un 10,43% del agua depurada, lo que supera con creces a la media de la Unión Europea. En esta encuesta también se puede ver cómo, dependiendo de la región, hay distintos niveles de reutilización. Se puede ir desde casos como La Rioja, Extremadura, Navarra, Ceuta y Melilla que no reutilizan nada, al caso extremo, de la Región de Murcia, Comunidad Valenciana e Islas Baleares con porcentajes de reutilización del 71,78%, 47,56% y 33,02%,



respectivamente. Estos datos ponen de manifiesto que donde más se reutiliza el agua es en aquellas zonas en las que el agua es un bien escaso y preciado y se necesita de su reutilización para poder satisfacer la demanda de este recurso natural.

Zinicovscaia (2016) establece la siguiente clasificación para los principales contaminantes del agua:

- Materia orgánica (pesticidas, hidrocarburos, fenoles, bisfenoles, detergentes, disolventes, productos farmacéuticos y carbohidratos).
- Materia inorgánica (metales pesados y minerales).
- Nutrientes (nitrógeno, fósforo y potasio).
- Microorganismos.

De todos estos contaminantes, la presente Tesis Doctoral se centra en la eliminación de metales pesados de aguas residuales. Centrarse en estos contaminantes es motivado por el concepto de economía circular. En la actualidad, el agua consumida en España se emplea en un 62% en la agricultura, en un 25% en la industria y el resto para consumo humano directo. De estas fracciones, donde mayor posibilidad de reutilización del agua hay es en el sector industrial y uno de los elementos más perjudiciales de los contaminantes industriales son los metales pesados (Zhang et al., 2020). Por esto, la presente Tesis Doctoral se concentra en la depuración de aguas industriales con contenido en metales pesados. En este caso, se va a marcar como límite para la reutilización del agua en el mismo proceso productivo el límite de vertido marcado por la legislación. La elección de este límite se debe a que en la legislación sobre reutilización de aguas, Real Decreto 1620/2007 por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas (Ministerio de la Presidencia, 2007), no se indica nada sobre el contenido de metales pesados, por tanto, se decide coger como referencia el límite de vertido.

2. LA PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

2.1. El agua en la industria

El ser humano emplea el agua en diferentes actividades, tales como la agrícola, forestal, minera, industrial o usos domésticos. Todas ellas contaminan el agua, pero la que más lo hace



es la actividad industrial. Las industrias necesitan agua, hasta el punto de que la ubicación de muchas industrias está condicionada por la necesidad de disponer de un aprovisionamiento de agua próximo. El agua puede constituir una materia prima más, puede usarse en operaciones de lavado o bien utilizarse como medio de transporte de energía, entre otros usos.

Los residuos líquidos industriales, se definen, según la Directiva Europea 91/217 (MAGRAMA, 1991), como *“todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial o industrial que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial”* (Cabildo Miranda et al., 2012; Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006).

Como se ha comentado anteriormente, prácticamente todos los procesos industriales utilizan agua en diferente grado y para distintas aplicaciones. Como resultado de estos usos, se produce una alteración de su calidad debido a la gran cantidad y variedad de contaminantes que le acompañan, desde los prácticamente inocuos hasta los muy contaminantes.

La mayor parte del agua que se utiliza en la industria corresponde a los procesos de refrigeración y como alimentación en calderas para producción de energía térmica. Además, otra parte del agua se emplea en numerosas operaciones del proceso productivo (Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006).

2.2. Tipos de efluentes líquidos industriales

En general, los efluentes líquidos industriales, se pueden agrupar en cuatro grandes tipos de efluentes industriales:

- **Efluentes de los procesos generales de fabricación.**

Estos efluentes pueden ser a su vez muy distintos tanto en composición como en volumen y continuidad en su generación. Por ejemplo, el efluente puede generarse de forma continua durante todo el año o producirse solo unos meses al año (por ejemplo, campañas en la industria agroalimentaria). Para algunos tipos de industrias la composición y el volumen o caudal será regular (flujos de contaminantes conocidos) pero para otras los efluentes pueden cambiar constantemente.



- **Efluentes específicos.**

Se refiere a aquellos efluentes que son separados en corrientes específicas del proceso tales como:

- Baños de electroplatinado.
- Condensados de la producción de papel.
- Efluentes tóxicos y concentrados.
- Licores de amonio de plantas de carbón.
- Líquidos madres de la industria alimentaria.
- Sosa cáustica gastada.

- **Efluentes procedentes de servicios generales.**

Se refiere, por ejemplo, a los efluentes procedentes de calderas.

- **Efluentes accidentales.**

Proviene de vertidos accidentales de productos, durante su manejo, transporte o almacenamiento.

El tratamiento de las aguas residuales de la industria implica el conocimiento exhaustivo del agua a tratar, la evaluación de los correspondientes costes de depuración y la realización de estudios de impacto ambiental que permitan elegir las tecnologías de tratamiento más adecuadas.

En general, el tratamiento de las aguas residuales industriales puede realizarse de dos formas: junto con las aguas residuales urbanas en una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR), o, por el contrario, tratarse de forma independiente en una Estación Depuradora de Aguas Residuales Industriales (EDARI).

2.3. Características de las aguas residuales industriales

Como se ha indicado anteriormente, uno de los puntos claves a la hora de plantear un tratamiento de aguas residuales industriales es el conocimiento de la carga contaminante, para lo que es necesario recurrir al análisis físico-químico, más o menos exhaustivo, de las mismas. Además, los procesos industriales son variadísimos, por lo que es imposible obtener



una generalización sobre los contaminantes presentes en las aguas residuales industriales. Incluso, para un mismo proceso industrial, los efluentes líquidos procedentes de las distintas etapas productivas pueden variar en el tiempo. Por ello, a veces no es práctico ni posible obtener un análisis completo de los efluentes industriales, ya que los contaminantes en sus aguas residuales son normalmente una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Por todo ello, se han desarrollado una serie de métodos normalizados para evaluar la concentración de contaminantes en aguas, cuya aplicación no requiere un conocimiento completo de la composición química específica de las mismas. Los métodos normalizados más importantes para análisis de aguas se dividen en:

- Determinación de parámetros físico-químicos como turbidez, color, olor o sólidos totales.
- Determinación de contaminantes inorgánicos específicos como metales y aniones.
- Determinación de contaminantes orgánicos medidos a partir de parámetros como DQO, DBO o COT.

En las Tablas 0.1 y 0.2. se presentan los contaminantes más importantes presentes en las aguas residuales industriales, indicando para cada uno de ellos, las principales industrias que lo generan. (Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006).

Por otro lado, en la Figura 0.1. se muestran los contaminantes liberados de forma directa y de forma indirecta por el sector industrial, expresados en porcentaje en peso del total de emisiones entre 2008 y 2016 (European Environment Agency, 2018)



Tabla 0.1. Contaminantes inorgánicos en aguas residuales industriales por actividad.

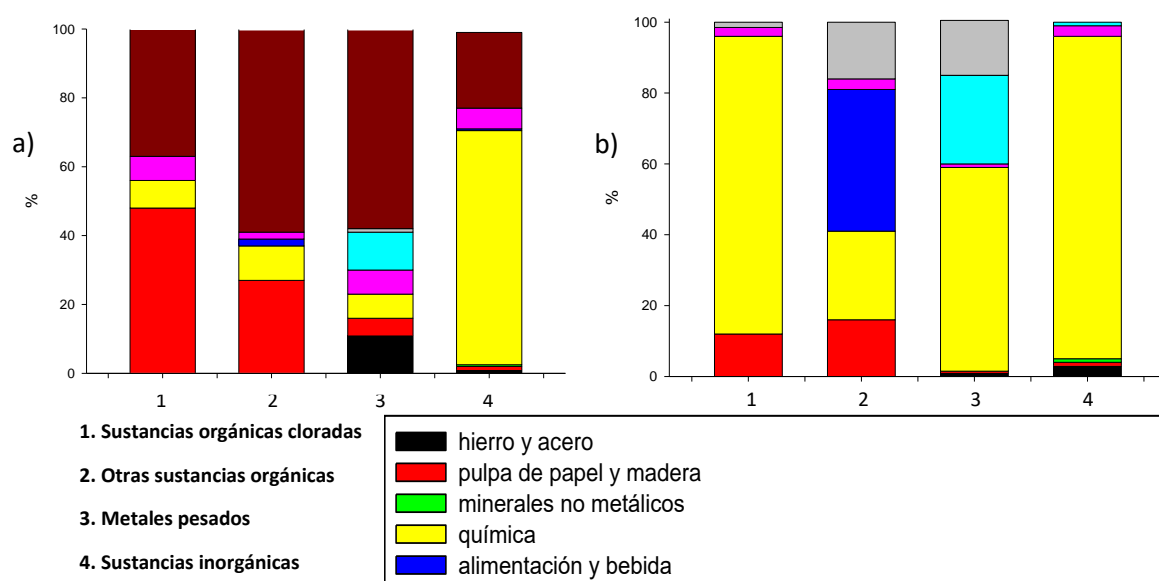
INDUSTRIA	CONTAMINANTE
Metal y minerales metálicos	Arsénico, cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, zinc y sus compuestos Cianuros y fluoruros Compuestos orgánicos de estaño
Productos químicos inorgánicos y fertilizantes	Arsénico, cobre, plomo, mercurio, níquel, zinc y sus compuestos Cloruros y fluoruros Fósforo
Cemento y materiales cerámicos	Arsénico
Productos químicos orgánicos	Cloruros, cianuros y fluoruros Cobre, plomo, mercurio, níquel, zinc y sus compuestos Fósforo
Instalaciones de combustión	Cloruros Cobre y sus compuestos
Refinerías de petróleo y gas	Plomo y sus compuestos
Madera y papel	Fósforo Zinc y sus compuestos
Lácteas, mataderos y otras	Fósforo



Tabla 0.2. Contaminantes orgánicos en aguas residuales industriales por actividad.

INDUSTRIA	CONTAMINANTE
Metal y minerales metálicos	Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos Compuestos orgánicos de estaño Dioxinas y furanos Fenoles Hidrocarburos aromáticos policíclicos Pentaclorofenol, Perfluorocarburos y Tetracloroetileno
Productos químicos inorgánicos y fertilizantes	Cloroalcanos 1,2,-Dicloroetano Hidrofluorocarburos Tetracloroetileno
Productos químicos orgánicos	Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos Compuestos orgánicos de estaño 1,2,-Dicloroetano Diclorometano Dioxinas y furanos Fenoles Hexaclorobenceno, Hexaclorobutadieno y Hexaclorociclohexano Hidrocarburos aromáticos policíclicos Hidrofluorocarburos Tetracloroetileno y Tetraclorometano
Instalaciones de combustión	Dioxinas y furanos
Refinerías de petróleo y gas	Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos Fenoles Hidrocarburos aromáticos policíclicos
Farmacéutica	Diclorometano
Papelera	Orgánicos halogenados

Figura 0.1. Contaminantes liberados por el sector industrial de forma directa (a) y de forma indirecta (b) entre 2008 y 2016.



2.4. Tratamiento de las aguas residuales industriales

Las aguas residuales industriales contienen compuestos orgánicos e inorgánicos de origen muy diverso. Además, algunas de estas sustancias no se eliminan por tratamientos convencionales, bien sea por su elevada concentración en el medio o bien por su naturaleza química. Por otra parte, muchos de estos compuestos orgánicos e inorgánicos son objeto de una regulación especial debido a su toxicidad y efectos biológicos a medio y largo plazo (Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006).

Por ello, los tratamientos a los que se debe someter a los efluentes industriales tienen que garantizar que los compuestos son eliminados o recuperados de acuerdo con la legislación que regula el vertido en cada caso, o bien permitir a la propia industria que el agua residual tenga las condiciones apropiadas para ser reutilizada en el proceso. Es por esto que las técnicas a utilizar son muy variadas y deben adaptarse a cada situación particular (Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006).

En la Figura 0.2 se muestra un diagrama general del tratamiento de un agua residual industrial donde se muestran las principales etapas presentes.

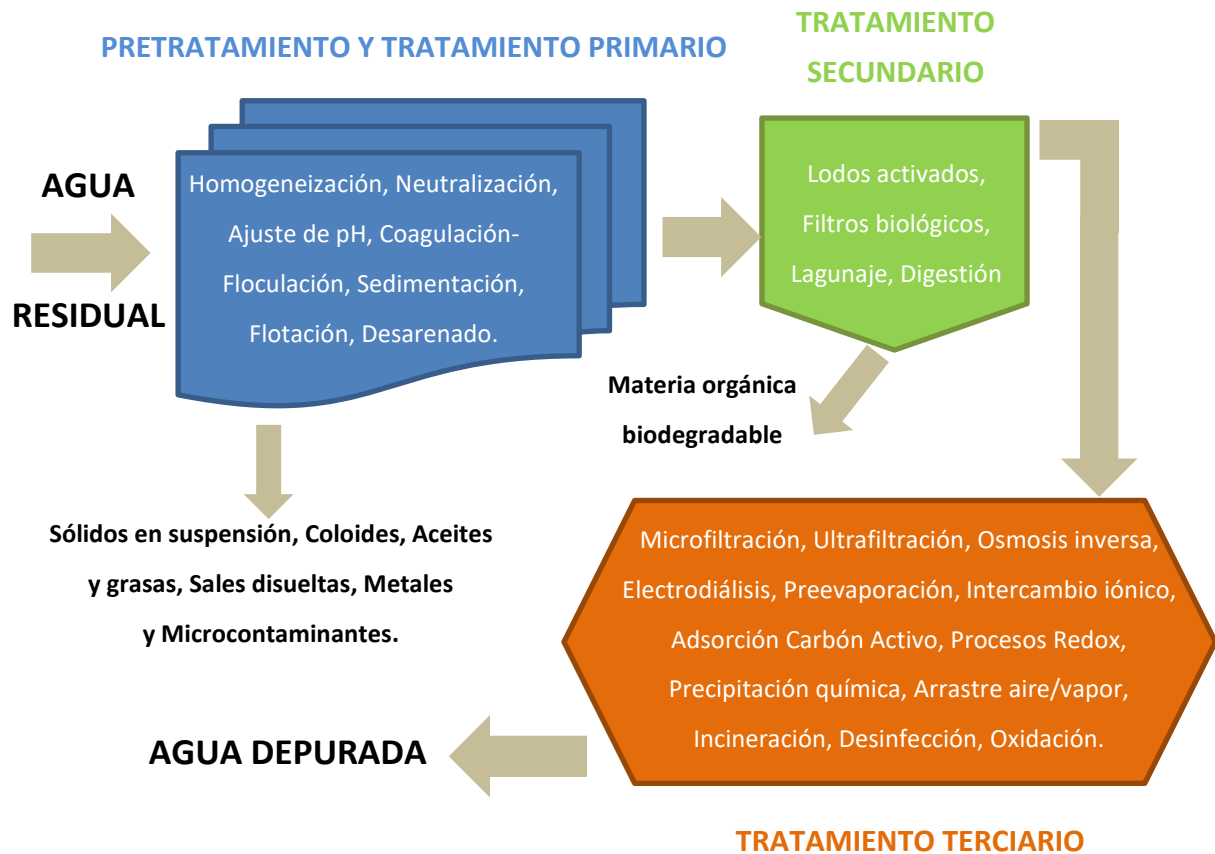


Figura 0.2. Diagrama general de tratamiento de un agua residual industrial.

Tal y como se muestra en la Figura 0.2, hay un criterio general de clasificación de los tratamientos usados para las aguas residuales industriales basado en el orden de aplicación. Se refiere a una serie de procedimientos llevados a cabo en distintas etapas y que generalmente consta de (Cabildo Miranda et al., 2012):

- Pretratamiento (físico y/o químico): para eliminar los materiales gruesos y, en general, para desbastar las aguas.
- Tratamiento primario (físico y/o químico): para eliminar los sólidos sedimentables, sólidos flotantes, sólidos coloidales, grasas y aceites, etc.
- Tratamiento secundario (biológico): para eliminar la materia biodegradable.
- Tratamiento terciario o avanzado (físico y/o químico y/o biológico): para eliminar contaminantes persistentes tales como sales disueltas o microcontaminantes.

A continuación, se describen brevemente algunos de los principales tratamientos incluidos en cada uno de estos apartados.



- **Tratamiento primario (físico y/o químico)**

En este grupo se engloban principalmente las tecnologías orientadas a la reducción de los sólidos en suspensión (sedimentables, flotantes y coloidales) del agua residual. Las principales son sedimentación o decantación primaria, coagulación-floculación, y flotación.

- **Tratamiento secundario (biológico)**

Los tratamientos secundarios son procesos biológicos orientados principalmente a la eliminación de la materia orgánica disuelta biodegradable (también materia orgánica suspendida y coloidal biodegradable no eliminada en el tratamiento primario) existente en el agua residual. Generalmente este tipo de tratamiento es efectuado por un determinado grupo de microorganismos (principalmente bacterias) que actúan sobre la materia orgánica en presencia de oxígeno transformándola en unos lodos (biomasa, fácilmente separada el agua residual por decantación) y dióxido de carbono.

No obstante, en algunos otros casos, la descomposición de la materia orgánica puede efectuarse por los microorganismos en ausencia de aire, utilizándose para ello reactores cerrados. Este tipo de tratamiento biológico anaerobio tiene una especial aplicación en aguas residuales industriales con alta carga orgánica y lodos de depuradora.

- **Tratamiento terciario o avanzado**

Los tratamientos terciarios son tratamientos específicos que tienen como principal objetivo la eliminación de contaminantes concretos que persisten después de aplicar el pretratamiento y los tratamientos primario y secundario. Algunos ejemplos de tratamientos terciarios son:

- Desinfección química.
- Eliminación del nitrógeno y del fósforo.
- Eliminación de sulfuros.



- Eliminación de cianuros.

En los últimos años, los investigadores están buscando tecnologías alternativas que presenten buenas capacidades de tratamiento, bajo coste y bajo impacto medioambiental.

Como se ha comentado, los vertidos industriales, debido a su gran diversidad, necesitan un estudio propio de cada industria y por lo tanto procesos de tratamiento diferenciados para cada una de ellas.

No obstante, los posibles contaminantes que pueden presentarse en los efluentes industriales y los métodos de tratamiento que se pueden aplicar en cada caso, son los siguientes (Seoáñez Calvo, 2013):

- Elementos insolubles separables físicamente con o sin floculación. Se incluyen en este grupo tanto las materias grasas (grasas, hidrocarburos, aceites, etc.) como los posibles sólidos en suspensión (arenas, óxidos, hidróxidos).
- Elementos separables por precipitación. En este caso encontramos los metales como Fe, Cu, Ni, Cr, etc., y aniones como sulfatos, fosfatos, fluoruros, etc.
- Ácidos y bases. Como ácido clorhídrico, sulfúrico, y bases como hidróxido sódico que deben previamente neutralizarse.
- Elementos que pueden necesitar reacciones de oxidación-reducción. Como cianuros, cromo hexavalente, sulfuros, cloro, etc.
- Elementos orgánicos tratables biológicamente. En este grupo se incluiría todos los elementos biodegradables como azúcares, proteínas, fenoles, etc.
- Elementos que pueden eliminarse por intercambio iónico. Entre estos se encuentran los radionucleídos y las sales.
- Elementos separables por desgasificación o "stripping". Como ácido sulfhídrico, amoníaco, etc.

2.5. Las industrias y sus efluentes líquidos

Como se ha indicado anteriormente, uno de los principales problemas de las aguas residuales industriales, es el de contener contaminantes que no se pueden eliminar por



métodos convencionales. A continuación, se revisan brevemente distintos aspectos de los sectores industriales en relación con los efluentes que producen (Marin Galvin, 2018).

- **Agroalimentaria y afines**

Los efluentes de este tipo de industrias son esencialmente orgánicos y biodegradables con tendencia a una rápida acidificación y fermentación. Pueden tener altos valores de DQO y DBO₅, elevadas conductividades y valores pH extremos, así como altos contenidos en sólidos, y especialmente, en grasas y aceites. Además, hay casos particulares, como los mataderos, cuyo principal problema suelen ser los sólidos gruesos y las grasas, sin pasar por alto el olor. Ejemplos de este tipo de industrias los encontramos en granjas, mataderos, centrales lecheras, industrias de producción de bebidas, etc.

- **Industrias textiles y curtidos**

Esta industria es muy diversa y las características de sus efluentes van a depender del tipo de actividad específica que desempeñe la misma. En general, contienen sólidos en suspensión, grasas, sales orgánicas, tintes y colorantes, productos oxidantes y reductores y fijadores, entre otros. Por tanto, los efluentes líquidos suelen contener elevadas cantidades de sólidos en suspensión y de sólidos gruesos, moderados valores de DQO y DBO₅, alta salinidad, valores de pH elevados y suelen contar con la presencia de detergentes y otros productos de lavado.

En el caso del sector de los curtidos, éste emplea taninos vegetales o sales de cromo para los procesos de curtido, por tanto, estos compuestos estarán presentes en sus vertidos. Además, en este sector, se producen gran cantidad de efluentes, los cuales pueden contener proteínas, coloides, grasas, pelos, colorantes, o compuestos con cloro y azufre.

- **Industria papelera**

Excluyendo las lejías o licores negros, en una planta papelera moderna existen tres tipos de efluentes:



- Procedentes del blanqueo.
- Procedentes de lavado.
- Condensado de los procesos de evaporación.

Las aguas residuales de fabricación de papel suelen ser alcalinas por el uso de lejías y blanqueantes, mientras que las procedentes de elaboración de cartonajes son ricas en fibras y en sólidos en general. Suelen tener altos valores de sólidos en suspensión y de DQO y DBO₅. También, debido al proceso de tintado pueden contener metales pesados como Cr, Cu, Fe.

- **Industria del petróleo**

Se pueden distinguir diferentes tipos de actividades en este grupo: producción de petróleo, transporte del crudo y productos refinados, refinerías, e industria petroquímica. Los tipos de efluentes generados por cada una de estas industrias son muy diversos. La extracción de crudo evacua efluentes con lodos de perforación, agua salada, restos de petróleo, fangos de decantación del combustible, y gas natural. Suelen tener muy alta DBO₅, y elevado contenido de fenoles, cloruros, sulfatos, entre otros. Las refinerías generan efluentes de altos valores de DQO y DBO₅, y presencia de aceites y grasas. Las industrias petroquímicas emplean petróleo, carbón y gas, produciendo productos para una amplia variedad de sectores y aplicaciones. Generan efluentes con alta DQO, sólidos, inhibidores microbianos, metales pesados y muchos compuestos potencialmente tóxicos.

- **Industrias metálicas y afines**

En este grupo se incluyen una amplia variedad de sectores, entre los que se encuentran las siderúrgicas (altos hornos, hornos eléctricos y fabricación de aceros), el procesado del Cu y el Al o la industria automovilística. Los vertidos de altos hornos suelen contener CN⁻, NH₃, fenoles, ácidos, álcalis, aceites-grasas, restos de minerales y metales. El procesado del cobre generará vertidos que contienen Cu y Zn y otros metales, así como aceites de corte. El procesado del aluminio produce residuos líquidos que contienen pHs extremos, Al, Ni y otros metales pesados, así como



detergentes. Por su parte, la industria de automoción realiza procesos de muy diversa índole (tratamiento de piezas, pulidos, pintados, recubrimientos, etc.). Sus vertidos serán poco biodegradables con alto contenido en metales pesados y altos valores de DQO, junto con aceites y grasas.

- **Industria de superficies**

La contaminación más importante de este tipo de actividades es la debida a la presencia en sus vertidos de metales pesados como Ni, Zn, Cu, Cr, Cd, etc. También hay que destacar elementos como cianuros, fluoruros, compuestos orgánicos, aceites y grasas, y sólidos en suspensión.

- **Industria de materiales no metálicos**

Dentro de este sector se incluye la fabricación de vidrios y materiales no cerámicos. El sector del vidrio genera residuos líquidos con elevados valores de F^- y NH_4^+ y valores de pH ácidos. Por su parte, el sector de la cerámica suele generar aguas residuales con pHs moderadamente básicos, bajas DBO_5 y moderadas DQO, presencia de metales pesados y, en algunos casos, se pueden encontrar diversos residuos peligrosos.

- **Industria química**

Se incluyen sectores de características muy diferentes, entre los que cabe citar:

- Industria del cloro, cuyo contaminante más importante es el mercurio.
- Industria del amoníaco, contaminación por metanol y carbonato amónico, y presencia de urea y amonio.
- Industria de Superfosfatos, genera efluentes muy ácidos con presencia de sílice, fosfato cálcico, fluoruro cálcico y ácido fosfórico.
- Industria Farmacéutica, contienen disolventes orgánicos, antibióticos y biocidas, y presentan una muy alta conductividad y DQO.
- Industria de Pinturas y barnices, sus efluentes contienen disolventes orgánicos, aceites, metales pesados, productos alcalinos; y presentan altas conductividades y valores de DQO, pero moderados de DBO_5 .



- Industria de Fabricación de plásticos, cuyas aguas residuales contienen principalmente restos de los monómeros usados en proceso, disolventes orgánicos, aguas ácidas o básicas de lavado de reactores, y poseen valores de DQO y DBO₅ variables.
- **Otras industrias**
 - Industria Fibras de vidrio, sus efluentes tienen una alta concentración de sólidos en suspensión, DBO₅ y DQO. Sus principales contaminantes son siliconas, dextrinas, gelatinas, resinas fenólicas y acetatos.
 - Industria Cosméticos, sus efluentes presentan altos niveles de grasas, detergentes aniónicos y no iónicos, y una alta DQO.
 - Industria de Abrasivos, cuyos efluentes presentan resinas de urea, formaldehído, gelatinas, resinas epoxi, disolventes, y tienen alta DQO, DBO₅ y sólidos en suspensión.
 - Industria de Adhesivos y pegamentos, generan efluentes con copolímeros vinílicos y alta DQO.
 - Industria de Explosivos, cuyos efluentes presentan coloración, compuestos no biodegradables y acidez alta.

3. TECNOLOGÍAS ESPECÍFICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

3.1. Aspectos generales sobre el término “metal pesado”

Es de destacar que, hasta el día de hoy, no se dispone de una definición concreta y oficialmente aceptada del término “metal pesado”. No obstante, se han empleado diversos criterios para definirlos. Desde el punto de vista químico, los metales pesados son elementos que poseen un peso atómico comprendido entre 63,55 (Cu) y 200,59 (Hg), presentan un peso específico superior a 4 g/cm³ y una densidad igual o superior a 5 g/cm³, excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos. Otro aspecto a destacar es que, en general presentan un elevado efecto tóxico debido a sus características esenciales pero también al tipo de especie que forman en un medio concreto y a las concentraciones en las que pueden aparecer.



Dentro de los metales pesados, considerando su naturaleza, se distinguen dos grupos. Por un lado, se encuentra el grupo de los oligoelementos o micronutrientes, que son los que necesitan las plantas y animales en cantidades muy pequeñas o cantidades traza, para que completen su ciclo vital. Sin embargo, superando el nivel umbral establecido se vuelven tóxicos (B, Ni, Mn). Por otro lado, está el grupo de los metales pesados sin función biológica determinada, que lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de los organismos, son, por tanto, altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos.

Se entienden, por tanto, convencionalmente, como metales pesados potencialmente presentes en ciertos vertidos industriales a aquellos elementos, normalmente metales de cierta masa atómica (aunque también se incluye algún semimetal (arsénico) y aún algún metaloide (selenio)), con posibles efectos ambientales adversos y que, por tanto, deben ser controlados en sus descargas finales a los cauces receptores.

3.2. Breve descripción de las principales técnicas para la eliminación de metales pesados de aguas residuales industriales

Caviedes Rubio et al. (2015) establecieron una clasificación de técnicas para la eliminación de metales pesados de aguas residuales. A continuación, se presenta una breve descripción de cada una de ellas.

- **Filtración por Membrana:** en esta tecnología la separación de los metales se produce por diferencia de presión empleando una membrana semipermeable. Una de las ventajas que presenta es que requiere de poco espacio y que es una tecnología de fácil operación. Sin embargo, se trata de un proceso altamente costoso. Aun así, es una de las tecnologías más estudiadas. Por ejemplo, Nayak et al. (2017) fabricaron y probaron una membrana de policloruro de vinilo que incluía ácido 4-aminobenzoico en la cadena principal para mejorar la hidrofilia y que mostró una buena eficiencia para la eliminación de metales pesados. Zeng et al. (2016), estudiaron la combinación de una membrana de nanofiltración de fluoruro de polivinildieno y nanotubos de halloisita obteniendo muy buenos resultados. Del mismo modo, Yurekli (2016) utilizó eficientemente membranas híbridas a base de polisulfona y zeolita para la eliminación de plomo y níquel. Los resultados de este estudio sugieren que la membrana



puede usarse satisfactoriamente para la eliminación de plomo y níquel del agua, especialmente cuando la concentración y la presión de operación son bajas. Otro ejemplo se presenta en el trabajo de Luisa et al. (2018). Estos investigadores usaron la osmosis inversa para la eliminación de plomo y cadmio de aguas procedentes de minería, obteniendo porcentajes de eliminación de entorno al 91%.

- **Electrodiálisis:** es un proceso de eliminación de componentes iónicos empleando membranas permeables selectivas en un campo eléctrico constante. En el campo de la aplicación de la electrodiálisis para la eliminación de metales pesados de medios acuosos se pueden encontrar diversos estudios. Por ejemplo, Altin and Altin (2019) estudiaron la eliminación de Cd (II) de soluciones acuosas mediante un proceso consecutivo de dos etapas que incluía una filtración por membranas y electrodiálisis. Por otro lado, Min et al. (2019) investigaron la separación de metales de las aguas residuales de galvanoplastia utilizando un sistema de electrodiálisis. Estos autores consiguieron una eliminación de los metales del agua residuales del 99% y una tasa de recuperación de más del 90% de los mismos. Finalmente, Dos Santos et al. (2019) también utilizaron esta tecnología para eliminar cromo (VI), consiguiendo porcentajes de eliminación del 99%.

- **Intercambio Iónico:** es el proceso a través del cual los iones en solución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez, libera iones de un tipo diferente, pero de la misma carga. Se trata de una tecnología muy efectiva pero más cara por ejemplo que la adsorción. En la eliminación de metales pesados, materiales como las zeolitas o hidroxiapatitas con una gran capacidad de intercambio catiónico han sido ampliamente utilizadas (Koshy and Singh, 2016). Más recientemente Koshy and Pathak (2020) estudiaron el uso de membranas de materiales poliméricos y cerámicos para la eliminación de estroncio, resultando efectivas. En la bibliografía, también se encuentra un ejemplo de adsorción de cromo hexavalente mediante un adsorbente de intercambio aniónico original basado en nanoesferas de sílice fibrosa, obteniendo unas altas capacidades de eliminación (Soltani et al., 2020). Por otro lado, también se ha estudiado la eliminación de plomo y cadmio usando una membrana de



intercambio de iones que incorpora nanopartículas de sílice funcionalizadas (Berbar et al., 2019).

- **Precipitación química:** es uno de los métodos más utilizados para la eliminación de metales pesados de medios acuosos, y su efectividad depende de varios factores, como el tipo y la concentración inicial de metales pesados presentes, el agente precipitante utilizado y el pH de la solución. Consiste en la variación de pH hasta alcanzar un punto donde los metales exhiben una solubilidad mínima. Los reactivos más ampliamente empleados para la precipitación de los metales pesados han sido NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. No obstante, en bibliografía hay una amplia lista de agentes precipitantes empleados que mostraron buenos resultados. Selimović et al. (2020) realizaron un experimento de precipitación química y eliminación de Pb (II) y Zn (II) con aguas sintéticas y utilizando carbonato de sodio como agente precipitante, logrando muy buenas eficiencias en la eliminación de plomo. Otro ejemplo reciente encontrado en bibliografía incluye la adición de una amina liberada por un xerogel de sílice para la precipitación de níquel (Wang et al., 2019).

- **Fotocatálisis:** esta tecnología ha experimentado una creciente atención en los últimos años. Se basa en la irradiación de suspensiones de óxidos semiconductores, generalmente óxido de titanio, en presencia de los contaminantes que se quieren degradar. La conductividad aumenta con la temperatura, y se genera un par de electrón-hueco, ocurriendo la adsorción de los fotones y degradando moléculas de interés. Como ejemplos de la aplicación de la fotocatalisis a la eliminación de metales pesados se encuentra el uso de un catalizador de CoFe-LDH/g- C_3N_4 como material multifuncional para eliminar el cromo hexavalente (VI) mediante el efecto sinérgico de la adsorción y la fotocatalisis. Los resultados demostraron que el nanocompuesto puede adsorber el 60% de Cr (VI) en 10 minutos y que, una combinación de adsorción-fotocatálisis (bajo irradiación de luz visible) podía alcanzar una eficiencia de eliminación de Cr (VI) del 100% en 90 minutos (Ou et al., 2020). Otro ejemplo de aplicación de la fotocatalisis para la eliminación de metales pesados de aguas residuales se encuentra en el trabajo de (Zhang et al., 2019). En este caso los autores desarrollaron una estrategia novedosa para la eliminación de Cr(VI) y As(III). El estudio se



basa en el uso de composites de óxido de hierro que se encontraba encapsulado en una esfera de carbono hidrotermal. La irradiación de luz simulada aceleró en gran medida el ciclo Fe(III)/Fe(II). Los iones de Fe(II) desempeñaron un papel importante en la reducción directa del Cr(VI) y en la oxidación indirecta del As(III) mediante la producción de radicales libres activos -OH, mientras que los iones de Fe(III) disueltos podrían promover la oxidación del As(III) y la precipitación del As(V).

▪ **Adsorción:** se trata de un fenómeno de superficie mediante la cual los contaminantes se depositan en la superficie de un sólido de gran superficie porosa. Con esta técnica se logra la eliminación de una amplia variedad de sustancias de manera selectiva, dependiendo del adsorbente. Los carbones activados, arcillas, biopolímeros, perlas de sílice entre otros son algunos de los adsorbentes comúnmente empleados.

- **Carbón Activado.** Ha demostrado ser un adsorbente eficiente para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en medios acuosos. Principalmente es su estructura amorfa porosa lo que le confiere una elevadísima superficie específica y lo hace especialmente adecuado para adsorber diferentes sustancias. Segovia-Sandoval et al. (2019) han investigado el comportamiento de tres carbones activos para adsorber metronidazol e iones de plomo de una solución acuosa. En el caso de eliminación de Mn (II), se ha estudiado el uso combinado de carbón activo y cloro (Li et al., 2019). También, Dimpe et al. (2017), sintetizaron un nuevo carbón activado con nanopartículas de óxido de manganeso cuya estructura aumentó la afinidad de la gran superficie del carbón activado por los metales pesados presentes en el medio acuoso.
- **Nanotubos de carbono.** Han despertado la atención como un nuevo tipo de adsorbentes debido a su capacidad excepcional para la eliminación de diversos contaminantes en grandes volúmenes de aguas residuales. Las últimas investigaciones en este sentido apuntan a la modificación de los nanotubos para mejorar sus capacidades de adsorción. Liu et al. (2019) diseñaron un filtro electroactivo consistente en nanotubos de carbono modificado. Tanto la cinética de



reducción de Cr (VI) como la capacidad de adsorción de Cr (III) se mejoraron. Por otro lado, se ha estudiado también el comportamiento de adsorción de los nanotubos de carbono oxidados de paredes múltiples para la separación y eliminación de iones escandio de soluciones acuosas (Pęgier et al., 2019). Los resultados indicaron una excelente capacidad de adsorción de escandio de 40,1 mg/g. En el mismo sentido, Kończyk et al. (2019) usaron nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados por grupos selenofosforilo de dibutilo para eliminar iones Pb (II) de soluciones acuosas sintéticas y reales.

- **Grafeno.** A pesar de tener un solo átomo de espesor, el grafeno es un excelente material con muchas posibilidades para infinidad de aplicaciones entre las que se encuentra la eliminación de metales pesados de diferentes medios. En este sentido, Bao et al. (2020) prepararon un óxido de grafeno magnético para eliminar metales pesados de disoluciones acuosas. Propusieron el uso de n-propiltrimetoxisilano como agente de acoplamiento. Con este nuevo material obtuvieron capacidades máximas de adsorción para Cd (II) y Pb (II) a 128.2 y 385.1 mg/g, respectivamente. Por su parte, Yavuz et al. (2013), sintetizaron un nuevo adsorbente compuesto de grafeno y óxido de cobalto para la preconcentración de iones de hierro, plomo y cobre a partir de muestras de alimentos y agua. Este material mostró una alta capacidad de adsorción (58-78 mg/g). Otro ejemplo se encuentra en el trabajo de Aghagoli and Shemirani (2017) en el que se emplea un material compuesto de disulfuro de molibdeno y óxido de grafeno reducido para la separación de Ni(II) y Pb(II) de muestras de agua y muestras biológicas. En este caso el adsorbente mostró una capacidad de adsorción excelente (294-322 mg/g).

4. TECNOLOGÍAS DE ADSORCIÓN DE BAJO COSTE. ADSORBENTES SOSTENIBLES NO-CONVENCIONALES

La adsorción mediante carbón activado se ha convertido en una de las principales técnicas de tratamiento para aguas residuales industriales cargadas con metales pesados. Sin embargo, debido al alto coste del carbón activado, en los últimos años se ha prestado especial interés



en el empleo de diferentes tipos de materiales sólidos cuya disponibilidad está asegurada. A continuación, se describen algunos de los adsorbentes sostenibles y de bajo coste más utilizados:

- Algas. La biomasa derivada de las algas ha sido estudiada ampliamente por numerosos investigadores para la eliminación de metales pesados. Por ejemplo, se ha estudiado el uso de un biosorbente inmovilizado preparado a partir de algas pardas (Barquilha et al., 2019). Este biosorbente se usó para la eliminación de iones Ni^{2+} y Cu^{2+} . En este mismo sentido, se ha estudiado una nueva cepa de *Galdieria sulphuraria* para la biosorción de vanadio, titanio y uranio que aparecen en el efluente contaminado durante el procesamiento de las minas de mineral de uranio (Jalali et al., 2019). Otro ejemplo es el uso de biomasa de semillas de *Jatropha* sp., *Ricinus* sp. y *Pongamia* sp. para la eliminación del cromo hexavalente (Rangabhashiyam et al., 2019).
- Residuos agrícolas. La agricultura genera cantidades considerables de residuos. Se incluyen bajo el concepto de residuo agrícola los residuos del cultivo que no constituyen la cosecha propiamente dicha y aquella parte de la cosecha que no cumple con los requisitos de calidad establecidos para poder ser comercializada. Ejemplos de este tipo de residuos son la paja, los rastrojos, las malezas, los residuos vegetales de explotaciones intensivas, etc. En este sentido, Liu et al. (2019) investigaron la eliminación de Zn (II) usando paja de colza. En las condiciones óptimas obtenidas, las capacidades de biosorción de Zn (II) fueron 34,66 mg/g para el núcleo, 23,33 mg/g para las vainas de semillas, y 11,23 mg/g para el caparazón. Por otro lado, Milani et al. (2018) investigaron el uso del bagazo de la caña de azúcar y las raíces de lechuga hidropónica como biosorbentes para la eliminación de Cu (II), Fe (II), Zn (II) y Mn (II) de soluciones monoelementales en medio acuoso, a pH 5,5, usando procedimientos discontinuos.
- Residuos forestales. Se originan en los tratamientos y aprovechamientos de las masas vegetales, tanto para la defensa y mejora de éstas como para la obtención de



materias primas para el sector forestal (madera, resinas, etc.). Por ejemplo, se ha investigado el potencial de adsorción del abeto Uludag en la eliminación de cadmio (Özel et al., 2019). En este estudio se examinó el efecto de parámetros tales como la concentración inicial de metal, el pH inicial, la dosis de biosorbente, la velocidad de agitación, el tiempo de contacto y la temperatura. Otro ejemplo es el estudio de las castañas para la eliminación de metales pesados catiónicos (Kim et al., 2015). Este estudio concluyó que los residuos biológicos forestales abundantes y baratos son un candidato potente para un biosorbente eficiente capaz de eliminar metales pesados tóxicos de las soluciones acuosas.

- Cenizas. Se generan durante la combustión de carbón y también algunos tipos de biomasa. Están clasificadas como contaminante ambiental, debido a su enriquecimiento en elementos tóxicos que se condensan del gas de combustión. Este material se ha reutilizado como un adsorbente de bajo costo para la eliminación de compuestos orgánicos, gases de combustión y metales pesados. En este sentido, Wang et al. (2020) estudiaron la inyección de cenizas volantes modificadas en la salida de sistemas de reducción catalítica selectiva alcanzando una tasa de captura de mercurio del 94%. Por otro lado, otros autores han investigado la aplicación del método de conductividad eléctrica para la adsorción de iones de plomo por la ceniza de cáscara de arroz (Song et al., 2019).

En la Tabla 0.3 se muestran las capacidades máximas de adsorción, en mg/g, de algunos de los adsorbentes de bajo coste investigados para la eliminación de distintos metales pesados.



Tabla 0.3. Capacidades máximas de adsorción, en mg/g, de adsorbentes de bajo coste para la eliminación de distintos metales pesados.

MATERIAL	Zn	Cu	Mn	Ni	Pb	Cd	Cr	Referencia
ALGAS								
Sargassum sp.		94,1		79,7				(Barquilha et al., 2019)
Fucus vesiculosus				70,1	516,3	143,2		(Moreira et al., 2019)
Oscillatoria Splendida		55,1						(Mohadi et al., 2019)
Sargassum filipendula				59,0				(Moino et al., 2020)
RESIDUOS AGRÍCOLAS								
Alfalfa		20			43			(Tiemann et al., 1999)
Cáscaras de nueces	9,6	7,6		7,5				(Shukla and Pai, 2005a)
Fibras de yute	3,5	4,2		3,3				(Shukla and Pai, 2005b)
Pulpa de remolacha	0,2	0,2						(Pehlivan et al., 2006)
Raíces de lechuga hidropónica	23,0	24,6	5,9					(P A Milani et al., 2018)
Bagazo de caña de azúcar	0,8	0,8	0,5					
RESIDUOS FORESTALES								
Corteza de pino silvestre							8,7	(Margarida Alves et al., 1993)
Castañas					74,3	34,8		(Kim et al., 2015)
Pino silvestre					9,7	9,2		(Taty-Costodes et al., 2003)
Álamo		13,9						(Acar and Eren, 2006)
Abeto	13,4	12,7				5,9		(Özel et al., 2019; Šćiban et al., 2006)
Cedro deodar						73,6		(Memon et al., 2007)
Nogal				6,4	4,4	4,5		(Bulut and Tez, 2007)
Roble		3,6		3,3			1,7	(Argun et al., 2007)
CENIZAS								
Cenizas de cáscara de arroz			4,8					(Li et al., 2016)
Cenizas de Jatropha curcas L. Seed					263,1			(Shi et al., 2016)
Ceniza de hoja de cedro	4,8				7,2			(Hafshejani et al., 2015)



A la vista de las técnicas disponibles, y siguiendo el concepto de economía circular, la presente Tesis Doctoral se va a centrar en la valorización de residuos, y en su uso como adsorbentes de bajo costo. En este sentido, en Andalucía, toman importancia los residuos procedentes de la industria agroalimentaria, y más específicamente los residuos procedentes de la producción de aceite de oliva.

En el siguiente apartado se presenta una breve descripción de los diferentes residuos generados como consecuencia de la producción del aceite de oliva y las diferentes opciones de valorización que se están estudiando.

5. RESIDUOS DE LA INDUSTRIA OLEÍCOLA

Según datos del Consejo Oleícola Internacional, la producción mundial de la industria oleícola para la campaña 2018/2019, se prevé sea de unos 3,13 millones de toneladas, siendo la producción de este oro líquido en España de cerca de 1,60 millones de toneladas, lo que representa un 51% de la producción mundial.

La cantidad y forma de los residuos obtenidos, en este proceso productivo, depende del método de producción utilizado. Tradicionalmente, el aceite de oliva se ha fabricado usando el método de extracción por presión. Con este método el residuo sólido queda en la prensa y se obtiene un mosto rico en aceite. De este mosto, por decantación natural, se obtiene aceite de oliva virgen y alpechín.

A partir de los años 70, este método rudimentario se sustituyó por el uso de centrifugas horizontales, mejorando considerablemente los rendimientos y la productividad de las almazaras. Con este nuevo método, conocido como separación en tres fases, se obtiene una fase sólida (orujo), el residuo acuoso (alpechín), y la fase líquida oleosa. El consumo de agua en el sistema de tres fases es superior al del sistema tradicional, cifrándose aproximadamente en unos 100-130 L por cada 100 kg de aceituna.

Posteriormente, se desarrolló un nuevo sistema de extracción que se denominó de dos fases pues el método de tres fases generaba una gran cantidad de residuos. El sistema de dos fases, también llamado sistema “ecológico” permite elaborar el aceite de oliva virgen sin

necesidad de adicionar agua para la centrifugación. En este sentido, al no adicionarse apenas agua, además del importante ahorro de agua durante el proceso de extracción, prácticamente no se generan alpechines (el residuo acuoso contaminante de olor desagradable) lo que supone un menor impacto ambiental. Por otra parte, se trata de un método que presenta menores costes de operación y de instalación y mayores rendimientos. En el proceso se generan dos corrientes, una que contienen el aceite y otra que contiene la mayor parte de los sólidos y casi toda el agua de constitución, que recibe el nombre de alperujo.

Actualmente, de los tres sistemas productivos expuestos, el más ampliamente utilizado es el sistema de dos fases. En el caso de España, el sistema de dos fases es empleado en más del 90% de los casos, por lo que tiene sentido centrarse en la valorización de los residuos producidos por el método de dos fases. En la Figura 0.3 se pueden ver los distintos residuos generados durante el proceso productivo del aceite de oliva por este método. Como se puede observar en el diagrama, se producen cinco tipos distintos de residuos biomásicos, cada uno de ellos con sus distintas características y forma de valorización.

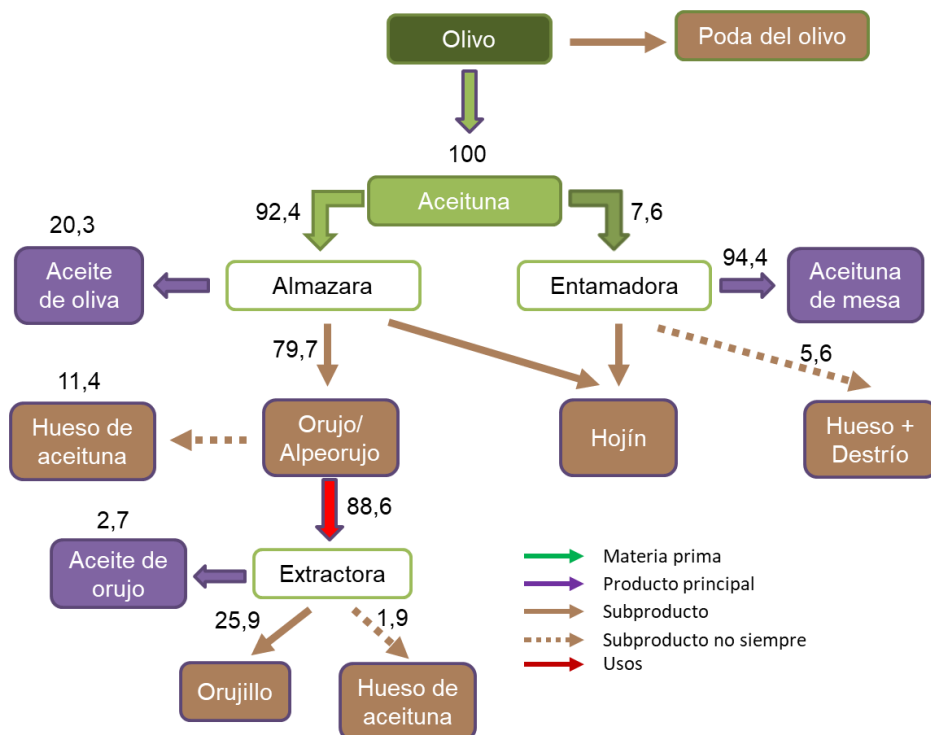


Figura 0.3. Diagrama productivo de aceite de oliva y los residuos generados (adaptado de Agencia de Gestión Agraria y Pesquera de la Junta de Andalucía, 2015)



Los residuos generados durante la producción de aceite de oliva tienen en la actualidad una valorización principalmente enfocada en la generación de energía (Berbel and Posadillo, 2018). El 47% de los residuos del olivar se usan para la generación de electricidad, el 33% en la generación de energía térmica, el 14,3% para compostaje, el 0,7% para vertedero y el 5% restante para consumo animal (Berbel and Posadillo, 2018). Es decir, un 95% de los residuos generados se usan en aplicaciones que generan productos de poco valor añadido. En los últimos años se está investigando sobre la valorización de estos residuos para emplearlos en usos que generen productos con alto valor añadido. En ese sentido, a continuación, se repasan las investigaciones más recientes llevadas a cabo para cada uno de los residuos del olivar.

5.1. Valorización de los residuos de poda

Los residuos de poda de olivo han sido evaluados en los últimos años para su valorización en diferentes aplicaciones. Una de las aplicaciones más ampliamente estudiada para la poda de olivo es su uso para generar energía. En este sentido, en la bibliografía, se encuentran estudios de diferentes autores que han analizado la obtención de energía a partir de este residuo mediante gasificación, pirólisis y combustión. Por ejemplo, Vera et al. (2018) estudiaron la gasificación de la poda de olivo y Pérez et al. (2018) estudiaron la pirólisis y la combustión de este residuo.

Por otro lado, Mamaní et al. (2019) obtuvieron que la poda de olivo es un material óptimo para la obtención de carbones altamente porosos, debido a las altas áreas de superficie específicas obtenidas. En otro sentido, Gullón et al. (2018) estudiaron la recuperación de antioxidantes naturales de estos residuos de poda. Obteniendo como resultado que este subproducto es una fuente natural adecuada de compuestos bioactivos para su uso en las industrias alimentaria y farmacéutica.

Otros autores, como Rencoret et al. (2019), consideraron el estudio de la poda de olivo para producir bioetanol y otros bioproductos en el contexto de las biorrefinerías lignocelulósicas. La estructura aromática del polímero de lignina lo convierte en una materia prima interesante para la producción de productos químicos, combustibles y otros productos que hoy en día se producen a partir de combustibles fósiles. Según estos autores un mejor



conocimiento de la estructura de lignina ayudará a desarrollar procesos industriales apropiados para su valorización.

5.2. Valorización del hojín

Otro de los residuos sólidos que se generan durante el cultivo del olivo y la producción del aceite de oliva son las hojas de olivo. Las hojas de olivo contienen altas concentraciones de compuestos antioxidantes bioactivos como la oleuropeína y el luteolin-7-glucósido (Lama-Muñoz et al., 2019). Lama-Muñoz et al. (2019) investigaron la extracción de oleuropeína y luteolin-7-glucósido de las hojas de olivo mediante una extracción asistida por ultrasonidos. Los resultados mostraron extracciones de 69,91 g/kg y 1,82 g/kg para la oleuropeína y el luteolin-7-glucósido, respectivamente. Del mismo modo, Ahmad-Qasem et al. (2013) abordaron la viabilidad de utilizar ultrasonidos para mejorar la extracción de compuestos fenólicos de hojas de olivo teniendo en cuenta tanto cuestiones compositivas como cinéticas y determinando también la influencia de los principales parámetros del proceso (la potencia suministrada, la superficie del emisor y la temperatura). Por otro lado, Cláudio et al. (2018) investigaron la extracción del ácido oleanólico (un ácido triterpénico) utilizando soluciones acuosas de líquidos iónicos tensioactivos. Los resultados iniciales mostraron que la solubilidad extremadamente baja de los ácidos triterpénicos en el agua puede aumentarse drásticamente mediante la adición de líquidos iónicos tensioactivos pudiendo así competir con las solubilidades que ofrecen disolventes orgánicos como el cloroformo. En este mismo sentido, Mourtzinis et al. (2016) optimizaron un método de extracción para la recuperación de polifenoles de la hoja del olivo utilizando ciclodextrinas y glicerina como co-disolventes. Otros investigadores como Kiritsakis et al. (2018) desarrollaron un método de dos etapas en el que, en primer lugar, se extraían los compuestos polifenólicos mediante ultrasonidos y posteriormente se concentraban los compuestos extraídos mediante secado por atomización. Con este método, bajo las condiciones óptimas de operación, se consiguió una recuperación máxima del producto de aproximadamente el 73%. Por último, otro ejemplo se encuentra en el trabajo realizado por Ranieri et al. (2018), en el cual, se desarrollaron membranas biocatalíticas para la producción de aglicona, aglucona o genina a partir de hojas de olivo. En



el caso de la aglicona, con la que se obtuvo el mejor resultado, el sistema permitió producir y extraer simultáneamente este producto con una eficiencia del 90%.

5.3. Valorización del hueso de aceituna

Durante el proceso de extracción del aceite de oliva se genera otro residuo, el hueso de aceituna, el cual representa alrededor del 20% al 25% de la aceituna (Boufi, 2017). En bibliografía se encuentran diversas formas de valorización del hueso de aceituna, algunas en fase de investigación.

Por un lado, en el sector de los materiales de construcción, Barreca and Fichera (2013) propusieron usar el hueso de aceituna como aditivo en el mortero de cal para mejorar su comportamiento como aislante térmico y reducir su densidad final. Se observó que la adición de un 70% de hueso permitía reducir la conductancia térmica promedio del mortero de cal en más del 76% y su densidad en un 30%. Por otro lado, de Moraes Pinheiro et al. (2018) estudiaron el efecto de la adición de ceniza de hueso de aceituna en la activación de las escorias de alto horno. El comportamiento mecánico de los morteros en los que se usó la ceniza se comparó con el comportamiento observado para los morteros activados con soluciones de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. Los resultados mostraron la alta eficiencia de la ceniza de hueso de aceituna como reactivo activador, ya que proporcionaba resistencias similares o más altas en comparación con las soluciones activadoras de hidróxido. En el mismo sentido, Eliche-Quesada et al. (2016) evaluaron el efecto de la incorporación de la ceniza de hueso de aceituna en ladrillos de arcilla cocida. Se prepararon tres composiciones que contenían 10, 20 y 30% en peso de ceniza de hueso en una mezcla de arcillas. Los resultados indicaron que la incorporación del 10% en peso de cenizas produjo ladrillos con propiedades tecnológicas adecuadas, con valores de resistencia a la compresión de 41,9 MPa pero con una densidad aparente reducida, en casi un 4%. Por el contrario, la incorporación de 20% en peso y 30% en peso produjo ladrillos que no cumplían con los estándares de calidad exigidos. Por su parte, Boufi 2017) publicaron un capítulo de libro en el que revisaron el uso del hueso de aceituna como componente en la fabricación de polímeros termoplásticos. Particularmente, el capítulo resume los avances más recientes del uso del hueso de aceituna



como relleno en la matriz termoplástica que incluye polipropileno, policloruro de vinilo y polietileno, y analiza el impacto del efecto de la incorporación del residuo en las propiedades de tracción, propiedades de flexión, resistencia al impacto, propiedades térmicas y resistencia a la abrasión.

Otras aplicaciones del hueso de aceituna incluyen la producción de combustibles sólidos mejorados. En este sentido, Gomez-Martin et al. (2018) analizaron el proceso de carbonización del hueso de aceituna a temperaturas entre 400 y 1400 °C para la producción de un biochar de características interesantes para su uso como combustible. Los resultados demostraron el potencial de los sólidos resultantes como combustibles alternativos y que pueden emplearse en las instalaciones existentes de combustión diseñadas para carbón.

En el campo de la depuración de efluentes, Ronda et al. (2015) estudiaron el uso del hueso de aceituna como biosorbente de plomo y su posterior reutilización como combustible en un proceso de pirólisis. Los residuos fueron tratados químicamente para aumentar su capacidad de biosorción, obteniendo los mejores resultados con el biosorbente tratado químicamente con ácido nítrico. El estudio concluye que este material podría usarse como biosorbente para eliminar Pb (II), con una reutilización posterior en instalaciones de recuperación de energía. Otros autores, Moubarik and Grimi (2015), utilizaron hueso de aceituna y caña de azúcar como biosorbentes para la eliminación de cadmio de soluciones acuosas. El resultado muestra el alto potencial del uso de subproductos del olivar para la eliminación de cadmio y para el tratamiento de aguas residuales. Del mismo modo, Louarrat et al. (2019) prepararon un nuevo carbón activo a partir de hueso de aceituna mediante activación física con vapor para su uso en la recuperación de oro. Estos autores sugieren que el hueso de aceituna puede emplearse como precursor en la producción de carbón activado, para su uso como alternativa al carbón activado comercial importado utilizado en la industria marroquí de extracción de oro. Magioglou et al. (2019) también estudiaron la degradación de sulfametoxazol de efluentes acuosos empleando biochar obtenido a partir del hueso de aceituna. Finalmente, Ibeh et al. (2019) propusieron preparar carbón activo a partir de lignina y hueso de aceituna, mediante activación química con ácido fosfórico. Los autores fabricaron discos y monolitos con una



capacidad de adsorción muy elevada, superior a las encontradas en la bibliografía para carbones activos de precursores lignocelulósicos.

5.4. Valorización del alperujo

Cuando se implanto el método de dos fases para la producción de aceite de oliva, se pensó que el nuevo residuo presentaba propiedades similares al orujo tradicional o a la mezcla de orujo y alpechín, pero esto no resultó ser así. Tras realizar diversas pruebas, se comprobó que no respondía de igual manera a los sistemas habituales para el tratamiento de alpechines o de orujos. El alperujo es un desecho sólido con un fuerte olor y un gran volumen, debido a que las aguas del proceso están mezcladas con el sólido, cosa que dificulta su manejo y transporte. Debido a su alto contenido de humedad, de alrededor de un 75%, este residuo se ha convertido en un problema grave para las almazaras, porque su manejo requiere de nuevas instalaciones. La rentabilidad reducida llevó a la necesidad de poner a punto estrategias y técnicas de tratamiento y valorización de este nuevo subproducto.

En la actualidad, el alperujo producido en las almazaras, en su mayoría, se pasa por un proceso de extracción para recuperar el aceite residual que queda. Tras la producción del aceite de oliva, el alperujo tiene un contenido de aceite de aproximadamente un 3%, que aún es susceptible de ser extraído. Como paso previo a la extracción de este aceite de orujo, y por las características del residuo a tratar, es necesario reducir su humedad hasta un 8% (Arjona et al., 1999). Tras el secado, se extrae este aceite residual con hexano.

Otro de los métodos de valorización de alperujo ampliamente usados en la actualidad es el compostaje. El principal objetivo del compostaje es el de reducir la masa, eliminar los olores y sanear el residuo lo máximo posible para producir un compost orgánico de gran calidad y bajo poder contaminante.

Otro método utilizado para la valorización del alperujo es la valorización energética. En este sentido, por ejemplo, Başakçılardan Kabakçı and Baran (2019) carbonizaron hidrotérmicamente alperujo para generar un sólido carbonoso (hidrochar) con un alto poder calorífico (25,56 MJ/kg) y un bajo contenido de cenizas (5,5%).



Estas técnicas mencionadas, como son, extracción del aceite residual con hexano, compostaje y valorización energética, son las técnicas más ampliamente utilizadas en la industria oleica para valorizar el alperujo. A pesar de esto, en los últimos años, varios autores, han estudiado otras posibles vías de valorización para este residuo. A continuación, se presenta una breve descripción de cada una de las vías alternativas de valorización más investigadas durante los últimos años.

- **Digestión anaeróbica**

Hoy en día, la digestión anaeróbica se usa ampliamente para convertir determinados residuos orgánicos en metano y, posteriormente, en bioenergía. El Achkar et al. (2018) evaluaron la viabilidad de aplicar la digestión anaeróbica para el tratamiento del alperujo. Los compuestos lignocelulósicos interfieren en la producción de biogás, por lo que estos autores propusieron un tratamiento alcalino para mejorar la producción, lo que tuvo un resultado satisfactorio. En el mismo sentido, Fernández-Rodríguez et al. (2019) utilizaron una microalga (*Scenedesmus quadricauda*) como co-sustrato para compensar su deficiencia de nitrógeno, con lo que se consiguió incrementar la tasa de producción de metano a un valor de 89 ml de CH₄/g. Por otro lado, Amirante et al. (2018) estudiaron la producción de biogás a partir de alperujo, mediante un pretratamiento con ultrasonidos y mediante síntesis verde de nanopartículas de ZnO, para facilitar su digestión o codigestión. Los resultados destacan una influencia prometedora del pretratamiento con ultrasonidos útil para aumentar el rendimiento de biogás del alperujo.

- **Extracción de compuestos de alto valor**

El alperujo puede ser también utilizado para la recuperación de compuestos valiosos. Particularmente, el alperujo es un prometedor sustrato para la producción de compuestos antioxidantes (especialmente polifenoles). El estudio de Miranda et al. (2019) se centró en la valorización del alperujo mediante un fraccionamiento integral que incluyó un tratamiento hidrotermal suave para la producción de compuestos derivados de las hemicelulosas (principalmente xilo-oligosacáridos), una hidrólisis enzimática de la celulosa para obtener glucosa, y un procesamiento de la lignina para la síntesis de productos químicos verdes a



base de compuestos fenólicos. Otros investigadores han analizado el efecto de la micronización del alperujo en el contenido de total de polifenoles extraíbles y polifenoles no extraíbles del mismo y su actividad antioxidante (Speroni et al., 2019). Por su parte, Pavez et al. (2019) han tratado de optimizar la extracción de los polifenoles del alperujo mediante el uso de la extracción líquida presurizada, mostrando esta extracción un mayor rendimiento que la extracción convencional. Por otro lado, Xie et al. (2019) utilizaron tres técnicas, extracción asistida por ultrasonidos, extracción asistida por microondas y extracción con solvente, para optimizar la extracción de hidroxitirosol, ácido maslínico y ácido oleanólico.

- **Biosorción**

Finalmente, en los últimos años se han realizado múltiples investigaciones dirigidas al uso del alperujo como biosorbente. Por ejemplo, Uzunkavak et al. (2019) estudiaron la eliminación de Pb^{2+} y Cd^{2+} de soluciones acuosas utilizando alperujo modificado con HNO_3 . El residuo mostró capacidades de biosorción máximas de 64 mg/g para Pb^{2+} y 20,5 mg/g para Cd^{2+} . Gök and Mesutoğlu (2017) también han investigado la eliminación de Cr (VI) y Cu (II) de medios acuosos usando alperujo como material adsorbente. Los autores obtuvieron eficiencias máximas de eliminación del 98,8% y 93,2% para el Cr (VI) y Cu (II), respectivamente. Por otro lado, también se ha investigado la eliminación de Disperse Blue 73 de soluciones acuosas (Rizzi et al., 2017). Como resultado, el material mostro un excelente potencial en la adsorción de Disperse Blue (con una eficiencia del 100%) y en la desorción (con un valor medio del 80% para cada ciclo). En su caso, Martín-Lara et al. (2008) estudiaron la capacidad de biosorción de este material para cobre y cadmio. Estudiaron el alperujo, alperujo tratado con ácido fosfórico y alperujo tratado con peróxido de hidrogeno. El que mejores resultados mostró fue el material tratado con ácido fosfórico, seguido del tratado con peróxido de hidrogeno y en último lugar el material nativo. La capacidad de adsorción máxima de cobre y cadmio se obtuvo como 0,48 y 0,10 mmol / g, respectivamente, para el material tratado con ácido fosfórico.



5.5. Valorización del orujillo

Como se ha comentado, la mayoría del alperujo producido durante la producción de aceite de oliva se emplea en la obtención del aceite de orujo, realizando la extracción con hexano. Tras la realización de este proceso de extracción surge un nuevo residuo sólido, al que se le da el nombre de orujillo. En los últimos años, las investigaciones para su valorización han tomado importancia. A continuación, se detallarán las principales vías de valorización.

- **Producción de energía**

En lo que se refiere a la producción de energía a partir de orujillo, Sandouqa et al. (2019) desarrollaron un catalizador ácido a base de lignina para la producción de biodiesel. Los resultados mostraron que el catalizador era efectivo y se podía reutilizar al menos diez veces consiguiendo altas conversiones a biodiesel. Por su parte, Aljbour (2018) analizó el uso del orujillo para producir biocombustibles gaseosos, líquidos y sólidos mediante pirólisis catalítica. El uso de catalizador influyó en la composición, calidad y rendimiento de los productos. También, Abu Hamed et al. (2017) exploraron el potencial de generación de energía a partir de la combustión directa del orujillo. Los resultados del estudio confirmaron que existe un alto potencial de producción de energía a partir de orujillo en los territorios palestinos y que, la combustión del orujillo podría suponer el 1,3 % de todo el consumo de electricidad en 2009 en Palestina.

- **Extracción de compuestos de alto valor**

La extracción de productos valiosos del orujillo es otra de las vías de valorización más recientes. Por ejemplo, Pasten et al. (2019) investigaron la influencia del secado del orujillo en la extracción de compuestos como los ácidos grasos o los compuestos fenólicos. Los ácidos grasos se extrajeron de forma adecuada y en alta concentración cuando el proceso de secado se efectuó a bajas temperaturas, siendo el ácido oleico el ácido graso más abundante. Por su parte, el 3-hidroxitirosol fue el compuesto fenólico más abundante y se encontró en mayor proporción en las muestras de orujillo que fueron previamente secadas a 90°C. Por otro lado, Pérez et al. (2018) optimizaron la extracción hidrotérmica del orujillo para obtener azúcares y polifenoles. El objetivo principal del trabajo era comprender la relación entre las



variables del proceso y el rendimiento de extracción de glucosa, xilosa, polifenoles y oligómeros. También, Mojerlou and Elhamirad (2018) analizaron la eficiencia del proceso de extracción con ultrasonidos. En las condiciones óptimas de operación, el contenido total de compuestos fenólicos y la actividad antioxidante fueron 4,04 mg/g y 68,9%, respectivamente. El ácido protocatéquico y el ácido cinámico fueron los compuestos fenólicos que presentaron una extracción más alta (19,5%) y más baja (1,6%), respectivamente. Por otro lado, Muño et al. (2017) evaluaron el efecto de la adición de un extracto de orujillo, como un posible antioxidante natural rico en polifenoles, en la estabilidad de las empanadas de carne de cordero enriquecidas con ácidos grasos omega-3. La adición del extracto dio como resultado empanadas de carne aceptables (en términos de oxidación) después de 6 días de almacenamiento, mientras que las empanadas sin extracto mostraron un deterioro notable. Por tanto, los resultados parecen ser prometedores y señalan el potencial de usar extractos de residuos de aceituna como antioxidantes naturales en productos cárnicos.

Por último, Manzanares et al. (2020) estudiaron la autohidrólisis o pretratamiento hidrotérmico con agua caliente del orujillo para conseguir el fraccionamiento del residuo sólido y ser utilizado como fuente de azúcares fermentables. En este trabajo, el procesamiento del residuo, se basa en una primera etapa de extracción con agua a 100 °C durante 30 minutos, seguido de una etapa de extracción con agua caliente líquida a temperaturas entre 170 y 210 °C o ácido diluido y una última etapa de hidrólisis enzimática utilizando enzimas comerciales. Los resultados muestran que la primera etapa del proceso permite extraer compuestos valiosos como manitol y fenoles y que el tratamiento global analizado se considera eficaz para fraccionar el orujillo y facilitar la hidrólisis enzimática de los azúcares liberados.

- **Producción de adsorbentes para la depuración de aguas residuales**

Diversos estudios han apuntado a la gran capacidad biosorbente del orujillo. En este sentido, se ha investigado la activación de carbones procedentes del orujillo, para la biosorción de Pb (II) (El-Kady et al., 2016). El volumen total de poros alcanzó 0,676 cm³/g cuando el orujillo se activó bajo aire forzado. También se reflejó la mejora de la activación termoquímica por H₃PO₄. De igual forma, Abdel-Ghani et al. (2016) estudiaron la



preparación de carbones activados a partir de orujillo por activación con KOH. El carbón activado preparado tenía un área de superficie BET de $672 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de poro promedio de $2,05 \text{ nm}$. Por otro lado, también se ha estudiado la adsorción de colorante azul ácido 80 con orujillo (Toumi et al., 2018).



CAPÍTULO 1:
TRATAMIENTO DE SOLUCIONES
ACUOSAS CONTAMINADAS POR
METALES PESADOS MEDIANTE
BIOSORCIÓN CON ORUJILLO
HIDROLIZADO



CAPÍTULO 1. TRATAMIENTO DE SOLUCIONES ACUOSAS CONTAMINADAS POR METALES PESADOS MEDIANTE BIOSORCIÓN CON ORUJILLO HIDROLIZADO.

1. INTRODUCCIÓN

La continua expansión del cultivo del olivo ha marcado el paisaje, la economía y la cultura de España, siendo especialmente importante en la región de Andalucía. En la campaña 2018/2019, se espera que la producción mundial de aceite de oliva supere los 3 millones de toneladas. En España, se estima un aumento en la producción de aceite de oliva del 23,3% respecto a la campaña anterior. Se prevé que Andalucía sea la principal región productora, con previsiones de producción del 86% de todo el aceite de oliva a nivel nacional y del 44% a nivel mundial. Además, el área de cultivo de aceituna para almazara ha experimentado un aumento progresivo en los últimos años, superando actualmente 1,5 millones de hectáreas.

Aunque el principal producto derivado del olivar son las aceitunas y su aceite, está claro que el manejo agrícola del cultivo conduce a la producción de cantidades significativas de poda. Por otro lado, el procesamiento de aceitunas para producir aceite de oliva genera grandes subproductos como el orujo de oliva húmedo que generalmente está destinado a diferentes usos. La técnica más utilizada incluye 1) secado, 2) extracción de aceite residual en extractores que usan hexano (con o sin separación previa del hueso) y, finalmente, 3) la combustión del orujo de oliva sin aceite (orujiillo) para obtener energía o 4) compostaje.

Recientemente se han realizado algunas investigaciones con el fin de encontrar nuevas aplicaciones del orujiillo. Entre otras se han estudiado el uso del orujiillo como alimento para animales, como fuente de productos de alto valor añadido, como catalizador para la producción de biodiesel o como biosorbente para la eliminación de metales y otros contaminantes de medios acuosos.



Por otro lado, el tratamiento con agua caliente, en estado líquido, sin adición de ningún catalizador, durante un tiempo determinado, de diferentes tipos de biomásas residuales ha llamado la atención de los científicos ya que, este tratamiento hidrotérmico tiene un alto potencial para conseguir el fraccionamiento del residuo y proporcionar compuestos interesantes para fines industriales y materiales sólidos con aplicaciones como combustibles o adsorbentes, dentro de un proceso secuencial integrado en el concepto de biorrefinería.

El objetivo de este trabajo ha sido proporcionar conocimiento sobre la recuperación de metales a partir de soluciones acuosas mediante materiales sólidos resultantes del tratamiento hidrotérmico, en condiciones operativas muy suaves (temperaturas entre 30 y 70 °C), del orujillo. En primer lugar, se realizó un diseño de experimentos para determinar las condiciones óptimas de preparación del orujillo hidrolizado. A continuación, se estudió el efecto de la temperatura y el tamaño de partícula sobre el comportamiento de biosorción de los materiales hidrolizados. También, se determinó la capacidad de biosorción del material sólido cuando se expuso a diferentes concentraciones de cromo, cobre, plomo y zinc en solución acuosa.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Material

El orujillo fue proporcionado por una productora de aceite de oliva ubicada en Linares-Baeza (Jaén, España). En primer lugar, el material se molió y se separó en fracciones de diferentes tamaños. Después, el sólido con un tamaño de partícula fijo se sometió a un tratamiento hidrotérmico con agua a diferentes temperaturas durante 1 hora para eliminar los compuestos solubles en agua que interfieren con el proceso de biosorción. De esta forma, la fracción líquida obtenida puede ser valorizada extrayendo compuestos de interés que incluyen azúcares, polioles o polifenoles. Posteriormente, la suspensión sólido-líquido se filtró y el sólido resultante de cada prueba se secó y almacenó hasta su uso en pruebas de biosorción.

2.2. Tratamiento hidrotérmico del material y pruebas preliminares de biosorción

Para analizar el impacto de las condiciones operativas durante el tratamiento hidrotérmico sobre las propiedades de biosorción de los sólidos, se realizó un diseño de experimentos en el que se variaron las variables operativas que más afectan al proceso de hidrólisis: temperatura y tamaño de partícula. En consecuencia, se eligieron tres temperaturas (30, 50 y 70 ° C) y tres tamaños de partículas (0,42 mm, 0,96 mm y 1,5 mm).

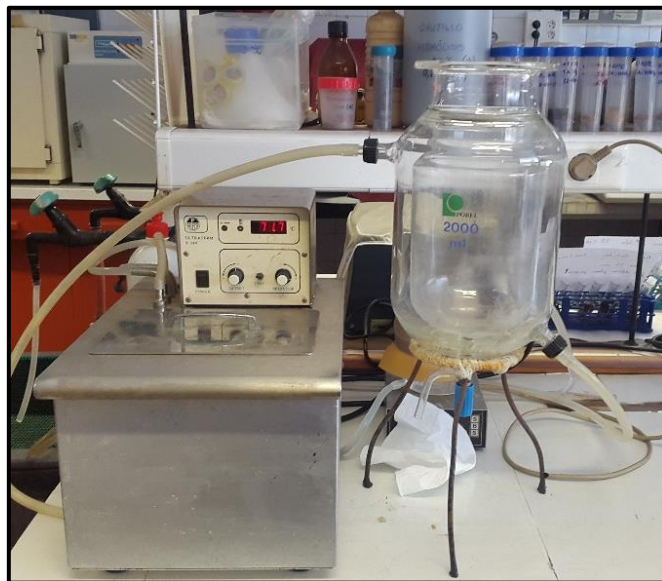


Figura 1.1. Reactor con baño termostatzado para hidrólisis a bajas temperaturas.

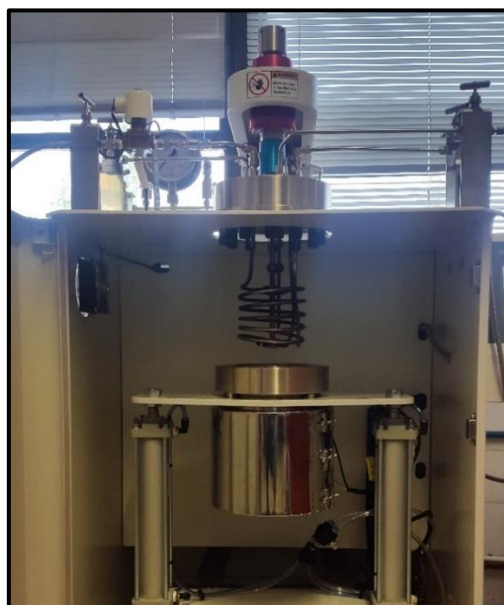


Figura 1.2. Reactor de hidrólisis, para hidrolizar a altas temperaturas.

En este estudio, el plomo fue seleccionado como adsorbato, ya que es uno de los metales considerados más contaminantes para el medio ambiente. La primera serie de experimentos de biosorción se llevó a cabo en matraces de vidrio de 100 ml que se agitaron durante un tiempo de contacto de 2 horas (suficiente para el equilibrio de biosorción) a temperatura ambiente. El resto de las condiciones de operación fueron: pH natural de la solución (se midió y en todos los casos estuvo entre 4,5 y 5), relación sólido-líquido de 5 g/L, concentraciones de plomo de 25, 50, 100, 200 y 400 mg/L.

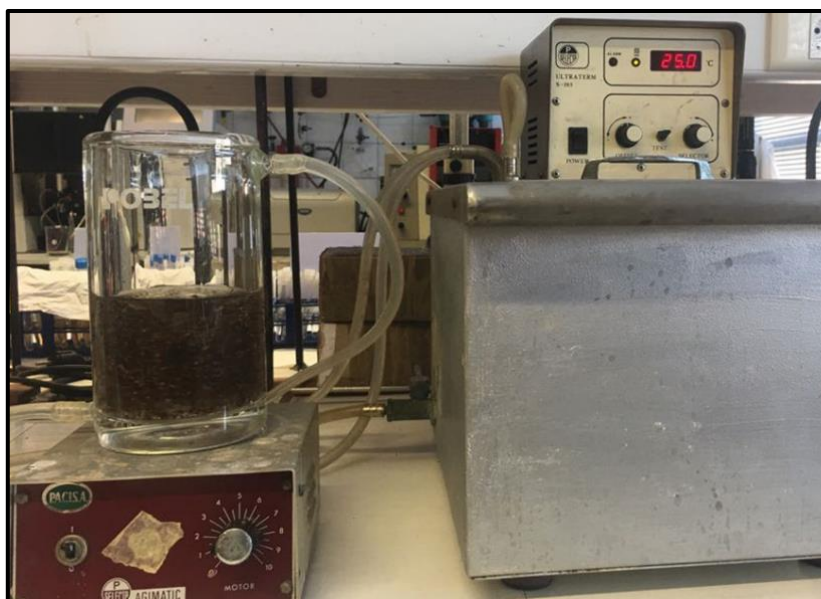


Figura 1.4. Dispositivo experimental de biosorción en discontinuo.

Inicialmente, se preparó una solución estándar de plomo (1000 mg/L) usando agua destilada y reactivo de nitrato de plomo (II) ACS en forma sólida (ensayo > 99%) proporcionado por Sigma Aldrich, que posteriormente se diluyó para los experimentos.

La eliminación de plomo (expresada como porcentaje, %) y la capacidad de biosorción, q_e (expresada como la cantidad de plomo retenido por el sólido, mg/g) se calcularon utilizando las ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

$$\% \text{ Eliminación} = \frac{C_i - C_e}{C_i} 100 \quad \text{ecuación 1.1}$$

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} V \quad \text{ecuación 1.2}$$



donde C_i y C_e son las concentraciones de plomo iniciales y de equilibrio (en mg/L), m es la masa del sólido (en g) y V es el volumen de la disolución (en L).

Todas las pruebas se realizaron por duplicado, usando en los cálculos de biosorción los valores medios.

2.3. Experimentos de biosorción con orujillo hidrolizado

Experimentos de biosorción en discontinuo

Una vez que se eligió el mejor sólido (de acuerdo con los resultados obtenidos en el diseño de experimentos) los materiales hidrolizados se sometieron a un tratamiento químico con diferentes agentes (agua caliente, ácido nítrico e hidróxido de sodio) con el fin de mejorar el comportamiento de biosorción de los sólidos. Estas activaciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio encamisado para mantener la temperatura constante. Se prepararon agua caliente y disoluciones acuosas de NaOH y HNO₃ 1 M y se pusieron en contacto con el sólido hidrolizado en una dosis de 10 g/L. La mezcla se agitó durante 24 horas a 90 °C, en un dispositivo como el de la Figura 1.1 y, posteriormente, el sólido restante se filtró usando una bomba de vacío. Finalmente, el sólido filtrado se enjuagó con agua 5 veces manteniendo la dosis original de 10 g/L, se secó en estufa y se dejó para alcanzar su humedad de equilibrio.

Se realizó una serie de experimentos con soluciones de plomo preparadas en el laboratorio de diferentes concentraciones iniciales. La instalación experimental y las condiciones operativas utilizadas en esta serie de experimentos de biosorción fueron las mismas que las descritas en las pruebas preliminares.

Experimentos de biosorción en continuo, usando columnas de lecho fijo

Para los ensayos de biosorción en continuo, se usaron columnas de lecho fijo a escala de laboratorio. Las columnas tenían 1,5 cm de diámetro interno y 23 cm de longitud y estaban llenas con 18 gramos de orujillo hidrolizado. La solución de metales pesados se preparó a tres concentraciones diferentes de 50, 100 y 200 mg/L. La disolución se bombeó a la columna en flujo ascendente y a una velocidad de flujo constante de 4 ml/min mediante una bomba

peristáltica (modelo D-21V). Cada 15 minutos se recogió una muestra del efluente y se analizó usando un espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer (AAAnalyst 200).



Figura 1.4. Espectrofotómetro de absorción atómica PerkinElmer (AAAnalyst 200)

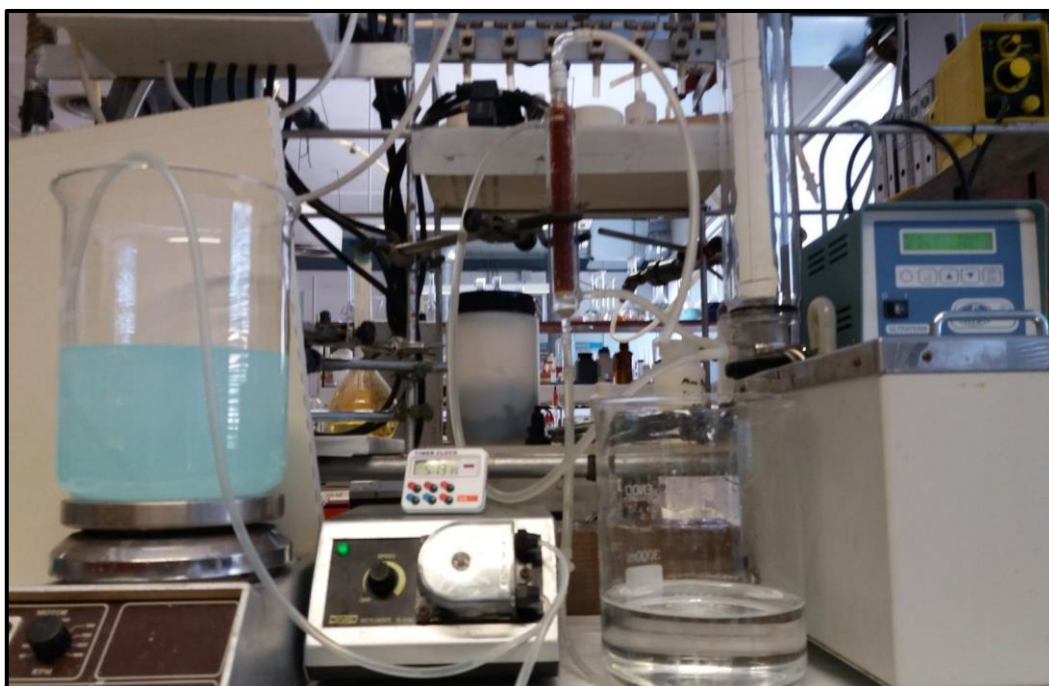


Figura 1.5. Dispositivo experimental en continuo.



Se estudiaron cuatro metales pesados diferentes: cromo, cobre, plomo y zinc para comparar el comportamiento con los resultados obtenidos en un trabajo anterior en sistemas discontinuos.

2.4. Experimentos de biosorción en discontinuo: modelos de equilibrio.

Para el diseño efectivo del sistema de adsorción, es importante una adecuada interpretación de las isothermas de adsorción. A continuación, se describen los modelos de equilibrio más importantes que se han aplicado en este trabajo.

Por un lado, la expresión matemática de la isoterma de Langmuir, uno de los modelos más utilizados para describir el equilibrio de biosorción, que viene dada por:

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad \text{ecuación 1.3}$$

donde q_m es la capacidad máxima de biosorción (mg/g), y b es la constante de Langmuir que está relacionada con la afinidad por los sitios de unión y con la energía de biosorción (L/mg).

Por otro lado, el modelo de Freundlich supone una superficie de adsorbente heterogénea con diferentes sitios de biosorción en los que la energía varía en función de la cobertura de la superficie. El modelo se puede expresar como:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{ecuación 1.4}$$

donde K_F es un indicador de la capacidad de biosorción y n es una medida de la intensidad de la biosorción.

Finalmente, el modelo de Sips es un modelo de tres parámetros que incluye las características de los dos modelos anteriores. El modelo puede ser expresado como:

$$q_e = \frac{q_m b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \quad \text{ecuación 1.5}$$



donde b es la constante de equilibrio de Sips $((L/mg)^{1/n})$ y n es el factor de heterogeneidad. Esta isoterma es muy flexible ya que, para bajos valores de C_e , se reduce a la de Freundlich, para n igual a 1 se convierte en la de Langmuir y para n igual a 0 o bajas concentraciones y n igual a 1 tiende a la ley de Henry.

2.5. Experimentos de biosorción en continuo usando columnas de lecho fijo: análisis de curvas de ruptura.

La curva de ruptura se utiliza para evaluar el comportamiento dinámico del proceso de biosorción en las columnas de lecho fijo. Los parámetros característicos de las curvas de biosorción se describen en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Parámetros característicos de la curva de ruptura

Ecuación	Parámetros
$V_{\text{eff}} = Q t_{\text{total}}$	V_{eff} : volumen total de efluente, mL t_{total} : tiempo total de operación (hasta saturación), min Q : caudal volumétrico de entrada, mL/min
$q_{\text{total}} = \frac{Q}{1000} \int_0^t C_R dt$	q_{total} : cantidad total de metal retenido, mg C_R : concentración de metal adsorbida, mg/L
$m_{\text{total}} = \frac{C_i Q t_{\text{total}}}{1000}$	m_{total} : cantidad total de metal que pasa a través de la columna, mg
$R = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} 100$	R : porcentaje de metal retenido, %
$q_e = \frac{q_{\text{total}}}{m}$	q_e : capacidad de adsorción en el equilibrio, mg/g m : masa de sólido usada en la columna, g
$C_e = \frac{m_{\text{total}} - q_{\text{total}}}{V_{\text{eff}}} 1000$	C_e : concentración de metal que permanece en la disolución en el equilibrio, mg/L

La curva relaciona una concentración normalizada (relación entre la concentración de metal en el efluente a la salida y a la entrada de la columna) con el tiempo de contacto, t . La curva tiene tres valores de tiempo característicos: el tiempo de ruptura, t_b , es el momento en que la concentración del efluente alcanza su concentración máxima permisible (límite legal); tiempo de agotamiento o saturación, t_{ex} , es el tiempo en que la concentración del efluente



alcanza aproximadamente el 95% de la concentración de entrada; t_{50} es el tiempo en que la concentración de efluente alcanza aproximadamente el 50% de la concentración de entrada. Para ajustar estas curvas de ruptura se utilizaron tres modelos tradicionales (Thomas, Yoon-Nelson y Dosis Respuesta), los cuales se pueden ver en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Modelos de ajuste de las curvas de ruptura

Modelo	Parámetros
<p>Thomas</p> $\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q} (q_0 m - C_i V_{eff})\right)}$	<p>K_{Th}: constante de Thomas, mL/min·mg</p> <p>q_0: concentración máxima de metal en la fase sólida, mg/g</p>
<p>Yoon-Nelson</p> $\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN} (\tau - t))}$	<p>K_{YN}: constante de Yoon-Nelson, min⁻¹</p> <p>τ: tiempo requerido para retener el 50% del metal inicial, min</p>
<p>Dosis-Respuesta</p> $\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i V_{ef}}{q_0 m}\right)}$	<p>a: parámetro empírico</p>

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Tratamiento hidrotérmico de material

Los resultados obtenidos en los ensayos de biosorción para la eliminación de plomo con los sólidos obtenidos de los tratamientos hidrotérmicos realizados al orujillo, muestran que se produce un alto valor en la eliminación de plomo a bajas concentraciones iniciales del mismo. A medida que aumentaba la concentración inicial de plomo, se reducía su eliminación. Esta influencia de la concentración inicial de metal en el porcentaje de eliminación ha sido descrita previamente por otros autores. Esto se debe al hecho de que todos los materiales adsorbentes tienen un número determinado de sitios de unión y, a concentraciones más altas, los sitios disponibles disminuyen porque la mayoría de ellos ya están ocupados.



Con respecto a la influencia del tamaño de partícula, en general, la eliminación de plomo mejoró al disminuir el tamaño de partícula. Otros autores han encontrado un comportamiento similar con otros biosorbentes, poniéndose de manifiesto la gran influencia del tamaño del sólido.

Finalmente, el efecto de la temperatura no ha sido claro. Por ejemplo, a una concentración inicial de plomo de 50 mg/L y para un tamaño de partícula alto, un aumento de temperatura mostró un aumento de la eliminación de metal. Sin embargo, para partículas de tamaño medio o bajo, el aumento de temperatura de 50 °C a 70 °C empeora los valores de eliminación de plomo. También se observa para concentraciones iniciales de plomo de 25 mg/L, 100 mg/L o 200 mg/L.

Analizando el efecto de los parámetros en la capacidad de biosorción, se observa que los valores de q_e más bajos se obtuvieron para la temperatura más baja y el tamaño de partícula más alto. A medida que el tamaño de partícula disminuyó y la temperatura aumentó, en general los valores de q_e aumentaron, encontrándose los valores más altos con el tamaño de partícula más pequeño y temperaturas de 50 °C ($q_e = 54,46$ mg/g) y 70 °C ($q_e = 46,32$ mg/g).

Por lo tanto, teniendo en cuenta estos resultados, se eligió un tamaño de partícula inferior a 0,96 mm para el resto de los ensayos. La capacidad de biosorción también mejoró ligeramente a medida que aumentó la temperatura del tratamiento hidrotérmico. Sin embargo, las altas temperaturas implican un aumento en los costos de energía en la aplicación a escala real. Por tanto, se piensa que la mejor opción sería realizar el tratamiento hidrotermal a 30 °C. Esta teoría ha sido reforzada si se tiene en cuenta que en estas condiciones también han sido las óptimas encontradas para el aprovechamiento del líquido resultante del tratamiento hidrotérmico.

3.2. Experimentos de biosorción en discontinuo

En esta sección, se presentan los resultados del equilibrio de biosorción del orujillo hidrolizado no tratado (OC) y el orujillo tratado con distintos agentes químicos (OC-H₂O, OC-HNO₃ y OC-NaOH).



Los resultados para la capacidad máxima de biosorción cambiaron entre el valor de 42,34 mg/g obtenido para el OC-NaOH y el valor de 14,27 mg/g obtenido para el OC-HNO₃. Por lo tanto, en general, los mejores resultados se obtienen con el tratamiento con NaOH. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, durante el tratamiento, se pierde una parte de la masa sólida. Como resultado, debe obtenerse una capacidad máxima de biosorción corregida teniendo en cuenta la pérdida de masa durante el tratamiento.

Los resultados también indicaron que el modelo de Sips es el que mejor reproduce los resultados experimentales. No obstante, para OC sin tratamiento y para OC-H₂O, las isothermas experimentales pueden reproducirse con los modelos de Langmuir y de Freundlich, mientras que en el caso de OC-HNO₃ el modelo Freundlich reproduce mejor los datos experimentales. Finalmente, OC-NaOH mostró un mejor ajuste al modelo Langmuir. También se observa, en todos los casos, que los valores de la capacidad máxima de biosorción obtenidos con el modelo Langmuir son muy similares a los experimentales, obteniéndose el valor más alto para OC-NaOH. Sin embargo, si los resultados de diferentes materiales se comparan en base a la capacidad de biosorción corregida, la capacidad de biosorción más alta corresponde al sólido no tratado con OC. Por lo tanto, aunque el tratamiento con NaOH aumentó la capacidad de biosorción, la pérdida de masa durante el tratamiento no compensó esta mejora.

3.3. Experimentos de biosorción en continuo usando columnas de lecho fijo

El objetivo de estos experimentos fue determinar la influencia de la concentración de metal de entrada, describir el comportamiento de las columnas de lecho fijo y comparar los resultados con los obtenidos previamente en sistemas discontinuos.

Como se esperaba, un cambio en la concentración inicial de metal afectó a las características de la columna. Por ejemplo, para el plomo, cuando la concentración aumentó de 50 a 200 mg/L la saturación de la columna se alcanzó antes, de 1275 a 565 minutos, respectivamente. Para la concentración más alta de metal (200 mg/L), la saturación de la columna ocurre más rápidamente, siendo el tiempo de saturación de 300, 375, 565 y 450



minutos para cromo, cobre, plomo y zinc, respectivamente. Además, a bajas concentraciones iniciales de metal, el volumen de disolución que podría tratarse aumenta. Esto es, una disminución en la concentración de metal causa un retraso en la formación de las curvas de ruptura y permite tratar un mayor volumen de disolución, ya que un gradiente de concentración más bajo causa un transporte más lento debido a la disminución del coeficiente de difusión.

Además, en general, la cantidad total de iones metálicos adsorbidos aumentó significativamente con el aumento en la concentración inicial de metal. Así, para una concentración de 50 mg/L de zinc, esta cantidad alcanzó 73,79 mg, mientras que para una concentración de 200 mg/L de este metal, esta cantidad fue de 99,18 mg.

Asimismo, la capacidad de biosorción aumentó de 2,83 mg/g (Cr), 4,51 mg/g (Cu), 12,30 mg/g (Pb) y 4,10 mg/g (Zn) a 3,08 mg/g (Cr), 5,17 mg/g (Cu), 13,21 mg/g (Pb) y 5,51 mg/g (Zn) cuando la concentración de iones metálicos aumentó de 50 mg/L a 200 mg/L, respectivamente. Sin embargo, el porcentaje de metal eliminado disminuyó significativamente de 35% (Cr), 46% (Cu), 77% (Pb) y 48% (Zn) a 22% (Cr), 30% (Cu), 50% (Pb) y 29% (Zn) en el mismo rango de concentraciones. Por otro lado, los valores de capacidad de biosorción fueron inferiores a los obtenidos en un trabajo previo trabajando en sistemas discontinuos, en el que se obtuvieron valores de 22,19, 30,03, 41,54 y 12,69 mg/g para Cr, Cu, Pb y Zn, respectivamente. En general, en términos de capacidad de biosorción, se encontraron peores resultados en la operación en continuo. Sin embargo, es importante resaltar que los resultados no se proporcionan en condiciones similares (es decir, concentración inicial). Por otro lado, la biosorción en la columna de lecho fijo tiene el beneficio de que todo el fluido que sale de la columna está libre de metales hasta cierto tiempo. En la biosorción discontinua, la concentración final de metal es mayor que cero para todas las concentraciones iniciales de metal analizadas.

En lo que respecta a la modelización de las curvas de ruptura, se encontró que, en general, todos los modelos mostraron una buena correlación para todos los metales y las



concentraciones iniciales analizadas. Los valores del coeficiente de correlación oscilaron entre 0,94 y 0,99. La capacidad máxima de biosorción del modelo de Thomas, fluctuaba con la concentración de metal de entrada y el tipo de metal, que oscilaba entre 2,251 mg/g para una concentración de cromo de entrada de 200 mg/L y 13,308 mg/g para una concentración de plomo de entrada de 100 mg/L. Estos resultados son similares a los obtenidos experimentalmente. Por otro lado, los valores de la constante cinética del modelo de Thomas tenían una tendencia a disminuir a medida que aumentaba la concentración, aunque este efecto se observó predominantemente cuando la concentración de metal cambió de 50 mg/L a 100 mg/L. El modelo de Yoon-Nelson proporcionó unos valores del tiempo requerido para adsorber el 50% del metal inicial muy similares a los obtenidos experimentalmente, confirmando el buen ajuste de este modelo. Finalmente, los resultados del modelo empírico de dos parámetros, modelo Dosis-Respuesta, mostraron valores de capacidad de biosorción comparables a los experimentales y similares a los obtenidos con el modelo de Thomas.

4. ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se adjunta el artículo derivado de este trabajo de investigación:

Fernández-González, R.; Martín-Lara, M.A.; Blázquez, G.; Pérez, A.; Calero, M.
Recovering metals from aqueous solutions by biosorption onto hydrolyzed olive
cake. *Water*, 11, 2519 (2019).

<https://doi.org/10.3390/w11122519>

Indicios de Calidad

Factor de Impacto: 2.524.

- Categoría: Water resources. Ranking: 29/91 (Q2).



Article

Recovering Metals from Aqueous Solutions by Biosorption onto Hydrolyzed Olive Cake

Rafael Fernández-González, María Ángeles Martín-Lara *, Gabriel Blázquez, Antonio Pérez and Mónica Calero

Chemical Engineering Department, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain; rafafernandezgonzalez@outlook.es (R.F.-G.); gblazque@ugr.es (G.B.); aperez@ugr.es (A.P.); mcalero@ugr.es (M.C.)

* Correspondence: marianml@ugr.es; Tel.: +34-958240445

Received: 30 October 2019; Accepted: 26 November 2019; Published: 28 November 2019

Abstract: Olive cake obtained as a by-product from the olive oil industry has been evaluated as biosorbent of heavy metals from aqueous solutions in batch and continuous systems (fixed-bed columns). First, a complete study of effect of hydrothermal treatment with water on biosorption capacity of resulting solid was performed. Results showed that the values of biosorption capacity increased when the particle size of material decreased and the temperature of treatment increased. Then, hydrolyzed olive cake was treated by common chemicals (hot water, nitric acid, and sodium hydroxide) and the impact of chemical treatment was analyzed. The results were well reproduced by Langmuir and Freundlich isotherm models, getting maximum experimental biosorption capacities that changed between 42.34 mg/g obtained for the solid material modified by NaOH and 14.27 mg/g obtained for the solid material modified by nitric acid. Finally, laboratory tests in fixed-bed columns were performed with four different heavy metals and at three different inlet concentrations. The biosorption capacity increased from 2.83 mg/g (Cr), 4.51 mg/g (Cu), 12.30 mg/g (Pb), and 4.10 mg/g (Zn) to 3.08 mg/g (Cr), 5.17 mg/g (Cu), 13.21 mg/g (Pb), and 5.51 mg/g (Zn) when the concentration of metal ions increased, from 50 mg/L to 200 mg/L, respectively. Also, the experimental data obtained was successfully correlated with the Thomas, Yoon–Nelson, and dose–response models.

Keywords: biosorption; heavy metals; hydrothermal treatment; olive cake; wastewater treatment

1. Introduction

The continuous historical expansion of olive cultivation has marked the landscape, economy, and culture of Spain. Olive oil is especially important in Andalusia region. In the 2018/2019 campaign, global olive oil production is expected to exceed 3 million tons. In Spain, an increase in olive oil production is estimated to be 23.3% compared to last year. Andalusia will be the main producing region, with production forecasts of 86% of all olive oil nationwide and 44% globally. In addition, the area of olive for mill has experimented a progressive increase in recent years (93,600 ha in 10 years), currently exceeding 1.5 million hectares [1].

Although the main product derived from the olive grove is olives and its oily juice, it is clear that the agricultural management of the crop leads to the production of significant quantities of pruning. On the other hand, the processing of olives to produce olive oil in mills generates large by-products such as wet olive pomace that is generally intended for different uses. The technique most used includes (1) drying, (2) extraction of waste oil in extractors that use hexane (with or without prior olive stone separation), and finally, (3) combustion of the oil-free olive pomace (called olive cake) for energy purposes or 4) composting.



Recovering Metals from Aqueous Solutions by Biosorption onto Hydrolyzed Olive Cake

Rafael Fernández-González, María Ángeles Martín-Lara *, Gabriel Blázquez, Antonio Pérez and Mónica Calero

Chemical Engineering Department, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain; rafafernandezgonzalez@outlook.es (R.F.-G.); gblazque@ugr.es (G.B.); aperezm@ugr.es (A.P.); mcaleroh@ugr.es (M.C.)

* Correspondence: marianml@ugr.es; Tel.: +34-958240445

Received: 30 October 2019; Accepted: 26 November 2019; Published: 28 November 2019

Abstract: Olive cake obtained as a by-product from the olive oil industry has been evaluated as biosorbent of heavy metals from aqueous solutions in batch and continuous systems (fixed-bed columns). First, a complete study of effect of hydrothermal treatment with water on biosorption capacity of resulting solid was performed. Results showed that the values of biosorption capacity increased when the particle size of material decreased and the temperature of treatment increased. Then, hydrolyzed olive cake was treated by common chemicals (hot water, nitric acid, and sodium hydroxide) and the impact of chemical treatment was analyzed. The results were well reproduced by Langmuir and Freundlich isotherm models, getting maximum experimental biosorption capacities that changed between 42.34 mg/g obtained for the solid material modified by NaOH and 14.27 mg/g obtained for the solid material modified by nitric acid. Finally, laboratory tests in fixed-bed columns were performed with four different heavy metals and at three different inlet concentrations. The biosorption capacity increased from 2.83 mg/g (Cr), 4.51 mg/g (Cu), 12.30 mg/g (Pb), and 4.10 mg/g (Zn) to 3.08 mg/g (Cr), 5.17 mg/g (Cu), 13.21 mg/g (Pb), and 5.51 mg/g (Zn) when the concentration of metal ions increased, from 50 mg/L to 200 mg/L, respectively. Also, the experimental data obtained was successfully correlated with the Thomas, Yoon–Nelson, and dose–response models.

Keywords: biosorption; heavy metals; hydrothermal treatment; olive cake; wastewater treatment

1. Introduction

The continuous historical expansion of olive cultivation has marked the landscape, economy, and culture of Spain. Olive oil is especially important in Andalusia region. In the 2018/2019 campaign, global olive oil production is expected to exceed 3 million tons. In Spain, an increase in olive oil production is estimated to be 23.3% compared to last year. Andalusia will be the main



producing region, with production forecasts of 86% of all olive oil nationwide and 44% globally. In addition, the area of olive for mill has experimented a progressive increase in recent years (93,600 ha in 10 years), currently exceeding 1.5 million hectares [1].

Although the main product derived from the olive grove is olives and its oily juice, it is clear that the agricultural management of the crop leads to the production of significant quantities of pruning. On the other hand, the processing of olives to produce olive oil in mills generates large by-products such as wet olive pomace that is generally intended for different uses. The technique most used includes (1) drying, (2) extraction of waste oil in extractors that use hexane (with or without prior olive stone separation), and finally, (3) combustion of the oil-free olive pomace (called olive cake) for energy purposes or 4) composting.

Recently, some investigations have been performed to show new uses for olive cake. For example, Chebaibi et al. [2], Dorbane et al. [3], Ferrer et al. [4], Marcos et al. [5], and Symeou et al. [6] studied the use of olive cake as animal feed. Particularly, Symeou et al. [6] demonstrated desirable changes in ovine milk lipids. Also, Pasten et al. [7], Khalili and Dinani [8], and Mojerlou and Elhamirad [9] showed the potential of olive cake as source of high-value products (phenolic compounds). Similarly, Sandouqa et al. [10] generated a good catalyst from olive cake for biodiesel production. Others authors have proved olive cake as biosorbent of dyes, metals, and other pollutants such as diclofenac, ibuprofen, and triclosan [11–16]. In particular, Fernández-González et al. [12,13] demonstrated the possibility of the use of olive cake in acid mining effluents and zinc electroplating wastewater treatments. In addition, some other solid wastes have been recently applied for the removal of heavy metals from aqueous solutions or real industrial wastewaters. For example, Castro et al. [17,18] investigated sugar beet pulp as adsorbent material for the removal of heavy metal ions from an electroplating industry and an abandoned sulfide mine. Other researchers analyzed the bark of *Platanus orientalis* as biosorbent to remove chromium and nickel from a nickel-chromium plating wastewater [19]. Other latest examples of solid waste used for the removal of some heavy metals from aqueous solution are soy waste biomass, a low-cost waste resulted from oil extraction [20] or hemp, an annual high-yielding industrial crop [21]. Although most of the biosorbents are made from waste from the industry or forestry and agricultural solid waste, the literature also reports the use of bacteria, algae, or fungi for the removal of toxic metals removal from wastewaters [22,23].

On the other hand, liquid hot-water treatment of different types of residual biomasses has increased attention of scientists since this hydrothermal treatment has a high potential to provide interesting compounds for industrial purposes and solid materials with applications as fuels or adsorbents following a sequential process integrated in the biorefining concept [14,24–28]. Primarily, researchers were focusing mainly on the operating conditions at elevated temperature and pressure [29]. In this work, very soft operational conditions to decrease energy consumption and favor exploitation of the residual material used as feedstock were studied.



The objective of this work was to provide knowledge about the recovering of metals from aqueous solutions by solid materials resulting from hydrothermal treatment with water, at very soft operational conditions, of olive cake. First, a statistical optimization to determine the optimum preparation conditions of hydrolyzed olive cake was performed. The effect of temperature and particle size over the biosorption behavior of the hydrolyzed materials was studied. Then, the biosorption capacity of the solid material when was exposed to different concentrations of chromium, copper, lead, and zinc in solution was studied. As far as we know, only works of Fernández-González et al. [12,13] have deeply analyzed the behavior of hydrolyzed olive cake as biosorbent of heavy metals from liquid effluents. However, these publications have not investigated the impact of hydrothermal treatment on biosorption properties of resulting materials. Therefore, the authors believe that this work can increase knowledge about the issue of removal of heavy metals from aqueous solutions by olive-oil by-products and waste.

2. Materials and Methods

2.1. Material

Olive cake was provided by an industrial plant that produces olive oil placed in Linares-Baeza (Jaén, Spain). The olive cake was first milled in an IKA mill, model MF10, and separated manually in different size fractions using CISA test sieves. Then, a solid of a fixed particle size was subjected to a hydrothermal treatment with water at different low temperatures for 1 hour to remove water-soluble compounds that interfere with the biosorption process. Also, the liquid fraction obtained may be valorized extracting compounds of interest include sugars, polyols, or polyphenols [20]. Later, the solid-liquid suspension was filtrated and the solid resulting from each test was dried and stored until its use in biosorption tests. Figure 1 shows the outline process chart, which gives an overall view of the process followed in this work.

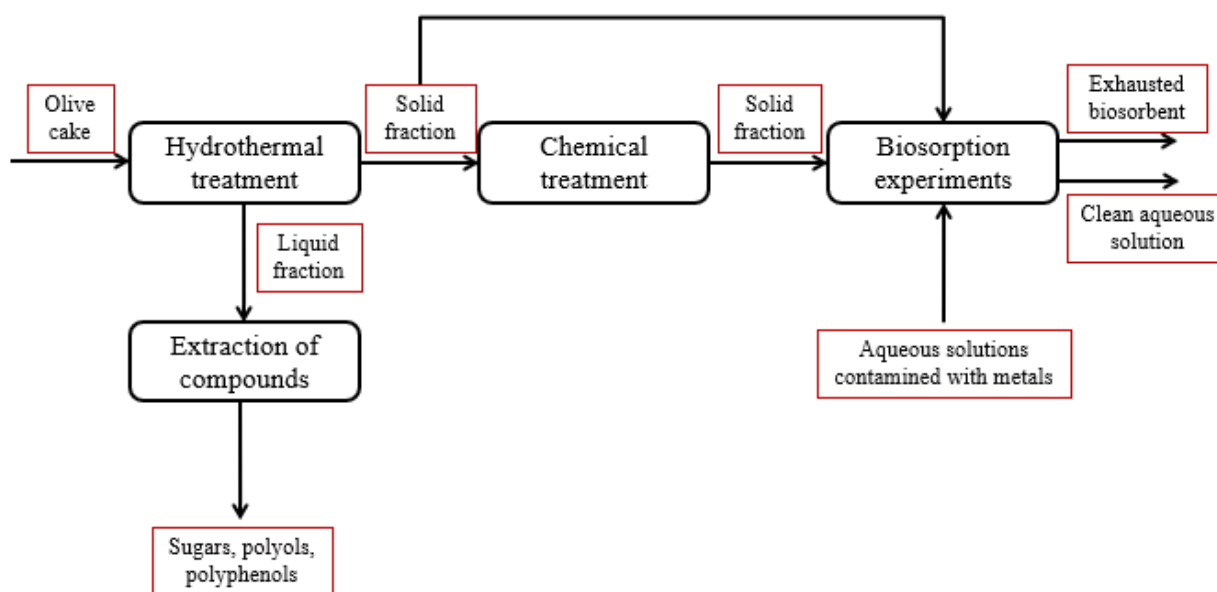


Figure 1. Overall view of the process followed in this work.



2.2. *Hydrothermal Treatment of Material and Preliminary Biosorption Tests.*

To analyze the impact of operational conditions during hydrothermal treatment on biosorption properties of solids, a design of experiments was carried out in which the operating variables that most affected the hydrolysis process were varied: Temperature and particle size. Accordingly, three temperatures (30, 50, and 70 °C) and three particle sizes (0.42 mm, 0.96 mm, and 1.5 mm) were chosen.

In this study, lead was selected as adsorbate, since it is one of those considered as most polluting for the environment and, in addition, the authors already have extensive knowledge of the behavior of this heavy metal in biosorption tests in aqueous media, in both batch and fixed-bed systems [29–35].

The first series of biosorption experiments were carried out in batch in 100 mL glass flasks that were shaken for a contact time of 2 hours (sufficient for biosorption equilibrium) at room temperature. The following other operational conditions were chosen: Natural pH of solution (it was measured and in all cases was between 4.5 and 5), solid–liquid ratio of 5 g/L, lead concentrations of 25, 50, 100, 200, and 400 mg/L.

Initially, a lead stock solution (1000 mg/L) was prepared using distilled water and lead (II) nitrate ACS reagent in solid form (assay > 99%) provided by Sigma Aldrich, which was subsequently diluted for the experiments.

The residual concentration of lead after biosorption was measured with an Atomic Absorption Spectrometer (Perkin-Elmer, model AAnalyst 200).

The lead removal (expressed as percentage, %) and the biosorption capacity, q_e (expressed as the amount of lead removal from solution per solid mass, in mg/g) were calculated using Equations (1) and (2), respectively.

$$\% \text{ removal} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V, \quad (2)$$

where C_i and C_e are the initial and equilibrium lead concentrations (in mg/L), m is the mass of solid (in g), and V is the volume of the solution (in L).

All tests were performed in duplicate and the average values were used in biosorption calculations.

2.3. *Biosorption Behavior of Solid Biosorbent.*

2.3.1. *Batch Biosorption Experiments.*

Once the better solid was chosen (according to results obtained in sub-section 2.2.) and in order to improve the biosorption behavior of the solids, the hydrolyzed materials were also subjected to a chemical treatment with different chemical agents (hot water, nitric acid, and sodium hydroxide).



These activations were carried out in a glass reactor whose temperature could be set using a controlled water flow through its jacket. Hot water and aqueous solutions of 1M NaOH and HNO₃ were prepared and put in contact with hydrolyzed solid in a dose of 10g/L. The mixture was stirred for 24 hours at 90 °C and then the remaining solid was filtered using a vacuum pump. Finally, the filtered solid was rinsed with water 5 times, keeping the original dose of 10 g/L, dried in the oven, and left to achieve its moisture equilibrium content (sample reached a water content equilibrium with its environment and is no longer gaining or losing moisture). The value of moisture content was determined as approximately 4.51% in work of Fernández-González et al. [12].

A new series of batch experiments was performed with lead solutions prepared in the laboratory of different initial concentrations. The experimental installation and operational conditions used in this series of biosorption experiments was the same of that described in sub-section 2.2.

2.3.2. Continuous Biosorption Experiments in Fixed-Bed Columns.

Pyrex-glass fixed-bed columns were used in biosorption experiments in a laboratory scale. The columns had 1.5 cm internal diameter and 23 cm length and were packed with 18 g of hydrolyzed olive cake. The heavy metal solution, prepared at three different concentrations of 50, 100, and 200 mg/L, was distributed through the packed bed in up-flow and at a constant flow rate of 4 mL/min. A peristaltic pump (D-21V model) was using to pump solution into the column. Every 15 min, a sample of the effluent was collected and analyzed using a PerkinElmer (AAnalyst 200) atomic absorption spectrometer.

Four different heavy metals were studied: Chromium, copper, lead, and zinc, in order to compare behavior with results of Fernández-Gonzalez et al. [12] who previously studied biosorption of these metals by hydrolyzed olive cake in batch systems.

2.4. Mathematical Background.

2.4.1. Batch Biosorption Experiments: Equilibrium Models.

A suitable interpretation of biosorption isotherms is important for the effective design of biosorption system. Below, three of the most important isotherm models are described and applied in the work.

The mathematic expression of the Langmuir isotherm model is presented in Equation (3) [36]:

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}, \quad (3)$$

where q_m is the maximum biosorption capacity (mg/g) and b is the Langmuir constant that is related to the affinity of binding sites and is related to the energy of sorption (L/mg).

On the other hand, the Freundlich model [37] assumes an heterogeneous adsorbent's surface with different biosorption sites in which the energy varies as a function of the surface coverage. The model can be expressed as [37]:



$$q_e = K_F C_e^{1/n}. \quad (4)$$

The Sips model [38] is a three-parameter model that involves the characteristics of both the Langmuir and Freundlich models. The model is suitable for predicting biosorption on heterogeneous surfaces and can be expressed as:

$$q_e = \frac{q_m b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}}, \quad (5)$$

where b is the equilibrium Sips constant $(L/mg)^{1/n}$ and n is the heterogeneity factor. This isotherm is very flexible since at low C_e values it is reduced to the Freundlich isotherm, for n equal to 1 is converted to the Langmuir isotherm and for $n = 0$ or low concentrations and $n = 1$ is transformed to Henry's law.

2.4.2. Continuous Biosorption Experiments in Fixed-Bed Columns: Breakthrough Curves Analysis.

Breakthrough curve was used to evaluate the dynamic behavior for biosorption process in the fixed-bed columns. This curve plots the normalized (ratio of effluent, C to inlet metal concentration, C_i) with contact time, t . The curve has three characteristic time values: The breakthrough time, t_b , is the time when the effluent concentration reaches its maximum permissible concentration (legal limit); exhaustion or saturation time, t_{ex} , is the time at which the effluent concentration reaches about 95% of the inlet concentration; t_{50} is the time which the effluent concentration reaches about 50% of the inlet concentration. The characteristic parameters of the biosorption curves are described in Table 1. Also, three traditional models (Thomas, Yoon–Nelson, and dose–response), were used to fit the breakthrough curves.

Table 1. Characteristic parameters of breakthrough curves.

Equation	Parameters
$V_{eff} = Q t_{total}$	V_{eff} : total volume of effluent, mL
$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_0^t C_R dt$	t_{total} : total operation time (until exhaustion), min Q : volumetric feed flow rate, $mL \cdot min^{-1}$
$m_{total} = \frac{C_i Q t_{total}}{1000}$	q_{total} : total amount of metal ions adsorbed, mg C_R : adsorbed metal ion concentration, $mg \cdot L^{-1}$
$R = \frac{q_{total}}{m_{total}} 100$	m_{total} : total amount of metal ion passed down through the column, mg R : total metal removal, %
$q_e = \frac{q_{total}}{m}$	q_e : biosorption capacity at equilibrium, $mg \cdot g^{-1}$ m : adsorbent mass used in the column, g
$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{eff}} 1000$	C_e : concentration of metal that remains in solution at equilibrium, $mg \cdot L^{-1}$



3. Results

3.1. Hydrothermal Treatment of Material

Figure 2 shows the lead removal (expressed as percentage) of solids obtained from all hydrothermal treatments. A high value in lead removal was observed at low initial lead concentrations. As initial lead concentration increased, the lead removal was reduced (compare for example Figure 2a,e). This influence of initial metal concentration on percentage removal was previously described by other authors. For example, Akpomie et al. [39] analyzed the sorption of heavy metals by a low-cost montmorillonite and found a decrease from 64.8% to 37.63% and from 54.8% to 30.57% for nickel and manganese ions, respectively, when initial metal concentration changed from 100 to 300 mg/L. Also, González-Bermúdez et al. [40] investigated the biosorption of chromium (VI) from the aqueous solutions by the brown seaweed *Sargassum muticum* and published a negative effect of initial metal concentration on removal efficiency. It is due to the fact that all sorbent materials have a determinate number of binding sites and at higher concentrations, the available sites become fewer because most of them are already occupied.

With respect to influence of particle size, in general, lead removal of solids improved by decreasing particle size. Pimol et al. [41] found a considerable increase of dyes biosorption by dried Seagrape (*Caulerpa lentillifera*) when lowest particle sizes were used. A reduction of biosorbent particle size provided more active sites for biosorption due to the increase of the specific surface area. Also, Hernáinz et al. [42] showed that the percentage removed of lead decreased when the particle size of olive tree pruning and olive stone was increased.

Finally, the effect of temperature was not clear. For example, at an initial lead concentration of 50 mg/L and for a high particle size, an increase of temperature showed an increase of metal removal. However, if medium or low particle sizes are observed, the increase of temperature from 50 °C to 70 °C worsens the lead removal values. This is also observed for an initial lead concentration of 25 mg/L, 100 mg/L, or 200 mg/L.

For a better explanation of the results obtained, Figure 3 shows the values of the maximum equilibrium biosorption capacity, q_e (obtained for the higher concentration studied, 400 mg/L) versus temperature and particle size. Again, the results show the influence of temperature and particle size on the biosorption but now analyzed by means of equilibrium biosorption capacity. The lowest q_e values were obtained for the lowest temperature and the highest particle size. As the particle size decreased and the temperature increased, in general, the values of q_e increased, and the highest values were found with the smallest particle size and temperatures of 50 °C ($q_e = 54.46$ mg/g) and 70 °C ($q_e = 46.32$ mg/g).

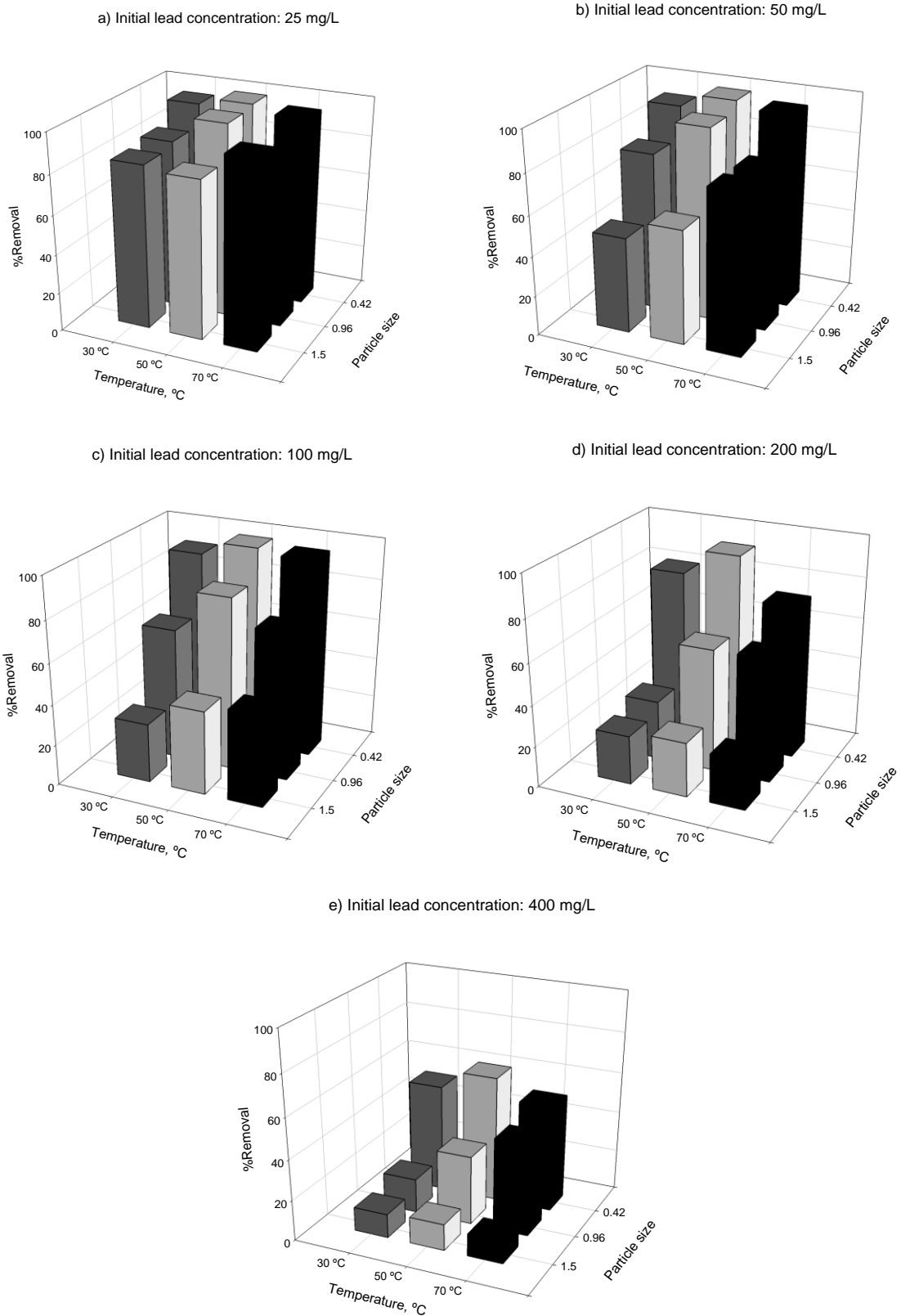


Figure 2. Lead removal (%) versus temperature and particle size of material for different initial lead concentrations. Figure 2(a): Initial lead concentration of 25 mg/L; (b) Initial lead concentration of 50 mg/L; (c) Initial lead concentration of 100 mg/L; (d) Initial lead concentration of 200 mg/L; (e) Initial lead concentration of 400 mg/L.

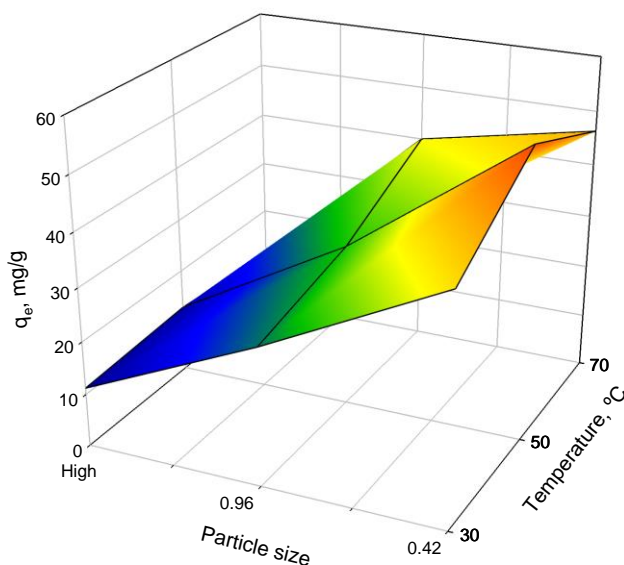


Figure 3. Maximum equilibrium biosorption capacity versus temperature and particle size of material for an initial lead concentration of 400 mg/L.

Therefore, taking into account these results, a particle size lower than 0.96 mm was chosen for the rest of the tests (all solid with a particle size smaller than the intermediate size). The biosorption capacity also improved slightly as the temperature of the hydrothermal treatment increased. Nevertheless, involving high temperatures means an increase in energy costs in the real-scale application. At first sight, it is believed that the best option would perform the hydrothermal treatment at 30 °C. This theory was reinforced since, considering the data obtained from the liquid fraction resulting from hydrothermal treatment, the best solid was that resulting from hydrothermal treatment of olive cake with an intermediate particle size and performed at 30 °C [27].

3.2. Batch Equilibrium Biosorption Experiments

In this section, results of biosorption equilibrium of untreated hydrolyzed olive cake (OC-untreated) and hydrolyzed olive cake treated by common chemicals (OC-H₂O, OC-HNO₃ and OC-NaOH) are presented.

Figure 4 shows the biosorption isotherms obtained for the removal of lead by different prepared materials. Also, Table 2 shows the characteristic parameters of Langmuir, Freundlich, and Sips models and the experimental biosorption capacity, $q_{e,exp}$. The results for the experimental biosorption capacity changed between the value of 42.34 mg/g obtained for the OC-NaOH and the value of 14.27 mg/g obtained for the OC-HNO₃. Therefore, in general, the best results are obtained with NaOH treatment. However, it should be taken into account that, during the treatment, a part of the solid mass is lost. As a result, Table 2 also shows the value of maximum biosorption capacity corrected, taking into account the mass loss during treatment, $q_{m,cor}$.



Table 2. Langmuir and Freundlich isotherm parameters for lead biosorption onto OC-untreated, OC-H₂O, OC-HNO₃, and OC-NaOH.

Model	Parameters	OC-untreated	OC-H ₂ O	OC-HNO ₃	OC-NaOH
Experimental	$q_{e,exp}$, mg/g	34.18	26.18	14.27	42.34
	$q_{e,exp,cor}$, mg/g	34.18	19.50	8.40	17.75
Langmuir	q_m , mg/g	36.31	26.87	13.64	47.97
	$q_{m,cor}$, mg/g	36.31	20.01	8.03	20.11
	b , L/mg	0.0366	0.134	0.117	0.0415
	r^2	0.990	0.920	0.895	0.947
	$\sum(q_{e,exp}-q_{e,cal})^2$	6.675	29.71	6.732	56.22
Freundlich	K_F , (mg/g)·(L/mg) ^{1/n}	4.97	8.60	4.36	5.89
	n	2.87	4.69	4.76	2.63
	r^2	0.972	0.917	0.964	0.860
	$\sum(q_{e,exp}-q_{e,cal})^2$	17.36	30.80	2.302	146.8
Sips	q_m , mg/g	40.74	31.19	20.29	43.44
	$q_{m,cor}$, mg/g	40.74	23.23	11.94	18.21
	b , (L/mg) ^{1/n}	0.0597	0.247	0.197	0.0237
	n	1.4	1.9	2.1	0.9
	r^2	0.999	0.963	0.983	0.955
	$\sum(q_{e,exp}-q_{e,cal})^2$	0.377	13.92	1.063	47.76

It is noted that the Sips model is the one that best reproduces the experimental results with r^2 values higher than 0.955. Data of Sips model also showed that the dimensionless n parameter, which qualitatively characterizes the heterogeneity of the sorbate-biosorbent system, seems to strongly depend on treatment agent. For example, n parameter was 0.9 for OC-NaOH material and 2.1 for OC-HNO₃ biosorbent. Similar results were also observed for b parameter, which qualitatively characterizes the biosorption affinity. In this case, b values ranged from 0.0237 (for OC-NaOH material) to 0.247 (for OC-H₂O material) (L/mg)^{1/n}. It is also detected that the highest q_m value was obtained for OC-NaOH. However, if the results of different materials are compared on base of the corrected biosorption capacity, $q_{m,cor}$ and $q_{e,exp,cor}$, the highest biosorption capacity corresponds to the OC-untreated solid. Therefore, although treatment with NaOH increased biosorption capacity, mass loss during treatment did not compensate this enhancement. Similar results were reported by Calero et al. [32] that studied the lead biosorption capacity of olive tree pruning chemically modified by



H₂SO₄, HNO₃, and NaOH. In the study of Calero et al., the treatment with NaOH let to obtain values for maximum biosorption capacity about 120 mg/g. However, if loss of mass was taken into account, a maximum biosorption capacity of 66 mg/g was reached. Either way, in the study of Calero et al. [32], the increase in biosorption performance due to NaOH treatment compensated the loss of mass of treatment.

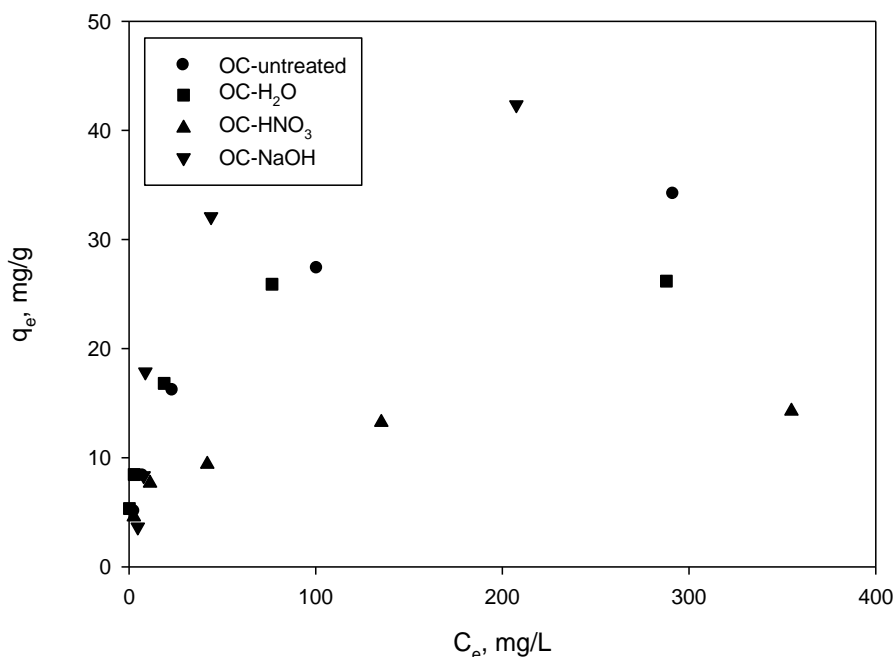


Figure 4. Lead equilibrium isotherms for different obtained materials (hydrolyzed olive cake, OC-untreated; hydrolyzed olive cake chemically treated by H₂O, OC-H₂O; hydrolyzed olive cake chemically treated by HNO₃, OC-HNO₃; hydrolyzed olive cake chemically treated by NaOH, OC-NaOH).

On the other hand, in our previous work [14], slow pyrolysis of olive cake was performed under nitrogen atmosphere at different temperatures to obtain carbonaceous materials that were completely characterized and evaluated as adsorbents of cadmium, chromium, copper, nickel, and lead. As an example, a maximum lead adsorption capacity of 102 mg/g was found for carbonaceous material obtained at 450 °C. It is an adsorption capacity higher than that obtained for hydrolyzed olive cake (prediction of Sips isotherm of 40.74 mg/g). However, the cost of slow pyrolysis and the loss of mass due to thermal treatment need to be considered before giving final conclusions about recommendation of making slow pyrolysis better than hydrothermal treatment.

3.3. Continuous Biosorption Experiments in Fixed-Bed Columns

In this section, results of biosorption tests performed in fixed-bed columns are reported. Particularly, the corresponding breakthrough curves and their characteristic parameters were obtained. The objective was to determine the influence of the inlet metal concentration, describe the



biosorption behavior of the fixed-bed columns, and compare the results with those previously obtained in discontinuous systems by Fernández-González et al. [12].

The breakthrough curves are shown in Figure 5 and their characteristic parameters, calculated according to the equations collected in Table 1, are shown in Table 3.

Table 3. Main characteristic parameters of chromium, copper, lead, and zinc breakthrough curves.

Heavy metal	Inlet concentration, mg/L	t_{total} , min	t_{50} , min	q_{total} , mg	m_{total} , mg	V_{eff} , mL	q_{eq} , mg/g	%R
Pb	50	1275	1005	221.41	289.02	5100	12.30	77
	100	855	585	238.04	352.12	3420	13.22	68
	200	565	255	237.86	477.76	2260	13.21	50
Cu	50	750	410	81.09	177.00	3000	4.51	46
	100	480	160	85.31	232.32	1920	4.74	37
	200	375	105	93.02	321.00	1500	5.17	30
Cr	50	645	190	50.86	146.03	2580	2.83	35
	100	480	100	60.76	226.18	1920	3.38	27
	200	300	40	55.44	251.04	1200	3.08	22
Zn	50	840	375	73.79	154.56	3360	4.10	48
	100	595	195	82.37	214.20	2380	4.58	38
	200	450	95	99.18	340.20	1680	5.51	29

A change in the inlet metal concentration affected the characteristics of the column. For example, for lead, when the inlet concentration increased from 50 to 200 mg/L, column exhaustion was reached earlier, from 1275 to 565 minutes, respectively. For the highest concentration of metal (200 mg/L), the exhaustion of the column happened more quickly, reaching 300, 375, 565, and 450 minutes for chromium, copper, lead, and zinc, respectively. Also, at low inlet metal concentrations, the volume of solution that could be treated increased. A decrease in the inlet metal concentration caused a delay in the formation of the breakthrough curves and allowed for the treatment of a greater volume of solution, since a lower concentration gradient caused a slower transport due to the decrease of the diffusion coefficient [43].

Also, in general, the total amount of metal ions adsorbed (q_{total}) increased significantly with the increase in the inlet concentration of the metals. Thus, for a concentration of 50 mg/L of zinc, the q_{total} reached 73.79 mg, while for a concentration of 200 mg/L of this metal, this amount was 99.18 mg.

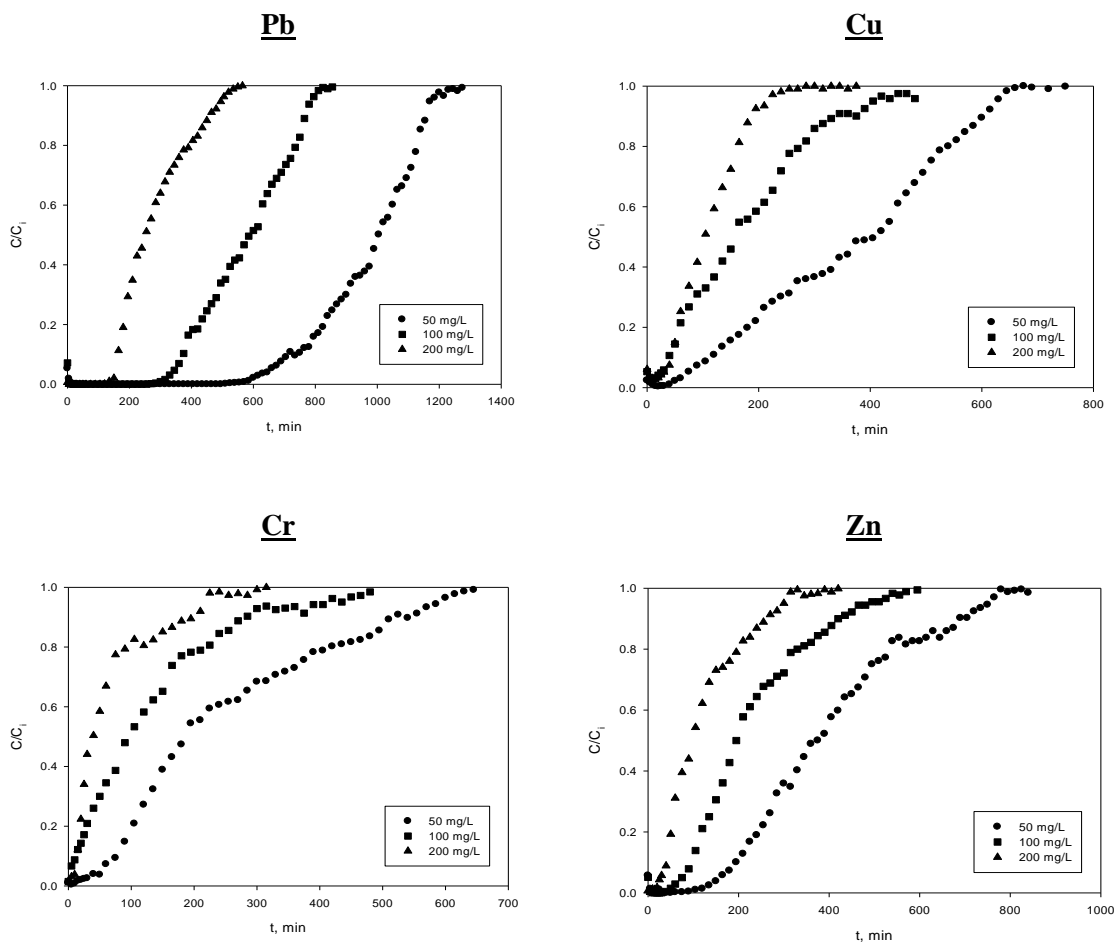


Figure 5. Lead, copper, chromium, and zinc breakthrough curves of OC-untreated at different initial metal concentrations.

Likewise, the biosorption capacity, q_{eq} , increased from 2.83 mg/g (Cr), 4.51 mg/g (Cu), 12.30 mg/g (Pb), and 4.10 mg/g (Zn) to 3.08 mg/g (Cr), 5.17 mg/g (Cu), 13.21 mg/g (Pb), and 5.51 mg/g (Zn) when the concentration of metal ions increased, from 50 mg/L to 200 mg/L, respectively. However, the percentage of metal removed decreased significantly from 35% (Cr), 46% (Cu), 77% (Pb), and 48% (Zn) to 22% (Cr), 30% (Cu), 50% (Pb), and 29% (Zn) in the same concentration range. On the other hand, values of q_{eq} were lower than those obtained in work of Fernández-González et al. [12] where isotherms of each metal were provided. The authors published maximum biosorption capacities of 22.19, 30.03, 41.54, and 12.69 mg/g for Cr, Cu, Pb, and Zn ions, respectively, in batch systems. In general, in terms of biosorption capacity, the worst results were found in continuous flow operation. However, it is important to highlight that results are not provided under similar conditions (i.e., initial concentration). On the other hand, biosorption in fixed-bed column has the benefit that all fluid exiting the column is free from metals up to a certain time. In batch biosorption, the final metal concentration is greater than zero for all initial metal concentrations tested [44].



Next, Thomas, Yoon–Nelson, and dose–response traditional models were used to provide information on biosorption capacity and kinetic coefficients. Table 4 collected the model parameters obtained for each metal initial analyzed.

In general, all models showed a successfully correlation with experimental breakthrough curves for all metals and inlet concentrations analyzed. Correlation coefficient values ranged from 0.94 to 0.99. The maximum biosorption capacity, q_0 constant of Thomas model, fluctuated with the inlet metal concentration and type of metal, ranging from 2.251 mg/g for an inlet chromium concentration of 200 mg/L and 13.308 mg/g for an inlet lead concentration 100 mg/L. These results are similar to those obtained for experimental q_{eq} (Table 3). On the other hand, the values of kinetic constant of Thomas model, K_{Th} , had a tendency to decrease as the concentration increased, although this effect was predominantly observed when metal concentration changed from 50 mg/L to 100 mg/L. The Yoon–Nelson model provided the values of the time required to adsorb the 50% of the inlet metal, τ . The calculated values were comparable to those obtained experimentally (provided in Table 3), confirming the good fit of this model. In general, a notable decrease of τ with increasing inlet metal concentration was detected. Finally, the results of the two-parameter empirical model, dose–response model, showed q_0 values comparable to experimental ones and with a variation with inlet concentrations similar to q_0 of Thomas model.

Table 4. Thomas, Yoon–Nelson, and dose–response models' parameters for chromium, copper and lead (a), and zinc and chromium (b) breakthrough curves.

Model	Parameter	Pb, C_i mg/L			Cu, C_i mg/L		
		50	100	200	50	100	200
Thomas $\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_0 m - C_i V_{eff})\right)}$	q_0	12.474	13.308	12.683	4.913	4.540	2.914
	k_{Th}	0.175	0.0990	0.0713	0.145	0.116	0.173
	r^2	0.991	0.991	0.983	0.986	0.988	0.960
	$\sum(y-y_{cal})^2$	0.0862	0.0715	0.116	0.0992	0.0548	0.233
Yoon-Nelson $\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN}(\tau - t))}$	T	990.6	581.7	269.9	374.7	168.8	231.7
	K_{YN}	0.00989	0.0102	0.0151	0.00856	0.0140	0.0098
	r^2	0.991	0.991	0.983	0.986	0.988	0.960
	$\sum(y-y_{cal})^2$	0.0862	0.0715	0.116	0.0992	0.0548	0.233
Dose-Response $\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i V_{eff}}{q_0 m}\right)}$	a	9.732	5.714	3.919	3.053	2.147	2.042
	q_0	12.395	13.047	12.114	4.594	3.920	4.683
	r^2	0.986	0.947	0.994	0.962	0.983	0.992
	$\sum(y-y_{cal})^2$	0.134	0.0969	0.0411	0.264	0.0745	0.0440

Model	Parameter	Cr, Ci mg/L			Zn, Ci mg/L		
		50	100	200	50	100	200
Thomas $\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_0 m - C_i V_{eff})\right)}$	q0	2.914	2.933	2.251	3.962	4.302	5.036
	kTh	0.173	0.136	0.191	0.204	0.158	0.112
	r2	0.960	0.982	0.940	0.990	0.983	0.974
	$\Sigma(y-y_{cal})^2$	0.233	0.0858	0.200	0.0879	0.108	0.132
Yoon-Nelson $\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN}(\tau - t))}$	T	231.7	112.1	48.4	387.6	215.1	111.9
	KyN	0.0098	0.0159	0.0399	0.0094	0.0142	0.0227
	r2	0.960	0.982	0.940	0.990	0.983	0.974
	$\Sigma(y-y_{cal})^2$	0.233	0.0858	0.200	0.0879	0.108	0.132
Dose-Response $\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i V_{eff}}{q_0 m}\right)}$	a	2.042	1.606	1.633	3.518	2.886	2.247
	q0	2.487	2.272	1.968	3.760	3.965	4.338
	r2	0.992	0.987	0.990	0.996	0.997	0.995
	$\Sigma(y-y_{cal})^2$	0.0440	0.0518	0.0311	0.0306	0.0176	0.0242

K_{Th} : Thomas rate constant, mL/min·mg; q_0 : maximum concentration of metal in the solid phase, mg/g; K_{YN} : Yoon–Nelson rate constant, min⁻¹; τ : time required to retain 50% of the inlet metal, min; a : empiric parameter.

4. Conclusions

Olive cake was evaluated as biosorbent of heavy metals from aqueous solutions in batch and continuous systems (fixed-bed columns). Results of hydrothermal treatment showed good biosorption properties of the resulting solid material especially when low particle sizes and high temperatures were explored. Results of chemical treatment showed maximum biosorption capacities between 14.27 mg/g and 42.34 mg/g. Better results were found when hydrolyzed material was submitted to a treatment with NaOH, however, if loss of mass is taken into account, chemical treatment was not interesting. Finally, the experimental data obtained from the biosorption process showed good agreement with the Sips model (batch systems) and Thomas, Yoon–Nelson, and dose–response models (fixed-bed columns systems).

Author Contributions: Conceptualization, R.F.-G., M.A.M.-L., and M.C.; methodology, R.F.-G., M.A.M.-L., and M.C.; software, G.B. and A.P.; formal analysis, M.A.M.-L., G.B., A.P., and M.C.; investigation, R.F.-G.; data curation, R.F.-G.; writing—original draft preparation, M.A.M.-L. and M.C.; writing—review and editing, M.A.M.-L. and M.C.; supervision, M.A.M.-L. and M.C.; funding acquisition, M.A.M.-L., G.B., A.P., and M.C.



Funding: All authors are grateful to the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness for financial support received (Project CTM2016-75977-R).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Junta de Andalucía 2018. Production of Olives in mill factories in andalucia. Campaign 2018–2019. Available online: https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/AFORO%20ACEITUNA%20ACEITE_2018-2019.pdf (accessed on) 27 November 2019.
2. Chebaibi, S.; Grandchamp, M.L.; Burgé, G.; Clément, T.; Allais, F.; Laziri, F. Improvement of protein content and decrease of anti-nutritional factors in olive cake by solid-state fermentation: A way to valorize this industrial by-product in animal feed. *J. Biosci. Bioeng.* **2019**, *128*, 384–390.
3. Dorbane, Z.; Kadi, S.A.; Boudouma, D.; Gater-Belaid, N.; Bannelier, C.; Berchiche, M.; Gidenne, T. Nutritive value of two types of olive cake (*Olea europaea* L.) for growing rabbit. *World Rabbit Sci.* **2019**, *27*, 69–75.
4. Ferrer, P.; García-Rebollar, P.; Cerisuelo, A.; Ibáñez, M.A.; Rodríguez, C.A.; Calvet, S.; De Blas, C. Nutritional value of crude and partially defatted olive cake in finishing pigs and effects on nitrogen balance and gaseous emissions. *Anim. Feed Sci. Technol.* **2018**, *236*, 131–140.
5. Marcos, C.N.; García-Rebollar, P.; de Blas, C.; Carro, M.D. Variability in the chemical composition and in vitro ruminal fermentation of olive cake by-products. *Animals* **2019**, *9*, 109–119.
6. Symeou, S.; Tsiafoulis, C.G.; Gerothanassis, I.P.; Miltiadou, D.; Tzamaloukas, O. Nuclear magnetic resonance screening of changes in fatty acid and cholesterol content of ovine milk induced by ensiled olive cake inclusion in Chios sheep diets. *Small Ruminant Res.* **2019**, *177*, 111–116.
7. Pasten, A.; Uribe, E.; Stucken, K.; Rodríguez, A.; Vega-Gálvez, A. Influence of Drying on the Recoverable High-Value Products from Olive (cv. Arbequina) Waste Cake. *Waste Biomass Valoriz.* **2019**, *10*, 1627–1638.
8. Khalili, F.; Dinani, S.T. Extraction of phenolic compounds from olive-waste cake using ultrasonic process. *J. Food Meas. Charact.* **2018**, *12*, 974–981.
9. Mojerlou, Z.; Elhamirad, A. Optimization of ultrasound-assisted extraction (UAE) of phenolic compounds from olive cake. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2018**, *55*, 977–984.



10. Sandouqa, A.; Al-Hamamre, Z.; Asfar, J. Preparation and performance investigation of a lignin-based solid acid catalyst manufactured from olive cake for biodiesel production. *Renew. Energy* **2019**, *132*, 667–682.
11. Delgado-Moreno, L.; Bazhari, S.; Nogales, R.; Romero, E. Innovative application of biobed bioremediation systems to remove emerging contaminants: Adsorption, degradation and bioaccessibility. *Sci. Total Environ.* **2019**, *651*, 990–997.
12. Fernández-González, R.; Martín-Lara, M.A.; Iáñez-Rodríguez, I.; Calero, M. Removal of heavy metals from acid mining effluents by hydrolyzed olive cake. *Bioresour. Technol.* **2018**, *268*, 169–175.
13. Fernández-González, R.; Martín-Lara, M.A.; Moreno, J.A.; Blázquez, G.; Calero, M. Effective removal of zinc from industrial plating wastewater using hydrolyzed olive cake: Scale-up and preparation of zinc-Based biochar. *J. Clean. Prod.* **2019**, *227*, 634–644.
14. Martín-Lara, M.A.; Pérez, A.; Vico-Pérez, M.A.; Calero, M.; Blázquez, G. The role of temperature on slow pyrolysis of olive cake for the production of solid fuels and adsorbents. *Process Saf. Environ. Protect.* **2019**, *121*, 209–220.
15. Toumi, K.-H.; Benguerba, Y.; Erto, A.; Dotto, G.L.; Khalfaoui, M.; Tiar, C.; Nacef, S.; Amrane, A. Molecular modeling of cationic dyes adsorption on agricultural Algerian olive cake waste. *J. Mol. Liq.* **2018**, *264*, 127–133.
16. Toumi, K.-H.; Benguerba, Y.; Erto, A.; Dotto, G.L.; Tiar, C.; Nacef, S.; Amrane, A.; Ernst, B. Efficient Removal of Cationic Dyes From Aqueous Solutions Using the Low-Cost Algerian Olive Cake Waste Adsorbent. *JOM* **2019**, *71*, 791–800.
17. Castro, L.; Blázquez, L.; González, F.; Muñoz, J.A.; Ballester, A. Biosorption of Zn(II) from industrial effluents using sugar beet pulp and *F. vesiculosus*: From laboratory tests to a pilot approach. *Sci. Total Environ.* **2017**, *598*, 856–866.
18. Castro, L.; Bonilla, L.A.; González, F.; Ballester, A.; Blázquez, M.L.; Muñoz, J.A. Continuous metal biosorption applied to industrial effluents: A comparative study using an agricultural by-product and a marine alga. *Environ. Earth Sci.* **2017**, *76*, 491.
19. Akar, S.; Lorestani, B.; Sobhanardakani, S.; Cheraghi, M.; Moradi, O. Surveying the efficiency of *Platanus orientalis* bark as biosorbent for Ni and Cr(VI) removal from plating wastewater as a real sample. *Environ. Monit. Assess.* **2019**, *191*, 373.
20. Bulgariu, L.; Bulgariu, D. Functionalized soy waste biomass—A novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. *J. Clean. Prod.* **2018**, *197*, 875–885.
21. Loiacono, S.; Crini, G.; Chanet, G.; Raschetti, M.; Placet, V.; Morin-Crini. Metals in aqueous solutions and real effluents: Biosorption behavior of a hemp-based felt. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2018**, *93*, 2592–2601.



22. Mazur, L.P.; Cechinel, M.A.P.; de Souza, S.M.A.G.U.; Boaventura, R.A.R.; Vilar, V.J.P. Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review. *J. Environ. Manag.* **2018**, *223*, 215–253.
23. Beni, A.A.; Esmaeili, A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environ. Technol. Innov.* **2020**, *17*, 100503.
24. Araújo, D.; Vilarinho, M.; Machado, A. Effect of combined dilute-alkaline and green pretreatments on corncob fractionation: Pretreated biomass characterization and regenerated cellulose film production. *Ind. Crop. Prod.* **2019**, *141*, 111785.
25. Choi, J.-H.; Park, S.-Y.; Kim, J.-H.; Cho, S.-M.; Jang, S.-K.; Hong, C.; Choi, I.-G. Selective deconstruction of hemicellulose and lignin with producing derivatives by sequential pretreatment process for biorefining concept. *Bioresour. Technol.* **2019**, *291*, 121913.
26. Chu, Q.; Song, K.; Hu, J.; Bu, Q.; Zhang, X.; Chen, X. Integrated process for the coproduction of fermentable sugars and lignin adsorbents from hardwood. *Bioresour. Technol.* **2019**, *289*, 121659.
27. Gálvez-Pérez, A.; Pérez, A.; Calero, M.; Martín-Lara, M.A.; Blázquez, G. Integral exploitation from olive cake for energy production in a biorefinery scheme. *Process Saf. Environ. Protect.* **2019**, *131*, 135–143.
28. Manzanares, P.; Ballesteros, I.; Negro, M.J.; González, A.; Oliva, J.M.; Ballesteros, M. Processing of extracted olive oil pomace residue by hydrothermal or dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis in a biorefinery context. *Renew. Energy* **2020**, *145*, 1235–1245.
29. Hrnčič, M.K.; Kravanja, G. Knez, Ž. Hydrothermal treatment of biomass for energy and chemicals. *Energy* **2016**, *116*, 1312–1322.
30. Blázquez, G.; Calero, M.; Hernainz, F.; Tenorio, G.; Martín-Lara, M.A. Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. *Chem. Eng. J.* **2010**, *160*, 615–622.
31. Blázquez, G.; Calero, M.; Ronda, A.; Tenorio, G.; Martín-Lara, M.A. Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 2754–2760.
32. Calero, M.; Ronda, A.; Martín-Lara, M.A.; Pérez, A.; Blázquez, G. Chemical activation of olive tree pruning to remove lead(II) in batch system: Factorial design for process optimization. *Biomass Bioenerg.* **2013**, *58*, 322–332.
33. Martín-Lara, M.A.; Rodríguez, I.L.; Blázquez, G.; Calero, M. Factorial experimental design for optimizing the removal conditions of lead ions from aqueous solutions by three wastes of the olive-oil production. *Desalination* **2011**, *278*, 132–140.



34. Martín-Lara, M.A.; Blázquez, G.; Calero, M.; Almendros, A.I.; Ronda, A. Binary biosorption of copper and lead onto pine cone Shell in batch reactors and in fixed bed columns. *Int. J. Miner. Process.* **2016**, *148*, 72–82.
35. Ronda, A.; Martín-Lara, M.A.; Almendros, A.I.; Pérez, A.; Blázquez, G. Comparison of two models for the biosorption of Pb(II) using untreated and chemically treated olive stone: Experimental design methodology and adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS). *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015**, *54*, 45–56.
36. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
37. Freundlich, H.M.F. Over the Adsorption in Solution. *J. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385–471.
38. Sips, R. Structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 490–495.
39. Akpomie, K.G.; Dawodu, F.A.; Adebowale, K.O. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. *Alex. Eng. J.* **2015**, *54*, 757–767.
40. González-Bermúdez, Y.; Rodríguez-Rico, I.L.; Guibal, E.; Calero, M.; Martín-Lara, M.A. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by Sargassum muticum brown alga. Application of statistical design for process optimization. *Chem. Eng. J.* **2012**, *183*, 68–76.
41. Pimol, P.; Khanidtha, M.; Prasert, P. Influence of particle size and salinity on adsorption of basic dyes by agricultural waste: Dried Seagrape (*Caulerpa lentillifera*). *J. Environ. Sci.* **2008**, *20*, 760–768.
42. Hernáinz, F.; Blázquez, G.; Calero, M.; Martín-Lara, M.A. Influence of some parameters on lead biosorption by agricultural waste. *Afinidad* **2008**, *65*, 286–292.
43. 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.* **2005**, *125*, 121–129.
44. Dichiara, A.B.; Wainstein, S.J.; Rogers, R.E. On the choice of batch or fixed bed adsorption processes for wastewater treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 8579–8586.

© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



CAPÍTULO 2:

APLICACIÓN DE LA
BIOSORCIÓN CON ORUJILLO
HIDROLIZADO AL
TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES ÁCIDAS DE
PROCEDENCIA MINERA

CAPÍTULO 2. APLICACIÓN DE LA BIOSORCIÓN CON ORUJILLO HIDROLIZADO AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES ÁCIDAS DE PROCEDENCIA MINERA

1. INTRODUCCIÓN

La industria del aceite de oliva es una de las principales actividades económicas del área mediterránea. España es el principal productor mundial, seguido de Italia, Grecia, Turquía, Marruecos y Túnez. La producción de aceite de oliva genera diferentes tipos de residuos que deben tratarse adecuadamente para evitar problemas ambientales. Por ello, es necesario investigar nuevos métodos para la valorización de los residuos de la industria del aceite de oliva. En los últimos años, el proceso más extendido en España en la industria oleícola es el proceso de extracción de dos fases. En ese tipo de proceso, se obtienen dos corrientes: una corriente con el aceite de oliva y otra corriente que contiene las aguas residuales y el residuo sólido. Posteriormente, se realiza otra extracción de esta segunda corriente, quedando como resultado un residuo semisólido denominado orujillo. Varios estudios han investigado posibles alternativas de valorización para el orujillo, como la extracción de compuestos de interés, su uso como biosorbente, la generación de energía y uso en la producción de compost para fertilización. La extracción de compuestos de valor añadido se puede realizar con diferentes reactivos, como el ácido sulfúrico, lo que conlleva un coste posterior asociado con el uso de estos. Sin embargo, pocas investigaciones utilizan agua como agente extractante. Otro posible uso de estos desechos es como biosorbentes para la depuración de aguas residuales. La principal ventaja de la biosorción frente a otras tecnologías convencionales es que es una tecnología simple, barata, respetuosa con el medio ambiente y efectiva para la eliminación de contaminantes a bajas concentraciones. Por otra parte, los metales pesados son un tipo de contaminantes ambientales muy persistentes que pueden entrar en la cadena alimentaria causando problemas de salud a los seres vivos. Este tipo de contaminantes se consideran muy tóxicos incluso a bajas concentraciones. Por esa razón, es fundamental investigar nuevas formas de eliminarlos de las aguas residuales y, por lo tanto, del medio ambiente.

En los últimos años se ha estudiado ampliamente el tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales industriales. En la industria son comunes las aguas residuales



contaminadas con metales, las cuales deben ser depuradas antes de ser descargadas al medio ambiente. Este es el caso de las aguas ácidas de lavado de las escorias de mina. Esta agua se caracteriza por ser rica en metales pesados y tener un pH extremadamente ácido. La mayoría de las industrias mineras tratan las aguas residuales utilizando un proceso de coagulación-floculación-sedimentación y filtración para eliminar una gran parte de los coloides y de la materia orgánica contenida en las aguas residuales. En las últimas décadas, las investigaciones se han centrado en proponer tecnologías simples y menos costosas. En este sentido, la biosorción podría ser una tecnología interesante para la depuración de este tipo de aguas residuales.

La novedad de este trabajo consiste en el uso de un material residual sólido, orujillo hidrolizado, como un nuevo biosorbente. El esquema de valorización propuesto permite utilizar el orujillo en un proceso hidrotérmico con agua a temperaturas más bajas para obtener dos fracciones: una fracción líquida que puede usarse como fuente de compuestos de alto valor añadido y otra fracción sólida que puede ser utilizada como biosorbente de diferentes contaminantes existentes en las aguas residuales. De esta forma, se mejoraría la eficiencia y la rentabilidad del proceso de producción de aceite de oliva y se desarrollaría un sistema más ecológico. El objetivo específico de este trabajo es el uso de orujillo hidrolizado para la biosorción de metales pesados presentes en aguas residuales de actividades mineras.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización y preparación del orujillo hidrolizado

El orujillo fue suministrado por una industria oleícola ubicada en Linares-Baeza (Jaén, España). En primer lugar, se realizó un tratamiento hidrotérmico al orujillo. El orujillo y el agua se mezclaron en una proporción de 1:3 (p/p) dentro de un reactor de vidrio encamisado de 1 L conectado a un baño termostatizado. El reactor se mantuvo a una temperatura de 30°C con el baño de agua durante 60 minutos (Figura 1.1). Al final del tratamiento hidrotérmico, el residuo sólido se recuperó por filtración y se secó a temperatura ambiente. Se realizaron diferentes técnicas para caracterizar tanto el orujillo nativo como el orujillo hidrolizado.

El análisis elemental se realizó con un analizador elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS. Esta técnica consiste en la determinación del porcentaje de C, H, N y S. El

porcentaje de O se obtiene restando el contenido en el resto de los elementos y el contenido de cenizas al 100%.



Figura 2.1. Analizador elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS.

El análisis inmediato consiste en la determinación de los contenidos de humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas. El contenido en cenizas se determinó siguiendo la norma ISO 18122: 2015. Las muestras se quemaron en un horno a 550 °C durante una hora. El contenido de cenizas se calculó midiendo el sólido restante después de la combustión de la muestra. El contenido de humedad se calculó utilizando un horno de secado a 105 ± 2 °C siguiendo la norma ISO 18134-3: 2015. La determinación del contenido en volátiles se realizó introduciendo las muestras en un horno precalentado a 900 °C durante 7 minutos, de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ISO 18123: 2015. El porcentaje de carbono fijo se calculó por diferencia con los porcentajes de humedad, cenizas y volátiles.

El poder calorífico superior (PCS) es la cantidad de calor que se genera cuando una unidad de peso del combustible se quema por completo. El calor contenido en el vapor de agua debe recuperarse en el proceso de condensación. La medición del PCS se realizó siguiendo la norma ISO 18125: 2017 utilizando una bomba calorimétrica modelo Phywe LEC-02.



Figura 2.2. Bomba calorimétrica modelo Phywe LEC-02.

Para investigar la descomposición térmica del material se realizó un análisis termogravimétrico (TGA/DTG). Los experimentos se llevaron a cabo en una termobalanza Perkin Elmer (modelo STA 6000). Se utilizó un flujo de 20 ml/min de nitrógeno, una velocidad de calentamiento de 15 °C/min y un rango de temperatura de 30–800 °C.



Figura 2.3. Termobalanza Perkin Elmer (modelo STA 6000).

2.2. Análisis físico-químico del agua residual

Las aguas residuales se obtuvieron en una empresa minera ubicada en Órgiva, Granada (España). El agua se generó en el proceso de lixiviación para el tratamiento de una escoria. Esa escoria presentaba un alto contenido de metales pesados y por esa razón, las aguas residuales también eran ricas en esos elementos. La Tabla 2.1 presenta las principales características de las aguas residuales. Según los resultados, el agua presentaba sulfuros

y nitratos y el pH era ácido. El agua no cumplía con los límites de descarga establecidos y, por lo tanto, debía ser tratada.

Tabla 2.1. Características del agua de minería y límites de vertidos (Real Decreto 109/2015).

Características analizadas	Agua Inicial	Límite de vertido	
Análisis visual	Color azulado con bastantes partículas en suspensión.	-	
Densidad, kg/m³	1018	-	
Conductividad, mS/cm	37,6	-	
pH	0,71	5.5-9.5	
Residuo total, g/L	20	-	
Sólidos en suspensión, mg/L	56	400	
Sólidos disueltos totales, g/L	17,83	-	
Sólidos sedimentables, ml/L	1,2	-	
Demanda Química de Oxígeno (DQO), mg O₂/L	2907,6	375	
Carbono Inorgánico (CI), mg/L	1,296	-	
Carbono Orgánico Total (TOC), mg/L	5,823	150	
Turbidez, NTU	280,4	250	
Nitratos, mg NO₃⁻/L	526	100	
Sulfatos, mg SO₄²⁻/L	8200	-	
Fosfatos, mg PO₄³⁻/L	0,54	150	
Metales, ppm	Zn	20,905	1,5
	Cu	5,231	0,75
	Cr	0,564	0,3
	Mn	8,527	8
	Ni	14,204	0,6
	Pb	0,844	0,22
	As	0,779	1
	Hg	0,004	0,002
	Ti	2,920	3
	V	21,619	-
	Sr	0,963	-
Sb	0,480	-	

Los parámetros presentados en la Tabla 2.1 se obtuvieron usando diferentes métodos de caracterización. El contenido en metales fue determinado usando un Espectrómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 200 (Figura 1.4). El contenido en

sulfatos, fosfatos, nitratos y turbidez se midió con un Fotómetro Multiparamétrico, modelo HANNA HI83399. Los sólidos disueltos totales, la conductividad y el pH del agua se midieron con un multímetro Crison MM40. El residuo total, los sólidos en suspensión y los sólidos sedimentables, se determinaron de acuerdo con las normas UNE-77030, UNE-77034 y UNE-77032, respectivamente. El carbono orgánico total (TOC) y el carbono inorgánico (IC) se midieron con un equipo TOC-VCHS de Shimadzu. La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se midió siguiendo la norma UNE-77004.



Figura 2.4. Fotómetro Multiparamétrico, modelo HANNA HI83399.

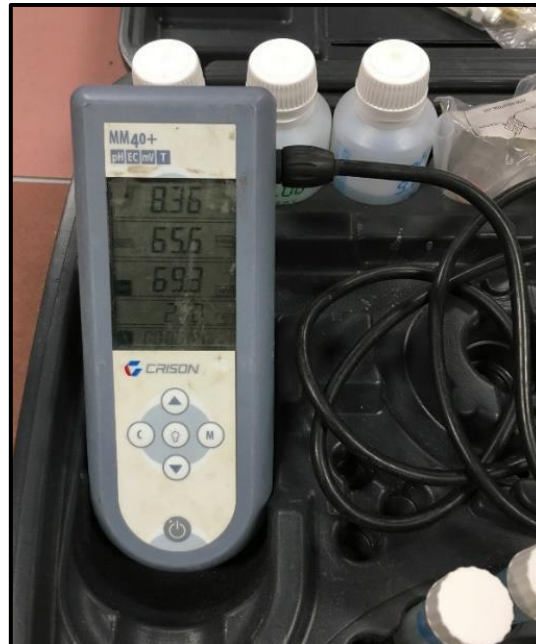


Figura 2.5. Multímetro Crison MM40+



Figura 2.6. TOC-VCHS de Shimadzu

2.3. Método experimental

Ensayos de biosorción en discontinuo

En primer lugar, se llevaron a cabo experimentos discontinuos para determinar el pH óptimo para la retención de los metales. Se hicieron pruebas a distintos pHs (de 1 a 6) para obtener el pH óptimo de retención de cada metal por el orujillo hidrolizado. Estos experimentos se realizaron utilizando 50 ml de agua sintética de cada metal (preparada con sales de nitrato) con una concentración de 25 mg/L y una concentración de biosorbente de 5 g/L. La temperatura se mantuvo constante en 25 °C. Las soluciones se mantuvieron bajo agitación magnética durante 2 h. Una vez se obtuvo el pH óptimo de retención de cada metal, se realizaron ensayos de biosorción utilizando las mismas condiciones de proceso a distintas concentraciones iniciales de metal (25, 50, 100, 200 y 400 mg/L) y manteniendo el pH en el valor óptimo. La absorción de metal en equilibrio sobre el biosorbente se calculó tal y como aparece en la ecuación 1.2.

Para describir el equilibrio del proceso se han usado las dos isothermas de adsorción más comunes, Langmuir y Freundlich. Estos dos modelos describen una relación entre el adsorbato y el adsorbente de tipo I, que es el que corresponde a los datos experimentales que se obtuvieron para todos los metales estudiados. Ambos modelos se encuentran explicados en el capítulo 1 de la presente tesis (ecuaciones 1.3 y 1.4).

Ensayos de biosorción en continuo en columna de lecho fijo

Se realizaron ensayos en continuo con el agua residual de la mina para establecer el tiempo de operación máximo necesario para su depuración. El dispositivo experimental



consistió en una columna de lecho fijo a escala de laboratorio (Figura 1.3). La columna se llenó con 18 g de orujillo, correspondiente a una altura de lecho de 18 cm. El diámetro de la columna era de 1,4 cm. La temperatura se mantuvo en 25 °C. Se utilizó una bomba peristáltica modelo D-21V (Dinko) para bombear el agua desde la parte inferior de la columna, tomando una muestra del agua de salida de la misma cada 15 minutos.

Ensayos de precipitación-floculación

Tomando como referencia la bibliografía, y en base a los resultados de las pruebas de biosorción realizados en discontinuo, los metales analizados no se adsorben satisfactoriamente al pH libre de las aguas residuales (0,71). Por esa razón, se necesita un aumento del pH, lo que conduce a la consiguiente precipitación de parte de los metales contenidos en el agua residual. Para mejorar la precipitación química se utilizó un floculante. Se probaron diferentes floculantes, con el objetivo de establecer cual tenía un mejor comportamiento con el agua en cuestión. Se usó un volumen de 250 ml de agua residual en cada ensayo, manteniéndolo bajo agitación magnética durante 15 minutos. Se usó hidróxido sódico para aumentar el pH de la solución. Una vez que se determinó el mejor floculante, se realizaron más ensayos para obtener la concentración óptima.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización fisicoquímica del orujillo hidrolizado

Los resultados de análisis elemental indicaron que el sólido estaba compuesto principalmente de carbono (51,57%) y oxígeno (35,33%). Si se comparan los resultados con los obtenidos en estudios anteriores de orujillo sin tratar, se observa que el contenido de carbono se concentra después del lavado. Los contenidos de nitrógeno, hidrógeno y azufre permanecieron casi constantes después del tratamiento. La concentración del carbono podría deberse a la eliminación de compuestos inorgánicos, ya que también se observó que después del tratamiento se reducen las cenizas. La reducción de oxígeno podría deberse a la eliminación de agua provocada por el secado realizado.

Los resultados del análisis inmediato mostraron que, como se indicó anteriormente, el contenido de cenizas y humedad se reduce con respecto al orujillo sin tratar. Los compuestos volátiles son los que tienen una mayor representación en la muestra (70,08%).



Uno de los principales efectos del lavado del orujillo es que los compuestos solubles en agua a 30 °C fueron reducidos hasta un 2,80 %, lo que resulta muy positivo para el uso del material como biosorbente, ya que es importante que éste no libere compuestos al agua que está siendo tratada. La reducción de compuestos solubles en agua fue del 82 % respecto al orujillo sin tratar.

El PCS del orujillo mejoró después del lavado del material, debido a la concentración de contenido de carbono. Este parámetro podría ser interesante si se propusiera una posterior valorización energética del sólido después de su uso como biosorbente.

El análisis de la curva DTG obtenida en el estudio termogravimétrico del orujillo, mostró un primer pico a una temperatura próxima a 100 °C, correspondiente al contenido de humedad; el segundo pico aparece a una temperatura alrededor de 280 °C, correspondiente a la descomposición de la hemicelulosa; se observó otro pico a una temperatura alrededor de 380 °C que podría atribuirse a la celulosa. Esos dos picos aparecieron para orujillo hidrolizado y no para el orujillo sin tratar. En este último caso, aparece un pico ancho, lo que podría deberse a que la lixiviación promovió la estabilidad térmica del material. La degradación de la lignina se produjo en un amplio rango de temperaturas, apareciendo como una línea base de la curva DTG y no como un pico bien marcado.

3.2. Estudio del efecto del pH y del equilibrio de biosorción en sistemas discontinuos

Este estudio analizó el comportamiento de la biosorción de diferentes metales con orujillo. El análisis del agua residual mostró que zinc, cromo, plomo, níquel, manganeso y cobre tienen una concentración superior al límite de vertido. Por esa razón, este trabajo se centró en el estudio de la afinidad de estos metales por el orujillo. La biosorción se estudió en el rango de pH entre 1 y 6. El valor más alto de capacidad de biosorción obtenido fue para el plomo, encontrándose los mejores resultados a un pH de 5 (4,8 mg/g). Con respecto a la biosorción de cobre, el pH óptimo encontrado fue de 6, logrando una capacidad de biosorción de 3,8 mg/g, mientras que para el cromo el valor del pH óptimo se mantuvo por debajo de 5, con un valor de q_e de 3,2 mg/g. El valor de pH óptimo para la biosorción de manganeso fue de 6 y su capacidad de biosorción de 0,98 mg/g. El níquel y el zinc mostraron un pH óptimo de 6.



Una vez que se determinó el pH óptimo para cada metal, se llevaron a cabo experimentos a diferentes concentraciones iniciales. Las isothermas obtenidas se ajustaron a los modelos Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir reproduce mejor las isothermas para todos los metales excepto para el cromo, que se ajusta mejor al modelo de Freundlich.

3.3. Tratamiento de las aguas residuales de minería

El tratamiento propuesto consistió en dos pasos: uno de precipitación y otro de biosorción. Las capacidades de biosorción encontradas eran muy bajas a pH libre (pH = 0,71), por lo que el valor de pH debe elevarse hasta el valor óptimo encontrado para la biosorción de los metales. Por ello, se consideró que el pH 6 era el óptimo para la mayoría de los metales (menos cromo y plomo).

El proceso llevado a cabo consistió en un primer paso donde se agregaría NaOH hasta elevar el pH a 6 y una posterior adición de floculante, para acelerar la decantación del precipitado. A continuación, se llevaría a cabo un proceso de biosorción con el líquido resultante del proceso de precipitación. Se analizaron diferentes floculantes comerciales industriales. Los que mostraron el mejor rendimiento fueron F-2002 y T-400. Esos floculantes mostraron que después de un minuto casi todo estaba decantado. El F-2002 fue elegido como el mejor porque mostró menos partículas en suspensión y menos turbidez. Una vez que se eligió el floculante, se investigó el efecto de la dosis. Según los resultados, la dosis óptima fue de 0,25 g/L.

A continuación, se realizó la biosorción en la columna de lecho fijo. Dado que después de elevar el pH hasta 6, níquel, cromo, plomo y zinc fueron los metales que permanecieron en disolución y cuya concentración excedió los límites de vertido fijados por la legislación, los ensayos de biosorción fueron dirigidos a la eliminación de éstos. Los resultados mostraron que el metal que fija el tiempo de funcionamiento de la columna es el zinc, ya que es el que antes alcanzó el límite de vertido. Por tanto, el tiempo de funcionamiento obtenido fue de 30 minutos. Estos resultados se debieron a la diversidad de compuestos que estaban presentes en ese tipo de aguas residuales que influyen en el rendimiento de la columna.

Finalmente, la caracterización del agua residual después del proceso de precipitación-biosorción muestra que solo dos parámetros son más altos que los valores de vertido

fijados por la legislación (DQO y nitratos). En este caso, se propone tratar el agua utilizando tecnología electroquímica, usando Na_2SO_4 como electrolito de soporte.

4. ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se adjunta el artículo derivado de este trabajo de investigación:

Fernández-González, R.; Martín-Lara, M.A.; Iáñez-Rodríguez, I.; Calero, M.

Removal of heavy metals from acid mining effluents by hydrolyzed olive cake.

Bioresource Technology, 268, 169-175 (2018).

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.124>

Indicios de Calidad

Factor de Impacto: 6.669.

- Categoría: Agricultural Engineering. Ranking: 1/13 (Q1).
- Categoría: Biotechnology & Applied Microbiology. Ranking: 13/162 (Q1).
- Categoría: Energy & Fuels. Ranking: 13/103 (Q1).

Bioresource Technology 268 (2018) 169–175



Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech



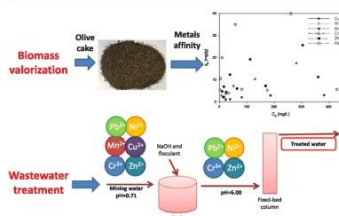
Removal of heavy metals from acid mining effluents by hydrolyzed olive cake



R. Fernández-González, M.A. Martín-Lara, I. Iáñez-Rodríguez, M. Calero*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada. Avda. Puentenueva, s/n 18071, Granada, Spain

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Biomass
Biosorption
Mining
Olive oil waste
Wastewater

ABSTRACT

The present study aims to solve two major challenges of the current society. On the one hand, it investigated the heavy metal removal from mining wastewater. On the other hand, it proposed an alternative use for olive cake. Firstly, a physico-chemical characterization of real wastewater and hydrolyzed olive cake was carried out. Secondly, a study of the affinity of the material for the different metals (chromium, manganese, copper, zinc, nickel and lead) was performed. The hydrolyzed olive cake showed a low content in ash (3.08%) and in water-soluble compounds (2.80%). The material presented the highest retention capacity for the lead (41.54 mg/g) and the lowest for the manganese (3.57 mg/g). After that, biosorption experiments in fixed-bed column were carried out using mining real water. In order to improve the biosorption capacity, the water pH was raised up to 6. The results were quite satisfactory with respect to others similar studies.

1. Introduction

The olive oil industry is one of the most important economic activities in the Mediterranean area. Spain is the main world producer, followed by Italy, Greece, Turkey, Morocco and Tunisia (Christoforou and Fokaides, 2016). Olive oil production generates different kind of residues which should be treated properly in order to get an economic profit and to avoid environmental issues (ElMekawy et al., 2014). There is a need to investigate new methods for the management of residual materials from olive oil industry. Many studies have investigated

possible uses of some of the wastes generated by this industry such as olive tree pruning (Martín-Lara et al., 2017; Pérez et al., 2018), olive stone (Calero et al., 2018) and olive mill solid waste (Bhatnagar et al., 2014; Martín-Lara et al., 2011). In the last few years the most widespread process in Spain was the 2-phase decanter process. In that kind of process, two streams are obtained: one stream of olive oil and another stream of wastewater and a solid residue (olive pomace). Then, another oil extraction from the olive pomace is carried out using hexane where the remaining material after the process is olive cake (Kaldiris and Diamadopoulos, 2010). Several studies have investigated possible

* Corresponding author.
E-mail address: mcalero@ugr.es (M. Calero).

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.124>
Received 13 June 2018; Received in revised form 24 July 2018; Accepted 25 July 2018
Available online 27 July 2018
0960-8524/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Removal of Heavy Metals from Acid Mining Effluents by Hydrolyzed Olive Cake

AUTHORS: Fernández-González, R., Martín-Lara, M.A., Iáñez-Rodríguez, I., Calero, M.*

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada. Avda.
Fuentenueva, s/n 18071 Granada (Spain).*

*Corresponding author

ABSTRACT

The present study aims to solve two major challenges of the current society. On the one hand, it investigated the heavy metal removal from mining wastewater. On the other hand, it proposed an alternative use for olive cake. Firstly, a physico-chemical characterization of real wastewater and hydrolyzed olive cake was carried out. Secondly, a study of the affinity of the material for the different metals (chromium, manganese, copper, zinc, nickel and lead) was performed. The hydrolyzed olive cake showed a low content in ash (3.08 %) and in water-soluble compounds (2.80 %). The material presented the highest retention capacity for the lead (41.54 mg/g) and the lowest for the manganese (3.57 mg/g). After that, biosorption experiments in fixed-bed column were carried out using mining real water. In order to improve the biosorption capacity, the water pH was raised up to 6. The results were quite satisfactory with respect to others similar studies.

Keywords: *biomass; biosorption; mining; olive oil waste; wastewater*

1. INTRODUCTION

The olive oil industry is one of the most important economic activities in the Mediterranean area. Spain is the main world producer, followed by Italy, Greece, Turkey, Morocco and Tunisia (Christoforou and Fokaides, 2016). Olive oil production generates different kind of residues which should be treated properly in order to get an economic profit and to avoid environmental issues (ElMekawy et al., 2014). There is a need to investigate new methods for the management of residual materials from olive oil industry. Many studies have investigated possible uses of some of the wastes generated by this industry such as olive tree pruning (Martín-Lara et al., 2017; Pérez et al., 2018), olive stone (Calero et al., 2018) and olive mill solid waste (Bhatnagar et al., 2014; Martín-Lara et al., 2011). In the last few years the most widespread process in Spain was the 2-



phase decanter process. In that kind of process, two streams are obtained: one stream of olive oil and another stream of wastewater and a solid residue (olive pomace). Then, another oil extraction from the olive pomace is carried out using hexane where the remaining material after the process is olive cake (Kalderis and Diamadopoulos, 2010). Several studies have investigated possible valorization alternatives for the olive cake such as extraction of compounds of interest (Serrano et al., 2017), biosorption (Hawari et al., 2014), energy generation (González et al., 2008) and use in the production of compost for fertilization purposes (Canet et al., 2008).

The extraction of added-value compounds can be performed with different reactive compounds such as sulfuric acid with the subsequent cost associated with the use of these compounds. Some authors studied the acid hydrolysis of olive stone using sulfuric acid using different process conditions of temperature, acid concentration and times (Lama-Muñoz et al., 2014). Also, Herrero et al., (2015) studied acid hydrolysis of two phase olive mill waste in order to optimize the release of soluble sugars. However, little research has been carried out using water for the extraction of compounds of interest from olive cake.

Other possible use for this waste is the biosorption which is the passive uptake of pollutants from water using biomass materials. The main advantages of this option for the depuration of water are that it is a simple, cheap, environmentally-friendly and effective technology for the removal of heavy metals at low concentrations (Liu et al., 2018). Heavy metals are very persistent environmental pollutants which can enter in the food chain causing health problems to humans and animals. This kind of contaminant is considered as very toxic even at low concentrations. For that reason, it is fundamental to investigate new ways of removing them from the wastewaters and therefore, from the environment (Choińska-Pulit et al., 2018). Some of the most dangerous heavy metals are cadmium, lead, zinc, nickel, copper, mercury and chromium (Abdolali et al., 2017).

The biosorption of different kind heavy metals has been investigated using a wide range of biomass materials. For example, Blázquez et al., (2014) studied the lead retention onto olive stone, Vazquez-Palma et al., (2017) investigated the biosorption of nickel onto avocado shell and Yap et al., (2018) studied the chromium biosorption using manure derived from grass-fed cattle. Examples in the bibliography are varied and numerous.

The treatment of different kind of industrial wastewater has been extensively studied in the last few years (Hethnawi et al., 2018). Several industrial activities generate metal polluted wastewaters that must be depurated before being discharged into the environment. Among all the industries, one of the main priority targets is the acid mine drainage, which is associated with the mining operations (Ballester et al., 2017). The water from the slag washing in mining activities is

characterized for being rich in heavy metals and its pH is extremely acid (Zhang et al., 2017). Most mining industries treat wastewater using a process of coagulation-flocculation-settling and filtration for removing a large proportion of the colloids and organic matter contained in wastewaters. In the last decades the investigations have focused in proposing simple and less expensive technologies (Brahmi et al., 2018). In this sense, biosorption could be an interesting technology for the depuration of this kind of wastewaters.

The novelty of this work consists of use of a solid residual material, hydrolyzed olive cake, as a new biosorbent that has never been studied. The proposal scheme of valorization let to use olive cake in a hydrothermal process with water at lower temperatures to obtain two fractions: one liquid fraction that can be used as a source of high value-added compounds and other solid fraction (hydrolyzed olive cake) that can be used as biosorbent of different pollutants existing in wastewaters. In this way, the efficiency and profitability of the olive oil production process would be improved and a more eco-friendly system would be developed.

The specific objective of this work is the use of the hydrolyzed olive cake for the biosorption of heavy metals present in the water from mining activities. Therefore, the first novelty of this work is the use of the hydrolyzed material instead of the untreated material. The second novelty is the use of hydrolyzed olive cake on depuration of a very complex real wastewaters, water from mining activities. In this sense, in literature, most of investigations were focus on study of biosorption using synthetic waters with one or maximum two different heavy metals.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Hydrolyzed olive cake characterization

Olive cake was supplied by an olive oil industry placed in Linares-Baeza (Jaén, Spain). Firstly, a hydrothermal treatment of olive cake was performed. Olive cake particles and water were mixed in a 1:3 (w/w) ratio. The mixture reacted in a 1 L jacketed glass reactor connected to a temperature-controlled bath. The vessel was heated up to 30 °C with external hot water during 60 minutes. At the end of the hydrothermal treatment, the solid residue was recovered by filtration and dried at room temperature.

Different techniques were performed in order to characterize untreated and hydrolyzed olive cake. Elemental analysis was carried out with an elemental analyzer Fison's Instruments EA 1108 CHNS. This technique consists of the determination of the percentage of C, H, N and S. The percentage of O was obtained subtracting the content in the rest of elements and ash content to 100 %. Proximate analysis consists of the determination of moisture, volatile matter, fixed carbon and ash contents. It was carried out using the following methodology. Ash content was determined following standard ISO 18122:2015. The samples were burnt in a muffle furnace at 550 °C during



at least one hour. The ash content was calculated measuring the remaining solid after the combustion of the sample. Moisture content was calculated using a drying oven at 105 ± 2 °C following standard ISO 18134-3:2015. Volatile matter content determination was carried out by introducing the samples in a preheated oven at 900 °C during 7 minutes according to the procedure described in standard ISO 18123:2015. Fixed carbon percentage was calculated by difference with moisture, ash and volatile matter percentages.

Higher heating value (HHV) is the amount of heat evolved when a unit weight of the fuel is completely burnt. The heat contained in the water vapor must be recovered in the condensation process. The measurement of HHV was carried out following ISO 18125:2017 using a calorimetric pump model Phywe LEC-02.

For investigating the thermal decomposition of the material thermogravimetric analysis (TGA/DTG) was performed. Experiments were carried out in a thermobalance Perkin Elmer (model STA 6000). A flow of 20 mL/min of nitrogen, a heating rate of 15 °C/min and a temperature range of 30-800 °C were used.

2.2. Mining wastewater characterization

The wastewater was obtained in a mining company located in Órgiva, Granada (Spain). The water was generated in the leaching of a slag. That slag presented a high content of heavy metals and for that reason, the wastewater was rich in those elements too. Table 1 presents the main characteristics of mining wastewater provided by the mining company. According to the results, the water presented sulfides and nitrates and the pH was acid. The water did not meet the discharge limits established by law and therefore, it should be treated.

The different parameters present in Table 1 were obtained using different characterization methods. The metals present in solution were quantified in order to determine the metal retention achieved by the biosorbent. An Atomic Absorption Spectrometer (Perkin-Elmer, model AAnalyst 200) was used for this purpose.

The content of sulfates, phosphates, nitrates and turbidity were measured with a multiparameter photometer, model HANNA HI83399. Total dissolved solids, conductivity and pH of the water were measured with the Crison MM40 multimeter. Total residue of the water sample was calculated according to the UNE-77030 standard. Solids in suspension were obtained according to the UNE-77034 standard. The value of settleable solids was obtained following the UNE-77032 standard. The Total Organic Carbon (TOC) and the Inorganic Carbon (IC) were measured with Shimadzu TOC-VCHS. The Chemical Oxygen Demand (COD) was measured following UNE-77004 standard.

Table 1: Characteristics of the real wastewater, law limits (according to Decreto 109/2015) and characteristics of the wastewater after the treatment.

	Initial water	Law limits (Decreto 109/2015)	Final water	
Visual analysis	Bluish, with particles in suspension	-	Transparent, without particles in suspension	
Density, kg/m³	1018	-	1015	
Conductivity, mS/cm	37.6	-	8.8	
pH	0.71	5.5-9.5	6.21	
Total waste, g/L	20	-	16.1	
Solid in fixed suspension, mg/L	56	400	14	
Total dissolved solids, g/L	17.83	-	5.64	
Settleable solids, mL/L	1.2	-	0.0	
Chemical oxygen demand (COD), mg O₂/L	2907.6	375	5306.5	
Inorganic carbón (IC), mg/L	1.29	-	22.30	
Total organic carbon (TOC), mg/L	5.82	150	58.77	
Turbidity, NTU	280.4	250	4.68	
Nitrates, mg NO₃⁻/L	526	100	423	
Sulfates, mg SO₄²⁻/L	8200	-	1070	
Phosphates, mg PO₄³⁻/L	0.54	150	0.02	
Metals, mg/L				
	Zn	20.905	1.500	1.462
	Cu	5.231	0.750	0.081
	Cr	0.564	0.300	0.042
	Mn	8.527	8.000	3.425
	Ni	14.204	0.600	0.223
	Pb	0.844	0.220	0.192
	As	0.779	1.000	0.003
	Hg	0.004	0.002	0.000
	Ti	2.920	3.000	0.006
	V	21.619	-	0.097
	Sr	0.963	-	0.655
	Sb	0.480	-	0.045

2.3. Experimental set-up

2.3.1. Discontinuous biosorption

Discontinuous experiments were carried out to determine the optimal pH for metal retention. Firstly, batch tests were carried out modifying pH from 1 to 6. The aim of these experiments was to determine the optimal pH for metal retention by hydrolyzed olive cake (Malkoc et al., 2006; Özer et al., 2004). These experiments were performed using 50 mL of synthetic water of each metal (preparing them using nitrate salts) and a concentration of 25 mg/L, with a biosorbent concentration of 5 g/L. Temperature was kept constant at 25 °C using a thermostatic bath. Solutions were kept under magnetic stirring for 2 hours.

After that, biosorption was carried out using the same process conditions changing the concentrations of the metal solutions (25, 50, 100, 200 and 400 mg/L) and keeping the optimum pH obtained for each metal.

The equilibrium metal uptake on the biosorbent was calculated by:

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

where C_e is the equilibrium metal concentration in the solution (mg /L), C_i is the metal concentration in the beginning (mg /L), m is the biosorbent mass (g) and V is the volume of the sample (L).

The equilibrium relationship is described by adsorption isotherms. There are different models to describe the adsorption equilibrium (Volesky, 2003), although this investigation was focused in the two most common, Langmuir and Freundlich. These two models describe a relationship between adsorbate and type I adsorbent, which is the one that corresponds to the experimental data that was obtained for all the studied metals. Langmuir model describes the adsorption based on three assumptions: 1) it supposed a strong attraction of the adsorbate to the adsorbent's surface, 2) it supposed that a specific number of sites were the solute molecules that can be absorbed and 3) it involves only the adsorption of one layer of molecules in the adsorbent surface.

The Langmuir isotherm model mathematic expression is presented in Equation (2):

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

where q_m is the maximum biosorption capacity (mg/g), and b is the Langmuir constant that is related to the affinity of binding sites and is related to the energy of sorption (L/mg).

On the other hand, the Freundlich model assumes an heterogeneous adsorbent's surface with different adsorption sites in which the energy varies as a function of the surface coverage. The model can be expressed as:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

where K_F is an indicator of adsorption capacity and n is a measure of intensity of adsorption.

2.3.2. Continuous biosorption in fixed-bed column

Mining water was used in continuous biosorption test in order to set the maximum operating time needed. The experimental setup for the biosorption is a fixed-bed column in laboratory scale. The column was packed with an approximate quantity of 18 g of hydrolyzed olive cake. The bed-height was 18 cm whereas the internal diameter of the column was 14 mm. The temperature was kept at 25 °C in a thermostatic bath. A peristaltic pump model D-21V (Dinko) was used to pump the water in up-flow, taking a sample every 15 minutes from the top of the column.

2.3.3. Precipitation-Flocculation

According to other authors (Priscila Aparecida Milani et al., 2018; Wang and Wang, 2018) and the results of discontinuous biosorption tests, the analyzed metals were not satisfactory adsorbed at the free pH of the wastewater (0.71). For that reason, a pH raise was needed, which leads to the consequent precipitation of the metals contained in solution.

To improve the chemical precipitation a flocculant was used. The quantity of flocculant was optimized in batch experiments. Additionally, different flocculants were tested in order to determine which gave the best results, using a concentration of 3 g/L in each experiment. A volume of 250 mL of wastewater was used in each experiment, keeping it under magnetic stirring for 15 minutes. Sodium hydroxide was used to increase the pH of the solution. Once the best flocculant was determined, different concentrations were tested.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Physical-chemical characterization of the hydrolyzed olive cake

Table 2 shows the elemental analysis of the biosorbent. The sample was mainly composed of carbon (51.57 %) and oxygen (35.33 %). If the results are compared with the ones obtained in previous studies of the untreated olive cake (Quesada et al., 2018), it was observed that the carbon content was concentrated after the washing, whereas the oxygen content was reduced. The nitrogen, hydrogen and sulfur contents remained almost constant after the treatment. The concentration of carbon could be due to the elimination of inorganic compounds as it showed the reduction of ash that occurred after the treatment. The reduction of oxygen could be due to the elimination of water caused by the drying carried out. The elemental analysis showed similar

results to the ones obtained by other authors for hydrolyzed olive cake (García-Ibañez et al., 2004).

Table 2: Main characteristics of hydrolyzed olive cake.

Elemental analysis	N, %	1.59
	C, %	51.57
	H, %	8.43
	O, %	35.33
	S, %	<0.1
Proximate analysis	Ashes, %	3.08
	Moisture, %	4.51
	Volatile compounds, %	70.08
	Fixed carbon, %	22.33
Water soluble compounds (30 °C), %		2.80
Higher heating value (HHV), MJ/kg		19.86
Bulk density, kg/m³		548.20

On the other hand, Table 2 shows the proximate analysis. In this case, as aforementioned, ash and moisture contents were reduced with respect to untreated olive cake (Quesada et al., 2018). The volatiles were the major compounds present in the sample (70.08 %). The reduction of ash after the leaching was previously observed by other authors who have worked with biomass materials. For example, Braga et al. (2014) reported that ash content was reduced after washing in elephant grass biomass.

One of the most interesting effects of the olive cake washing is that the water soluble compounds at 30 °C were reduced up to 2.80 % which is very positive for the use of the material as a biosorbent. The reduction of water soluble compounds (30 °C) achieved was 82 % with respect to the untreated olive cake (Quesada et al., 2018). The purpose of the biosorption is to reduce the pollution of the water. For that reason, it is desirable that the material does not deliver organic compounds to the water.

The higher heating value was improved after the material washing. It was due to the concentration of carbon content. This parameter could be interesting if a subsequent energetic valorization were proposed after the biosorption of the heavy metals.

The first peak of DTG curve appeared at temperatures around 100 °C, corresponding to the moisture content and the external moisture bounded by the surface tension (Kumar and Ghosh, 2018). The second peak appeared at a temperature around 280 °C, corresponding to the decomposition of hemicellulose. Another peak was observed around 380 °C which could be attributed to cellulose (Iañez-Rodríguez et al., 2017). Those two peaks appeared for the

hydrolyzed olive cake and not for the untreated olive cake (Quesada et al., 2018). In the untreated one it appeared as one broad peak whereas in the washed sample it appeared as two peaks which have slightly shifted to the right with respect to the untreated sample. It could be because the leaching promoted the thermal stability of the material (Cen et al., 2016). The degradation of lignin occurred in a broad range of temperatures, appearing as a baseline of the DTG curve and not as a well-differenced peak (Jayaraman et al., 2018).

3.2. Study of pH effect and biosorption isotherms in discontinuous systems

This study analyzed the biosorption behavior of olive cake with different metals. Table 1 shows that zinc, chromium, lead, nickel, manganese and copper have a concentration higher than the discharge limit. For that reason, this paper studied the affinity of each of these metals with the olive cake. The initial pH was approximately 1. The biosorption was studied in the pH range between 1 and 6. The limit was proposed at 6, because at this pH the metals tended to precipitate as hydroxides (Malkoc et al., 2006; Özer et al., 2004).

Figure 1: Biosorption capacity of hydrolyzed olive cake for each of the heavy metals and different pH values.

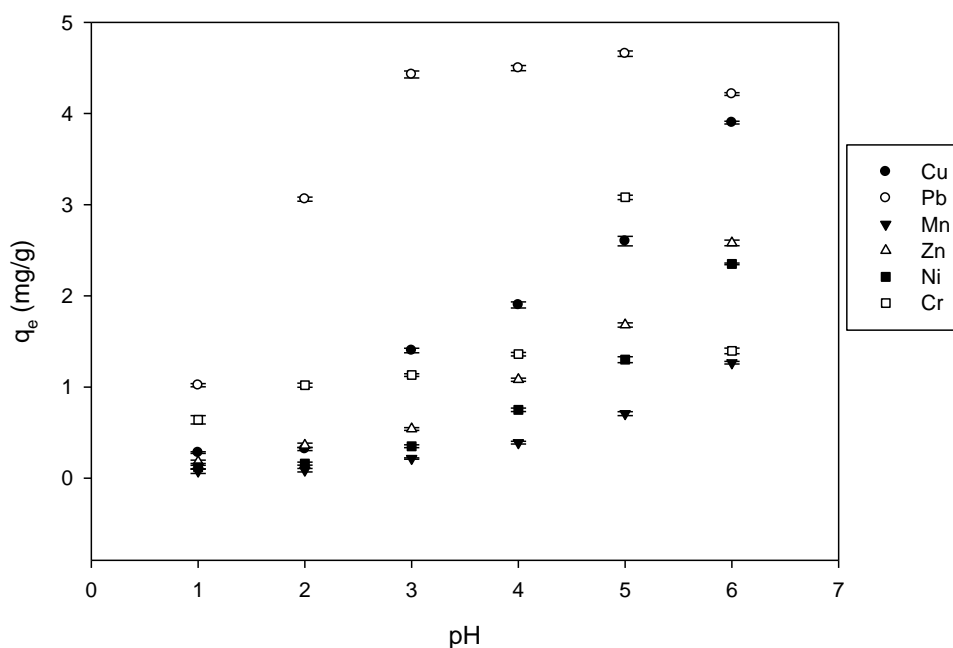
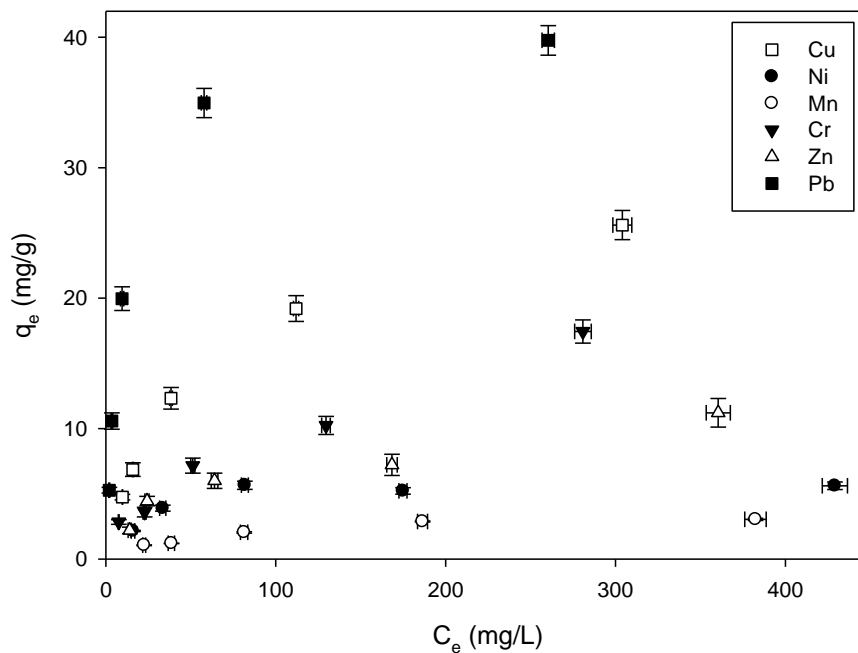


Figure 1 shows biosorption capacity for each metal at different pH value. For the case of lead, the best biosorption capacity was achieved, getting the best results at a pH of 5 (4.8 mg/g). Blázquez et al. (2014) studied the lead retention using olive cake, obtaining very similar results to the ones obtained in this investigation. On the other hand, Doyurum and Çelik (2006) used a similar residue in discontinuous biosorption although using a smaller particle size (212-132 microns), obtaining similar biosorption capacities under the same process conditions. Similar results were obtained for coffee residues (Alhogbi, 2017) and corn and rice lower husks (Rwiza et al., 2018).

With respect to copper biosorption, the optimal pH was 6, achieving a biosorption capacity of 3.8 mg/g. Milani et al. (2018) obtained the same optimal pH for copper retention with sugarcane bagasse and lettuce roots, obtaining a biosorption capacity of 0.6 and 1.1 mg/g, respectively. However, Pouya and Behnam (2017) obtained values 10 times higher for biosorption capacity of copper at the same pH using *Jania* algae. Concerning chromium, the pH value was kept below 5. Other studies found the same optimal value for pH (Ferraz et al., 2015; Kyzioł-Komosińska et al., 2018). The q_e obtained at that pH value was 3.2 mg/g, which is in the same range than *Callitriche* biomass (Kyzioł-Komosińska et al., 2018) and fresh spent grains (Kyzioł-Komosińska et al., 2018).

The optimum pH value for manganese biosorption was 6 and his biosorption capacity was 0.98 mg/g. Different values were obtained by other authors for others biomass materials such as untreated rice husk (Krishnani et al., 2008) and brewing waste (Fontana et al., 2018). The q_e value was 7.8 mg/g and 0.96 mg/g, respectively.

Figure 2: Adsorption isotherms of each metal at the optimum pH.



Nickel showed an optimum pH of 6, which is supported by the results of other authors (Singh and Shukla, 2017). With regard to the biosorption capacity, other authors found higher q_e values using *Citrus limetta* peels (Singh and Shukla, 2017) and *Cinnamomum camphora* (Wang and Wang, 2018).

Castro et al. (2017) obtained that an optimum pH for the zinc biosorption of 6, which is in accordance with this investigation. Other authors used similar conditions obtaining q_e values of



5.2 mg/g and 13.7 mg/g for sugar beet pulp (Castro et al., 2017) and corn silk (Petrović et al., 2017), respectively.

Once the optimum pH was determined for each metal, experiments at different inlet concentrations were carried out. The isotherms were plotted (Figure 2) and they were adjusted to Langmuir and Freundlich models.

Table 3 shows the Langmuir and Freundlich parameters calculated from the experimental data. All the metals fitted better with Langmuir model except the chromium, which fitted better to Freundlich model. For copper, Milani et al., (2018) obtained similar parameters values for the lettuce roots but very low values using sugarcane bagasse. In the case of zinc, Castro et al., (2017) obtained similar values for the parameters using sugar beet pulp. With respect to manganese Milani et al., (2018) obtained similar values when they used lettuce roots and lower values when used sugarcane bagasse. Ferraz et al., (2015) obtained in chromium removal using spent grains values a little worse results than with olive cake. Singh and Shukla, (2017) obtained values for the parameters better than with olive cake using citrus limetta peels in the biosorption of nickel. Alhogbi (2017) obtained very similar values for the isotherm parameters using coffee husk although the values obtained in this work were slightly better.

Table 3: Langmuir and Freundlich model parameters

	Langmuir model			Freundlich model		
	q_m	b	r^2	n	K_F	r^2
Cu	30.031±0.021	0.018±0.008	0.9986	2.045±0.104	1.765±0.205	0.9684
Mn	3.571±0.047	0.017±0.002	0.9934	2.425±0.142	0.296±0.027	0.9428
Zn	12.693±0.133	0.014±0.005	0.9493	2.315±0.184	0.886±0.035	0.9078
Ni	5.851±0.031	0.058±0.004	0.9971	3.752±0.365	1.323±0.044	0.7149
Pb	41.539±0.008	0.087±0.009	0.9998	2.554±0.227	5.840±0.029	0.8663
Cr	22.193±0.198	0.010±0.005	0.8957	1.935±0.105	0.878±0.022	0.9681

3.3. Wastewater treatment

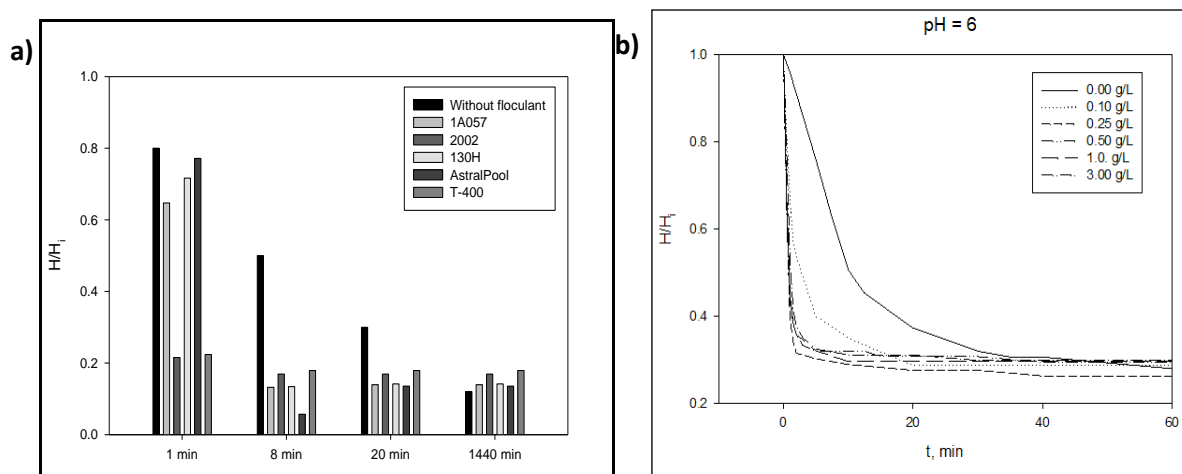
The treatment proposed consisted of two steps: one of precipitation and another of biosorption. The biosorption capacities were very limited at free pH (pH=0.7) as shown in Figure 1, which is in accordance with the results given by other authors (Malkoc et al., 2006; Priscila Aparecida Milani et al., 2018; Özer et al., 2004). For that reason, the pH values should be raised to the optimum pH for metals biosorption. In order to enhance biosorption capacities, it was considered that the pH 6 was the optimum, because the majority of metals (unless chromium and lead) presented a higher retention capacity at that pH (Figure 1).

The process could consist in a first step where NaOH would be added up to pH 6 and a subsequent flocculant addition, in order to accelerate the metal decantation. Finally, a step of biosorption in fixed-bed column could be carried out.

Different industrial commercial flocculants were tested. Figure 3a shows the behavior of each one. The ones which showed the best performance were F-2002 and T-400. Those flocculants showed that after one minute almost everything was decanted. The F-2002 was chosen as the best one because showed less particles in suspension and less turbidity.

Once the flocculant was chosen, the effect of the dose was investigated. Figure 3b shows the variation of the height of precipitate versus the decantation time for different doses of flocculant. According to the results, the optimum dose was 0.25 g/L.

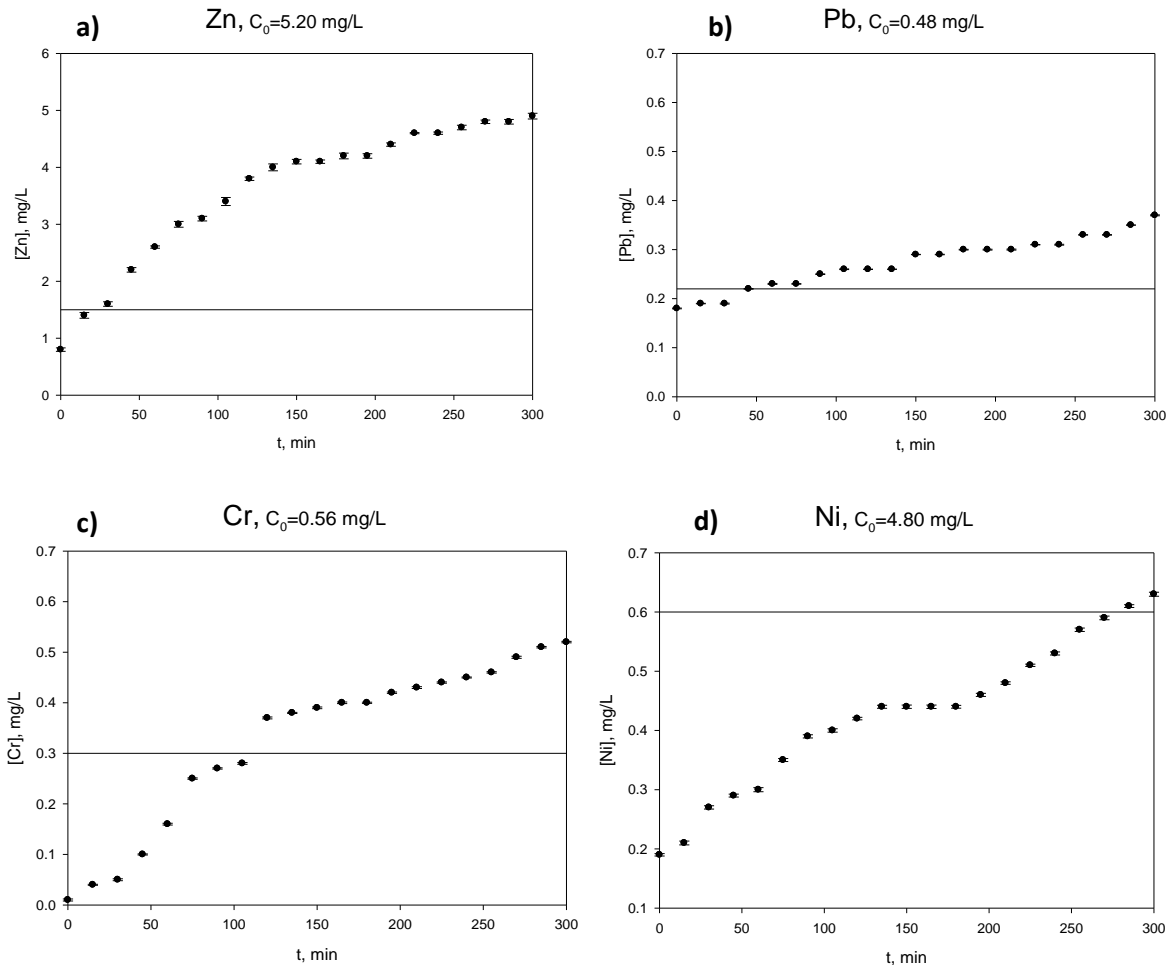
Figure 3: Height of precipitate with respect to initial height at different operating times a) using different commercial flocculants. b) for different flocculants concentrations using F-2002 flocculant.



After that, the biosorption in fixed-bed column was carried out. After raising the pH up to 6, only nickel, chromium, lead and zinc exceeded the limits fixed by the legislation. Therefore, only the concentration of those metals should be measured along the biosorption step.

Figure 4 shows the outlet concentration versus the operating time and the limit fixed by law for each metal. The metal that fixes the operating time is zinc because it is the one which reached the legal limit before. The obtained operating time was 30 minutes. These results were due to the diversity of compounds which were present in that kind of wastewater (Table 1), which influence the performance of the column.

Figure 4: Outlet concentrations versus time in fixed-bed column (•) and spill limit (–) for each metal. a) zinc, b) lead, c) chromium and d) nickel.



Xie et al. (2018) investigated a wastewater from the mining leaching process, which presented similar characteristics. They used sugarcane bagasse for the biosorption of heavy metals and obtained lower operating times than in the present study.

On the other hand, Table 1 shows the final characterization of water after the biosorption process. It was observed that only two parameters are higher than the values fixed by law. In this paper a possible treatment was proposed for these parameters. With respect to chemical oxygen demand (COD) and nitrates, they could be treated using electrochemical technology using Na_2SO_4 as supporting electrolyte. For the case of COD, Durán et al., (2018) obtained elimination percentages up to 88% using a non-active anode. With respect to nitrates, Djouadi Belkada et al., (2018) obtained a removal efficiency of 98% using a similar technology.

4. Conclusions

The hydrolyzed olive cake has the advantage of releasing negligible amounts of soluble compounds into the water compared to untreated olive cake. On the other hand, the material showed the greatest affinity for lead and the lowest for manganese. Olive cake presented biosorption capacities in the typical range of some similar biomass materials. Finally, it could be

concluded that treatment which combines a precipitation of metals at pH 6 (the use of flocculants is highly recommended in this step) and a biosorption is a proper system for the treatment of mining wastewater, resulting in greater removal percentages.

E-supplementary data for this work can be found in e-version of this paper online.

ACKNOWLEDGEMENTS

All authors are grateful to the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness for financial support received (Project CTM2016-75977-R).

The author Irene Iáñez-Rodríguez acknowledges the financial support provided by the Ministry of Education (Spain) through Research Grant FPU16/00223.

REFERENCES

- Abdolali, A., Ngo, H.H., Guo, W., Zhou, J.L., Zhang, J., Liang, S., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Liu, Y., 2017. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. *Bioresour. Technol.* 229, 78–87. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.01.016>
- Alhogbi, B.G., 2017. Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions. *Sustain. Chem. Pharm.* 6, 21–25. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2017.06.004>
- Ballester, A., Castro, L., Costa, M.C., Carlier, J., García-Roig, M., Pérez-Galende, P., Alvarez, A., Bertagnolli, C., Guibal, E., 2017. Design of remediation pilot plants for the treatment of industrial metal-bearing effluents (BIOMETAL DEMO project): Lab tests. *Hydrometallurgy* 168, 103–115. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2016.10.010>
- Bhatnagar, A., Kaczala, F., Hogland, W., Marques, M., Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Sillanpää, M., 2014. Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control-a review, *Environ. Sci. Pollut. R.* <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2135-6>



- Blázquez, G., Calero, M., Ronda, A., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2014. Study of kinetics in the biosorption of lead onto untreated and chemically treated olive stone. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2754–2760. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2013.11.003>
- Braga, R.M., Costa, T.R., Freitas, J.C.O., Barros, J.M.F., Melo, D.M.A., Melo, M.A.F., 2014. Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. *J. Therm. Anal. Calorim.* 117, 1341–1348. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3884-2>
- Brahmi, K., Bouguerra, W., Harbi, S., Elaloui, E., Loungou, M., Hamrouni, B., 2018. Treatment of heavy metal polluted industrial wastewater by a new water treatment process: ballasted electroflocculation. *J. Hazard. Mater.* 344, 968–980. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.11.051>
- Calero, M., Iáñez-Rodríguez, I., Pérez, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., 2018. Neural fuzzy modelization of copper removal from water by biosorption in fixed-bed columns using olive stone and pinion shell. *Bioresour. Technol.* 252, 100–109. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.12.074>
- Canet, R., Pomares, F., Cabot, B., Chaves, C., Ferrer, E., Ribó, M., Albiach, M.R., 2008. Composting olive mill pomace and other residues from rural southeastern Spain. *Waste Manage.* 28, 2585–2592. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2007.11.015>
- Castro, L., Blázquez, M.L., Gonzalez, F., Munoz, J.A., Ballester, A., 2017. Biosorption of Zn(II) from industrial effluents using sugar beet pulp and *F-vesiculosus*: From laboratory tests to a pilot approach. *Sci. Total Environ.* 598, 856–866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.138>
- Cen, K., Chen, D., Wang, J., Cai, Y., Wang, L., 2016. Effects of Water Washing and Torrefaction Pretreatments on Corn Stalk Pyrolysis: Combined Study Using TG-FTIR and a Fixed Bed Reactor. *Energy Fuels* 30, 10627–10634. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02813>



- Choińska-Pulit, A., Sobolczyk-Bednarek, J., Łaba, W., 2018. Optimization of copper, lead and cadmium biosorption onto newly isolated bacterium using a Box-Behnken design. *Ecotox. Environ. Safe.* 149, 275–283. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.12.008>
- Christoforou, E., Fokaides, P.A., 2016. A review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques. *Waste Manage.* 49, 346–363. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2016.01.012>
- Djouadi Belkada, F., Kitous, O., Drouiche, N., Aoudj, S., Bouchelaghem, O., Abdi, N., Grib, H., Mameri, N., 2018. Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 204, 108–115. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.04.068>
- Doyurum, S., Çelik, A., 2006. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *J. Hazard. Mater.* 138, 22–28. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.03.071>
- Durán, F.E., de Araújo, D.M., do Nascimento Brito, C., dos Santos, E.V., Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., 2018. Electrochemical technology for the treatment of real washing machine effluent at pre-pilot plant scale by using active and non-active anodes. *J. Electroanal. Chem.* 818, 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.029>
- ElMekawy, A., Diels, L., Bertin, L., De Wever, H., Pant, D., 2014. Potential biovalorization techniques for olive mill biorefinery wastewater. *Biofuels Bioprod. Bior.* 8, 283–293. <https://doi.org/10.1002/bbb.1450>
- Ferraz, A.I., Amorim, C., Tavares, T., Teixeira, J.A., 2015. Chromium(III) biosorption onto spent grains residual from brewing industry: equilibrium, kinetics and column studies. *Int. J. Environ. Sci. Te.* 12, 1591–1602. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0539-6>
- Fontana, I.B., Peterson, M., Cechinel, M.A.P., 2018. Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 660–670. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.005>



- García-Ibañez, P., Cabanillas, A., Sánchez, J.M., 2004. Gasification of hydrolyzed orujillo (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidised bed reactor. Preliminary results. *Biomass Bioenerg.* 27, 183–194. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2003.11.007>
- González, J.F., Román, S., Bragado, D., Calderón, M., 2008. Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production. *Fuel Process. Technol.* 89, 764–772. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2008.01.011>
- Hawari, A., Khraisheh, M., Al-Ghouti, M.A., 2014. Characteristics of olive mill solid residue and its application in remediation of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution: Mechanistic study. *Chem. Eng. J.* 251, 329–336. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.04.065>
- Herrero, M.L., Vallejo, M.D., Sardella, M.F., Deiana, A.C., 2015. Acid pretreatment of two phase olive mill waste to improve bioavailable sugars: conditions optimization using Response Surface Methodology. *Waste Biomass Valor.* 6, 37–44. <https://doi.org/10.1007/s12649-014-9336-1>
- Hethnawi, A., Manasrah, A.D., Vitale, G., Nassar, N.N., 2018. Fixed-bed column studies of total organic carbon removal from industrial wastewater by use of diatomite decorated with polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles. *J. Colloid Interf. Sci.* 513, 28–42. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2017.10.078>
- Iáñez-Rodríguez, I., Martín-Lara, M.Á., Blázquez, G., Pérez, A., Calero, M., 2017. Effect of torrefaction conditions on greenhouse crop residue: Optimization of conditions to upgrade solid characteristics. *Bioresour. Technol.* 244, 741–749. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.08.031>
- Jayaraman, K., Gokalp, I., Petrus, S., Belandria, V., Bostyn, S., 2018. Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 132, 225–236. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2018.02.003>



- Kalderis, D., Diamadopoulos, E., 2010. Valorization of Solid Waste Residues from Olive Oil Mills: A Review. *Terr. Aquat. Environ. Toxicol.* 4, 7–20.
- Krishnani, K.K., Meng, X., Christodoulatos, C., Boddu, V.M., 2008. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J. Hazard. Mater.* 153, 1222–1234. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.09.113>
- Kumar, S., Ghosh, P., 2018. Sustainable bio-energy potential of perennial energy grass from reclaimed coalmine spoil (marginal sites) of India. *Renew. Energ.* 123, 475–485. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.02.054>
- Kyzioł-Komosińska, J., Augustynowicz, J., Lasek, W., Czupioł, J., Ociński, D., 2018. *Callitriche cophocarpa* biomass as a potential low-cost biosorbent for trivalent chromium. *J. Environ. Manage.* 214, 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.010>
- Lama-Muñoz, A., Romero-García, J.M., Cara, C., Moya, M., Castro, E., 2014. Low energy-demanding recovery of antioxidants and sugars from olive stones as preliminary steps in the biorefinery context. *Ind. Crop. Prod.* 60, 30–38. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2014.05.051>
- Liu, X., Chen, Z.-Q., Han, B., Su, C.-L., Han, Q., Chen, W.-Z., 2018. Biosorption of copper ions from aqueous solution using rape straw powders: Optimization, equilibrium and kinetic studies. *Ecotox. Environ. Safe.* 150, 251–259. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.12.042>
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., Dundar, M., 2006. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *J. Hazard. Mater.* 138, 142–151. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.05.051>
- Martín-Lara, M.A., Rodríguez, I.L., Blázquez, G., Calero, M., 2011. Factorial experimental design for optimizing the removal conditions of lead ions from aqueous solutions by three

wastes of the olive-oil production. *Desalination* 278, 132-140.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.016>

Martín-Lara, M.A., Ronda, A., Zamora, M.C., Calero, M., 2017. Torrefaction of olive tree pruning: Effect of operating conditions on solid product properties. *Fuel* 202, 109–117.

<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.04.007>

Milani, P.A., Debs, K.B., Labuto, G., Carrilho, E.N.V.M., 2018. Agricultural solid waste for sorption of metal ions: part I---characterization and use of lettuce roots and sugarcane bagasse for Cu(II), Fe(II), Zn(II), and Mn(II) sorption from aqueous medium. *Environ. Sci. Pollut. R.* <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1615-0>

Özer, A., Özer, D., Özer, A., 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochem.* 39, 2183–2191. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2003.11.008>

Pérez, A., Martín-Lara, M.A., Gálvez-Pérez, A., Calero, M., Ronda, A., 2018. Kinetic analysis of pyrolysis and combustion of the olive tree pruning by chemical fractionation. *Bioresour. Technol.* 249, 557–566. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.10.045>

Petrović, M., Šoštarić, T., Stojanović, M., Petrović, J., Mihajlović, M., Čosović, A., Stanković, S., 2017. Mechanism of adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on the corn silk (*Zea mays* L.). *Ecol. Eng.* 99, 83–90. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2016.11.057>

Pouya, M.R., Behnam, S., 2017. Adsorption behavior of copper ions on alga *Jania adhaerens* through SEM and FTIR analyses. *Sep. Sci. Technol.* 52, 2062–2068. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1324492>

Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., 2018. Kinetic study of thermal degradation of olive cake based on a scheme of fractionation and its behavior

impregnated of metals. *Bioresour. Technol.* 261, 104–116.

<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.04.014>

Rwiza, M.J., Oh, S.-Y., Kim, K.-W., Kim, S.D., 2018. Comparative sorption isotherms and removal studies for Pb(II) by physical and thermochemical modification of low-cost agro-wastes from Tanzania. *Chemosphere* 195, 135–145.

<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.043>

Serrano, A., Feroso, F.G., Alonso-Fariñas, B., Rodríguez-Gutierrez, G., Fernandez-Bolaños, J., Borja, R., 2017. Olive mill solid waste biorefinery: High-temperature thermal pre-treatment for phenol recovery and biomethanization. *J. Clean. Prod.* 148, 314–323.

<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.01.152>

Singh, S., Shukla, S.R., 2017. Theoretical Studies on Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution Using Citrus limetta Peels. *Environ. Prog. Sustain.* 36, 864–872.

<https://doi.org/10.1002/ep:12526>

Vazquez-Palma, D.E., Netzahuatl-Muñoz, A.R., Pineda-Camacho, G., Cristiani-Urbina, E., 2017. Biosorptive removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by hass avocado (*Persea Americana* mill . Var . Hass) shell as an effective and low-cost biosorbent. *Fresen. Environ. Bull.* 26, 3501–3513.

Volesky, B., 2003. Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy* 71, 179–190.

[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00155-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00155-5)

Wang, C., Wang, H., 2018. Carboxyl functionalized *Cinnamomum camphora* for removal of heavy metals from synthetic wastewater-contribution to sustainability in agroforestry. *J. Clean. Prod.* 184, 921–928. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.004>



Xie, Y. duan, Xiong, W. li, Yu, J. xia, Tang, J.Q., Chi, R. an, 2018. Recovery of copper from metallurgical sludge by combined method of acid leaching and biosorption. *Process Saf. Environ. Prot.* 116, 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.02.017>

Yap, K.L., Lee, C.M., Gan, Y.L., Tang, T.K., Lee, Y.Y., Tee, T.P., Lai, O.M., 2018. High intrinsic biosorption efficiency of cattle manure on Cr(VI): A potential low-cost fibre-rich biosorbent. *Pertanika J. Sci. Technol.* 26, 193–214.

Zhang, T., Tu, Z., Lu, G., Duan, X., Yi, X., Guo, C., Dang, Z., 2017. Removal of heavy metals from acid mine drainage using chicken eggshells in column mode. *J. Environ. Manage.* 188, 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.11.076>

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Removal of Heavy Metals from Acid Mining Effluents by Hydrolyzed Olive Cake

AUTHORS: Fernández-González, R., Martín-Lara, M.A., Iáñez-Rodríguez, I., Calero, M.

Figure S1: TG and DTG curves of hydrolyzed olive cake.

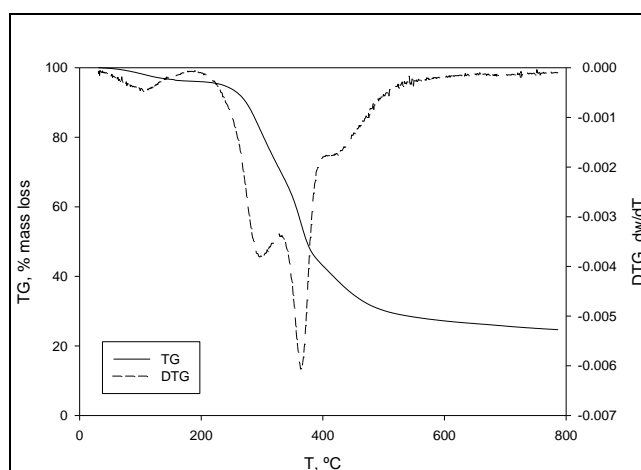
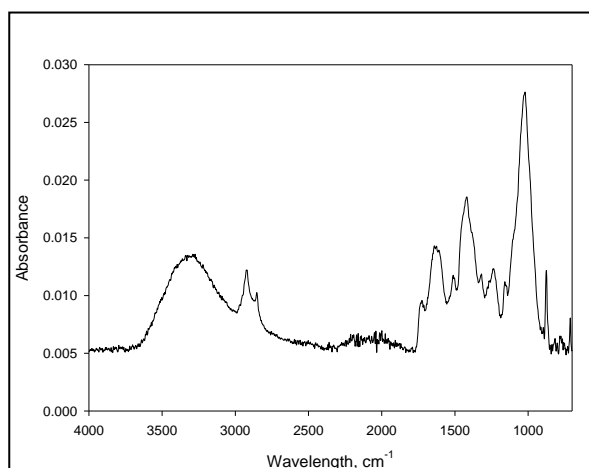


Figure S2: FT-IR spectra of olive cake.

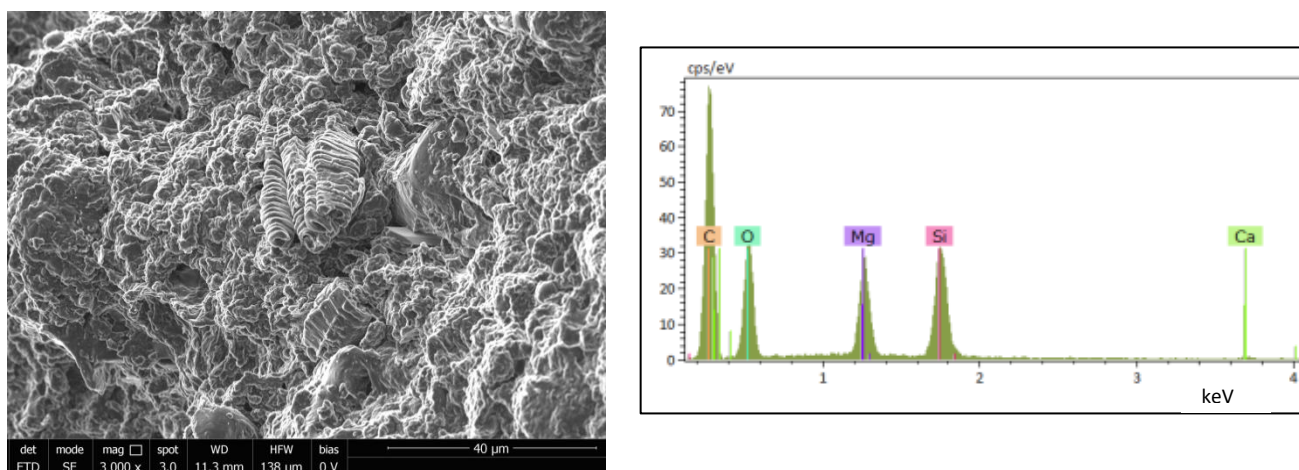


Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis (FT-IR) gives peaks at different wavelengths that could be related to pure inorganic and organic compounds. This methodology is a qualitative analysis and it is not quantitative. A FT-IR Spectrometer of Perkin-Elmer, model Spectrum 65 was used in the range of 4000-400 cm^{-1} of wavelength.

The IR spectrum is typical for lignocellulosic materials (Huang et al., 2018; Martín-Lara et al., 2017). A broad peak was observed around 3300 cm^{-1} which correspond to hydrogen bonds which

are characteristic of cellulose (Martín-Lara et al., 2017). The two peaks at wavelengths of 2920 and 2850 cm^{-1} respectively could be attributed to symmetric and asymmetric aliphatic (Iáñez-Rodríguez et al., 2017). The bands which appeared at wavelengths of 1600, 1509, and 1424 cm^{-1} indicated the presence of aromatic rings of phenyl skeleton (Huang et al., 2018). A strong band was observed at approximately 1070 cm^{-1} , which could be attributed to the existence of C-O bonds. Moreover, the peak observed at approximately 870 cm^{-1} appeared because the presence of β -glycosidic bonds among the cellulose units (Robles-García et al., 2018).

Figure S3: SEM of olive cake.



Scanning electro-microscopy (SEM) was used to examine the hydrolyzed olive cake after washing. The SEM micrograph of material was obtained using Phenom-World (Phenom G2 pro, The Netherlands).

It was observed that the biomass structure is lamellar with irregular shapes and with some pores. If hydrolyzed olive cake was compared with the untreated olive cake (Quesada et al., 2018), the hydrolyzed olive cake had a less porous structure. The micrographs also showed luminous and non-luminous areas, which indicated the presence of lithophile elements.

References

Huang, Y., Liu, H., Yuan, H., Zhan, H., Zhuang, X., Yuan, S., Yin, X., Wu, C., 2018. Relevance between chemical structure and pyrolysis behavior of palm kernel shell lignin. *Sci. Total Environ.* 633, 785–795. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.03.238>

Iáñez-Rodríguez, I., Martín-Lara, M.Á., Blázquez, G., Pérez, A., Calero, M., 2017. Effect of torrefaction conditions on greenhouse crop residue: Optimization of conditions to upgrade solid characteristics. *Bioresour. Technol.* 244, 741–749. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.08.031>

Martín-Lara, M.A., Ronda, A., Zamora, M.C., Calero, M., 2017. Torrefaction of olive tree



pruning: Effect of operating conditions on solid product properties. *Fuel* 202, 109–117.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.04.007>

Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., 2018. Kinetic study of thermal degradation of olive cake based on a scheme of fractionation and its behavior impregnated of metals. *Bioresour. Technol.* 261, 104–116. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.04.014>

Robles-García, M.Á., Del-Toro-Sánchez, C.L., Márquez-Ríos, E., Barrera-Rodríguez, A., Aguilar, J., Aguilar, J.A., Reynoso-Marín, F.J., Ceja, I., Dórame-Miranda, R., Rodríguez-Félix, F., 2018. Nanofibers of cellulose bagasse from Agave tequilana Weber var. azul by electrospinning: preparation and characterization. *Carbohydr. Polym.* 192, 69–74.
<https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2018.03.058>

CAPÍTULO 3:

APLICACIÓN DE LA
BIOSORCIÓN CON ORUJILLO
HIDROLIZADO AL
TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES DEL SECTOR DE
FERTILIZANTES

CAPITULO 3. APLICACIÓN DE LA BIOSORCIÓN CON ORUJILLO HIDROLIZADO AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DEL SECTOR DE FERTILIZANTES

1. INTRODUCCIÓN

Algunos de los problemas ambientales más importantes de la sociedad actual son el agotamiento de los recursos terrestres, la sobreproducción de residuos, la contaminación del medio y la concentración de gases de efecto invernadero. Poniendo el foco de atención en la sobreproducción de residuos, en la actualidad se está trabajando en la búsqueda de nuevas tecnologías para su valorización. Una de las valorizaciones con resultados más satisfactorios es su uso como material adsorbente. Dentro de este campo toma importancia el tratamiento de aguas residuales, con particularidad en las contaminadas con metales pesados, donde la adsorción se plantea como uno de los métodos más apropiados. En este sentido, los adsorbentes de carbón activado han sido los materiales más utilizados, pero son relativamente costosos. Hoy en día, el estudio de la adsorción con residuos agrícolas o biosorción está aumentando. Por ejemplo, la paja de arroz ha sido probada como biosorbente de Cu (II), los cacahuetes demostraron ser buenos biosorbentes para la eliminación de Pb (II) y la cáscara de pistacho eliminó Cr (VI) satisfactoriamente.

En España toma importancia la valorización de residuos sólidos derivados de la industria del aceite de oliva. La reducción de la gran cantidad de desechos sólidos generados durante cada año por la industria del aceite de oliva ayudaría en el desarrollo de la economía circular. Los residuos sólidos generados a partir de los procesos de producción de aceite de oliva son típicamente alperujo y orujillo. En la bibliografía se encuentran diversos trabajos sobre el uso directo de estos residuos sólidos como biosorbentes para la eliminación de metales pesados. Recientemente, han ganado un interés creciente los procesos de tratamiento para la extracción simultánea de compuestos de valor añadido y el uso de sólidos residuales como biosorbentes o la combinación de etapas de biosorción y el uso de desechos residuales como combustible.

La mayoría de los trabajos sobre biosorción se realizan utilizando aguas residuales sintéticas con colorantes, metales y otros contaminantes. En este contexto, el propósito

de esta investigación es analizar el uso del orujillo hidrolizado con el fin de determinar su potencial como biosorbente para la eliminación de cobre de aguas residuales de la industria de fertilizantes. El orujillo se sometió a una hidrólisis previa, consiguiendo de esta forma obtener dos grandes ventajas: 1) extraer los compuestos de interés antes de usarlos como biosorbentes (principalmente azúcares, fenoles y polioles); 2) evitar la liberación de materia orgánica en las aguas residuales que han sido tratadas por biosorción.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización y preparación del orujillo hidrolizado

El orujillo se proporcionó por una industria olivarera situada en Jaén (España). Después del tratamiento hidrotérmico, tal y como se describe en el capítulo 2 de esta tesis, el residuo sólido se recuperó por filtración y se secó a temperatura ambiente hasta peso constante. Este material hidrolizado fue completamente caracterizado en el capítulo 2 de la presente Tesis Doctoral.

2.2. Análisis físico-químico del agua residual

Las aguas residuales de la industria de fertilizantes se obtuvieron de una empresa ubicada en Granada (España). Esta empresa produce fertilizantes a base de cobre, y como resultado, las aguas residuales derivadas de esta planta industrial tienen una alta concentración en iones de cobre. La Tabla 3.1 muestra las principales características de las aguas residuales de la industria de fertilizantes.

La concentración de metales se midió con un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 200 (Figura 1.4). Para la determinación del pH, conductividad y sólidos disueltos totales (TDS) se usó un multímetro portátil Crison MM40+ (Figura 2.5). Para la medición de nitratos, fosfatos, sulfatos y turbidez se usó un fotómetro multiparamétrico HANNA Instruments, modelo HI83399 (Figura 2.4). Para determinar la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se utilizó la norma ISO 6060:1989 siguiendo el método del dicromato. El análisis de Carbono orgánico total (TOC) y Carbono inorgánico (IC) se realizó con un equipo Shimadzu TOC-VCSH (Figura 2.6). Para determinar los sólidos totales, sólidos en suspensión y sólidos sedimentables, se siguieron las normas UNE-77030:2015, UNE-77034:2019 y UNE-77032:2002, respectivamente.

Tabla 3.1. Principales características del agua residual de la industria de fertilizantes.

Parámetro	Agua inicial
Análisis visual	Color azulado
Densidad, kg/m ³	1013,5
Conductividad, μS/cm	24,6
pH	6,04
Sólidos totales, g/L	15,2
Sólidos en suspensión, mg/L	68,1
Sólidos disueltos totales, g/L	3,4
Sólidos sedimentables, ml/L	6,1
Demanda Química de Oxígeno, mg O ₂ /L	7568
Carbono Inorgánico, mg/L	36,4
Carbono Orgánico Total, mg/L	76,3
Turbidez, NTU	439
Amonio, mg/L	2
Nitratos, mg NO ₃ ⁻ /L	0,08
Sulfatos, mg SO ₄ ²⁻ /L	229,2
Fosfatos, mg PO ₄ ³⁻ /L	180
Cobre, mg/L	198,36
Zinc, mg/L	4,25

2.3. Experimentos de biosorción en continuo usando columnas de lecho fijo

Los experimentos de biosorción se realizaron en columnas de lecho fijo de vidrio pyrex a escala de laboratorio de 1,5 cm de diámetro interno y 23 cm de longitud (Figura 1.3). Las columnas se llenaron con 18 gramos de orujillo hidrolizado. El agua residual a tratar se hizo pasar a través de la columna en flujo ascendente y a un caudal constante. Las aguas residuales se bombearon a la columna con una bomba peristáltica Dinko (modelo D-21V). Cada 15 minutos, se recogió una muestra del efluente y se analizó usando un espectrofotómetro de absorción atómica.

Se estudiaron diferentes configuraciones basadas en el uso de una, dos, tres o cuatro columnas en serie. Además, como la capacidad de biosorción depende de factores

operativos como el caudal, también se realizaron algunas pruebas a tres caudales diferentes (2, 4 y 8 ml / min).



Figura 3.1. Dispositivo experimental de columnas en serie.

Finalmente, se evaluó el efecto de la adición de columnas usando resinas comerciales. Concretamente, se utilizaron una resina de intercambio ácido-cación débil (Dowex MAC-3) y un adsorbente polimérico (Amberlite XAD-4). Estas nuevas resinas se seleccionaron de acuerdo con sus características físicas y químicas (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Características de las resinas comerciales.

Características	Dowex MAC-3	Amberlite XAD-4
Tipo de material	Cación-ácido débil	Adsorbente polimérico
Matriz	Polímero acrílico (macroporoso)	Poliestireno-divinil benceno
Grupo funcional	Ácido carboxílico	-
Forma iónica	Forma H ⁺	-
Tamaño de partícula, μm	300-1200	490-690
Capacidad, meq/mL	3,8	-
Contenido en agua, %	44-52	54-60
Densidad, g/L	750	1010-1030
pH de operación	4-14	-

Las diferentes disposiciones y configuraciones usadas se detallan a continuación:

- Opción 1: tres columnas con orujillo hidrolizado.



- Opción 2: dos columnas con orujillo hidrolizado + una columna con Dowex MAC-3.
- Opción 3: dos columnas con orujillo hidrolizado + una columna con Amberlite XAD-4.
- Opción 4: dos columnas con orujillo hidrolizado + una columna con Dowex MAC-3 + una columna con Amberlite XAD-4.

2.4. Análisis y modelado de las curvas de ruptura

El comportamiento dinámico del proceso de biosorción en columnas de lecho fijo se evalúa a partir de la curva de ruptura. La curva de ruptura relaciona la concentración en el efluente normalizada (relación entre la concentración de cobre del efluente y la concentración de cobre inicial) con el tiempo de contacto. La curva tiene dos valores de tiempo característicos: el tiempo de ruptura, momento en que la concentración del efluente alcanza su concentración máxima permisible (límite legal); el tiempo de agotamiento o saturación, momento en que la concentración del efluente alcanza aproximadamente el 95% de la concentración de la alimentación. Los parámetros característicos de las curvas de biosorción se describen en la Tabla 1.2 de esta tesis.

Por otro lado, para el diseño de una columna de biosorción, las ecuaciones basadas en la transferencia de masa suelen ser complejas y requieren un método numérico riguroso para su resolución, por lo que se han desarrollado varios modelos matemáticos más simples para la predicción del comportamiento del proceso de biosorción en columna. La Tabla 3.3 describe cuatro modelos frecuentemente utilizados en bibliografía.

2.5. Ciclos de biosorción-desorción

Un aspecto importante en un proceso de biosorción es la regeneración del biosorbente y, en consecuencia, su reutilización en sucesivos ciclos de biosorción-desorción. La desorción del metal retenido por el biosorbente se suele llevar a cabo utilizando agentes desorbentes que, generalmente, suelen ser soluciones de ácidos o bases. Estos agentes desorbentes tienen un comportamiento diferente dependiendo del sistema biosorbente-metal al cual se esté aplicando.

Tabla 3.3. Modelos matemáticos para la predicción de las curvas de biosorción

Ecuación	Parámetros	Referencia
$\frac{C}{C_0} = e^{K_{AB}C_0t - \frac{K_{AB}N_0Z}{v}}$	<p>K_{AB}: constante cinética, L/mg·min</p> <p>N_0: capacidad de adsorción volumétrica, mg/L</p> <p>v: velocidad de flujo lineal, cm/min</p> <p>Z: altura de relleno, cm</p>	Bohart and Adams, 1920
$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_0 m - C_0 V_{eff})\right)}$	<p>K_{Th}: constante cinética, mL/min·mg</p> <p>q_0: máxima concentración de soluto en la fase sólida, mg/g</p>	Thomas, 1944
$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN}(\tau - t))}$	<p>K_{YN}: constante cinética, min⁻¹</p> <p>τ: tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial</p>	Yoon and Nelson, 1984
$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 V_{eff}}{q_0 m}\right)^a}$	a: parámetro empírico	Yan et al., 2001

Tabla 3.4. Parámetros característicos de las curvas de desorción.

Ecuación	Parámetros
$q_{d\ total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_f dt$	<p>$q_{d,\ total}$: cantidad total de metal adsorbido en cada ciclo, mg</p> <p>C_f: concentración de metal desorbida, mg/L</p>
$q_{de} = \frac{q_{d\ total}}{m}$	q_{de} : capacidad de desorción en el equilibrio, mg/g
$\%E = \frac{q_{de}}{q_i + q_e}$	<p>E: porcentaje de desorción, %</p> <p>q_i: cantidad de metal retenida en la superficie del sólido después de cada ciclo de desorción, mg/g</p>

En este caso, se probaron diferentes agentes desorbentes en un sistema discontinuo utilizando orujillo hidrolizado saturado en cobre, con el fin de obtener que desorbente funcionaba mejor para el sistema orujillo hidrolizado-cobre. En un vaso de precipitado de 100 ml se añadieron 50 ml de desorbente y 5 g del material cargado de cobre, durante 1



h. Tras obtenerse el desorbente que funcionaba mejor en este caso, se probaron diferentes concentraciones en columnas de lecho fijo en experimentos continuos. Una vez se obtuvo la mejor concentración de desorbente, se realizaron cuatro ciclos de biosorción-desorción. Los parámetros característicos de las curvas de desorción se describen en la Tabla 3.4.

2.6. FTIR, superficie BET y análisis SEM

La espectroscopía FTIR (PerkinElmer, Spectrum 65) se utilizó como técnica para identificar los grupos funcionales químicos presentes en el adsorbente nativo, adsorbente después de un ciclo de adsorción y adsorbente después de un ciclo de adsorción y uno más de desorción.

La superficie específica se midió mediante el método Brunner-Emmet-Teller (BET), mientras que la porosidad se analizó mediante porosimetría basada en el cálculo de las isotermas de adsorción-desorción con nitrógeno y argón, utilizando un equipo ASAP 2420.

La estructura de la superficie de los materiales y el análisis de la composición de la superficie se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (HITACHI, S-510).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Biosorción con columnas en serie

En los sistemas de adsorción a gran escala, generalmente se opera con varias columnas en serie. En esta configuración, incluso cuando la capacidad de adsorción de la primera columna se agota, el tratamiento continúa en las siguientes columnas a medida que la zona de transferencia de materia migra a las columnas posteriores.

El objetivo del estudio fue analizar si la configuración de columnas en serie ofrece o no ventajas sobre una sola columna. De acuerdo con los parámetros calculados, los mejores resultados se obtuvieron trabajando con tres columnas ya que se obtuvo una mayor capacidad de biosorción de cobre para el tiempo de saturación. En esta configuración en serie, se consiguió el uso máximo del biosorbente. Por ejemplo, la capacidad de biosorción a tiempo de saturación fue de 5,29, 5,86, 8,01 y 7,08 mg/g cuando se usaron una, dos, tres y cuatro columnas consecutivas, respectivamente.

Por tanto, para el tratamiento efectivo de estas aguas residuales industriales en las condiciones de operación, se necesita un mínimo de dos columnas en serie, lo que



permitiría un tiempo de ruptura de 100 minutos. Tres o cuatro columnas consecutivas aumentan los tiempos de ruptura y saturación, como se esperaba, así como también se aumenta la capacidad de biosorción de cobre, lo que puede deberse a un aumento en el número de sitios de unión disponibles para la biosorción de cobre y a un aumento en el tiempo de contacto del cobre y el orujillo hidrolizado.

Si se comparan los resultados de tres y cuatro columnas, el mejor comportamiento del biosorbente se ha alcanzado con tres columnas ya que la capacidad de biosorción era máxima y, por lo tanto, un aumento en el número de columnas daría como resultado una extensión de los tiempos de funcionamiento (tiempos de ruptura y saturación), pero no una mejora de la retención de cobre por gramo de sólido.

3.2. Efecto del caudal en la biosorción

Una vez se eligió la mejor configuración de columnas en serie (tres columnas consecutivas), se estudió el efecto del caudal de alimentación en la eliminación de cobre. De acuerdo con los parámetros calculados de las curvas de ruptura, los mejores resultados se obtuvieron trabajando con un caudal de 2 ml/min. A medida que disminuye el caudal de alimentación, disminuye la concentración de cobre del efluente y aumenta la eliminación de cobre (8,01 mg/g trabajando con un caudal de 2 ml/min frente a 0,51 mg/g a un caudal de 8 mL/min). Este efecto puede deberse a que, para un caudal menor, el cobre tiene más tiempo para interactuar con el orujillo hidrolizado y se obtiene una mayor eliminación del cobre. De manera similar, cuando el caudal aumentó, el porcentaje retenido de cobre disminuyó significativamente, de 54,1% a caudal de 2 ml/min a 8,4% a un caudal de 8 mL/min. En una tendencia similar, el tiempo de saturación disminuyó significativamente al aumentar el caudal. Por ejemplo, a medida que el caudal disminuyó de 8 a 2 mL/min, el tiempo de saturación aumentó de 210 a 1320 min. Además, cuando el sistema funcionaba con un caudal de 4 u 8 mL/min, el límite legal (que se estableció en el punto de ruptura) de concentración de cobre en el efluente se superaba. Los resultados también mostraron que no existe una correlación lineal entre el caudal y la concentración del efluente.

Finalmente, si se compara el comportamiento del sistema de biosorción en discontinuo y en continuo, se obtiene una mejor capacidad de biosorción cuando la operación se lleva a cabo de forma discontinua. En un estudio anterior (capítulo 1), la capacidad máxima de biosorción obtenida en discontinuo fue de 30,03 mg/g, que es prácticamente cuatro veces



mayor que en las pruebas realizadas en columna. Esto se debe principalmente a dos motivos, por un lado, a que en la columna hay un tiempo de contacto insuficiente entre el orujillo hidrolizado y los iones de cobre, y por otro, a que al ser un agua residual real contiene otros contaminantes y propiedades diferentes a una disolución preparada en el laboratorio con agua destilada.

3.3. Modelos de simulación de las curvas de ruptura

Como se comenta anteriormente, se han desarrollado modelos simples para la predicción de las curvas de ruptura. En este caso, se han aplicado los modelos Adams-Bohart, Dosis-Respuesta, Thomas y Yoon-Nelson para describir y simular las curvas de ruptura para la configuración elegida (tres columnas en serie con orujillo hidrolizado, con un caudal de 2 mL/min). En general, se encontraron buenos coeficientes de correlación para los cuatro modelos estudiados. Los valores de la adsorción máxima de cobre obtenida con los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta fueron muy similares al valor experimental. El valor del tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial obtenido con el modelo Yoon-Nelson (708 min) es similar al valor experimental (705 min). Con respecto al modelo de Adams-Bohart, también mostró altos coeficientes de correlación, sin embargo, es importante indicar que, para este modelo en particular, solo se usaron en el ajuste los datos experimentales hasta el punto de ruptura.

Si se comparan las curvas de ruptura experimentales con las obtenidas a partir de los modelos, se observa que el modelo de Dosis-Respuesta ajusta muy bien la curva de ruptura experimental, lo que sugiere que este modelo es adecuado para describir el funcionamiento de la columna y para ser utilizado en un futuro escalado del proceso.

3.4. Efecto del uso de resinas comerciales tras el orujillo

En este apartado, se analizó la posibilidad de reemplazar el orujillo de la última columna por resinas comerciales actualmente utilizadas en la purificación de diferentes aguas residuales. Para dilucidar la mejor opción para la purificación del efluente de la industria de fertilizantes en términos de concentración de cobre. De acuerdo con los resultados, poner tres columnas en serie de orujillo hidrolizado (opción 1) es la mejor opción si la eliminación del cobre fuera el objetivo principal. En otras opciones probadas, se encontraron concentraciones de cobre más altas en el efluente. En particular, Dowex MAC-3 mostró los peores resultados, ya que se obtuvo un efluente con una alta concentración de cobre durante todo el tiempo de operación (una concentración de cobre

superior al límite legal de vertido). Esto puede ser debido a la selectividad relativamente alta de la resina para otros cationes como Na^+ o Ca^{2+} (no evaluados en este trabajo), o también al cambio de pH debido a la liberación de H^+ durante el intercambio iónico. Amberlite XAD-4 mostró mejores resultados que Dowex MAC-3 pero no tan buenos como el orujillo hidrolizado. Algunos autores han propuesto la funcionalización de las resinas de Amberlite para aumentar el rendimiento de esta resina para la eliminación de metales pesados y para obtener ventajas en términos de estabilidad mecánica y regeneración durante múltiples ciclos de sorción-desorción. Además, si se comparan otros parámetros del efluente, se logra una mejor eliminación de sulfatos y fosfatos con la opción 1. Sin embargo, otros aniones como fosfatos fueron mejor eliminados por Amberlite XAD-4 (opciones 3 y 4). En cualquier caso, no se observaron grandes extracciones de aniones. Ahora, si se estudian las sustancias orgánicas los mejores resultados para la demanda química de oxígeno, carbono orgánico e inorgánico y turbidez se obtuvieron con las resinas estudiadas (opción 2, 3 y 4). En particular, una combinación de Dowex MAC-3 y Amberlite XAD-4 ofreció una alta reducción de estos parámetros, pero se debería realizar una evaluación económica antes de tomar una decisión.

3.5. Pruebas de desorción-regeneración

En este apartado, se estudió la regeneración del biosorbente. Según resultados de trabajos anteriores, el cobre se desorbe de manera eficiente utilizando HCl como agente desorbente, por lo que se eligió como agente químico para las siguientes pruebas. Primero, se estudió la concentración óptima de HCl para el proceso de regeneración en condiciones dinámicas. En general, un aumento en la concentración de HCl aumentó la desorción de iones de cobre. Sin embargo, la eficiencia de desorción mostró un valor prácticamente constante para concentraciones de HCl superiores a 0,5 M. Por lo tanto, se encontró que la concentración óptima de HCl para los ensayos de desorción era 0,5 M.

Se realizaron ensayos de ciclos de biosorción-desorción, obteniendo que la eficiencia de biosorción del orujillo hidrolizado disminuyó después de cada ciclo de regeneración. Las curvas de desorción mostraron una alta tasa de desorción, con un pico que aparece rápidamente donde la concentración de cobre aumentó hasta 1900 mg/L, seguido de una disminución rápida de la concentración antes de los 45 minutos de tiempo de operación. Además, se observó una disminución en la concentración del pico a medida que aumentaba el número de ciclos. El porcentaje de desorción después del primer ciclo fue



del 86.0% y se redujo gradualmente al 67.1% después de cuatro ciclos consecutivos. La causa principal de la reducción de la adsorción podría ser la degeneración química de los grupos funcionales por el ácido.

El factor de concentración, CF_p es un parámetro importante que relaciona la concentración máxima de pico (C_p , mg/L) y la concentración de cobre inicial (C_0 , mg/L). Se busca un alto CF_p porque indica que la desorción del metal ocurre en un corto período de tiempo y generalmente implica un bajo volumen de agente desorbente. En este trabajo, los resultados muestran que el valor de CF_p disminuye gradualmente con los ciclos, lo que confirma la disminución en la eficiencia del proceso.

Finalmente, dado que el proceso de desorción ocurre rápidamente, para optimizar el funcionamiento de la columna y minimizar el consumo de ácido se realizó un estudio sobre su consumo. Para ello, se obtuvo el volumen de agente desorbente consumido para alcanzar un 90% o 100% de desorción. Según los resultados, aproximadamente el 42-52% del volumen total de HCl permite alcanzar el 90% de la desorción máxima, mientras que la extracción del 10% del cobre restante necesita aproximadamente el 48-58% del volumen total de HCl. Desde una perspectiva económica, no es interesante recuperar todo el cobre posible (100% de la desorción máxima obtenida) ya que hay un aumento muy alto del consumo de HCl para aumentar la desorción del 90% al 100%.

Para explicar mejor el mecanismo de adsorción-desorción se realizaron algunas pruebas de caracterización del adsorbente antes y después de los experimentos. Los espectros FTIR muestran picos similares. No obstante, una comparación de los espectros de adsorbente antes y después de la adsorción mostró una disminución en la intensidad de las bandas de absorción, lo que se puede atribuir a la interacción de iones de cobre con grupos funcionales del adsorbente. Además, se observaron algunos cambios en los números de onda asignados a los grupos funcionales existentes. Por ejemplo, la banda de absorción amplia a 3310 cm^{-1} se desplazó a números de onda más altos (3330 cm^{-1}) después de la adsorción de cobre, lo que puede indicar que quizás algunos de los enlaces O-H se rompieron para adsorber iones de cobre. Sin embargo, los principales cambios se observaron en la banda de intensidad media en el rango de $1780\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, que se vio notablemente afectada. Por ejemplo, el gran pico a 1610 cm^{-1} se desplazó a números de onda más altos (1650 cm^{-1}) y se debilitó considerablemente después de la adsorción de iones de cobre. Los resultados sugieren que los protones ácidos de los grupos hidroxilo y



carboxilo son las principales causas de eliminación de cobre por el orujillo hidrolizado. Con respecto a la desorción, también se encontraron algunos cambios. Por ejemplo, la banda de absorción amplia asignada al estiramiento de los grupos OH se cambió nuevamente a 3310 cm^{-1} , el pico a 1728 cm^{-1} aumentó notablemente, el gran pico a 1610 cm^{-1} se desplazó a números de onda más altos (1650 cm^{-1}), el pico a 1512 cm^{-1} se amplió. Estos resultados sugieren que el HCl tenía una buena eficiencia de desorción ya que se observó un espectro similar al del adsorbente nativo con mayor intensidad.

También se determinaron las áreas superficiales de BET, los volúmenes de poro y los tamaños de poro del adsorbente antes y después de la adsorción y desorción. Los tres parámetros mostraron valores diferentes. Antes de la adsorción, el adsorbente mostró un área de BET de $0,643\text{ m}^2/\text{g}$, un área total de poros de $0,321\text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poros de $1,18 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ y un tamaño de poro promedio de $8,17\text{ nm}$. Después de la adsorción de cobre, tanto el área superficial como el volumen disminuyeron hasta $0,616\text{ m}^2/\text{g}$ (área total en poros $0,309\text{ m}^2/\text{g}$) y $1,10 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Esta disminución puede deberse a la ocupación de poros por iones de cobre.

Finalmente, las micrografías SEM de adsorbente antes y después de la adsorción de iones de cobre y después de la adsorción y posterior desorción que el adsorbente tenía una superficie irregular que contenía poros con diferentes formas y tamaños. Los poros inferiores y la menor irregularidad se detectaron después de la desorción. Esto sugiere que la desorción por HCl suavizó la estructura rugosa del orujillo hidrolizado disminuyendo su área superficial como se indicó anteriormente. Esto podría explicar la disminución en la eliminación de cobre en los sucesivos ciclos de adsorción-desorción, además de que la desorción de cobre no fue completa y algunos sitios activos permanecen ocupados.

3.6. Costes de operación

Finalmente, se estimaron los costes operativos o de procesamiento del tratamiento de las aguas residuales de fertilizantes mediante biosorción con orujillo hidrolizado. En general, la adsorción con orujillo requiere una inversión de capital similar a la del proceso de adsorción con carbón activado comercial o resinas, ya la instalación de tratamiento (columnas, tubos, bombas, etc.) es similar en todos los casos. Sin embargo, los costes de operación son diferentes, principalmente por el bajo costo del adsorbente y la alta capacidad de adsorción de los carbones activados. Se estimó el costo operativo de una

instalación de tratamiento que utiliza orujillo hidrolizado (referida a un m³ de agua residual tratada).

Estos costes incluyen principalmente:

1) el costo del material (orujillo hidrolizado) se estimó entre 4,00 € y 4,50 € por m³ de agua tratada;

2) la preparación del adsorbente (hidrólisis térmica a 30°C) se calculó en aproximadamente 1,00 €/m³;

3) el secado (incluido el secado después de la hidrólisis y la desorción) se estimó entre 8,50 € y 10,00 € por m³ de agua tratada dependiendo del sistema de secado utilizado y

4) la desorción de cobre para preparar el adsorbente para el siguiente ciclo de adsorción (de acuerdo con nuestro cálculo podría tener un costo entre 10 y 20 €/m³).

Además, después de la desorción, habría una solución ácida concentrada en iones de cobre que se tendría que gestionar o recuperar. Por su parte, el sólido agotado se puede reciclar en una planta industrial como la industria del cemento, por ejemplo, utilizando el material como biocombustible, también se puede incinerar para transformarlo en calor y electricidad o, en el peor de los casos, puede eliminarse en un vertedero (con su costo correspondiente).

4. ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se adjunta el artículo derivado de este trabajo de investigación

Fernández-González, R.; Martín-Lara, M.A.; Blázquez, G.; Tenorio, G.; Calero, M. Hydrolyzed olive cake as novel adsorbent for copper removal from fertilizer industry wastewater. *Journal of Cleaner Production*, Under Review.

Indicios de Calidad

Factor de Impacto: 6.395.

- Categoría: Green & Sustainable Science & Technology. Ranking: 6/35 (Q1).
- Categoría: Engineering, Environmental. Ranking: 8/52 (Q1).
- Categoría: Environmental Sciences. Ranking: 18/250 (Q1).

Cleaner Production Elsevier Editorial System(tm) for Journal of
Manuscript Draft

Manuscript Number: JCLEPRO-D-19-11853R1

Title: HYDROLYZED OLIVE CAKE AS NOVEL ADSORBENT FOR COPPER REMOVAL FROM
FERTILIZER INDUSTRY WASTEWATER

Article Type: Original article

Keywords: Adsorption; Copper; Fertilizer industry; Low-cost adsorbents;
Wastewater treatment.

Corresponding Author: Dr. M.A. Martín-Lara,

Corresponding Author's Institution: University of Granada

First Author: R. Fernández-González

Order of Authors: R. Fernández-González; M.A. Martín-Lara; G. Blázquez;
G. Tenorio; M. Calero

Abstract: Olive cake, a solid waste resulting of olive-oil industry, was recycled as adsorbent material for the decontamination of real fertilizer industry wastewater. Particularly, adsorption behavior of system working with columns in series and effect of flow rate on the removal of copper have been studied. The material exhibited good adsorption capacity. The best results were obtained by working with three columns (adsorption capacity at exhaustion time was $8.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). At lower flow rate, higher removal of copper was obtained. Different models were analyzed to fit breakthrough curve and determine characteristic parameters of the system. Among all mathematical models studied, Dose-Response model fitted better the experimental data. The effect of addition of packed-bed columns with commercial resins (Amberlite XAD-4 and Dowex MAC-3) was also evaluated. Amberlite XAD-4 showed better results than Dowex MAC-3 but not as good as hydrolysed olive cake. For regeneration and reuse of adsorbent, hydrochloric acid was investigated as eluting agent. Four adsorption-desorption cycles were performed with 0.5 M HCl. The desorption curves showed a high desorption rate. Also, the removal efficiencies changed when adsorption-desorption cycles were conducted. Overall, results suggested that hydrolyzed olive cake waste will be useful for future scale-up for the removal of copper (II) of fertilizer wastewater.

Hydrolyzed Olive Cake as Novel Adsorbent for Copper Removal from Fertilizer Industry Wastewater

AUTHORS: R. Fernández-González, M. A. Martín-Lara *, G. Blázquez, G. Tenorio, M. Calero

Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada. Avda. Fuentenueva, s/n 18071 Granada (Spain).

*Corresponding author

ABSTRACT

Olive cake, a solid waste resulting of olive-oil industry, was recycled as adsorbent material for the decontamination of real fertilizer industry wastewater. Particularly, adsorption behavior of system working with columns in series and effect of flow rate on the removal of copper have been studied. The material exhibited good adsorption capacity. The best results were obtained by working with three columns (adsorption capacity at exhaustion time was $8.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). At lower flow rate, higher removal of copper was obtained. Different models were analyzed to fit breakthrough curve and determine characteristic parameters of the system. Among all mathematical models studied, Dose-Response model fitted better the experimental data. The effect of addition of packed-bed columns with commercial resins (Amberlite XAD-4 and Dowex MAC-3) was also evaluated. Amberlite XAD-4 showed better results than Dowex MAC-3 but not as good as hydrolysed olive cake. For regeneration and reuse of adsorbent, hydrochloric acid was investigated as eluting agent. Four adsorption-desorption cycles were performed with 0.5 M HCl. The desorption curves showed a high desorption rate. Also, the removal efficiencies changed when adsorption-desorption cycles were conducted. Overall, results suggested that hydrolyzed olive cake waste will be useful for future scale-up for the removal of copper (II) of fertilizer wastewater.

Keywords: *Adsorption; Copper; Fertilizer industry; Low-cost adsorbents; Wastewater treatment.*

1. INTRODUCTION

Some of the most important environmental issues of the global society are the destruction of terrestrial resources, overproduction of waste, pollution of air and water and concentration of greenhouse gasses. In relation to overproduction of waste, it is important to investigate new



practices to take advantage of waste to obtain value-added compounds, to use them in construction, as fuels, as adsorbents, as catalyst, among others (Das and Mohanty, 2019; Gómez-Mejía et al., 2019; Gupta et al., 2019; Tarbay et al., 2019). Regarding to application as adsorbent materials, the remediation of water pollution and, especially, treatment of wastewaters contaminated with heavy metals is of particular interest. The release of large quantities of heavy metals into water bodies has become a serious environmental problem since it creates a serious health threat to living organisms in an ecosystem, mainly due to their toxic nature (Fu and Wang, 2011; Igiri et al., 2018). The threat is also for human health, due to their bioaccumulation in the food chains as a result of the non-biodegradable state of the heavy metals. Consequently, remediation of wastewaters contaminated with heavy metals requires special attention to protect the different environmental compartments (air, biota, soil, water).

In the literature there are lots of techniques applied for the decontamination of heavy metals from wastewaters, the most used include adsorption, chemical precipitation, ion-exchange and membrane filtration (Barakat, 2011; Chen, 2012). Perhaps adsorption is one of the most appropriate method (Krstić et al., 2018). In this sense, activated carbon adsorbents have been the most used adsorbent materials, but they are relatively costly (Fu and Wang, 2011). Nowadays, the study of the adsorption using agricultural or agro-industrial waste is increasing. For example, rice straw has been probed as adsorbent of Cu(II). In this work, authors reported a maximum adsorption capacity of rice straw of 18.4 mg·g⁻¹ (Singha and Das, 2013). Also, peanuts demonstrated to be good solid materials for the removal of Pb(II) (Taşar et al., 2014). In addition, pistachio hull waste was found efficient in removal of Cr(VI), with specially high maximum adsorption capacity (Moussavi and Barikbin, 2010). Other studies investigated fruit wastes as adsorbents of heavy metals and found good removal efficiencies. Particularly, orange peel has demonstrated quite good behavior for this application (Kumar et al., 2018; Khalifa et al., 2019). In Spain and other Mediterranean countries, the use of solid residues derived from olive oil industry is particularly important. The reduction of the large amount of generated solid waste during each year by olive-oil industry, for example by the application of these wastes for the production of adsorbent materials, would help in development of circular economy.

The solid wastes generated from olive oil production processes in Spain are typically “alperujo” or olive mill solid waste or olive pomace or two-phase pomace (semi-solid resulting from the mechanical extraction of olive oil by the two-phase method), olive cake or defatted olive pomace or exhausted olive cake (fat-free solid resulting from the chemical extraction with hexane of residual oil of dry olive pomace). Some works have been published on the direct use of these solid residues as adsorbents for the removal of heavy metals. For example, Hernáinz et al., (2008), Blázquez et al., (2009, 2014), Calero et al., (2010, 2018), Martín-Lara et al., (2014, 2017), found olive stone good adsorbent material for the removal of cadmium, chromium, copper, nickel and



lead. Also, Martín-Lara et al., (2008, 2009) and Blázquez et al., (2010) analyzed metal adsorption capacity of olive pomace. On the other hand, the preparation of activated carbon or carbonaceous materials from these solid wastes for remediation applications has been studied (Annab et al., 2019). More recently, treatment processes for simultaneous extraction of added-value compounds and use of residual solid as adsorbent or combination of steps of adsorption and use of residual waste as fuel have gained increasing interest (Fernández-González et al., 2018, 2019; Quesada et al., 2018).

Finally, most works about adsorption are performed using synthetic wastewater of dye, metal and other pollutants in fixed-bed columns (Erdoğdular et al., 2019; Georgescu et al., 2019; Li et al., 2019). However, works about treatment of real industrial effluent are yet insufficient and should be more considered. On the other hand, in large-scale adsorption systems, generally various packed bed columns are operated in series. Wastewater passes down through one packed-bed column, and then effluent passes through other one or more similar columns. In this configuration, the higher metal (or other pollutant) concentration comes into contact with adsorption sites that require greater concentration to increase gradient to get additional adsorbate removal. Even when the adsorption capacity is exhausted, treatment continues in the following columns as mass transfer zone is migrated into the additional beds.

In this context, the purpose of this research was to analyze the use of hydrolyzed olive cake in order to characterize this waste as potential adsorbent material for removal of copper from fertilizer industry wastewater. The olive cake has been submitted to a previous hydrolysis, because in this way it is possible to take two great advantages, 1) extracting compounds of interest before use as an adsorbent (mainly sugars, phenols and polyols); 2) avoiding the release of organic matter in the residual wastewater that has been treated by adsorption.

Previously, Fernández-González et al., (2018, 2019) reported results about real industrial wastewater treatment by adsorption in fixed-bed columns packed with hydrolyzed olive cake. However, these works were focused on the removal of metals from other types of effluents. Fernández-González et al., (2018) studied the treatment of water from acid mining activities and Fernández-González et al., (2019) analyzed the removal of zinc from industrial plating wastewater. In addition, the work of Fernández-González et al., (2019) was focused on scale-up and the generation of zinc-based materials from exhausted zinc-loaded olive cake.

Finally, as additional novelty, in the present work, different configuration systems based on the use of one, two, three or four serial columns and the effect of addition of packed-bed columns with commercial resins were evaluated. One of the objectives of the study was to analyze if column configuration in series offers or not advantages over a single column for the particular application studied in this work.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Hydrolyzed olive cake characterization

Olive cake was hydrolyzed mixing this olive-oil industry waste and water in a jacketed glass reactor with a ratio of 1:3 (w/w). A hydrothermal treatment was doing during the mixing. The reactor was heated up to 30°C and temperature was maintained by a temperature-controlled bath for 60 minutes. After that, the suspension was filtrated and the solid residue was dried at room temperature until constant weight and later stored.

Results of the main physic-chemical characteristics of native and hydrolyzed olive cake were summarized in Table 1. Some of these characterization results were previously published by Fernández-González et al. (2018, 2019).

Table 1: Summary of the main physic-chemical properties of hydrolyzed olive cake. Some of data were previously published by Fernández-González et al., (2018, 2019).

Analysis/Parameter		Hydrolyzed Olive Cake
Elemental	Carbon, wt. %	51.57
	Hydrogen, wt. %	8.43
	Nitrogen, wt. %	1.59
	Sulfur, wt. %	0.00
	Oxygen, wt. %	35.33
Proximate	Moisture, wt. %	4.51
	Volatile matter, wt. %	70.08
	Fixed carbon, wt. %	22.33
	Ash, wt. %	3.08
Average particle size, mm		0.87
Bulk density, kg·m ⁻³		548.20
Hot-water soluble compounds, wt. %		2.80
Lignin, free of extracts wt. %		38.92
Holocellulose, free of extracts wt. %		28.83
Point of zero charge		4.88

2.2. Fertilizer wastewater characterization

The water was obtained from a fertilizer company located in Granada (Spain). The wastewater was produced in the process to enrich the fertilizers with high metals. In this case, this company produces copper-based fertilizers. As results, the wastewater derived from this industrial plant has a high concentration of copper ions of $198.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The main characteristics of fertilizer industry wastewater were summarized in Table 2.

Table 2: Main characteristics of fertilizer industry wastewater studied in this work.

Parameter	Initial water
Visual analysis	Bluish
Density, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1013.5
Conductivity, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	24.6
pH	6.04
Total waste, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	15.2
Solid in fixed suspension, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	68.1
Total dissolved solids, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	3.4
Settleable solids, $\text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$	6.1
Chemical oxygen demand (COD), $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$	7568.3
Inorganic carbon (IC), $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	36.4
Total organic carbon (TOC), $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	76.3
Turbidity, NTU	439
Ammonia, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2
Nitrates, $\text{mg NO}_3^- \cdot\text{L}^{-1}$	0.08
Sulfates, $\text{mg SO}_4^{2-} \cdot\text{L}^{-1}$	229.2
Phosphates, $\text{mg PO}_4^{3-} \cdot\text{L}^{-1}$	180
Copper, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	198.36
Zinc, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4.25

The pH of wastewater was 6.04; however, the register of pH during experiment showed a pH of solution about 4.5-4.8 during all adsorption experiments. This supports the surface of material during adsorption experiments was negatively charged since the point of zero charge (pH_{pzc}) of hydrolyzed olive cake was 4.88.

The concentration of metals was measured with an Atomic Absorption Spectrometer (Perkin-Elmer, model AAnalyst 200). The other parameters were obtained using different characterization methods described below.

A Crison MM40+ portatil multimeter was used for the determination of pH, conductivity and total dissolved solid (TDS). A multiparameter photometer, HANNA instruments, HI83399 model was used for the measurement of nitrates, phosphates, sulfates and turbidity. ISO 6060:1989 international standard was applied to determine the Chemical Oxygen Demand (COD) following the dichromate method. The Total Organic Carbon (TOC) and the Inorganic Carbon (IC) analysis were performed by means of Shimadzu TOC-VCSH equipment. UNE-77030:2015, UNE-77034:2019 and UNE-77032:2002 Spanish standards were applied to measure total residues, fixed suspension solid and sedimentable solid, respectively.

2.3. Experimental set-up.

Pyrex-glass fixed-bed columns were used in adsorption experiments in a laboratory scale. The columns had 1.5 cm of internal diameter and 23 cm of height and were packed with 18 grams of hydrolyzed olive cake. The fertilizer wastewater was treated passing through the packed bed in up-flow and at a constant flow rate (2, 4 and 8 mL·min⁻¹). A peristaltic pump (D-21V model) was used to pump wastewater into the column. Each 15 minutes a sample of the effluent was collected and analyzed using a PerkinElmer (AAnalyst 200) atomic absorption spectrometer.

Different configuration systems were studied based on the use of one, two, three or four serial columns. Also, as adsorption capacity depends on operational factors such as flow rate, some tests at three different flow rates (2, 4 and 8 mL·min⁻¹) were also performed. Besides that, the effect of addition of packed-bed columns with commercial resins was evaluated. A weak acid-cation exchange resin (Dowex MAC-3) and a polymeric adsorbent (Amberlite XAD-4) were used in this work. These novel resins were selected according to their physical and chemical characteristics that were summarized in Table 3. Dowex MAC-3 was used in the separation and pre-concentration of metal ions in alcohol. It contains carboxylic acid as functional group and is selective for Cu and Fe. On the other hand, Amberlite XAD-4 adsorbent presents a matrix of polystyrene-divinyl benzene and is specially used in the removal of organic pollutants from aqueous waters.

The options compared were:

1. Option 1: Three consecutive adsorption columns filled with hydrolyzed olive cake.
2. Option 2: Two consecutive adsorption columns filled with hydrolyzed olive cake + a column filled with Dowex MAC-3.
3. Option 3: Two consecutive adsorption columns filled with hydrolyzed olive cake + a column filled with Amberlite XAD-4.

4. Option 4: Two consecutive adsorption columns filled with hydrolyzed olive cake + a column filled with Dowex MAC-3 + a column filled with Amberlite XAD-4.

All adsorption experimental tests were performed at room temperature (18 ± 3 °C) and by duplicate.

Table 3: Main physical and chemical characteristics of selected commercial resins.

Features	Dowex MAC-3 hydrogen form	Amberlite XAD-4
Type of material	Weak acid-cation	Polymeric adsorbent
Matrix	Acrylic polymer (macroporous)	Polystyrene-divinyl benzene
Functional group	Carboxylic acid	-
Ionic form as shipped	H ⁺ form	-
Particle size, μm	300-1200	490-690
Capacity, $\text{meq}\cdot\text{mL}^{-1}$	3.8	-
Water content, %	44-52	54-60
Density, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	750	1010-1030
Operating pH	4-14	

2.4. Breakthrough curves analysis.

Breakthrough curve was used to evaluate the dynamic behavior for adsorption process in the fixed-bed columns. This curve connects the normalized (ratio of effluent, C to inlet copper concentration, C_0) with contact time, t. The curve has two characteristic time values: the breakthrough time, t_b , is the time when the effluent concentration reaches its maximum permissible concentration (legal limit); exhaustion or saturation time, t_{ex} , is the time at which the effluent concentration reaches about 95% of the inlet concentration. The characteristic parameters of the adsorption curves were described in Table 4.

2.5. Breakthrough curves modelling.

For the design of an adsorption column, equations based on mass-transfer are usually complex and require a rigorous numerical method for their resolution. So that to design an adsorption column, there are several simpler mathematical models to predict the behavior of the column adsorption process. Table 4 describes four commonly used models.

Table 4: Mathematical analysis of adsorption and desorption curves.

Characteristic parameters of adsorption curves		
Equation	Parameters	
$V_{eff} = Q t_{total}$	V_{eff} : total volume of effluent, mL t_{total} : total operation time, min Q : volumetric feed flow rate, mL·min ⁻¹	
$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_0^t C_R dt$	q_{total} : total amount of metal ions adsorbed, mg C_R : adsorbed metal ion concentration, mg·L ⁻¹	
$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000}$	m_{total} : total amount of metal ion passed down through the column, mg	
$R = \frac{q_{total}}{m_{total}} 100$	R , total metal removal, %	
$q_e = \frac{q_{total}}{m}$	q_e , adsorption capacity at equilibrium, mg·g ⁻¹ m : adsorbent mass used in the column, g	
$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{eff}} 1000$	C_e : concentration of metal that remains in solution at equilibrium, mg·L ⁻¹	
Mathematical models for the prediction of adsorption curves		
Equation	Parameters	Reference
$\frac{C}{C_0} = e^{K_{AB} C_0 t - \frac{K_{AB} N_0 Z}{v}}$	K_{AB} : kinetic constant, L·mg ⁻¹ ·min ⁻¹ N_0 : adsorption capacity, mg·L ⁻¹ v : linear flow rate, cm·min ⁻¹ Z : height in the column, cm	Bohart and Adams (1920)
$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q} (q_0 m - C_0 V_{eff})\right)}$	K_{Th} : rate constant, mL min ⁻¹ mg ⁻¹ q_0 : maximum concentration of solute in the solid phase, mg·g ⁻¹	Thomas (1944)
$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN} (\tau - t))}$	K_{YN} : rate constant, min ⁻¹ τ : time required to retain 50% of the initial adsorbate	Yoon and Nelson (1984)
$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 V_{eff}}{q_0 m}\right)^a}$	a : empiric parameter	Yan et al. (2001)
Characteristic parameters of desorption curves		
Equation	Parameters	
$q_{d total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total d}} C_f dt$	$q_{d, total}$: total amount of metal desorbed in each cycle, mg C_f : desorbed metal concentration, mg·L ⁻¹	
$q_{de} = \frac{q_{d total}}{m}$	q_{de} ; desorption capacity in equilibrium, mg·g ⁻¹	
$\%E = \frac{q_{de}}{q_i + q_e}$	E : desorption yield, % q_i : amount of metal that remains on the surface of the solid after each desorption cycle, mg·g ⁻¹	



2.6. Adsorption-desorption cycles.

An important aspect in an adsorption process is the reuse of the adsorbent. Therefore, it is important the regeneration of the hydrolyzed olive cake and its use in successive cycles of adsorption-desorption. Generally, eluting or desorbing agents (chemical agents) are used in desorption of the metal retained by the adsorbent. Particularly, these agents are usually solutions of acids or bases which have different behavior depending on the adsorbent-metal system in question. In a first step, different desorbing agents were proved in a discontinuous system using copper-loaded hydrolyzed olive cake. 50 mL of desorbent agent and 5 g of the copper-loaded material were added in a 100 mL beaker for 1 h. Once the best desorbing agent was evaluated, different desorbing agents' concentrations were proved in fixed-bed columns in a continuous experiment. Finally, once the best agent concentration was known, the four adsorption-desorption cycles were performed. The characteristic parameters of desorption curves were described in Table 4.

2.7. FTIR, BET surface area and SEM analysis.

FTIR spectroscopy (PerkinElmer, Spectrum 65) was used as technique to identify the chemical functional groups present on native adsorbent, adsorbent after one cycle of adsorption and adsorbent after one cycle of adsorption and one more of desorption.

Specific surface was measured by the Brunner-Emmet-Teller (BET) method, while porosity was analyzed by porosimetry based on the calculation of adsorption-desorption isotherms with nitrogen and argon, using ASAP 2420 equipment.

The surface structure of materials and composition analysis of the surface was analyzed by Scanning Electron Microscopy (HITACHI, S-510).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Adsorption performance working with columns in series.

Figure 1 shows experimental breakthrough curves of the copper removal by hydrolyzed olive cake in tests performed with one, two, three and four columns in series working with a feed flow rate of $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Also, Table 5 reported main characteristic parameters of breakthrough curves of each experimental test. According to the calculated parameters, the best results were obtained by working with three columns since higher copper uptake capacity was obtained at exhaustion times. For example, Table 5 shows adsorption capacities at exhaustion time of 5.29, 5.86, 8.01 and $7.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ when one, two, three and four consecutive columns were used, respectively. On the other hand, experimental tests with only one column provided always an effluent with a copper concentration higher than permissible limit of copper in discharge of liquid waste to the public sewerage network (equal to $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the city of Granada, Spain). Adsorption capacities were in agreement with other biomass solid studied in literature. For example, Chen et al., (2017)

prepared and used tetraethylenepentamine modified sugarcane bagasse to adsorb copper ions in fixed bed columns. They reported an adsorption capacity of $0.26 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($16.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) for their modified material. Calero et al., (2018) studied copper adsorption in columns packed with olive stone and pinion shell and found adsorption capacities of 5.06 and $7.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively for each biomass material. Similarly, Ronda et al., (2014) found copper adsorption capacities of $9.39 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ when pine bark was used as adsorbent material in a fixed-bed column.

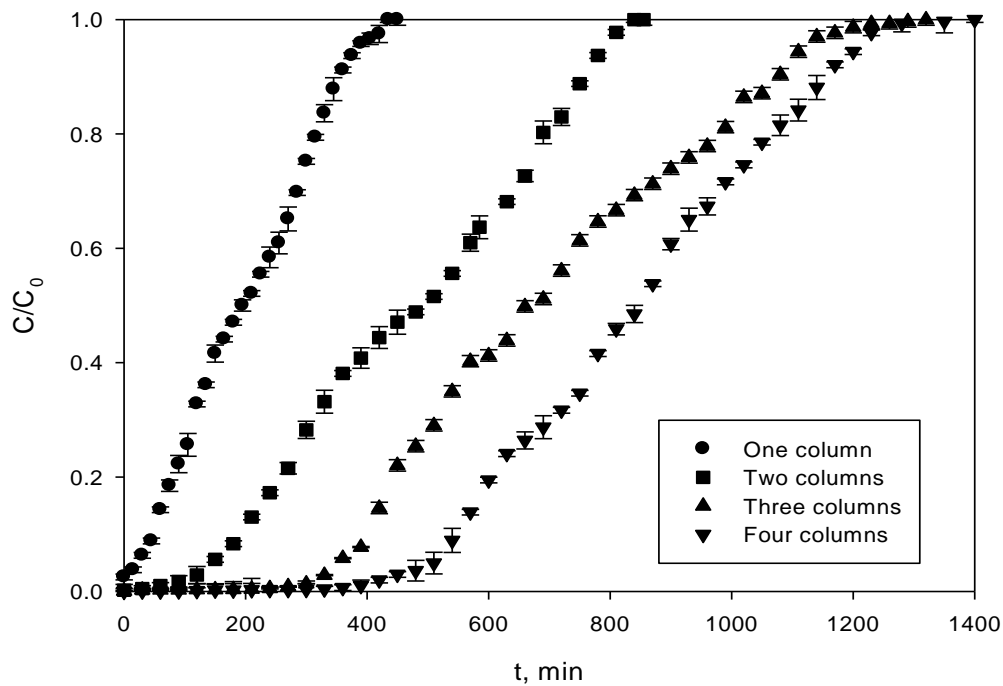


Figure 1. Experimental breakthrough curves of the copper removal by hydrolyzed olive cake in tests performed with one, two, three and four columns in series.

Therefore, for the effective treatment of this industrial wastewater under the conditions that have been operated, a minimum of two columns in series is needed, which would allow a breakthrough time of 100 min. Three and four consecutive columns increased the breakthrough and exhaustion times, as expected; also copper uptake capacity was increased. It can be due to an increase in the number of binding sites available for copper adsorption and an increase in the contact time of copper and hydrolyzed olive cake (Teutscherova et al. 2018). However, if results of three and four columns are compared, the better behavior of adsorbent has been reached with three columns since adsorption capacity was maximum and, therefore, an increase in the number of columns would result in an extension of the operating times of the system (breakthrough and exhaustion times), but not in an improvement of the removal copper by gram of solid.

Table 5: Main characteristic parameters of breakthrough curves of each experimental test.

Parameter	One column	Two columns	Three columns	Four columns
t_b , min	-	100	280	390
t_{ex} , min	435	840	1320	1400
Δt , min	-	740	1040	1010
V_{eff} , mL	870	1680	2640	2800
q_{total} , mg	95.3	211.3	432.4	509.4
m_{total} , mg	207.0	374.6	799.9	848.4
R, %	46.0	56.4	54.1	60.0
q_e , $mg \cdot g^{-1}$	5.29	5.86	8.01	7.08

3.2. Effect of flow rate on adsorption performance.

Once the best configuration of columns in series was chosen (three consecutive columns), the effect of the feed flow rate on copper removal was studied. Figure 2 shows experimental breakthrough curves of the copper removal by hydrolyzed olive cake in tests performed with three columns in series at flow rates of 2, 4 and 8 $mL \cdot min^{-1}$. According to the calculated parameters of breakthrough curves (provided in Table 6), the best results were obtained working with a flow rate of 2 $mL \cdot min^{-1}$. Table 6 shows the lower the feed flow rate, the lower the copper concentration of effluent is and the higher the copper adsorption capacity is (8.01 $mg \cdot g^{-1}$ working with a flow rate of 2 $mL \cdot min^{-1}$ versus 0.51 $mg \cdot g^{-1}$ if a flow rate of 8 $mL \cdot min^{-1}$ was used). It can be due to the higher contact time between copper (adsorbate) and hydrolyzed olive cake (adsorbent) at lower flow rates. Similarly, if data of total copper removal (R, %) are observed, value of R significantly decreased from 54.1% at a flow rate of 2 $mL \cdot min^{-1}$ to 8.4% at a flow rate of 8 $mL \cdot min^{-1}$. In a similar trend, exhaustion or saturation time (t_{ex}) decreased significantly from 1320 min to 210 min when flow rate increased from 2 $mL \cdot min^{-1}$ to 8 $mL \cdot min^{-1}$. Also, when system was operated under a flow rate of 4 or 8 $mL \cdot min^{-1}$ the legal limit of copper concentration on effluent was overcome during all time (breakthrough point is exceeded at higher flow rates). Results also showed that there is not a linear correlation between the flow rate and any of the characteristic parameters. Similar results were previously published by Afshariani and Roosta (2019) in their study about adsorption of dye methylene blue in a packed-bed of *Scenedesmus* microalgae or Gouran-Orimir et al., (2018) in their work about removal of nitrate by bio-inspired polydopamine coated zeolite or Ahmad and Hameed (2010) in their study about adsorption of dye (reactive azo) onto activated carbon prepared from waste.

Table 6: Main characteristic parameters of breakthrough curves for three columns in series at three different flow rates (2, 4 and 8 mL/min).

Parameter	2 mL·min ⁻¹	4 mL·min ⁻¹	8 mL·min ⁻¹
t _b , min	280	-	-
t _{ex} , min	1320	465	210
Δt, min	1040	-	-
V _{eff} , mL	2640	1860	1806
q _{total} , mg	432.4	102.4	27.3
m _{total} , mg	799.9	442.7	325.1
R, %	54.1	23.1	8.4
q _e , mg·g ⁻¹	8.01	1.90	0.51

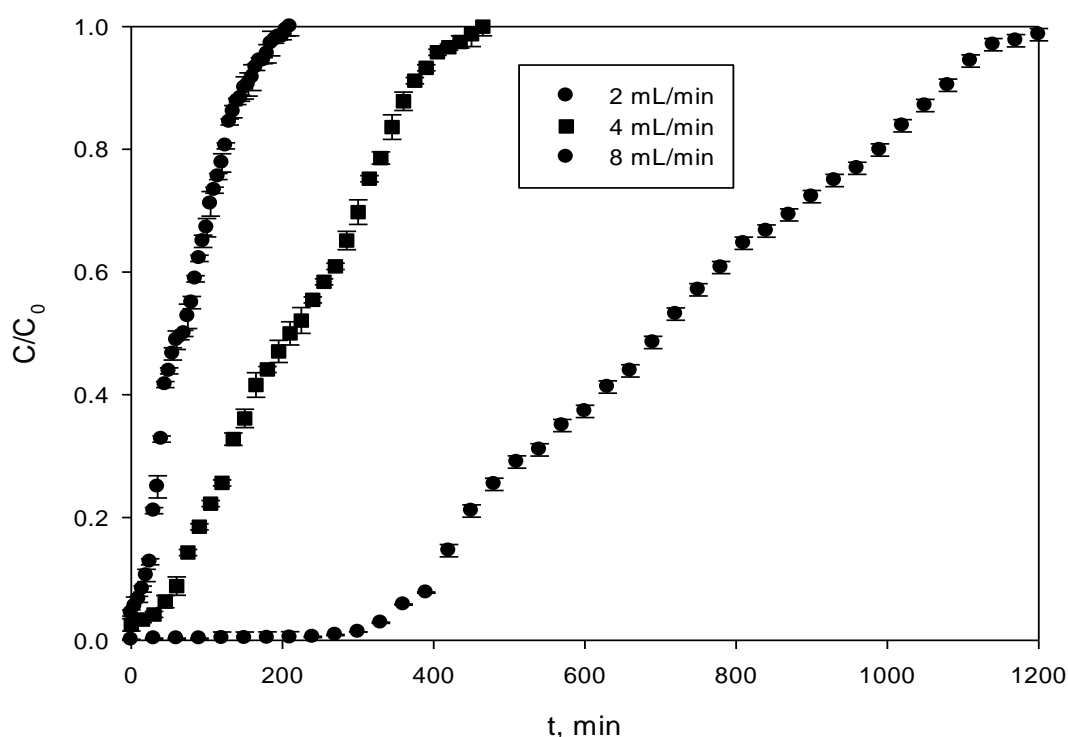


Figure 2. Experimental breakthrough curves of the copper removal by hydrolyzed olive cake in tests performed at different flow rates.

Table 7 reports adsorption capacities obtained by other researchers in their studies about the use of different agro-industrial and forestry solid waste as adsorbents of copper ions from aqueous solutions in fixed-bed columns under similar operational conditions. The values of adsorption capacity were comparable to those obtained in the present investigation.

Table 7: Different agro-industrial and forestry solid waste analyzed as adsorbents of copper ions in fixed-bed columns.

Adsorbent material	Flow rate, mL·min ⁻¹	Inlet copper concentration, mg·L ⁻¹	q _e , mg·g ⁻¹	Reference
Almond shell	2	100	6.40	Calero et al., (2013a)
Pine bark	6	100	3.82	Ronda et al., (2014)
Pine cone shell	2	40	4.94	Calero et al., (2012)
Pine cone shell	4	100	4.11	Almendros et al., (2015)
Olive stone	2	100	3.55	Calero et al., (2018)
Pinion shell	2	100	3.50	Calero et al., (2018)
Pinion shell	6	100	7.14	Calero et al., (2013b)
Hydrolyzed olive cake	2	198	5.29	This work

Finally, if behavior of the copper-hydrolyzed olive cake adsorption system in batch and dynamic operation is compared, a better adsorption capacity was obtained in batch operation. In our previous study, performed in batch systems, a maximum adsorption capacity of 30.03 mg·g⁻¹ was found (Fernández-González et al., 2018), which practically is four times higher than that in fixed-bed column tests. This is predominantly due to the insufficient contact time between hydrolyzed olive cake and copper ions in columns and to the treatment of a real wastewater containing other pollutants and properties dissimilar to distilled water. This justification was also found in work of Zhang et al., (2019) when authors studied methyl ter-butyl ether (MTBE) adsorption onto ZSM-5 zeolite.

3.3. Application of models to simulate breakthrough curve.

Adams-Bohart, Dose-Response, Thomas and Yoon-Nelson models were applied to describe and simulate the breakthrough curves for the chosen configuration (three columns in series of hydrolyzed olive cake working at a flow rate of 2 mL·min⁻¹). The calculated values of the model constants were reported in Table 8. In general, good correlation coefficients were found for all four studied models.

Predictions of the maximum adsorption of copper, q₀, obtained with Thomas and Dose-response models were very similar to the experimental value.

Thomas's model assumes that there is a constant flow without axial dispersion in the bed and that the kinetics responds to a reversible second order reaction. Also, the application of this model considers that the adsorption process is controlled by the mass transfer at the interface and not by the chemical reaction (Patel, 2019; Vera et al., 2019). Dose-Response model has been extensively used in adsorption processes because it describes the complete breakthrough curve with high

precision. However, it is difficult to assess the physical significance of its parameters and its relation to the operating conditions (Vera et al, 2019).

Yoon-Nelson is a simple model that does not require information on the characteristics of the adsorbent or adsorbate and assumes that the adsorption rate is proportional to the probability of the adsorbate for adsorption and its breakthrough on the adsorbent (Han et al., 2009; Patel, 2019). According to data reported in Table 8, the value of the time required to retain 50% of the initial adsorbate obtained with Yoon-Nelson model (708 min) is similar to the experimental value (705 min).

Finally, the Adams-Bohart model is applicable to describe the initial part of the breakthrough and assumes that adsorption is proportional to the residual capacity of the adsorbent and the concentration of the retained species. In addition, the variation of the model constant with the operating parameters is related to the kinetics of the process (Trgo et al., 2011; Patel, 2019). This model also showed high correlation coefficients, nevertheless, it is important to specify again that only experimental data until breakthrough were used in fitting.

Table 8: Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson and Dose-Response model parameters for the adsorption of copper onto hydrolyzed olive cake in three columns in series.

Adams and Bohart model		
$K_{AB} (L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$N_0 (mg \cdot L^{-1})$	r^2
$5.21 \cdot 10^{-5}$	3475.8	0.994
Thomas model		
$K_{Th} (mL \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$q_0 (mg \cdot g^{-1})$	r^2
$1.99 \cdot 10^{-2}$	7.945	0.991
Yoon and Nelson model		
$K_{YN} (min^{-1})$	$\tau (min)$	r^2
$6.03 \cdot 10^{-3}$	708.0	0.991
Dose-response model		
a	$q_0 (mg \cdot g^{-1})$	r^2
4.16	7.630	0.990

Figure 3 plots the predictions of the mathematical models together with the experimental data. Particularly the predictive breakthrough curve of Dose-Response model fitted very well the experimental breakthrough curve, suggesting that this model is suitable for describing the fixed-bed column performance and for being used for a future scale-up purpose.

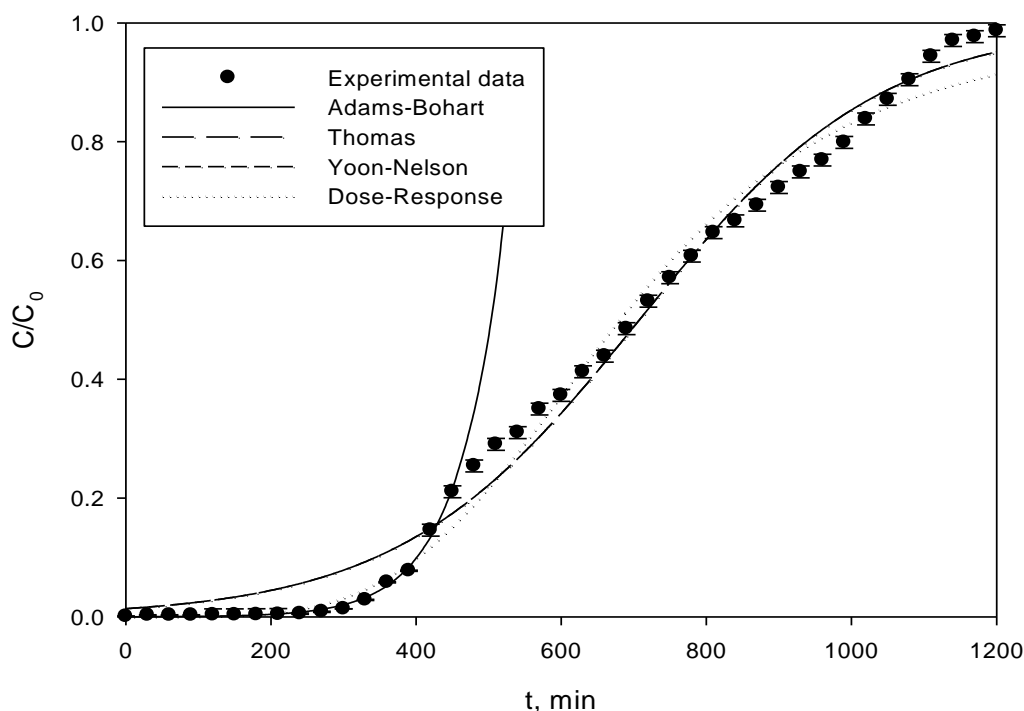


Figure 3. Results of the mathematical model compared to the experimental data.

3.4. Effect of replacement of last fixed-bed column of hydrolyzed olive cake by commercial resins.

In this sub-section, the possibility of replacing the last column of hydrolysed olive cake by commercial resins currently used in the purification of different wastewaters has been analysed in order to elucidate the best option for purification of fertilizer effluent in terms of copper ions concentration, COD and other parameters values. Table 9 reports the main characteristics of effluent at breakthrough time for each column system and Figure 4 shows the final concentration of effluent in function of time. According to results, three columns of hydrolysed olive cake (option 1) is the best option if copper removal was the main objective. Higher copper concentrations were found in effluent when other options (options 2, 3 and 4) were tested. Particularly, Dowex MAC-3 showed the worst results, since an effluent with a high copper concentration was obtained during all operation time (a copper concentration higher than legal limit of copper). It could be due to relatively high selectivity of resin for other cations as Na^+ or Ca^{2+} (not evaluated in this work). Also because of changes of pH due to the release of H^+ during ion exchange. Some others resins showed a reduced copper capacity in acidic medium and contribution of acidic medium to desorption of copper ions rather than their adsorption (Gomelya et al., 2017). Amberlite XAD-4 showed better results than Dowex MAC-3 but not as good as hydrolysed olive cake. Some authors have proposed functionalization of Amberlite resins to increase the performance of this resin for heavy metals removal and to get advantageous in terms of mechanical stability and regeneration during multiple sorption-desorption cycles (Akter, 2014).

In addition, if other parameters of effluent are compared, better sulphates removal were achieved with option 1 (three columns packed with hydrolysed olive cake). However, other anions as phosphates were better removed by Amberlite XAD-4 (options 3 and 4). In any case, not great removals of anions were observed. The Dowex MAC-3 hydrogen form is a weak acid-cation material and shows inclination for cations. The polymeric adsorbent Amberlite XAD-4 is generally used for adsorption of organic substances from aqueous systems as small hydrophobic compounds, surfactants and according to results it did not showed good removal of anions from fertilizer wastewater. Now, if organic substances, inorganic carbon and turbidity removals are studied, better chemical oxygen demand, organic and inorganic carbon and turbidity removals were obtained with studied resins (option 2, 3 and 4). Particularly, a combination of Dowex MAC-3 and Amberlite XAD-4 offered a high reduction of these parameters, but an economic evaluation should be made before making a decision.

Table 9: Main characteristics of effluent at breakthrough time for each column system.

Parameter	Initial water	Option 1	Option 2	Option 3	Option 4
Visual analysis	Bluish	Colorless	Colorless	Colorless	Colorless
Density, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1013.5	1007.2	997.8	1012.5	1009.1
Conductivity, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	24.6	4.3	3.9	4.2	3.7
pH	6.04	5.73	6.02	5.98	5.99
Total waste, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	15.2	9.7	6.3	7.4	5.9
Solid in fixed suspension, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	68.1	21.4	11.2	14.5	10.3
Total dissolved solids, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	3.4	1.1	0.9	1.0	0.8
Settleable solids, $\text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$	6.1	0	0	0	0
Chemical oxygen demand (COD), $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$	7568.3	2351.9	2048.7	1890.2	1642.6
Inorganic carbon (IC), $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	36.4	15.3	13.1	12.3	9.1
Total organic carbon (TOC), $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	76.3	43.8	37.5	39.0	34.2
Turbidity, NTU	439	213.9	115.7	160.5	98.2
Ammonia, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Nitrates, $\text{mg NO}_3^- \cdot\text{L}^{-1}$	0.08	0	0	0	0
Sulfates, $\text{mg SO}_4^{2-} \cdot\text{L}^{-1}$	229.2	183.4	205.8	215.4	206.5
Phosphates, $\text{mg PO}_4^{3-} \cdot\text{L}^{-1}$	180	123.6	129.5	94.2	91.0

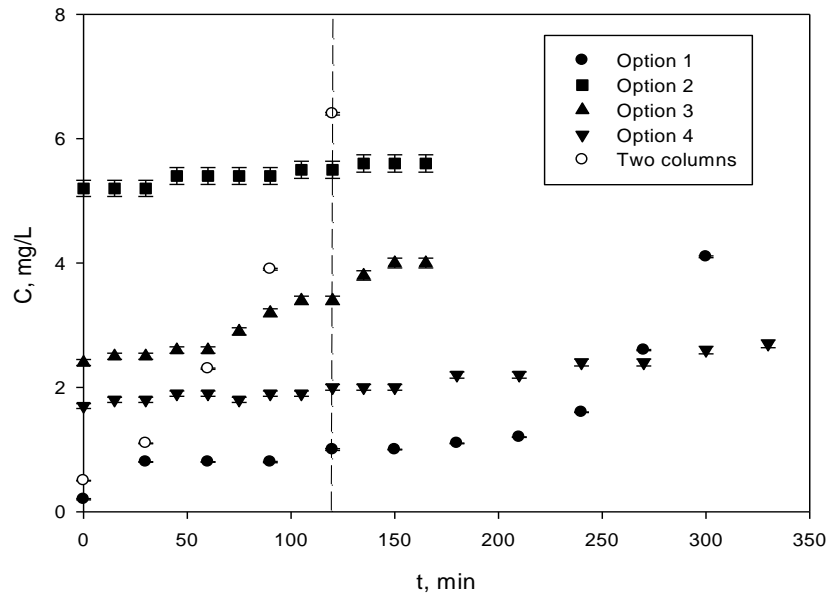


Figure 4. Final concentration of effluent in function of time for each column system.

3.5. Desorption-regeneration tests

In this sub-section, the regeneration of the adsorbent was studied. According to previous results copper was desorbed efficiently using HCl as eluting agent from different biomass materials (Martín-Lara et al., 2012; Ronda et al., 2015) therefore it was chosen as eluent chemical for the following tests. First, the optimal concentration of HCl for the regeneration process in dynamic conditions was studied. Figure 5 presents the influence of the concentration of HCl on the copper desorption yield using hydrolyzed olive cake. In general, an increase in the concentrations of the HCl increased desorption of copper ions. However, desorption efficiency showed a practically constant value for HCl concentrations higher than 0.5 M. Therefore, the optimal concentration of HCl for desorption purposes was found to be 0.5 M and further studies were carried out using a hydrochloric acid solution at this concentration.

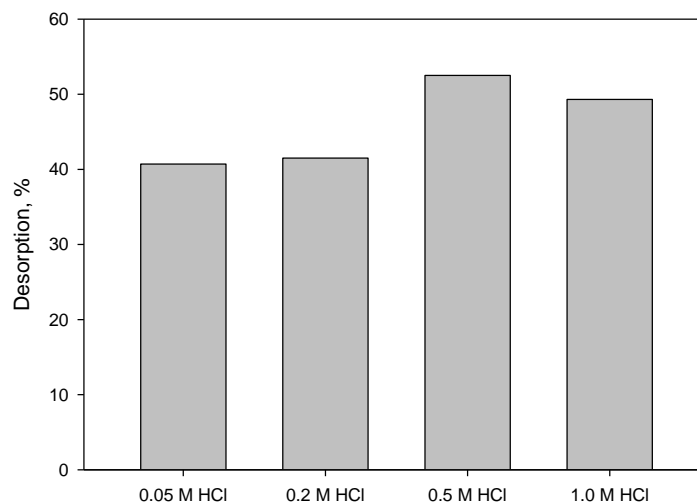


Figure 5. Effect of eluting agent concentration of desorption of copper ions.

In Figure 6, four consecutive cycles of copper sorption and desorption were found. Also, main characteristic parameters of desorption-regeneration experimental tests were reported in Table 10. The results provided in Table 10 indicated that the adsorption efficiency of the hydrolyzed olive cake decreased after each cycle of regeneration in acid. The data shown in Figure 6b provides more information. The desorption curves showed a high desorption rate, with a fast peak where copper concentration increased until $1900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, followed by a fast concentration decrease before 45 min of operation time. Also, a decrease on concentration of peak was observed as number of cycle increased. Desorption of the adsorbent after the first run was 86.0% and gradually reduced to 67.1% in consecutive four runs. According to recently published work of Wierba and Klos (2019) the main cause of adsorption reduction could be the chemical degeneration of functional groups by the acid or a possible obstruction.

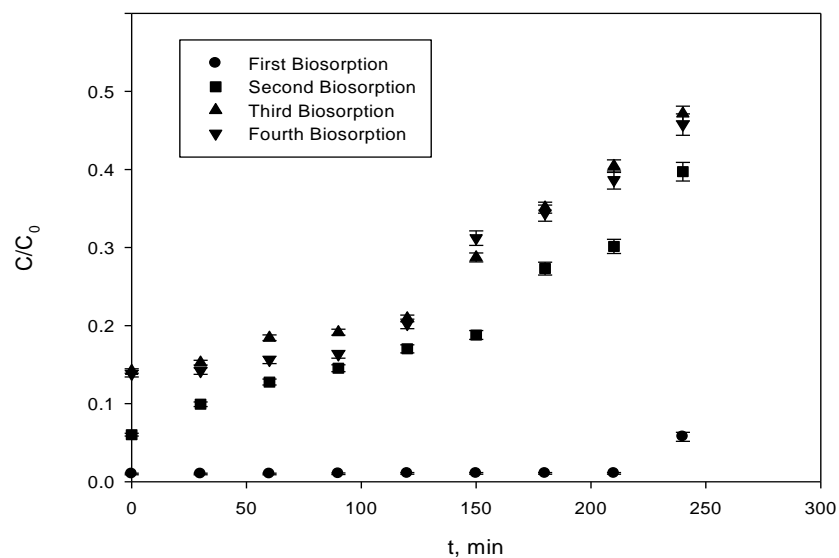


Figure 6a. Breakthrough curves of four consecutive cycles of adsorption after desorption with 0.5M HCl.

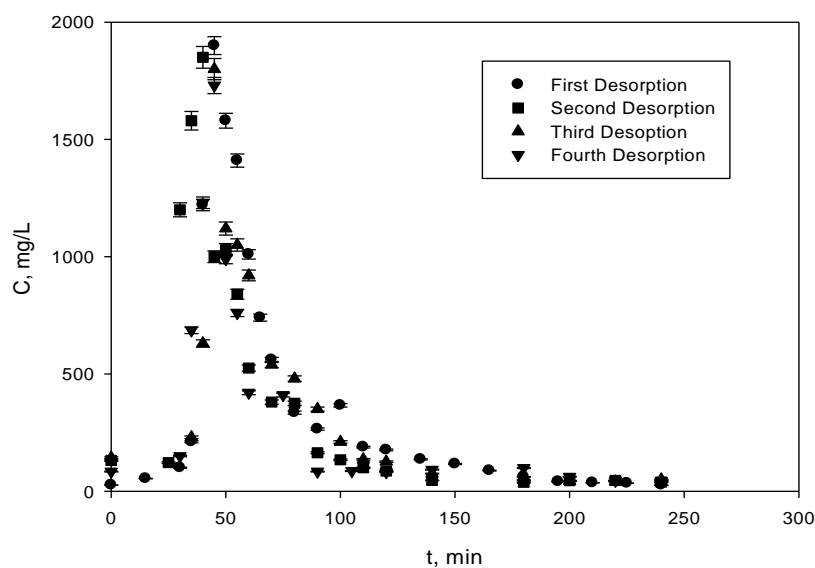


Figure 6b. Desorption curves (until 240 minutes) of four consecutive cycles of desorption.

The concentration factor, CF_p , is an important parameter that links the maximum peak concentration (C_p , $mg \cdot L^{-1}$) and the inlet copper concentration (C_0 , $mg \cdot L^{-1}$). According to previous works (Lodeiro et al., 2006; Martín-Lara et al., 2012) a high CF_p is looked for because it indicates that the metal desorption happens in a short time period and it usually implies a low volume of eluting agent. Data of Table 10 show as CF_p value decreases gradually with cycles, which confirms the decrease in the efficiency of the process.

Table 10: Main characteristic parameters of desorption-regeneration experimental tests

Cycle	q_0 , $mg \cdot g^{-1}$	q_{dtotal} , mg	q_{de} , $mg \cdot g^{-1}$	q_e , $mg \cdot g^{-1}$	q_0+q_e , $mg \cdot g^{-1}$	E, %	t_p , min	C_p , $mg \cdot L^{-1}$	CF_p
1	0.00	136.35	2.52	2.93	2.93	86.0	45	1900	5.70
2	0.41	124.91	2.31	2.49	2.90	79.7	40	1850	5.54
3	0.59	123.83	2.29	2.31	2.90	79.0	45	1800	5.40
4	0.61	107.02	1.98	2.34	2.95	67.1	45	1730	5.17

Finally, since desorption process happens rapidly, to optimize the operation of the column and minimize the consumption of eluting agent; a study about eluting agent consumption was performed. Table 11 summarizes the volume of eluting or desorbent agent consumed for reaching a 90% or 100% of desorption (about maximum desorption got in Figure 6). According to results found in Table 11, approximately 42-52% of the total volume of HCl let desorb the 90% of maximum desorption, while the extraction of the 10% of the remaining copper needs about 48-58% of the total volume of HCl. From an economic perspective, it is not interesting to recover all the possible copper (100 % of maximum desorption got) as a result of the relatively high eluting agent consumption for increasing from 90% to 100%. Similar results were found in our previous study about Pb(II) removal by acid-treated olive stone (Martín-Lara et al., 2012).

Table 11: Consumption of eluting agent for reaching a 90% and 100% of total desorption of copper.

% of maximum desorption	Eluting agent consumption, mL			
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4
90	240	200	230	260
100	480	480	480	480

In order to explain the mechanism of adsorption-desorption in a better way, some characterization test of adsorbent before and after the experiments were performed. Figure 7 shows FTIR curves of: i) adsorbent before adsorption, ii) adsorbent after one cycle of adsorption and iii) adsorbent

after one cycle of adsorption and another one of desorption with HCl. In all the spectra similar peaks were found. Below, peaks appearing in the FTIR spectra were assigned to various functional groups consistent with literature (D'Souza et al., 2008; Srivastava et al., 2008; Iqbal et al., 2009; Rahman et al., 2014; Zhang and Wang, 2015; Ghosh and Mishra, 2016; Gorzin and Abadi, 2018; Zhang et al., 2019).

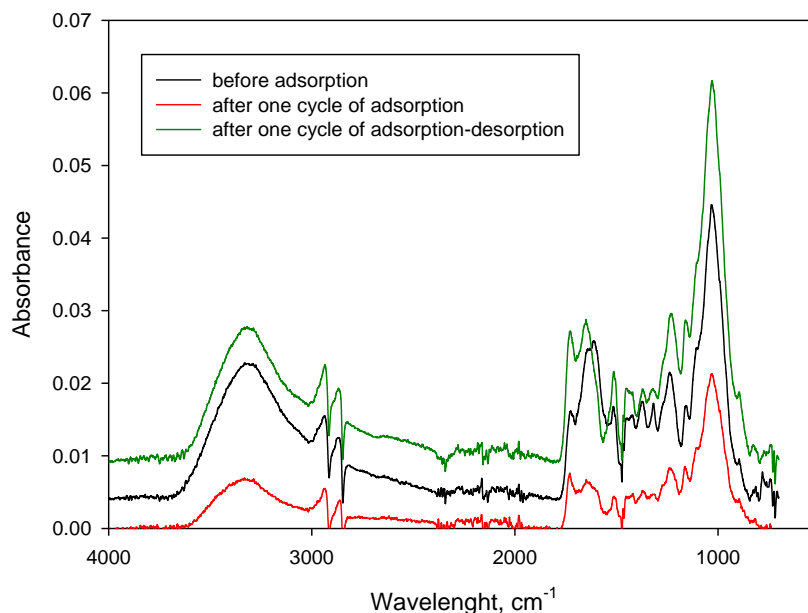


Figure 7. FTIR spectra of adsorbent i) before adsorption, ii) after one cycle of adsorption and iii) after one cycle of adsorption and desorption.

The broad band between 3000 and 3600 cm^{-1} was assigned to the stretching of O-H groups of polymeric compounds such as cellulose, hemicellulose and lignin. It occurs within a broad range of frequencies showing the existence of both bonded and free (non-bonded) OH groups. The region between 3000-2800 cm^{-1} that includes two important peaks at 2935 cm^{-1} and 2869 cm^{-1} is characteristic of -CH asymmetric and symmetric stretching vibrations of $-\text{CH}_3$, $>\text{CH}_2$ and CH bonds of aliphatic acids. The three spectra show an intense peak observed at 1728 cm^{-1} attributed to the stretching vibration of C-O bond due to non-ionic carboxyl groups ($-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$), as those of carboxylic acids or their esters. Asymmetric and symmetric stretching vibrations of ionic carboxylic groups ($-\text{COO}^-$) appeared at 1610 and 1425 cm^{-1} , respectively. The peak at 1238 cm^{-1} may be assigned to aliphatic acid group vibration of C-O and the great peak at 1032 cm^{-1} to stretching vibrations of C-O of alcoholic groups and carboxylic acids of polysaccharide-compounds. It is well indicated from FTIR spectrum of adsorbent that carboxyl and hydroxyl groups were present in abundance.

A comparison of the spectra of adsorbent before adsorption and adsorbent after one adsorption cycle showed a decrease in the intensity of absorption bands. It can be attributed to interaction of copper ions with functional groups of the adsorbent. Also, some changes in wavenumbers



assigned to existing functional groups were observed. For example, the broad absorption band at 3310 cm^{-1} was shifted to higher wavenumbers (3330 cm^{-1}) after copper adsorption. It indicates that perhaps some of the O-H bonds were broken to adsorb copper ions. Other authors found similar findings in their studies about adsorption of Cr(VI) by low-cost adsorbents prepared from waste (Gorzin and Ghoreyshi, 2013; Gorzin and Abadi, 2018). However, the main changes were observed in the medium intensity band in the range of $1780\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ which was notably affected. For example, great peak at 1610 cm^{-1} was shifted to higher wavenumbers (1650 cm^{-1}) and weakened considerably after the adsorption of copper ions. Results suggest that acidic protons of the hydroxyl and carboxyl groups are major causes in copper removal by hydrolyzed olive cake. With regards to desorption, it had the following main effects on the FTIR spectra: broad absorption band assigned to the stretching of O-H groups was shifted again to 3310 cm^{-1} (as native adsorbent), peak at 1728 cm^{-1} was notably increased, great peak at 1610 cm^{-1} was shifted to higher wavenumbers (1650 cm^{-1}), peak at 1512 cm^{-1} was enlarged. These results suggest that HCl had good desorption efficiency since similar spectrum to that of native adsorbent was observed with mostly higher intensity.

BET surface areas, pore volumes and pore sizes of adsorbent before and after adsorption and desorption were also determined. BET surface areas, pore volumes and pore sizes of studied samples were different. Before adsorption, adsorbent showed a BET surface area of $0.643\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, a total area in pores of $0.321\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, a pore volume of $1.18\cdot 10^{-3}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ and an average pore size of 8.17 nm . After copper adsorption, both the surface area and the volume decreased until $0.616\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (total area in pores $0.309\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and $1.10\cdot 10^{-3}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. It can be due to the occupation of pores by copper ions. The surface area and the pore volume decreased again, after desorption by HCl, until $0.531\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (total area in pores $0.271\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and $1.01\cdot 10^{-3}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectively.

Finally, SEM micrographs of adsorbent before (a, b and c) and after adsorption of copper ions (d, e and f) and after adsorption and later desorption (g, h and i) were showed in Figure 8. The images revealed that adsorbent had an irregular surface containing pores with different shapes and sizes. The composition analysis of micrographs (data presented as supplementary material) showed the presence of lithophyte elements. Inferior pores and lower irregularity were detected after desorption. This suggests that desorption by HCl smoothed the rough structure of hydrolyzed olive cake diminishing its BET surface area as it was discussed before. It could explain the decrease in copper removal in successive adsorption-desorption cycles in addition to copper desorption was not complete and some active sites remains occupied. With regards to micrographs of material after adsorption similar structure to native adsorbent was observed but with differences in composition. Mainly, chemical characterization of the adsorbent after adsorption showed high amount of copper (data presented as supplementary material).

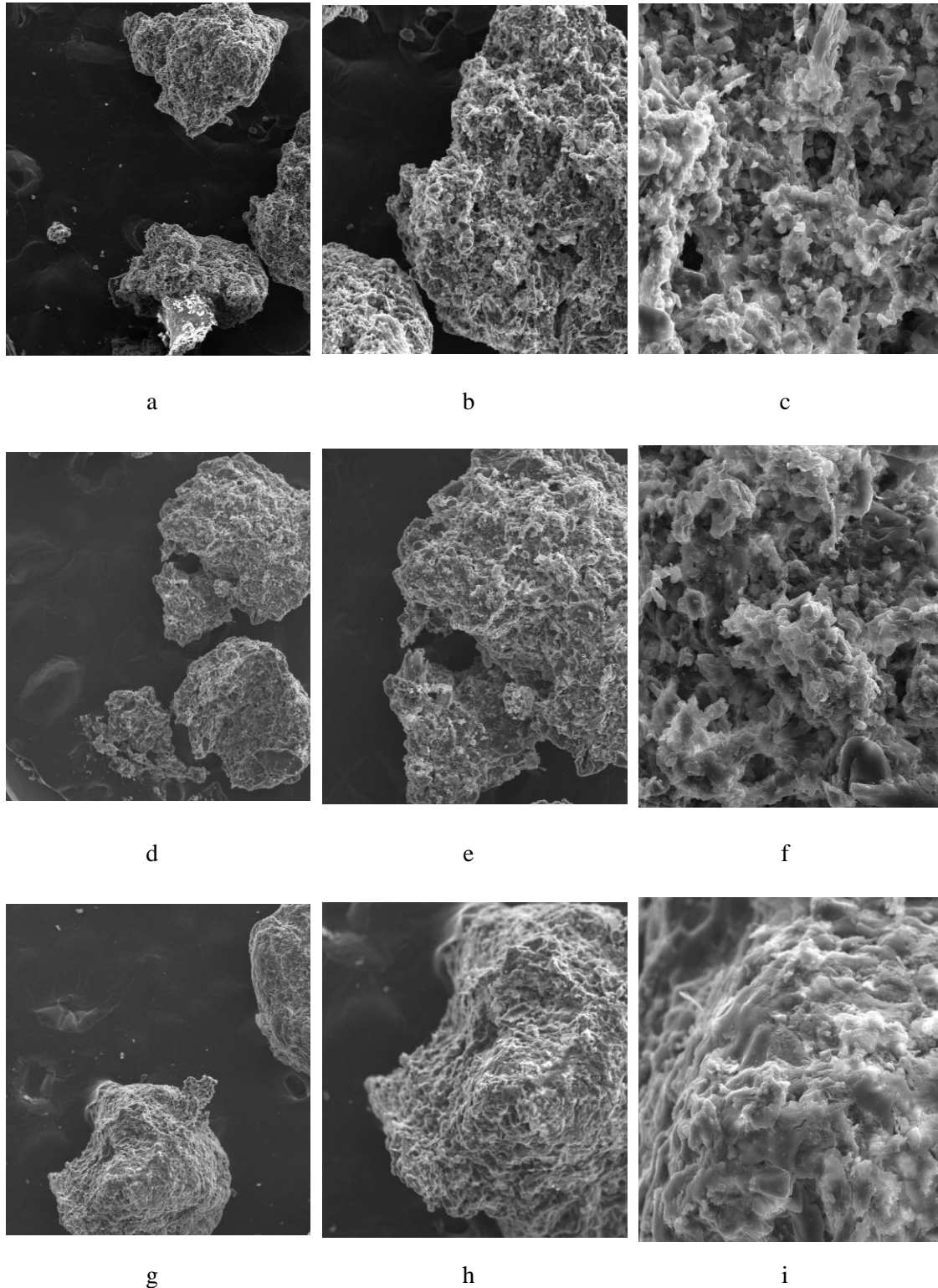


Figure 8. SEM micrographs of adsorbent a), b) c) before adsorption; d), e), f) after one cycle of adsorption and g), h), i) after one cycle of adsorption and desorption.

3.6. Operating costs

In this sub-section operating or processing costs of the treatment of the fertilizer wastewater by adsorption onto hydrolyzed olive cake was determined. In general, adsorption using olive cake



waste requires a capital investment similar to that of adsorption process with commercial activated carbon or resins since the same treatment installation (columns, tubes, pumps, etc.) can be used with all them. However, the operating costs are different than those of commercial activated carbon or resins, mainly for the low cost of the adsorbent and the high adsorption capacity of activated carbons. The operating cost of a treatment installation that uses hydrolyzed olive cake were calculated (referred to one m^3 of fertilizer wastewater treated) and summarized in the following paragraph.

The operating costs mainly include: 1) the cost of the precursor material (olive cake) was estimated between 4.00 € and 4.50 € by m^3 of treated water; 2) the preparation of the adsorbent (thermal hydrolysis at 30°C) was calculated as approximately $1.00 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$; 3) the drying (including drying after hydrolysis and desorption) was estimated between 8.50 € and 10.00 € by m^3 of treated water depending on the drying system used and 4) the copper desorption to prepare the adsorbent for the following adsorption cycle (according to our calculation it might have a cost between 10 and $20 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$). In addition, after desorption there would be an acid solution concentrated in copper ions that would have to be managed or recovered by metals. Also, the exhausted solid can be recycled in an industrial plant as cement industry for example using the material as biofuel, it can also be incinerated in a waste-to-energy plant to convert the waste in heat and electricity or, at worst, it can be disposed of in a landfill (with its corresponding cost).

4. CONCLUSIONS

Adsorption tests on fixed-bed columns were analyzed to evaluate the copper removal from fertilizer industry wastewater by hydrolyzed olive cake under different operational conditions and column configurations including the use of novel commercial resins. The regeneration characteristics of hydrolyzed olive cake were also discussed. Hydrolyzed olive cake showed it is a suitable adsorbent material for the removal of copper from fertilizer industry wastewater. The use of three columns in series was found the best column configuration, reaching a copper adsorption capacity of $8.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at a flow rate of $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. In the study of flow rate effect, the maximum adsorption capacity and breakthrough time increased with the decrease of flow rate. Also, the reasonably high r^2 values of Dose-Response, Thomas and Yoon-Nelson models suggested that these models were appropriate for describing the column performance. When the effect of replacement of last fixed-bed column of hydrolyzed olive cake by commercial resins was studied experimental data showed that Dowex MAC-3 resin revealed the worst results. Finally, the adsorption and desorption tests showed that adsorption capacity of regenerated hydrolyzed olive cake notably decreased after the first regeneration cycle and that the desorption process occurs rapidly. Hydrochloric acid solution with a concentration of 0.5 M was determined as the better desorption agent. With this agent, desorption of the adsorbent after the first run was 86.0% and gradually reduced to 67.1% in consecutive four runs.



ACKNOWLEDGEMENTS

All authors are grateful to the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness for financial support received (Project CTM2016-75977-R).

REFERENCES

- Afshariani, F., Roosta, A., 2019. Experimental study and mathematical modeling of biosorption of methylene blue from aqueous solution in a packed bed of microalgae *Scenedesmus*. *J. Clean. Prod.* 225, 133-142. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.275>
- Ahmad, A.A., Hameed, B.H., 2010. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.* 175, 298-303. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.003>
- Akter, M., 2014. Preconcentration of copper, cadmium and lead on Amberlite XAD-4 resin functionalized with 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehydethiosemicarbazone and their determination in green tea leaves by GF-AAS. *Am. Chem. Eng.* 2, 35-41. <https://doi.org/10.11648/j.ajche.20140204.11>
- Almendros, A.I., Martín-Lara, M.A., Ronda, A., Pérez, A., Blázquez, G., Calero, M. 2015. Physico-chemical characterization of pine cone shell and its use as biosorbent and fuel. *Bioresource Technology* 196, 406-412. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.109>
- Annab, H., Fiol, N., Villaescusa, I., Essamri, A., 2019. A proposal for the sustainable treatment and valorisation of olive mill wastes. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 102803.
- Barakat, M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 4, 361-377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- 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. *Chem. Eng. J.* 160, 615-622. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.085>
- Blázquez, G., Calero, M., Ronda, A., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2014. Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2754-2760. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.085>
- 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, 473-479. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.026>



- Bohart, G.S., Adams, E.Q., 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* 42, 523-544. <https://doi.org/10.1021/ja01448a018>
- Calero, M., Blázquez, G., Dionisio-Ruiz, E., Ronda, A., Martín-Lara, M.A. 2013b. Evaluation of biosorption of copper ions onto pinion shell. *Desalination and Water Treatment* 51, 2411-2422. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.747472>
- Calero, M., Blázquez, G., Hernáinz, F., Ronda, A., Martín-Lara, M.A. 2012. Copper biosorption pine bark in fixed bed column: optimization of process variables. *Afinidad* 559, 175-184.
- Calero, M., Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M.A. 2010. Effect of the acid treatment of olive stone on the biosorption of lead in a packed-bed column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 12587-12595. <https://doi.org/10.1021/ie1013597>
- Calero, M., Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M.A. 2013a. Biosorption of Cu²⁺ in a packed bed column by almond shell: optimization of process variables. *Desalination and Water Treatment* 51, 1954-1965. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.715167>
- Calero, M., Iáñez-Rodríguez, I., Pérez, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., 2018. Neural fuzzy modelization of copper removal from water by biosorption in fixed-bed columns using olive stone and pinion shell. *Bioresour. Technol.* 252, 100-109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.074>
- Chen, J.D., Yu, J.X., Wang, F., Tang, J.Q., Zhang, Y.F., Xu, Y.L., Chi, R.A. 2017. Selective adsorption and recycle of Cu²⁺ from aqueous solution by modified sugarcane bagasse under dynamic condition. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8608-2>
- Chen, J.P. 2012. Decontamination of heavy metals: Processes, mechanisms, and applications. <https://doi.org/10.1201/b12672>.
- Das, B., Mohanty, K. 2019. A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud. *Renew. Energy* 143, 1791-1811. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.114>
- Erdoğdular, A.O., Apar D.K., 2019. Bioremoval of reactive dye Remazol Navy by kefir grains. *Appl. Biol. Chem.* 62, 22. <https://doi.org/10.1186/s13765-019-0429-1>
- Fernández-González, R., Martín-Lara, M.A., Iáñez-Rodríguez, I., Calero, M., 2018. Removal of heavy metals from acid mining effluents by hydrolyzed olive cake. *Bioresour. Technol.* 268, 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.124>



- Fernández-González, R., Martín-Lara, M.A., Moreno, J.A., Blázquez, G., Calero, M., 2019. Effective removal of zinc from industrial plating wastewater using hydrolyzed olive cake: Scale-up and preparation of zinc-based biochar. *J. Clean. Prod.* 227, 634-644. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.195>
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92, 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Georgescu, A.A., Eliescu, A., Nicolescu, C.M., Bumbac, M., Cioateră, N., Mureșeanu, M., Buruleanu, L.C., 2019. Performance of *Pleurotus ostreatus* Mushrooms and Spent Substrate for the Biosorption of Cd(II) From Aqueous Solution. *Anal. Lett.* 52, 2007-2027. <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1590380>
- Gomelya, N., Ivanova, V., Galimova, V., Nosachova, J., Shabliy T., 2017. Evaluation of cationite efficiency during extraction of heavy metal ions from diluted solutions. *J. Enterp. Technol.* 5, 4-10. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109406>
- Gómez-Mejía, E., Rosales-Conrado, N., León-González, M.E., Madrid, Y., 2019. Citrus peels waste as a source of value-added compounds: Extraction and quantification of bioactive polyphenols. *Food Chem.* 295, 289-299. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.136>
- Gouran-Orimi, R., Mirzayi, B., Nematollahzadeh, A., Tardast, A., 2018. Competitive adsorption of nitrate in fixed-bed column packed with bio-inspired polydopamine coated zeolite. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 2232-2240. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.049>
- Gupta, N., Poddar, K., Sarkar, D., Kumari, N., Padhan, B., Sarkar, A., 2019. Fruit waste management by pigment production and utilization of residual as bioadsorbent. *J. Environ. Manage.* 244, 138-143. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.055>
- Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., Tang, M. 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination* 245, 284-297. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.07.013>
- Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G. 2008. Comparative study of the biosorption of cadmium(II), chromium (III), and lead(II) by olive stone. *Environ. Prog.* 27, 469-478. <https://doi.org/10.1002/ep.10299>
- Igiri, B.E., Okoduwa, S.I.R., Idoko, G.O., Akabuogu, E.P., Adeyi, A.O., Ejiogu, I.K. 2018. Toxicity and bioremediation of heavy metals contaminated ecosystem from tannery



wastewater: a review. *Journal of Toxicology*, Article ID 2568038.
<https://doi.org/10.1155/2018/2568038>.

- Khalifa, E.B., Rzig, B., Chakroun, R., Nouagui, H., Hamrouni, B., 2019. Application of response surface methodology for chromium removal by adsorption on low-cost biosorbent. *Chemometrics Intell. Lab. Syst.* 189, 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2019.03.014>
- Krstić, V., Urošević, T., Pešovski, B., 2018. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chem. Eng. Sci.* 192, 273–287.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.022>
- Kumar, K., Patavardhan, S.S., Lobo, S., Gonsalves, R., 2018. Equilibrium study of dried orange peel for its efficiency in removal of cupric ions from water. *Int. J. Phytoremediat.* 20, 593-598. <https://doi.org/10.1080/15226514.2017.1405379>
- Li, Y., Taggart, M.A., McKenzie, C., Zhang, Z., Lu, Y., Pap, S., Gibb, S., 2019. Utilizing low-cost natural waste for the removal of pharmaceuticals from water: Mechanisms, isotherms and kinetics at low concentrations. *J. Clean. Prod.* 227, 88-97.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.081>
- Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E., 2006. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd (II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *J. Hazard. Mater.*, 137, 1649-1655.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.003>
- Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Ronda, A., Rodríguez, I.L., Calero, M., 2012. Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb (II) removal by acid-treated olive stone. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 1006-1012. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.150>
- 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. *J. Clean. Prod.* 81, 120-129. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.036>
- 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. *Biochem. Eng. J.* 44, 151-159.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.11.012>
- Martín-Lara, M.A., Pagnanelli, F., Mainelli, S., Calero, M., Toro, L., 2008. Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. *J. Hazard.*



Mater. 156, 448-457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.035>

Martín-Lara, M.A., Trujillo, M.C., Ronda, A., Pérez, A., Calero, M., 2017. Valorization of olive stone as adsorbent of chromium (VI): Comparison between laboratory- and pilot-scale fixed-bed columns. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14, 2661-2674.

<https://doi.org/10.1007/s13762-017-1345-8>

Moussavi, G., Barikbin, B., 2010. Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chem. Eng. J.* 162, 893-900.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.032>

Patel, H. 2019. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science* 9, 45. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>

Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., 2018. Kinetic study of thermal degradation of olive cake based on a scheme of fractionation and its behavior impregnated of metals. *Bioresour. Technol.* 261, 104–116.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.014>

Ronda, A., Calero, M., Blázquez, G., Pérez, A., Martín-Lara, M.A., 2015. Optimization of the use of a biosorbent to remove heavy metals: Regeneration and reuse of exhausted biosorbent. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 51, 109-118.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.016>

Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Moreno, N., 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, 192-204. <https://doi.org/10.1002/ep.11780>

Singha, B., Das S.K., 2013. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. *Colloid Surf. B-Biointerfaces* 107, 97-106.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.01.060>

Tarbay, E.W., Azam, A.M., El-Badawy, S.M., 2019. Waste materials and by-products as mineral fillers in asphalt mixtures. *Innov. Infrastruct. Solut.* 4, 5.

<https://doi.org/10.1007/s41062-018-0190-z>

Taşar, S., Kaya, F., Özer, A., 2014. Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1018-1026. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.015>

Teutscherova, N., Houska, J., Navas, M., Masaguer, A., Benito, M., Vazquez, E., 2018.



- Leaching of ammonium and nitrate from Acrisol and Calcisol amended with holm oak biochar: a column study. *Geoderma* 323, 136-145.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.03.004>
- Thomas, H.C., 1944. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1664–666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>
- Trgo, M., Medvidovic, N.V., Peric, J. 2011. Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column. *Indian Journal of Chemical Technology* 18, 123-13.
- Vera, L.M., Bermejo, D., Uguña, M.F., García, N., Flores, M., González, E. 2019. Fixed bed column modeling of lead(II) and cadmium(II) ions biosorption on sugarcane bagasse. *Environmental Engineering Research* 24, 31-37. <https://doi.org/10.4491/eer.2018.042>
- Wierba, S., Kłos, A., 2019. Heavy metal sorption in biosorbents – Using spent grain from the brewing industry. *J. Clean. Prod.* 225, 112-120.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.286>
- Yan, G., Viraraghavan, T., Chen, M., 2001. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorpt. Sci. Technol.* 19, 25-43.
<https://doi.org/10.1260/0263617011493953>
- Yoon, Y.H., Nelson, J.H., 1984. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45, 509-516.
<https://doi.org/10.1080/15298668491400197>
- Zhang, Y., Jin, F., Shen, Z., Wang, F., Lynch, R., Al-Tabbaa, A. 2019. Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) onto ZSM-5 zeolite: Fixed-bed column tests, breakthrough curve modelling and regeneration. *Chemosphere* 220, 422-431.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.170>

CAPÍTULO 4:

APLICACIÓN DE LA
BIOSORCIÓN CON ORUJILLO
HIDROLIZADO AL
TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES DEL SECTOR
METAL-MECÁNICO

CAPÍTULO 4. APLICACIÓN DE LA BIOSORCIÓN **CON ORUJILLO HIDROLIZADO AL TRATAMIENTO** **DE AGUAS RESIDUALES DEL SECTOR METAL-** **MECÁNICO.**

1. INTRODUCCIÓN

El galvanizado con zinc tiene muchas aplicaciones industriales, ya que se utiliza en la protección contra la corrosión para una amplia variedad de metales. El galvanizado de zinc también puede servir como una capa protectora antes de pintar, ya que puede promover una mayor adhesión de la pintura. Sin embargo, las aguas residuales generadas por la industria de galvanizado pueden contener un nivel peligroso de zinc que está asociado con varios riesgos para la salud.

Para el tratamiento de las aguas residuales generadas en las industrias de galvanizado de metales la adsorción es una técnica usada habitualmente. La opción más habitual para tratar estas aguas residuales es el uso de carbón activo, debido a su versatilidad. En los últimos años se han estudiado medios alternativos para el tratamiento de aguas, debido a los altos costos asociados con la producción de carbones activados. En este contexto, la biosorción ha surgido como una innovadora tecnología de tratamiento basada en el uso de materiales naturales procedentes de la agricultura, la silvicultura y una gran variedad de residuos. Esta técnica es considerada uno de los métodos más prometedores para la eliminación de iones metálicos de efluentes acuosos debido a su bajo coste y su naturaleza ecológica. Sin embargo, deben realizarse estudios piloto para demostrar la efectividad de los sólidos biosorbentes en aplicaciones industriales. La industrialización de la biosorción está todavía en desarrollo y es la clave de las futuras investigaciones en este campo.

Por otro lado, el desarrollo de nuevos usos y aplicaciones para los biosorbentes saturados podrían mejorar su viabilidad económica. En este sentido, se han propuesto tres posibilidades para el reciclaje de los biosorbentes agotados: (i) regeneración y reutilización de biosorbentes en múltiples ciclos de biosorción, (ii) el uso de biosorbentes agotados como fertilizantes para suelos pobres en microelementos esenciales, y (iii) la pirólisis de biosorbentes agotados, bajo condiciones bien definidas.



En un trabajo anterior se analizaron las principales características del orujillo hidrolizado como biosorbente para el tratamiento de efluentes ácidos de minería. El orujillo hidrolizado mostró interesantes propiedades como biosorbente y se obtuvieron buenos resultados para su uso en la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas. El objetivo principal del presente estudio es optimizar la eliminación de iones de zinc de aguas residuales de la industria de tratamiento de superficies metálicas y examinar el comportamiento biosorbente en sistemas a mayor escala. A pesar de la gran cantidad de trabajos publicados sobre biosorción, hay poca o ninguna investigación sobre el uso de la biosorción en aplicaciones industriales.

En este sentido, el objetivo principal de esta investigación es estudiar la eliminación de zinc de aguas residuales de un proceso de galvanizado, mediante columnas de lecho fijo empacadas con orujillo hidrolizado. Los objetivos específicos han sido: 1) analizar el comportamiento de orujillo hidrolizado como biosorbente en columnas de diferentes tamaños para obtener datos que pueden servir como base para la aplicación industrial; 2) Estudiar la influencia de los principales parámetros de diseño como tiempo de contacto, velocidad lineal y relación altura de relleno/diámetro en el rendimiento del proceso; 3) Investigar la reutilización del sólido agotado después de la biosorción de zinc sometiendo al biosorbente a diferentes tratamientos térmicos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización y preparación del orujillo hidrolizado

El orujillo se proporcionó por una industria olivarera situada en Jaén (España). Después del tratamiento hidrotérmico, tal y como se describe en el capítulo 2 de esta tesis, el residuo sólido se recuperó por filtración y se secó a temperatura ambiente hasta peso constante. Este material hidrolizado fue completamente caracterizado en el capítulo 2 de la presente Tesis Doctoral.

2.2. Análisis físico-químico del agua residual

Las aguas residuales de zinc utilizadas en este estudio fueron proporcionadas por una planta de galvanizado ubicada en la provincia de Jaén (España). Las aguas se almacenaron a una temperatura de 5 °C. Las aguas residuales suministradas, son una combinación de corrientes residuales alcalinas de limpieza, enjuague de piezas y descargas ocasionales del proceso. Las principales características del agua residual utilizada se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características físico-químicas del agua residual.

Parámetro	Valor medio
pH	4,2
Demanda Química de Oxígeno, DQO, mg/L	84,23
Aceites y gasas	N/D
Sólidos en Suspensión, mg/L	710
Nitratos, mg NO ₃ ⁻ /L	6,38
Fosfatos, mg PO ₄ ⁻ /L	2,0
Sulfatos, mg SO ₄ ²⁻ /L	74,26
Cloruros, mg/L	86,28
Cianuro, mg/L	1,4
Zinc, mg/L	98,37

El análisis de zinc fue realizado utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) de Perkin-Elmer modelo AAnalyst 200 (Figura 1.4) y todos los análisis se completaron de acuerdo con los métodos estándar. La demanda química de oxígeno (DQO) se determinó de acuerdo con norma ISO 15705:2002. Se cuantificaron aceites y grasas usando el Método 1664A de la EPA que usa n-hexano como solvente de extracción. Los sólidos totales en suspensión (SS) se determinaron por filtración a través de filtros de fibra de vidrio según la norma ISO 11923:1997. La detección de cloruros, nitratos, fosfatos y sulfatos se realizó siguiendo la norma ISO 103041:2007 por cromatografía líquida. Finalmente, la cuantificación del cianuro se realizó de acuerdo con la norma ISO 14403e2:2012.

2.3. Experimentos de biosorción en continuo usando columnas de lecho fijo

Los experimentos de biosorción se realizaron con columnas de vidrio de 1,5 cm de diámetro interno y 23 cm de altura (escala de laboratorio, Figura 1.3) y columnas de vidrio de 5 cm de diámetro interno y 65 cm de altura (escala piloto). Las columnas fueron rellenas con orujillo hidrolizado hasta la altura deseada en cada caso. El agua residual se bombea a la columna en modo de flujo ascendente con una bomba peristáltica a un caudal determinado. Durante el experimento se recogieron muestras del efluente en la parte superior de la columna a intervalos de tiempo regulares. Finalmente, las muestras fueron analizadas por espectrometría de absorción atómica. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.



Figura 4.1. Dispositivo experimental a escala de planta piloto.

La columna trabaja de forma continua hasta que la concentración de zinc a la salida es aproximadamente igual a la de entrada. A partir de las curvas de ruptura obtenidas, se determinaron los parámetros característicos de la columna, de acuerdo a lo reflejado en la Tabla 1.1.

Así mismo, las curvas de ruptura fueron modelizadas utilizando el modelo de Thomas. Este modelo se basa en la suposición de que el proceso de biosorción sigue una isoterma de Langmuir y que la velocidad de reacción obedece a una cinética de pseudo-segundo orden. Este modelo viene representado por la ecuación que encontramos en la Tabla 3.3.

2.4. Efecto del escalado

Se realizaron pruebas de escalado teniendo en cuenta diversos parámetros característicos de la columna. Los parámetros críticos de diseño analizados en este trabajo fueron: tiempo de contacto, velocidad lineal (caudal/sección) y relación altura de relleno/diámetro. Los ensayos realizados fueron:



- Escala de laboratorio: Caudal = 4 mL/min; Altura de relleno = 9 cm.
- Escala piloto 1: se mantuvieron constantes el tiempo de contacto y la velocidad lineal. La relación altura/diámetro fue tres veces menor en la prueba a escala piloto que en la prueba a escala de laboratorio.
 - Escala piloto 2: se mantuvieron constantes la velocidad lineal y la relación altura/diámetro. El tiempo de contacto fue tres veces mayor en la prueba a escala piloto que en la prueba a escala de laboratorio.
 - Escala piloto 3: se mantuvieron constantes el tiempo de contacto y relación altura/diámetro. La velocidad lineal fue tres veces mayor en la prueba a escala piloto que en la prueba a escala de laboratorio.

Con estos ensayos se consiguió analizar los principales parámetros a tener en cuenta en el escalado.

2.5. Efecto del caudal y la altura del relleno

Para investigar el efecto del caudal y la altura de relleno en la capacidad de biosorción, se llevaron a cabo una serie de experimentos a caudal 2 y 4 mL/min (escala de laboratorio) o 74 y 148 mL/min (escala piloto) y con una altura de relleno de 9 y 18 cm (escala de laboratorio) o 30 y 60 cm (escala piloto). Según los resultados del estudio de escalado, los experimentos fueron diseñados para mantener el mismo tiempo de contacto y la misma relación altura/diámetro en ambas columnas (laboratorio y piloto).

2.6. Valorización del biosorbente agotado

Modificación del biosorbente agotado mediante tratamiento térmico

El orujillo hidrolizado saturado con zinc se trató térmicamente a 550 °C y 650 °C en atmósfera de nitrógeno y aire, respectivamente. Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno mufla modelo Nabertherm L3/11B180. En cada experimento se colocaron 50 g de orujillo, se fijó un tiempo de residencia de 30 min, una caudal de gas de 4 L/min y una velocidad de calentamiento de 15 °C/min. Una vez finalizado el proceso, se retiró el material del horno y se almacenó en un desecador. Una vez enfriado el sólido, se pesó y se almacenó en botes de plástico herméticos hasta llevar a cabo su caracterización.

En primer lugar, se determinó el contenido de humedad, cenizas y materia volátil de acuerdo con las normas ISO 18134-2:2015, ISO 18122:2015 e ISO 18123:2015,

respectivamente. El contenido en carbono fijo se determinó por diferencia con el resto de los componentes.

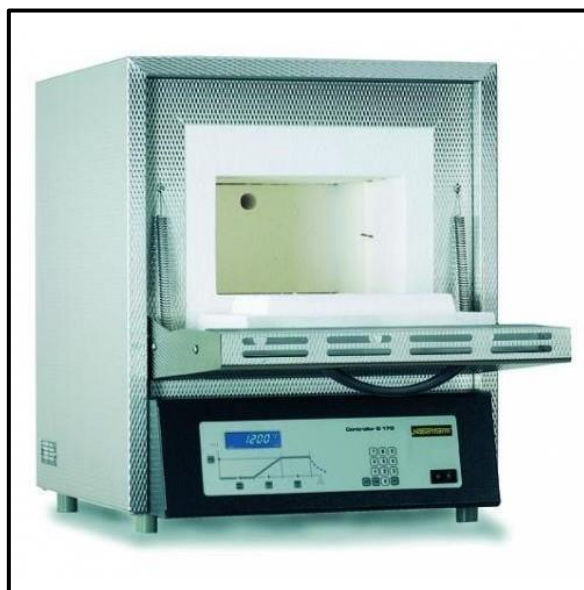


Figura 4.2. Horno mufla modelo Nabertherm L3/11B180.

Caracterización del biosorbente agotado tras su tratamiento térmico

Para determinar el contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, se utilizó un analizador elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS (Figura 2.1). El contenido de oxígeno fue determinado por diferencia (excluyendo el contenido de cenizas de la muestra). El espectro infrarrojo se obtuvo usando un espectrómetro Spectrum 65 PerkinElmer FT-IR, con objeto de identificar los grupos funcionales presentes en el sólido.



Figura 4.3. Spectrum 65 PerkinElmer FT-IR.

Adicionalmente, se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), lo que se realizó con QuemScan650F, el cual dispone de un espectrómetro de dispersión de energía (EDS), para observar la morfología superficial y la composición elemental del sólido. La estructura cristalina del ZnO se estudió mediante Difracción de Rayos X (DRX) (equipo Bruker D8 Advance). La muestra fue escaneada en los rangos 2θ de 10 a 70 °C. Finalmente, se determinó la superficie específica de BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución del tamaño de poro del sólido mediante adsorción de N₂ a 77 K usando un equipo Micromeritics ASAP 2420.



Figura 4.4. Equipo QuemScan650F, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).



Figura 4.5. a) Equipo Bruker D8 Advance b) Equipo Micromeritics ASAP 2420.

Pruebas preliminares de adsorción en discontinuo para evaluar la capacidad de retener metales pesados de los biosorbentes tratados térmicamente

Para realizar los ensayos se pusieron en contacto 0,25 g de sólido con 50 mL de disolución de metal pesado con una concentración de 50 mg/L durante 120 minutos, en un agitador rotatorio, a temperatura ambiente y con el pH de la disolución (aproximadamente 5 antes de añadir el sólido). En concreto, se probaron disoluciones de cromo, cobre y plomo. Una vez finalizado el tiempo de contacto, se filtró la disolución y se analizó para determinar la concentración de metal usando un espectrómetro de absorción atómica de PerkinElmer, modelo AAnalyst 200 (Figura 1.3).

El porcentaje de metal adsorbido y la cantidad de metal adsorbida por gramo de sólido (capacidad de adsorción) se determinó mediante las ecuaciones 1.1 y 1.2, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Efecto del escalado en el rendimiento de la columna

Los resultados mostraron que las curvas de ruptura, de la columna a escala piloto, eran más planas para tiempos de contacto más largos. Esto indica que se produce un agotamiento posterior del orujillo hidrolizado. Los resultados también mostraron un efecto significativo del tiempo de contacto, ya que cuando este aumenta (manteniendo una velocidad lineal y relación altura/diámetro constante) se produce un importante desplazamiento de la curva a la derecha. Esto podría deberse a la forma en la que se incluye el tiempo de contacto en la ecuación de continuidad, que representa el tiempo físico permitido para el contacto de las fases. Generalmente, un tiempo de contacto más alto corresponde a un mayor impacto en el equilibrio de biosorción. Por el contrario, las pruebas que mantienen el mismo tiempo de contacto, la misma velocidad lineal y la misma relación altura/diámetro muestran poca influencia en el comportamiento de la biosorción.

Finalmente, la operación con el mismo tiempo de contacto y relación altura/diámetro, y con velocidad lineal mayor en la columna piloto, podría resultar ventajosa. Con esta configuración la velocidad influye en la transferencia de materia y en el comportamiento hidrodinámico mejorando la dispersión de fluidos. Esto explica que los mejores resultados de adsorción de zinc se han obtenido en el ensayo realizado a escala piloto (prueba 3) en comparación con el ensayo realizado a escala de laboratorio. Por ejemplo,



capacidad de biosorción en el momento de la saturación aumentó de 9,85 mg/g a 12,48 mg/g y el tiempo de saturación aumentó de 519 a 748 min.

Para concluir, de acuerdo con los resultados de la prueba a escala piloto 1, una diferencia en el contacto del sólido con el líquido podría ser el motivo para una mejor adsorción del metal cuando el tiempo de contacto y la velocidad lineal se mantuvieron constantes.

3.2. Efecto del caudal y la altura de relleno sobre el rendimiento de la columna

En este caso, en las pruebas a escala piloto, se han mantenido constantes el tiempo de contacto y la relación altura/diámetro, mientras que la velocidad lineal se multiplico por tres. Según los resultados, un caudal más alto conduce a un tiempo de saturación más corto, especialmente cuanto mayor es la altura de relleno. Además, cuando el caudal aumenta, el porcentaje de zinc eliminado en el momento de la saturación disminuye, especialmente para pruebas a escala piloto. Este efecto es debido a que, cuando el caudal de alimentación es más alto, no hay tiempo de contacto suficiente entre el zinc y el sólido para alcanzar el equilibrio y el frente de biosorción se mueve rápidamente a la parte superior de la columna, por lo que la columna se satura antes, lo que lleva a un menor tiempo de contacto del zinc con los sitios de unión del biosorbente y, por tanto, una disminución de la eficiencia en la retención del metal. Además, a un caudal más alto, se obtiene una velocidad de transferencia de materia más alta y se produce una mayor cantidad de zinc biosorbido por gramo de sólido en el momento de la saturación. Estos resultados son consistentes con los obtenidos utilizando otras biomazas para la eliminación de zinc de aguas residuales.

Por otro lado, un aumento de la altura de relleno aumenta sustancialmente los tiempos de ruptura y de saturación. Un mayor tiempo de contacto debido a una mayor altura de relleno permite una mejor difusión del zinc en las partículas del biosorbente y aumenta la eficiencia de eliminación en la saturación. Esto podría deberse a una mayor cantidad de sitios de unión disponible para la biosorción.

Según los resultados obtenidos, se puede decir que se cumple el escalado realizado, ya que las eficiencias de eliminación de zinc, las capacidades de adsorción y la fracción de lecho saturado en ambas columnas (laboratorio y piloto) fueron comparables. Por ejemplo, en las pruebas realizadas a bajo caudal y baja altura de relleno, se obtuvieron



porcentajes de retención de zinc a tiempo de ruptura de 95,89 % y 96,27 % a escala de laboratorio y piloto, respectivamente. Igualmente, para el mismo tiempo se obtuvieron capacidades de biosorción de 1,58 y 1,95 mg/g en ambas columnas. Sin embargo, en general, se encontró una pequeña mejora en el comportamiento de biosorción a tiempo de saturación en la columna a escala piloto (los experimentos a escala piloto fueron diseñados para mantener constante el tiempo de contacto y la relación altura/diámetro) debido a las altas velocidades lineales.

Finalmente, se aplicó el modelo de Thomas para simular las curvas de ruptura. El valor de R^2 obtenido para las dos columnas y todas las condiciones de operación, sugiere que el modelo de Thomas es adecuado para describir la columna en ambas escalas. Además, los valores encontrados para las capacidades de biosorción experimentales y calculadas con el modelo fueron muy similares. También se observó que a medida que aumenta la altura de relleno, el valor de capacidad de biosorción disminuye (especialmente a altos caudales) o se mantiene constante (principalmente a caudales bajos). Sin embargo, cuando aumenta el caudal, dicha capacidad aumenta (principalmente a baja altura de relleno) o se mantiene constante (principalmente en altura de relleno más altas). La constante de Thomas, generalmente aumenta cuando se aumenta el caudal o la altura de relleno.

3.3. Caracterización del sólido residual después del tratamiento térmico

Se realizó una caracterización de los sólidos residuales obtenidos después del tratamiento térmico del biosorbente a dos temperaturas (550 °C y 650 °C) y dos atmósferas (nitrógeno y aire). El contenido de materia volátil de todas las muestras es bajo (aproximadamente 30-40% en peso seco), sin embargo, el contenido en carbono fijo es moderado (aproximadamente 40-50%). Los sólidos residuales tenían una composición elemental de aproximadamente 36% de carbono, 2% de hidrógeno, 3% de nitrógeno y 48% de oxígeno cuando se realizaba el tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. En general, al aumentar la temperatura, se observa un aumento del contenido en carbono. Además, para la misma temperatura, al usar atmósfera de aire, se observa una disminución del contenido en carbono. Finalmente, en general, el área superficial de los sólidos es menor que la de otros biochares comunes a la misma temperatura de tratamiento. Esto sugiere que el zinc cargado limitó el desarrollo de la estructura porosa al llenar o bloquear los poros. Los resultados también mostraron que el área superficial y



el volumen de poros están positivamente correlacionados con la temperatura de tratamiento y ambos fueron más altos en atmósfera de aire.

Respecto a los espectros FTIR obtenidos para los sólidos después del tratamiento, se encontró que los cuatro sólidos muestran picos y bandas de absorción similares. Los espectros mostraron claramente picos de absorción de Zn-O alrededor de $500-520\text{ cm}^{-1}$. El pico encontrado a 780 cm^{-1} puede deberse a un anillo aromático sustituido, a un grupo alifático C=C o a un furano sustituido. La lignina y la hemicelulosa muestran este pico. El fuerte pico obtenido a aproximadamente 1035 cm^{-1} fue atribuido al estiramiento simétrico O-C. Los picos aproximadamente a 1310 cm^{-1} también se asignaron a estiramientos O-C principalmente de celulosa y hemicelulosa. Los picos aproximadamente a $1400-1410\text{ cm}^{-1}$ pueden ser atribuido a la flexión C-O-H de ácidos carboxílicos y derivados. Los picos aproximadamente a 1580 cm^{-1} se asignaron a un estiramiento aromático. La banda muy ancha alrededor de $2500-3500\text{ cm}^{-1}$ indicaba la presencia de grupos O-H tal vez superpuestos grupos C-H. Los resultados muestran aumentos importantes en la absorbancia y picos más distintos a 1035 cm^{-1} y 1310 cm^{-1} para el sólido tratado a 650 °C en atmósfera de aire. Este hecho es especialmente notable en comparación con el sólido derivado del tratamiento térmico a 550 °C en atmósfera de nitrógeno. Esto sugiere un aumento en la proporción de uniones O-C con el aumento de la temperatura en presencia de oxígeno durante el tratamiento térmico.

Los resultados obtenidos del estudio de difracción sugieren que los picos bien definidos a 26,39, 31,52, 34,23, 36,02, 47,32, 56,36, 62,62, 67,84 y 68,91 para la muestra tratada en atmósfera de aire son típicos del ZnO en estructura cristalina (estructura hexagonal). Sin embargo, la ausencia de fases ricas en Zn en los espectros obtenidos para el resto de las muestras probablemente se debió al tamaño criptocristalino y la baja cristalinidad de estas muestras como se puede confirmar en imágenes SEM. Los espectros de EDX confirmaron la existencia de zinc y minerales que contienen oxígeno en la superficie de los sólidos. Los resultados también muestran que las partículas de zinc están relativamente bien dispersas en la matriz carbonosa, aunque se observan algunas aglomeraciones. En las muestras obtenidas en atmósfera de nitrógeno se detectaron pequeñas partículas de zinc u óxido de zinc. Sin embargo, se encontraron mayores cantidades de partículas metálicas en las muestras obtenidas después del tratamiento térmico en atmósfera de aire. Se encontró una buena dispersión de la estructura cristalina



(estructura hexagonal y de agujas) en la muestra obtenida en atmósfera de aire y 650° C. Además, en la mayoría de los casos, el zinc se encontró como nanopartículas aunque también se encontraron algunos cristales más grandes en las muestras tratadas en atmósfera de aire.

Estos resultados preliminares indican una posible aplicación del biosorbente agotado para la producción de materiales con usos para el medioambiente y la energía verde. En este sentido, se realizaron algunos ensayos para comprobar la capacidad de adsorción del biosorbente agotado después de ser sometido a un tratamiento térmico. Los resultados del porcentaje y la capacidad de adsorción muestran que estos materiales pueden ser usados como biosorbentes de metales pesados como cromo, cobre y plomo. Las propiedades de adsorción son moderadamente buenas para estos sólidos, obteniéndose el mejor comportamiento con el material obtenido a 650 °C y en atmósfera de inerte para la eliminación de plomo. Estos resultados son corroborados por los obtenidos por otros investigadores.

3.4. Consideraciones generales sobre la biosorción a gran escala con orujillo hidrolizado y futuras investigaciones

El coste y el rendimiento son los principales factores para la aplicación del orujillo hidrolizado como biosorbente. La biosorción con este material necesita competir efectivamente tanto en coste como en rendimiento con los métodos convencionales, antes de que la industria acepte su implementación.

Según los resultados presentados en este trabajo, el orujillo hidrolizado podría ser un material biosorbente interesante para el tratamiento de aguas residuales de procesos industriales como el galvanizado. Resulta efectivo para retirar zinc de estas aguas residuales industriales y es un material residual de la producción de aceite de oliva y, por lo tanto, está fácilmente disponible en la zona del Mediterráneo.

El sistema propuesto en este trabajo incluye biosorción en lecho fijo usando columnas de relleno con orujillo hidrolizado. Puede ser económicamente rentable en función del rendimiento de biosorción obtenido, y la simplicidad y bajo coste del orujillo nativo. Además, el tratamiento térmico del biosorbente agotado propuesto, podría ser realizado en pocos pasos y se conseguiría una eliminación adecuada del mismo. Los costes de producción del orujillo hidrolizado incluyen: 1) coste de la materia prima; 2) cargos de

transporte (será bajo si se usa el biosorbente en un área local y 3) coste de procesamiento (para el orujillo hidrolizado incluye el tratamiento de hidrólisis). En este sentido, la hidrólisis del orujillo aumenta los costes producción reales del biosorbente; sin embargo, este tratamiento proporciona ventajas interesantes en el proceso global. Por ejemplo, disminuye la liberación de compuestos orgánicos solubles contenidos en el orujillo durante la biosorción, pudiéndose además recuperar compuestos de interés, como azúcares o antioxidantes lo que aumenta la rentabilidad del proceso. Es necesario llevar a cabo más trabajos sobre la aplicación del orujillo a escala piloto y con otros efluentes industriales, para demostrar sus posibilidades a escala real. Además, debe hacerse un estudio más completo sobre la aplicabilidad del biosorbente agotado y la eliminación segura del mismo.

4. ARTÍCULO DERIVADO DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación, se adjunta el artículo derivado de este trabajo de investigación:

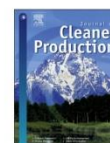
Fernández-González, R.; Martín-Lara, M.A.; Moreno, J.A.; Blázquez, G.; Calero, M. Effective removal of zinc from industrial plating wastewater using hydrolyzed olive cake: Scale-up and preparation of zinc-based biochar. *Journal of Cleaner Production*, 227, 634-644 (2019).

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.195>

Indicios de Calidad

Factor de Impacto: 6.395.

- Categoría: Green & Sustainable Science & Technology. Ranking: 6/35 (Q1).
- Categoría: Engineering, Environmental. Ranking: 8/52 (Q1).
- Categoría: Environmental Sciences. Ranking: 18/250 (Q1).



Effective removal of zinc from industrial plating wastewater using hydrolyzed olive cake: Scale-up and preparation of zinc-based biochar



R. Fernández-González, M.A. Martín-Lara*, J.A. Moreno, G. Blázquez, M. Calero

Chemical Engineering Department, Faculty of Sciences, Avda. Fuentenueva, s/n 18071, Granada, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 January 2019
Received in revised form
11 April 2019
Accepted 16 April 2019
Available online 22 April 2019

Keywords:

Biochar
Biosorption
Industrial wastewater
Olive cake
Scale-up

ABSTRACT

In this study, the removal of zinc from plating wastewaters using fixed bed columns packed with hydrolyzed olive cake was investigated. This work discusses the significance of the scale-up and provides a brief overview of the potential uses of exhausted biosorbent for the generation of zinc-based materials. First, biosorption studies were performed to analyze biosorption behavior of hydrolyzed olive cake in different sized columns. Influence of important design parameters such as contact time, linear velocity and bed height/diameter ratio on biosorption performance was studied. Results indicated a significant effect of contact time on scale-up. Higher bed depths increased the biosorption capacity due to a larger dose of adsorbent in the packed columns. As the flow rate increased, the breakthrough time decreased and the exhaustion of the column was reached faster. In addition, operating at the same contact time and bed height/diameter ratio and at a linear velocity much higher in the pilot column, the zinc uptake capacity was found to be higher. Better biosorption results could be due to velocity influencing the mass transfer and hydraulics improving the fluid dispersion. Finally, exhausted biosorbent was subjected to different thermal treatments. Preliminary tests showed that zinc-loaded solid can be recycled for the generation of zinc-based materials.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Plating with zinc has many industrial applications. Zinc plating is used in the protection against corrosion for wide variety of metals. Zinc plating can also serve as a protective undercoating prior to painting, as it can promote greater paint adhesion. However, wastewater generated from zinc-plating industry can contain a hazardous level of zinc that is associated with various health risks (Oden and Sari-Erkan, 2018).

Adsorption has been extensively used in metal plating industries for the treatment of wastewaters. Carbon-based adsorbents are the most prevalent option of adsorbents for its application in treatment of these wastewaters. In particular, activated carbons are the most commonly utilized materials due to their versatility (they can be manipulated during the synthesis process for the desired application). Due to the high costs associated with the production of activated carbons, alternative means of

treating wastewater are being examined. In this context, biosorption has emerged as an innovative treatment technology based on the use of agricultural, forestry and other natural materials in the treatment of metal plating wastewaters (Abdullah and Devi Prasad, 2010; Izquierdo et al., 2013; Kaushal and Upadhyay, 2014; Suganya et al., 2016). It is considered one of the most promising methods for removal of metal ions from aqueous effluents due to its low-cost and eco-friendly nature (Bădescu et al., 2018).

Recently, Mo et al. (2018) published an extensive list of agro-industrial waste-derived adsorbents (also called biosorbents) for wastewater treatment. Authors reported that these waste-derived materials achieved satisfactory results for heavy metals removal in laboratory-scale experiments. However, before further development of biosorbent technology can be developed, pilot studies must be performed to demonstrate the effectiveness of these solids in industrial applications. The industrialization of biosorption is still underdeveloped and is the key to future research in this field. Furthermore, the development of new uses and applications for saturated biosorbents could improve its economic feasibility (Mo et al., 2018). In this sense, three possibilities for the recycle of exhausted biosorbents have been reported (i) regeneration and reuse of biosorbents in multiple biosorption cycles, (ii) the use of

* Corresponding author.

E-mail addresses: rafafernandezgonzalez@outlook.es (R. Fernández-González), marianmi@ugr.es (M.A. Martín-Lara), josemoreno96@correo.ugr.es (J.A. Moreno), gblazquez@ugr.es (G. Blázquez), mcalero@ugr.es (M. Calero).

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.195>
0959-6526/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Effective Removal of Zinc from Industrial Plating Wastewater using Hydrolyzed Olive Cake: Scale-up and Preparation of Zinc-based Biochar

AUTHORS: R. Fernández-González; M.A. Martín-Lara*; J.A. Moreno; G. Blázquez; M. Calero

Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada. Avda. Fuentenueva, s/n 18071 Granada (Spain).

*Corresponding author

ABSTRACT

In this study, the removal of zinc from plating wastewaters using fixed bed columns packed with hydrolyzed olive cake was investigated. This work discusses the significance of the scale-up and provides a brief overview of the potential uses of exhausted biosorbent for the generation of zinc-based materials. First, biosorption studies were performed to analyze biosorption behavior of hydrolyzed olive cake in different sized columns. Influence of important design parameters such as contact time, linear velocity and bed height/diameter ratio on biosorption performance was studied. Results indicated a significant effect of contact time on scale-up. Higher bed depths increased the biosorption capacity due to a larger dose of absorbent in the packed columns. As the flow rate increased, the breakthrough time decreased and the exhaustion of the column was reached faster. In addition, operating at the same contact time and bed height/diameter ratio and at a linear velocity much higher in the pilot column, the zinc uptake capacity was found to be higher. Better biosorption results could be due to velocity influencing the mass transfer and hydraulics improving the fluid dispersion. Finally, exhausted biosorbent was subjected to different thermal treatments. Preliminary tests showed that zinc-loaded solid can be recycled for the generation of zinc-based materials.

Keywords: Biochar; Biosorption; Industrial wastewater; Olive cake; Scale-up.

1. INTRODUCTION

Plating with zinc has many industrial applications. Zinc plating is used in the protection against corrosion for wide variety of metals. Zinc plating can also serve as a protective undercoating prior to painting, as it can promote greater paint adhesion. However, wastewater generated from zinc-



plating industry can contain a hazardous level of zinc that is associated with various health risks (Oden and Sari-Erkan, 2018).

Adsorption has been extensively used in metal plating industries for the treatment of wastewaters. Carbon-based adsorbents are the most prevalent option of adsorbents for its application in treatment of these wastewaters. In particular, activated carbons are the most commonly utilized materials due to their versatility (they can be manipulated during the synthesis process for the desired application). Due to the high costs associated with the production of activated carbons, alternative means of treating wastewater are being examined. In this context, biosorption has emerged as an innovative treatment technology based on the use of agricultural, forestry and other natural materials in the treatment of metal plating wastewaters (Abdullah and Devi Prasad, 2010; Izquierdo et al., 2013; Kaushal and Upadhyay, 2014; Suganya et al., 2016). It is considered one of the most promising methods for removal of metal ions from aqueous effluents due to its low-cost and eco-friendly nature (Bădescu et al., 2018).

Recently, Mo et al. (2018) published an extensive list of agro-industrial waste-derived adsorbents (also called biosorbents) for wastewater treatment. Authors reported that these waste-derived materials achieved satisfactory results for heavy metals removal in laboratory-scale experiments. However, before further development of biosorbent technology can be developed, pilot studies must be performed to demonstrate the effectiveness of these solids in industrial applications. The industrialization of biosorption is still underdeveloped and is the key to future research in this field. Furthermore, the development of new uses and applications for saturated biosorbents could improve its economic feasibility (Mo et al., 2018). In this sense, three possibilities for the recycle of exhausted biosorbents have been reported (i) regeneration and reuse of biosorbents in multiple biosorption cycles, (ii) the use of exhausted biosorbents as fertilizers for soils poor in essential microelements, and (iii) the pyrolysis of exhausted biosorbents, under well-defined conditions (Bădescu et al., 2018).

In a previous work, Fernández-González et al., (2018) reported the main characteristics of hydrolyzed olive cake as biosorbent for the treatment of acid mine effluents. Hydrolyzed olive cake showed interesting biosorption properties and provided good results for its use in the removal of heavy metals from aqueous solutions. The main objective of the present study is to optimize the removal of zinc ions from wastewater from metal surface treating industry. In addition to treatment of another industrial wastewater, the research was examined the biosorbent behavior in larger systems.

Despite the continuing dramatic increase in published research on biosorption, there has been little or no exploitation in an industrial context. In addition, there are few investigations examining the compatibility of the biosorbents for real industrial effluents, which has necessitated the testing



of a biosorption process before its commercial application (Dhankhar and Hooda, 2011). On the other hand, the fate of exhausted biosorbent remains relatively unanswered (Vijayaraghavan and Yun, 2008). In this sense, the primary purpose of this research was to investigate the removal of zinc from plating wastewaters using fixed bed columns packed with hydrolyzed olive cake. The specific objectives were: 1) analyze biosorption behavior of hydrolyzed olive cake in different sized columns to get valuable data that can serve as a basis for the industrial application; 2) Study the influence of important design parameters such as contact time, linear velocity and bed height/diameter ratio on biosorption performance; 3) Investigate the recycling of exhausted solid after zinc biosorption by subjecting biosorbent to different thermal treatments.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Biosorbent preparation

Olive cake was provided by an olive oil producer located in Linares-Baeza (Jaén, Spain). The agro-industrial waste was first subjected to extractions of polyphenols, polysaccharides and other compounds of interest by means of hydrothermal treatment with water at 30 °C. Then, the remaining waste was dried in an oven at 50 °C for 48 h. The dried material was stored in glass bottles until its use in experimental tests as biosorbent of Zn. A complete characterization of hydrolyzed olive cake was previously reported by Fernández-González et al., (2018). A summary of the main physical and chemical properties of both, raw and hydrolyzed olive cake, is provided in Table 1.

2.2. Zinc plating wastewater

The zinc plating wastewater used in this study was collected from a zinc plating plant located in the province of Jaén, Spain. Later, it was stored at a temperature of 5 °C. The zinc plating wastewater is a combination of waste streams from alkaline cleaning, rinsing of workpieces and occasional discharges of process solution. The characteristics of the wastewater were determined and presented in Table 2.

The detection of zinc was performed using an atomic absorption spectrophotometer (AAS) and all analyses were completed in accordance with the Standard Methods. Chemical oxygen demand (COD) was determined according standard test ISO 15705:2002. Oil and greases was quantified using EPA Method 1664A which uses n-hexane as the extraction solvent. Total suspended solids (TSS) were determined by filtration through glass-fibre filters according to ISO 11923:1997. Detection of chlorides, nitrates, phosphates and sulfates was performed following standard test ISO 10304-1:2007 by liquid chromatography. Finally, quantification of cyanide was made according to ISO 14403-2:2012.

Table 1: Summary of the main physic-chemical properties of raw and hydrolyzed olive cake. Most of data were previously published by Martín-Lara et al., (2019) and Fernández-González et al., (2018).

Parameter	Native Olive Cake	Hydrolyzed Olive Cake
Carbon (wt. %)	44.80	51.57
Hydrogen (wt. %)	7.10	8.43
Nitrogen (wt. %)	0.43	1.59
Sulfur (wt. %)	0.00	0.00
Oxygen (wt. %)	37.30	35.33
Moisture (wt. %)	6.65	4.51
Volatile matter (wt. %)	60.83	70.08
Fixed carbon (wt. %)	22.15	22.33
Ash (wt. %)	10.37	3.08
Heating Volume (MJ/kg)	17.10	19.86
Average particle size, mm	0.96	0.87
Bulk density (kg/m ³)	583.10	548.20
Hot-water soluble compounds (wt. %)	39.35	2.80
Point of zero charge	4.50	4.88

Table 2: Characterization of zinc plating wastewater.

Parameter	Mean value
pH	4.2
COD, mg/L	84.23
Oil and grease	N/A
TSS, mg/L	710
Nitrates, mg/L	6.38
Phosphates, mg/L	2.0
Sulfates, mg/L	74.26
Chlorides, mg/L	86.78
Cyanide, mg/L	1.4
Zinc, mg/L	98.37



2.3. Biosorption experiments

Biosorption experiments were performed using glass columns of 1.5 cm internal diameter and 23 cm height (laboratory-scale column) and glass columns of 5 cm of internal diameter and 65 cm of height (pilot-scale column). The columns were packed with hydrolyzed olive cake to the desired height. Then, wastewater was pumped into the column (the unit is operated in upflow mode) with a peristaltic pump at a fixed flow rate. During the experiment, effluent samples were collected at the top of the column at regular time intervals. Finally, samples were analyzed by atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer Model AAnalyst 200). In order to increase the accuracy, all the experiments were repeated two times, and the average of the data was used. The column operation was continued until the outlet concentration approximately equaled the inlet zinc concentration.

Equations used to determine the characteristic parameters of breakthrough curves and evaluate the column performance were reported in previous published works (Ronda et al., 2018).

Experimental breakthrough curves were fitted to the Thomas model (Thomas, 1944). The Thomas model is based on the assumption that the sorption process follows a Langmuir isotherm and that the reaction rate obeys pseudo second-order kinetics. This model is expressed as Eq. (1).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_T}{Q}(q_0 m - C_0 V_{ef})\right)} \quad (1)$$

Where C_0 (mg/L) is the influent concentration, C (mg/L) is the effluent concentration at time t , k_T (L/mg·min) is the Thomas rate constant, q_0 (mg/g) is the equilibrium metal capacity, m (g) is the amount of adsorbent in the column, Q (L/min) is the volumetric flow rate and V_{ef} is the total effluent volume.

2.3.1. Effect of scale-up.

The scale-up was performed based on the physical configuration of the volume occupied by biosorbent (particle size and bed porosity), geometry of the column and flow mode of wastewater in and out of the columns. Three different biosorption tests were performed in pilot scale-column and compared to laboratory-scale performance. The critical design parameters analyzed in this work were: contact time, linear velocity (flow rate/section) and bed height/diameter ratio.

- Laboratory-scale test: Flow rate = 4 mL/min; Bed height = 9 cm.
- Pilot-scale test 1: contact time and linear velocity were kept constant. Bed height/diameter ratio was three times lower in pilot-scale test that in laboratory-scale test.
- Pilot-scale test 2: linear velocity and bed height/diameter ratio were kept constant. Contact time was three times higher in pilot-scale test that in laboratory-scale test.



- Pilot-scale test 3: contact time and bed height/diameter ratio were kept constant. Linear velocity was three times higher in pilot-scale test than in laboratory-scale test.

2.3.2. Effect of flow rate and bed height.

In order to investigate the effect of the flow rate and bed height on the biosorption rate, a series of experiments were carried out at flow rate of 2–4 mL/min (laboratory-scale tests) or 74–148 mL/min (pilot-scale tests) and with a bed height of 9–18 cm (laboratory-scale tests) or 30–60 cm (pilot-scale tests). According to results of the scale-up study, experiments were designed to maintain the same contact time and bed height/diameter ratio in laboratory and pilot-scale columns.

2.4. Valorization of the exhausted biosorbent

2.4.1. Modification of the exhausted biosorbent by thermal treatment.

The hydrolyzed olive cake loaded with zinc was thermally treated at 550 °C and 650 °C in nitrogen and air atmosphere, respectively. Thermal treatments were performed in an electric muffle furnace model Nabertherm L3/11B180. In each experiment, approximately 50 g of hydrolyzed olive cake loaded with zinc were placed on a ceramic crucible forming a thin layer. A residence time of 30 min, a gas flow rate of 4 L/min and a heating rate of 15 °C/min were used. Once the process finished, the crucible was removed from the oven and stored in a desiccator. When the solid was cooled, it was weighed and stored in plastic sealed buckets for further characterization.

2.4.2. Characterization of solids obtained by thermal treatment of exhausted biosorbent.

First, the determination of moisture, ash and volatile matter content was performed according to the method provided in ISO 18134-2:2015, ISO 18122:2015 and ISO 18123:2015, respectively. Fixed carbon content was determined by difference with the other components. Then, an elemental analyzer Fison's Instruments EA 1108 CHNS was used to determine total content of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur. Oxygen content was determined by difference (excluding ash content of sample). Next, FTIR spectrum was obtained using a Spectrum 65 Perkin-Elmer FT-IR spectrometer to identify functional groups presented in the solid. Additionally, Scanning Electron Microscopy (SEM) (QuemScan650F instrument equipped with Energy Dispersive Spectrometer (EDS)) was used to observe the surface morphology and elemental composition of the solid. X-ray Diffraction (XRD) (Bruker D8 Advance instrument) was used to study the crystal structure of ZnO. The sample was scanned in the 2θ ranges of 10 to 70 °C. Finally, the Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and pore size distribution of the solid were characterized by N₂ adsorption at 77 K using a Micromeritics ASAP 2420 instrument.

2.4.3. Preliminary adsorption tests in batch systems to test ability of solids obtained by thermal treatment of exhausted biosorbent for the removal of heavy metals.

A set of Erlenmeyer flasks containing 50 mL of heavy metal solutions with 50 mg/L of chromium, copper and lead was used in the experiments. 0.25 grams of solids were contacted with the metal



solutions for 120 min on a rotary shaker at room temperature and free pH (approximately 5 before and after addition of solid). The contents of the flasks were filtered and the filtrates were analyzed for residual metal concentration using an Atomic Absorption Spectrometer (PerkinElmer, model AAnalyst 200).

The percentage of adsorption was calculated using the following equation:

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

where C_0 (mg/L) and C_f (mg/L) are the initial and the final metal concentration in solution, respectively.

The amount of metal uptake (adsorption capacity) was obtained by the following equation:

$$q_e = \frac{C_0 - C_f}{m} \cdot V \quad (3)$$

where q_e (mg/g) is the amount of metal adsorbed at final time, while m (g) is the mass of solid and V (L) is the volume of metal solution.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of scale-up on column performance

Figure 1 shows the different breakthrough curves obtained for laboratory- and pilot-scale tests performed to evaluate influence of scale-up in zinc removal. Table 3 shows the main operational and characteristic parameters of breakthrough curves. The breakthrough curves were flatter for longer contact times in pilot-scale columns, indicating a later exhaustion of the hydrolyzed olive cake. Results also showed a significant effect of contact time because when contact time is increased (keeping constant linear velocity and height/diameter ratio) a high displacement of the curve to the right (to high contact times) is observed (see pilot-scale test 2). This could be due to how contact time that is accounted for in the continuity equation, representing the physical time allowed for the contact of the phases. Generally, a higher contact time corresponds to a higher impact on the biosorption equilibrium. Similar results were reported by Ronda et al., 2018 in their study about lead removal in pilot-scale packed bed columns using olive tree pruning. In contrast, tests that keep the same contact time, linear velocity and bed height/diameter ratio showed little influence on biosorption behavior (see overlap of pilot-scale tests 1 and 3). Finally, the operation at the same contact time and bed height/diameter ratio and at a linear velocity much higher in pilot column (pilot-scale test 3) could be an advantage, since velocity influences the mass transfer and hydraulics improving fluid dispersion. This explains the better zinc uptake results of pilot-scale test 3 in comparison to laboratory-scale test. For example, biosorption capacity, mg of metal per g of material at exhaustion time ($q_{e,ex}$) increased from 9.85 mg/g to 12.48 mg/g and exhaustion time (t_{ex}) increased from 519 to 748 min. Finally, according to results of pilot-scale test 1 a

different liquid holdup could be the motivation for a better metal uptake when contact time and linear velocity were kept constant. Liquid holdup is expected to be high enough in the pilot-scale column with lower bed height/diameter ratio.

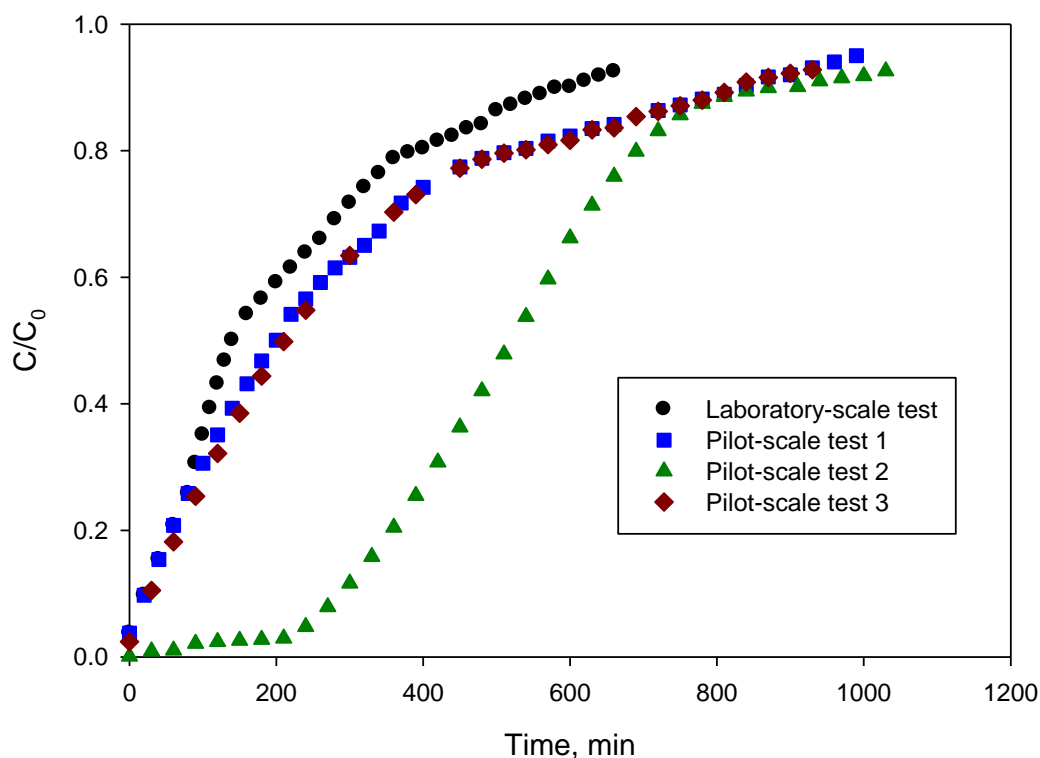


Figure 1. Experimental breakthrough curves of the zinc removal by hydrolyzed olive cake in laboratory and pilot-scale columns. Study of the effect of scale-up on column performance.

3.2. Effect of flow rate and bed height on column performance

Figure 2 and Table 4 summarizes the results obtained during the treatment of industrial plating wastewater by hydrolyzed olive cake at two different flow rates and two different bed heights for laboratory and pilot-scale tests. In design of pilot-scale tests, contact time and bed height/diameter ratio were kept constant and linear velocity was increased by three times. According to results, a higher flow rate leads to a shorter exhaustion time of breakthrough curves, especially at higher bed height. Also, when flow rate increased, the percentage of zinc removal at exhaustion time (R_{ex}) decreased, especially for pilot-scale tests. These results are consistent with those obtained using other biomasses during zinc removal from industrial wastewater (Ballester et al., 2017). According to Hethnawi et al., (2018), the reason behind this is that at a high inlet flow rate, there is not enough contact time between zinc and the material to reach equilibrium and the front biosorption zone rapidly moved to the bottom of the column, which saturates the column earlier, leading to less contact time of zinc with the biosorbent binding sites and subsequently a reduction in the removal efficiency of the metal. Also, at high flow rate, higher rate of mass transfer was



obtained and larger amount of zinc biosorbed per gram of material was determined at exhaustion time. On the other hand, an increase of the bed height substantially increased the breakthrough and exhaustion times. The higher contact time due to a higher bed height allowed for better diffusion of zinc into the biosorbent particles and increased the removal efficiency at exhaustion. This could be due to greater amount of binding sites available for biosorption (Calero et al., 2013). According to results, the scale-up was successful because the zinc removal efficiencies, uptake capacities and fractions of saturated bed for both the laboratory and the pilot-scale columns were comparable in magnitude. For example, for tests performed at low flow rate and low bed height zinc removal efficiencies of 95.89 and 96.27 % were found at breakthrough time in laboratory- and pilot-scale columns, respectively. Also, uptake capacities of 1.58 and 1.95 mg/g were reported at this time in both columns. However, in general, a little improvement in biosorption behavior until exhaustion was observed on pilot-scale columns (pilot-scale experiments were design to keep constant contact or residence time and bed height/diameter ratio) due to high linear velocities.

Finally, Thomas model was applied to simulate breakthrough curves for both scales and different flow rates and bed height. The calculated values of the Thomas rate constant (k_T) and zinc biosorption capacity (q_0) were reported in Table 5. The reasonably high R^2 values at all column sizes and all operating conditions suggested that the Thomas model was suitable for describing the column performance in laboratory- and pilot-scales. Also, a good agreement between experimental and model biosorption capacities was observed. As a final point, as the bed depth increased, the value of calculated q_0 decreased (especially at high flow rates) or was kept relatively constant (mainly at low flow rates). However, as flow rate increased, the value of calculated q_0 increased (principally at low bed heights) or was kept relatively constant (mostly at high bed heights). The Thomas rate constant, k_T , generally it increased when flow rate or bed height was increased. Similar results were reported by other researchers as Arim et al., (2018) in their study about Cr(III) biosorption by modified pine bark or Abdolali et al., (2017) in their investigation about removal of cadmium, copper, lead and zinc using a waste-derived biosorbent prepared as a combination of tea waste, maple leaves and mandarin peel.

Table 3: Main operational and characteristic parameters of breakthrough curves of zinc removal for studying of scale-up.

Parameter	Laboratory	Pilot-scale 1	Pilot-scale 2	Pilot-scale 3
Flow rate, mL/min	4	44.44	44.44	148.15
Linear velocity, m/s	$3.77 \cdot 10^{-4}$	$3.77 \cdot 10^{-4}$	$3.77 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$
Contact time, s	238.56	238.56	795.22	238.56
Bed height, m	0.09	0.09	0.30	0.30
Height/diameter ratio	6.00	1.80	6.00	6.00
t_b , min	39	24	320	29
t_{ex} , min	519	833	890	748
Δt , min	480	809	570	719
$V_{eff,b}$, mL	156	1067	14222	4296
$V_{eff,ex}$, mL	2076	37022	39556	110816
$q_{total,b}$, mg	14.62	90.92	956	403
$q_{total,ex}$, mg	85.87	1183	1645	4162
$m_{total,b}$, mg	15.60	98.13	996	430
$m_{total,ex}$, mg	207.60	3406	2769	11082
R_b , %	93.72	92.65	96.06	93.80
R_{ex} , %	41.36	34.72	59.42	37.56
$q_{e,b}$, mg/g	1.68	0.91	2.87	1.21
$q_{e,ex}$, mg/g	9.85	11.82	4.93	12.48
FSB	0.07	0.03	0.35	0.04
LUB, m	0.07	0.08	0.13	0.27

Legend
 t_b = Breakthrough time; t_{ex} = Exhaustion time; Δt = Difference between exhaustion and breakthrough times; $V_{eff,b}$ = Volume of the effluent introduced into the column until breakthrough; $V_{eff,ex}$ = Volume of the effluent introduced into the column until exhaustion; $q_{total,b}$ = Total mass of zinc in the column until the breakthrough time; $q_{total,ex}$ = Total mass of zinc in the column until the exhaustion time; $m_{total,b}$ = Total mass of zinc ions introduced into the column until breakthrough; $m_{total,ex}$ = Total mass of zinc ions introduced into the column until exhaustion; R_b = Total zinc removal (or zinc removal efficiency) expressed as percentage at breakthrough time; R_{ex} = Total zinc removal expressed as percentage at exhaustion time; $q_{e,b}$ = zinc uptake capacity, mg of sorbated metal/g of sorbent at breakthrough time; $q_{e,ex}$ = zinc uptake capacity, mg of sorbated metal/g of sorbent at exhaustion time; FSB = Fraction of saturated bed expressed as the ratio between total mass of zinc biosorbed in the column until the breakthrough time and total mass of zinc introduced into the column until exhaustion; LUB = Length of unused bed.

Table 4: Main characteristic parameters of breakthrough curves of zinc removal for studying of effect of flow rate and bed height.

Parameter	Low flow rate / Low bed height		Low flow rate / High bed height		High flow rate / Low bed height		High flow rate / High bed height	
	Laboratory	Pilot	Laboratory	Pilot	Laboratory	Pilot	Laboratory	Pilot
Scale	Laboratory	Pilot	Laboratory	Pilot	Laboratory	Pilot	Laboratory	Pilot
t_b , min	72	91	238	382	39	29	59	127
t_{ex} , min	561	832	1070	1105	519	748	530	711
Δt , min	489	741	832	723	480	719	471	584
V_{eff_b} , mL	144	6740	476	28295	156	4296	236	18815
V_{eff_ex} , mL	1122	61626	2140	81847	2076	110816	2120	105335
q_{total_b} , mg	13.81	649	44,76	2750	14.62	403	22.22	1828
q_{total_ex} , mg	51.33	2797	101,91	4526	85.87	4162	98.25	5188
m_{total_b} , mg	14.40	674	47.60	2829	15.60	430	23.60	1882
m_{total_ex} , mg	112.20	6163	214	8185	207.60	11082	212	10533
R_b , %	95.89	96.27	94.03	97.19	93.72	93.80	94.17	97.14
R_{ex} , %	45.75	45.38	47.62	55.30	41.36	37.56	46.34	49.25
q_{e_b} , mg/g	1.58	1.95	2.57	4.12	1.68	1.21	1.28	2.74
q_{e_ex} , mg/g	5.89	8.39	5.85	6.79	9.85	12.48	5.64	7.78
FSB	0.12	0.11	0.21	0.34	0.07	0.04	0.10	0.17
LUB, m	0.07	0.23	0.10	0.24	0.07	0.27	0.14	0.39

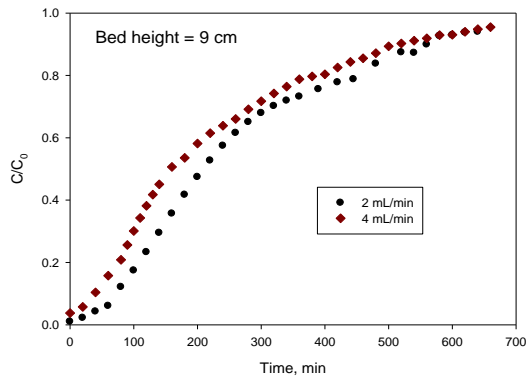


Figure 2a

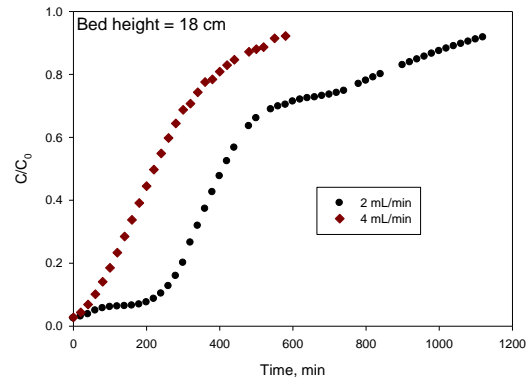


Figure 2b

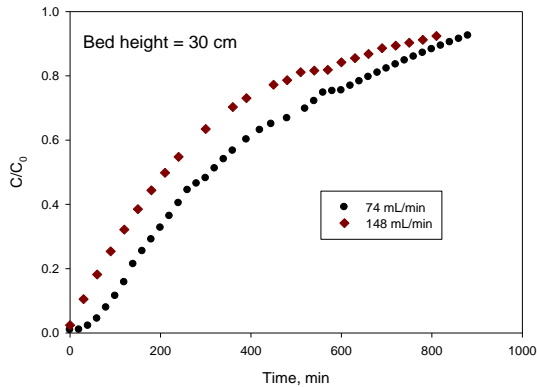


Figure 2c

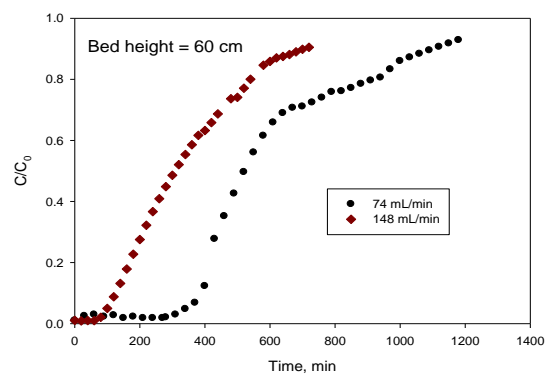


Figure 2d

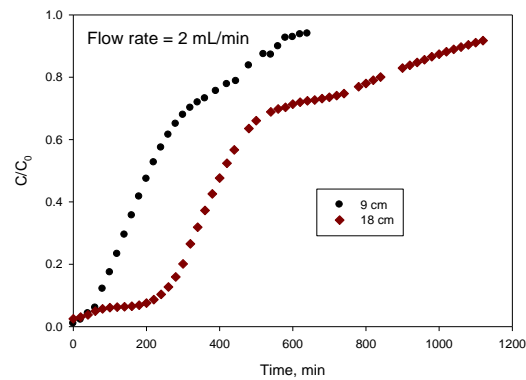


Figure 2e

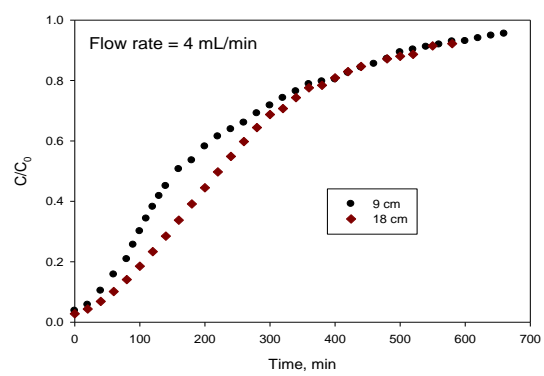


Figure 2f

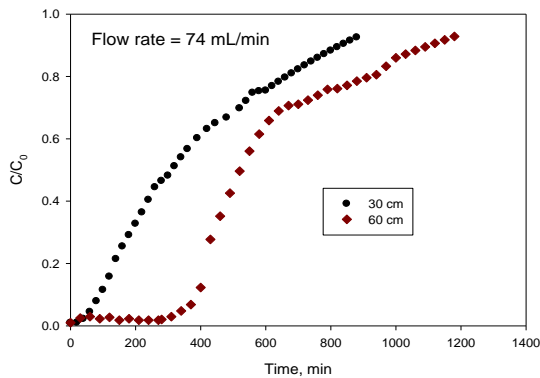


Figure 2g

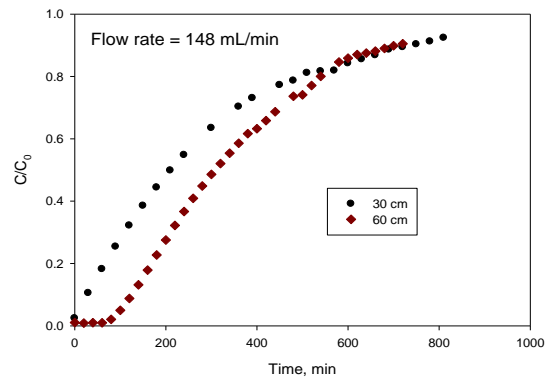


Figure 2h

Figure 2. Experimental breakthrough curves of the zinc removal by hydrolyzed olive cake in laboratory (a, b, e and f) and pilot-scale columns (c, d, g and h). Study of the effect of flow rate (a, b, c and d) and bed height (e, f, g and h) on column performance.

Table 5: Thomas model parameters for the adsorption of zinc onto hydrolyzed olive cake at different operational conditions.

Type of test	q_0 , mg/g	k_T , L/(mg·min)	R^2
Low flow rate / Low bed height			
Laboratory-scale test	5.466	0.0929	0.967
Pilot-scale test	7.947	0.0549	0.964
Low flow rate / High bed height			
Laboratory-scale test	5.520	0.0562	0.950
Pilot-scale test	6.481	0.0658	0.953
High flow rate / Low bed height			
Laboratory-scale test	8.960	0.0854	0.968
Pilot-scale test	11.242	0.0592	0.971
High flow rate / High bed height			
Laboratory-scale test	5.268	0.1090	0.994
Pilot-scale test	7.461	0.0790	0.977

3.3. Characterization of residual solid after thermal treatment

Table 6 reports the elemental composition, proximate analysis and corresponding BET specific surface area, total pore volume and average pore size of solid calculated from nitrogen adsorption-desorption profiles. The content of volatile matter of all samples is low (about 30-40% by dry weight), however its fixed carbon content is moderate (about 40-50%). The elemental composition of the residual solids, contained about 36% of carbon, 2% of hydrogen, 3% of nitrogen and 48% of oxygen when a nitrogen atmosphere was used during thermal treatment. In general, an increase in carbon content was observed when the temperature of treatment was increased. Also, for the same temperature, when an air atmosphere was used, a decrease in carbon content was observed. Jeong et al., (2016) found similar results when they studied biochar conversion of sugarcane and rice harvest residues. The carbon content of biochars was highest for those produced at higher temperatures. Finally, in general the surface area of the solid was lower than those of common biochars at the same temperature (Li et al., 2018b). Nevertheless, some works have published similar surface area and pore volume of biochars derived from agricultural waste (Waqas et al., 2018). This suggests the loaded zinc limited the developments of porous structure because it partially filled or blocked the pores. Results also showed that surface area and pore volume positively correlated with treatment temperature and both were higher in air atmosphere. Similar results were found by Jin et al. (2016) or Li et al. (2019) in studies of the

basic properties of the prepared biochar samples from Cu contaminated sewage sludge and cotton leaf, respectively.

Table 6: Main physic-chemical properties of residual solids obtained by thermal treatment of exhausted biosorbent.

	Nitrogen atmosphere		Air atmosphere	
	550 °C	650 °C	550 °C	650 °C
Ash (wt. %)	9.21	10.24	8.36	16.80
Volatile matter (wt. %)	36.46	31.56	38.33	33.71
Fixed carbon (wt. %)	50.57	50.49	40.89	40.39
Moisture (wt. %)	3.75	7.71	12.41	9.10
C (wt. %)	36.19	36.54	27.52	33.42
H (wt. %)	2.12	2.06	2.29	2.08
N (wt. %)	3.79	2.92	3.68	3.69
O (wt. %)	48.69	48.24	58.15	44.01
BET surface área, m ² /g	1.24	2.81	3.68	4.50
Pore volumen, cm ³ /g	1.78·10 ⁻³	2.86·10 ⁻³	4.99·10 ⁻³	5.01·10 ⁻³
Pore size, Å	57.34	40.71	54.26	44.58

Figure 3 shows the FTIR spectra obtained for solid after thermal treatment. The four solids showed similar absorption peaks and bands. The spectra reported in Figure 3b clearly showed absorption peaks of Zn-O stretching vibration around 500-520 cm⁻¹ (Pholnak et al., 2014; Vaezi and Sadrnezhaad, 2007). In Figure 3a, the peak at 780 cm⁻¹ can be due to a substituted aromatic ring, to a substituted C=C aliphatic group or to a substituted furan. Lignin and hemicelluloses show this peak. The strong peak at about 1035 cm⁻¹ was attributed to O-C symmetric stretching (Rajendran and Sengodan, 2017). The peaks at about 1310 cm⁻¹ were also assigned to O-C stretching (frequently 2-peaks) mainly of cellulose and hemicellulose polymers. The peaks at about 1400-1410 cm⁻¹ can be attributed to C-O-H bending of carboxylic acids and derivatives. The peaks at about 1580 cm⁻¹ were assigned to aromatic stretching. The very broad band around 2500-3500 cm⁻¹ indicated O-H stretching due to the presence of hydroxyl groups perhaps overlap with C-H stretching. Results show important increases in absorbance and more distinct peaks at 1035 cm⁻¹ and 1310 cm⁻¹ for solid treated at 650 °C in air atmosphere. This fact is especially remarkable when compared to solid derived from thermal treatment at 550 °C in nitrogen atmosphere and solid treated at 650 °C in air atmosphere. This suggests an increase proportion of O-C bonds with increase of temperature in the presence of oxygen in atmosphere during thermal treatment.

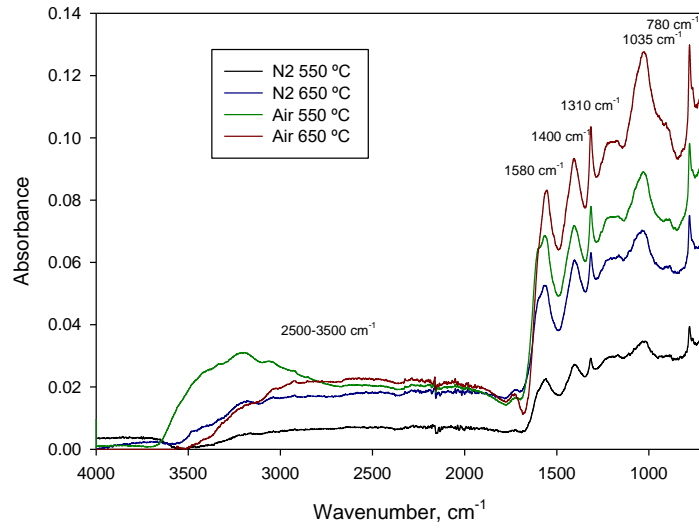


Figure 3a.

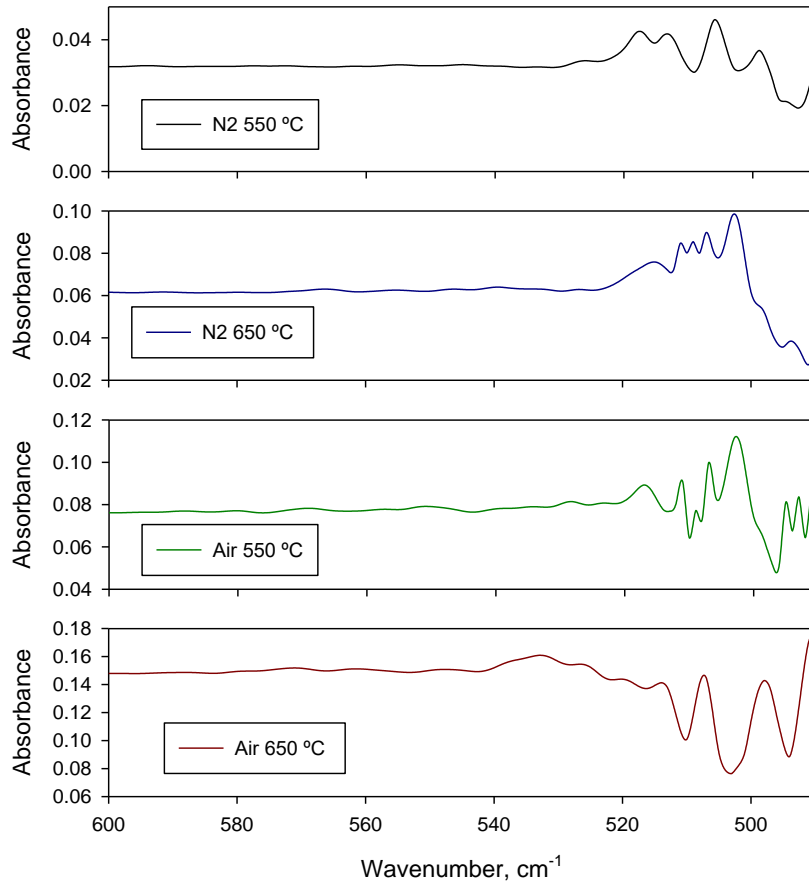


Figure 3b.

Figure 3. FTIR spectra of residual solids obtained by thermal treatment of exhausted biosorbent. a) Wavenumbers from 700 to 4000 cm^{-1} ; b) wavenumbers from 480 to 600 cm^{-1} .

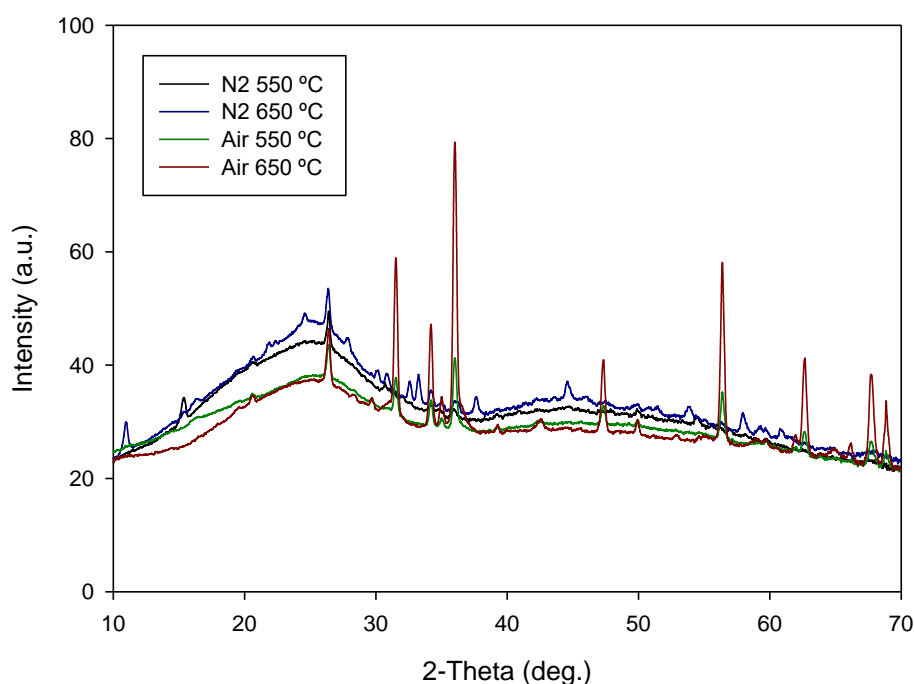


Figure 4. XRD patterns of residual solids obtained by thermal treatment of exhausted biosorbent.

Figure 4 shows diffraction peaks obtained by XRD. According to literature (Khoshhesab et al., 2011; Zhou et al., 2007), the well-defined peaks at 26.39° , 31.52° , 34.23° , 36.02° , 47.32° , 56.36° , 62.62° , 67.84° , and 68.91° for the sample treated in air atmosphere are typical of ZnO in the crystal structure (hexagonal structure). However, the absence of Zn-rich phases in the spectra obtained for the rest of samples was most likely due to the cryptocrystalline size and the low crystallinity of these samples as can be confirmed in SEM images.

The surface characteristics of the solid were shown in Figure 5 and EDX spectra in Figure 6. EDX spectra confirmed the existence of zinc and oxygen containing minerals on the surface of the solids. Results also showed that the zinc particles are relatively well dispersed on the carbonaceous matrix although some agglomerations were present. In samples obtained in nitrogen atmosphere small amounts of zinc or zinc oxides particles were detected. However, higher amounts of metal particles were shown in samples obtained after thermal treatment in air atmosphere. Good dispersion of crystal structure (hexagonal and needles structure) was observed in sample obtained at air atmosphere and 650°C (see Figure 6k, 6l, 6m and 6n). Additionally, in most cases, zinc was found as nanoparticles or nanoneedles although some bigger crystals were also found in samples processed in air atmosphere (see Figures 6i and 6k). Finally, Figure 6o confirmed the presence of zinc in its metallic form in sample treated in air atmosphere at 650°C .

These preliminary results indicate a possible application of exhausted zinc-loaded biosorbent as feed material for the production of materials with applications for environment and green energy. Bădescu et al. (2018) published an interesting review that includes valorization opportunities of

solid derived from thermal treatment of exhausted biosorbents loaded with metal ions. For example, metal-based biochars could be tested as adsorbent. In this context, some preliminary experiments were performed to test ability of solids prepared by thermal treatment of exhausted hydrolyzed olive cake. Table 7 shows percentage of adsorption (% adsorption) and adsorption capacity (q_e) of these materials for some heavy metals (chromium, copper and lead). Results showed moderately good adsorption properties of solids. Better adsorption behavior was observed for material obtained at 650 °C and under air atmosphere and particularly for removal of lead. Some other researchers have synthesized nanoparticle-embedded biochar composites with low environment risk that have been tested for contaminants removal from aqueous solutions. For example, Li et al. (2018a) synthesized nano ZnO/ZnS-biochar composites by slow pyrolysis of zinc polluted corn stover. They found an important enhancement on the sorption capacity of resulting solid for Cr, Cu and Pb. Also, Ho et al. (2017) published useful information to facilitate the removal of heavy metals by nanoscale-metal assisted biochar. Other researchers have investigated the use of these materials as fertilizer (Kellet et al., 2005) or catalyst (Neeli and Ramsurn, 2018; Waqas et al., 2018). Similarly, recently, other authors have explored conversion of metal polluted biomass into nanoparticles-embedded biochar composite for using them on cyanobacteria inhibition (Li et al., 2019).

Table 7: Preliminary results of adsorption behavior of residual solids obtained by thermal treatment of exhausted biosorbent.

Thermal treatment	Heavy metal	% adsorption	q_e , mg/g
Nitrogen atmosphere, 550 °C	Cr	21.25	2.36
	Cu	45.37	5.04
	Pb	44.89	4.99
Nitrogen atmosphere, 650 °C	Cr	21.79	2.42
	Cu	39.61	4.40
	Pb	42.42	4.71
Air atmosphere, 550 °C	Cr	34.39	3.82
	Cu	84.26	9.36
	Pb	85.65	9.51
Air atmosphere, 650 °C	Cr	70.58	7.84
	Cu	79.94	8.88
	Pb	87.50	9.72

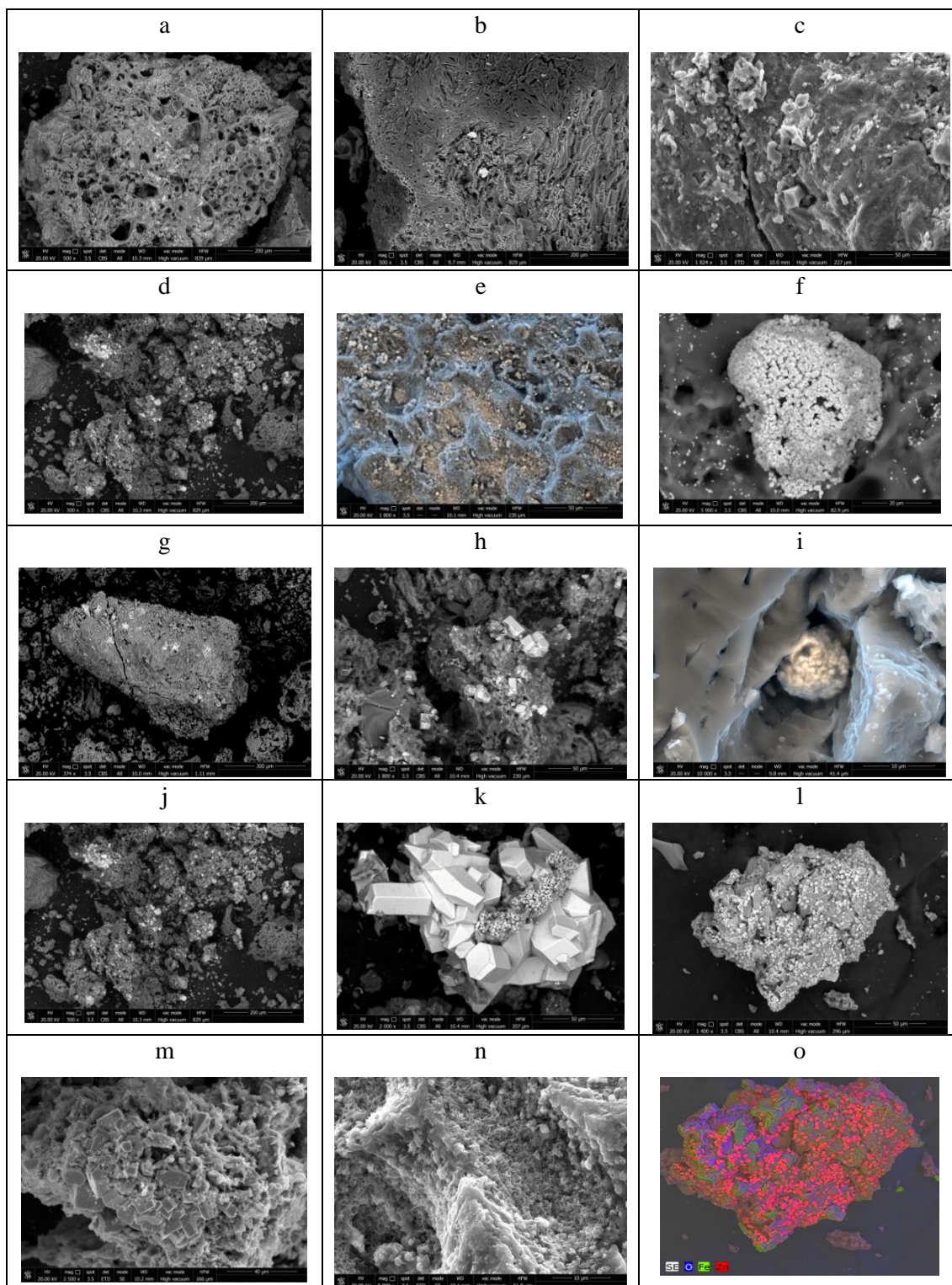


Figure 5. SEM images of residual solids obtained by thermal treatment of exhausted biosorbent at different magnifications. Nitrogen atmosphere at 550 °C: a, b and c; Nitrogen atmosphere at 650 °C: d, e and f; Air atmosphere at 550 °C: g, h and i; Air atmosphere at 650 °C: j, k, l, m, n, o.

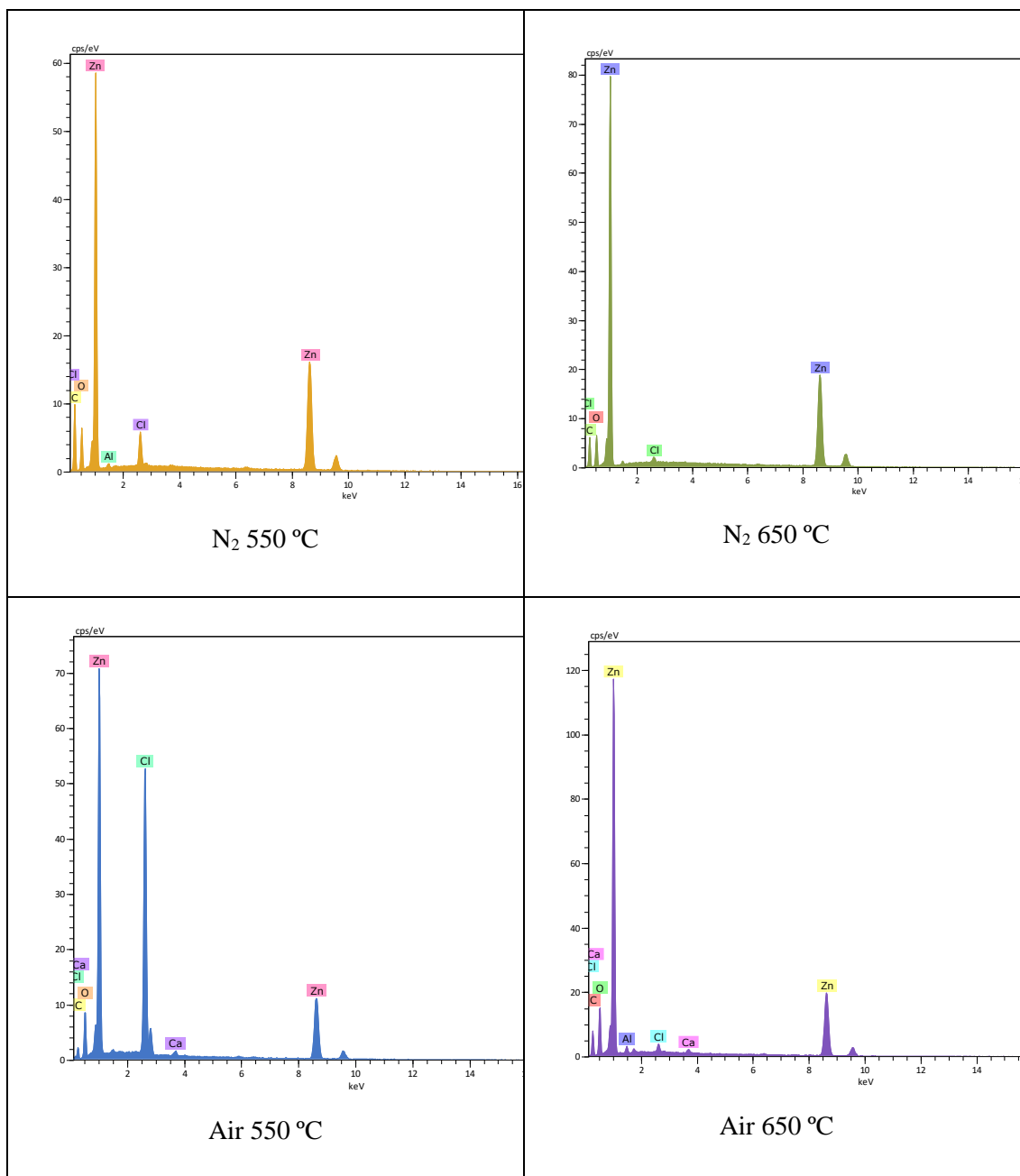


Figure 6. Some EDX spectra of residual solids obtained by thermal treatment of exhausted biosorbent.

3.4. General considerations about large-scale biosorption by hydrolyzed olive cake and future research

Cost and performance are the major factors for application of hydrolyzed olive cake as biosorbent. The biosorption by hydrolyzed olive cake needs to effectively compete both on a cost and performance basis with existing methods before industry accept and implement it. To the best of our knowledge, no industrial facility yet exists that uses biosorbents at the present time.

According to results presented in this work, hydrolyzed olive cake could be an interesting biosorbent material for treatment of zinc plating wastewaters. It is relatively effective for zinc

removal from these industrial wastewaters and is a residual material from olive oil production and therefore is readily available in Mediterranean area.

The system proposed in this work includes fixed-bed sorption columns filled with hydrolyzed olive cake. It can be economically profitable based on their acceptable biosorption yield and simplicity and the low cost of raw olive cake. Furthermore, the proposed thermal treatment of exhausted biosorbent could be performed in few steps and proper disposal of the exhausted biosorbent could be determined.

Production costs of hydrolyzed olive cake include: i) cost of raw biosorbent (for raw olive cake it is very low as was written before); ii) transport charges (it will be low if biosorbent is used in a local area) and iii) cost of processing (for hydrolyzed olive cake it includes the hydrolysis treatment). In this sense, hydrolysis of olive cake increases the real production costs of the biosorbent; however, this treatment provides interesting advantages in the global process. For example, it decreases the release of soluble organic compounds contained within the olive cake during biosorption and aids the recovery of interesting compounds such as sugars and antioxidants which increases cost effectiveness of the overall process (Pérez et al., 2018).

More work in application of biosorption by hydrolyzed olive cake in pilot-scale columns and with other real industrial effluents is necessary to demonstrate its possibilities on an industrial scale. Also, a more complete study about applicability of exhausted biosorbent and the safe disposal of it must be made. For example, research is still needed to investigate the risk of hazardous component release into the environment. Finally, researchers are designing experimental tests regarding sorbate recovery, especially if biosorbent is used for the removal valuable metals and elements.

4. CONCLUSIONS

This study demonstrates that hydrolyzed olive cake generated from olive oil industry could be used effectively as biosorbent. Both laboratory and pilot-scale columns efficiently remove zinc from real industrial plating wastewaters making hydrolyzed olive cake suitable material for large-scale biosorption applications. Three different biosorption tests were performed in pilot scale-column and compared to laboratory-scale performance. The significant design parameters analyzed in these tests were contact time, linear velocity (flow rate/section) and bed height/diameter ratio. For wastewater tested, better sorption parameters were obtained using pilot-scale columns than laboratory-scale columns when linear velocities were changed (higher values in pilot-scale columns). This was due to the influence of velocity on the mass transfer and hydraulics improving fluid dispersion. In addition, results of scale-up showed a critical effect of contact time. Then, effect of flow rate and bed height on column performance was studied. According to results, a higher flow rate leads to a shorter exhaustion time of breakthrough curves,



especially at higher bed height. Also, when flow rate increased, the percentage of zinc removal at exhaustion time decreased, especially for pilot-scale tests. Next, Thomas model was applied to simulate breakthrough curves at different flow rates and bed height. The Thomas model was suitable for describing the column performance in laboratory- and pilot-scales. Finally, exhausted zinc-loaded biosorbent was subjected to thermal treatment for the production of biochar. Results indicated that, with further research, the exhausted zinc-loaded solid has the potential to be recycled for the generation of zinc-based biochar.

REFERENCES

- Abdolali, A., Ngo, H.H., Guo, W., Zhou, J.L., Zhang, J., Liang, S., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Liu, Y. 2017. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. *Bioresource Technology* 229, 78-87.
- Abdullah, M.A., Devi Prasad, A.G. 2010. Biosorption of nickel (II) from aqueous solutions and electroplating wastewater using tamarind (*tamarindus indica* L.) bark. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 4, 3591-3601.
- Arim, A.L., Neves, K., Quina, M.J., Gando-Ferreira, L.M. 2018. Experimental and mathematical modelling of Cr(III) sorption in fixed-bed column using modified pine bark. *Journal of Cleaner Production* 183, 272-281.
- Bădescu, I.S., Bulgariu, D., Ahmad, I., Bulgariu, L. 2018. Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions – A review. *Journal of Environmental Management* 224, 288-297.
- Ballester, A., Castro, L., Costa, M.C., Carlier, J., García-Roig, M., Pérez-Galende, P., Alvarez, A., Bertagnolli, C., Guibal, E. 2017. Design of remediation pilot plants for the treatment of industrial metal-bearing effluents (BIOMETAL DEMO project): Lab tests. *Hydrometallurgy* 168, 103-115.
- Calero, M.; Blázquez, G.; Ronda, A.; Álvarez A.E.; Martín-Lara, M.A. 2013. Biosorption of Cu²⁺ in a packed bed column by almond shell: optimization of process variables. *Desalination and Water Treatment*, 51, 1954- 1965.
- Dhankhar, R., Hooda, A. 2011. Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental Technology* 32, 467-491.



- Fernández-González, R., Martín-Lara, M.A., Iáñez-Rodríguez, I., Calero, M. 2018. Removal of heavy metals from acid mining effluents by hydrolyzed olive cake. *Bioresource Technology* 268, 169-175.
- Hethnawi, A., Manasrah, A.D., Vitale, G., Nassar, N.N. 2018. Fixed-bed column studies of total organic carbon removal from industrial wastewater by use of diatomite decorated with polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* 513, 28-42.
- Ho, S.H., Zhu, S., Chang, J.S. 2017. Recent advances in nanoscale-metal assisted biochar derived from waste biomass used for heavy metals removal. *Bioresource Technology* 246, 123–134.
- Izquierdo, M., Marzal, P., Lens, P.N.L. 2013. Effect of organic ligands on copper(II) removal from metal plating wastewater by orange peel-based biosorbents. *Water, Air, and Soil Pollution* 224, 1507-
- Jin, J., Li, Y., Zhang, J., Wu, S., Cao, Y., Peng, L., Jin, Z., Ming, H.W., Wang, M., Shan, S. 2016. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 320, 417-426.
- Jeong, C.Y., Dodla, S.K., Wang, J.J. 2016. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products. *Chemosphere* 142, 4-13.
- Kaushal, R.K., Upadhyay, K. 2014. Treatability study of low cost adsorbents for heavy metal removal from electro plating industrial effluent: A review. *International Journal of ChemTech Research* 6, 1446-1452.
- Keller, C., Ludwig, C., Davoli, F., Wochele, J. 2005. Thermal treatment of metal-enriched biomass produced from heavy metal phytoextraction. *Environmental Science & Technology* 39, 3359-3367.
- Khoshhesab, Z.M., Sarfaraz, M., Asadabad, M.A. 2011. Preparation of ZnO nanostructures by chemical precipitation method. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 41, 814–819.
- Li, C., Zhang, L., Gao, Y., Li, A. 2018a. Facile synthesis of nano ZnO/ZnS modified biochar by directly pyrolyzing of zinc contaminated corn stover for Pb(II), Cu(II) and Cr(VI) removals. *Waste Management* 79, 625-637.
- Li, R., Huang, H., Wang, J.J., Liang, W., Gao, P., Zhang, Z., Xiao, R., Zhou, B., Zhang, X. 2019. Conversion of Cu(II)-polluted biomass into an environmentally benign Cu nanoparticles-

- embedded biochar composite and its potential use on cyanobacteria inhibition. *Journal of Cleaner Production* 216, 25-32.
- Li, R., Wang, J.J., Gaston, L.A., Zhou, B., Li, M., Xiao, R., Wang, Q., Zhang, Z., Huang, H., Liang, W., Huang, H., Zhang, X. 2018b. An overview of carbothermal synthesis of metal–biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. *Carbon* 129, 674-687.
- Mo, J., Yang, Q., Zhang, N., Zhang, W., Zheng, Y., Zhang, Z. 2018. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Management* 227, 395-405.
- Neeli, S.T., Ramsurn, H., 2018. Synthesis and formation mechanism of iron nanoparticles in graphitized carbon matrix using biochar from biomass model compounds as a support. *Carbon* 134, 480–490.
- Oden, M.K., Sari-Erkan, H. 2018. Treatment of metal plating wastewater using iron electrode by electrocoagulation process: Optimization and process performance. *Process Safety and Environmental Protection* 119, 207-217.
- Pérez, A., Blázquez, G., Iáñez-Rodríguez, I., Osegueda, O., Calero, M. 2018. Optimization of the sugar hydrothermal extraction process from olive cake using neuro-fuzzy models. *Bioresource Technology* 268, 81-90.
- Pholnak, C., Sirisathitkul, C., Suwanboon, S., Harding, D.J. 2014. Effects of precursor concentration and reaction time on sonochemically synthesized ZnO nanoparticles. *Materials Research* 17, 405-411.
- Rajendran, S.P., Sengodan, K. 2017. Synthesis and characterization of zinc oxide and iron oxide nanoparticles using sesbania grandiflora leaf extract as reducing agent. *Journal of Nanoscience* 2017, Article ID 8348507, 7 pages.
- Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Osegueda, O., Castillo, V., Blázquez, G. 2018. Scale-up of a packed bed column for wastewater treatment. *Water Science & Technology* 77, 1386-1396.
- Suganya, S., Kayalvizhi, K., Senthil Kumar, P., Saravanan, A., Vinoth Kumar, V. 2016. Biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions from aqueous solution using *Rhizoclonium tortuosum*: extended application to nickel plating industrial wastewater. *Desalination and Water Treatment* 57, 25114-25139.
- Thomas, H.C. 1944. Heterogeneous ion exchange in a flow system. *Journal of the American Chemical Society* 66, 1664–1666.



- Vaezi, M.R., Sadrnezhad, S.K. 2007. Nanopowder synthesis of zinc oxide via solochemical processing. *Materials and Design* 28, 515–519.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* 26, 266–291.
- Waqas, M., Aburiazaiza, A.S., Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M.A., Nizami, A.S. 2018. Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. *Journal of Cleaner Production* 188, 477–488.
- Zhou, J., Zhao, F., Wang, Y., Zhang, Y., Yang, L. 2007. Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties. *Journal of Luminescence*, 122-123, 195–197.



CONCLUSIONES





CONCLUSIONES

El orujillo hidrolizado tiene la ventaja de liberar cantidades insignificantes de compuestos solubles en el agua en comparación con el orujo de dos fases. Por este motivo, se convierte en un material muy interesante para su uso en tratamiento de aguas. Lo que se propone en esta Tesis Doctoral es la eliminación de metales pesados de aguas residuales reales usando orujillo hidrolizado como biosorbente. De esta forma se consigue un máximo aprovechamiento del residuo, en consonancia con la economía circular, y la depuración del agua en sí misma.

A lo largo del trabajo se ha probado la validez del residuo como biosorbente de metales de diferentes tipologías de aguas industriales reales, obteniéndose buenos resultados en comparación con lo encontrado en la bibliografía. Además, se han analizado diversos aspectos a tener en cuenta en el escalado industrial del proceso. Por un lado, se analizó el efecto de poner varias columnas en serie e incluso el uso de resinas iónicas, obteniéndose que la disposición óptima es el uso de tres columnas de orujillo hidrolizado en serie. Por otro lado, se analizaron los ciclos de biosorción-desorción observándose que la capacidad de biosorción del material disminuye rápidamente después del primer ciclo. También se analizó el efecto del escalado a planta piloto, obteniendo mejores resultados cuando se modifica la velocidad lineal en el escalado. Por último, se analizó el uso del material agotado y saturado de metales tras la biosorción, mostrando los resultados que tiene el potencial de ser reciclado para la generación de biochar.

En el primer capítulo se evaluó el orujillo hidrolizado como biosorbente de metales pesados de soluciones acuosas en sistemas discontinuos y continuos (columnas de lecho fijo). Los resultados del tratamiento hidrotérmico mostraron buenas propiedades de biosorción del material sólido resultante, especialmente cuando se utilizan bajos tamaños de partículas y altas temperaturas. Los resultados del tratamiento químico mostraron capacidades máximas de biosorción entre 14,27 mg/g y 42,34 mg/g. Se obtuvo un mejor resultado cuando el material hidrolizado se sometió a un tratamiento con NaOH, sin embargo, teniendo en cuenta la pérdida de masa, el tratamiento químico no resulta interesante. Finalmente, los datos experimentales obtenidos del proceso de biosorción mostraron un buen ajuste al modelo de Sips (sistema discontinuo) y los



modelos Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta (sistemas de columnas de lecho fijo).

En el segundo capítulo, se realizó la caracterización del orujillo y se evaluó su uso para eliminar metales de un agua de lavado de escorias de minería. El material mostró una mayor afinidad por el plomo y menor por el manganeso. El material hidrolizado presentó capacidades de biosorción en el rango típico de algunos materiales de biomasa similares. Finalmente, se podría concluir que el tratamiento que combina una precipitación de metales a pH 6, usando floculantes para la eliminación de los sólidos generados, y una biosorción es un sistema adecuado para el tratamiento de aguas residuales mineras, ya que tiene como resultado mayores porcentajes de eliminación.

En el tercer capítulo se trata un agua residual procedente de una empresa de fertilizantes, la cual posee un alto contenido en cobre. Para su tratamiento, se propuso el uso de tres columnas en serie, lo que permitió alcanzar una capacidad de biosorción de cobre de 8,01 mg/g a una velocidad de flujo de 2 mL/min. Además, se estudió el efecto del caudal, la capacidad máxima de biosorción y el tiempo de avance, los cuales, aumentaron con la disminución del caudal. Además, los valores altos de r^2 de los modelos Dosis-Respuesta, Thomas y Yoon-Nelson sugirieron que estos modelos son adecuados para describir el rendimiento de la columna. Por otro lado, se estudió el efecto del reemplazo de la última columna de lecho fijo de orujillo hidrolizado por resinas comerciales, los datos experimentales mostraron que la resina Dowex MAC-3 reveló los peores resultados. Finalmente, las pruebas de adsorción y desorción mostraron que la capacidad de adsorción del orujillo hidrolizado regenerado disminuyó notablemente después del primer ciclo de regeneración y que el proceso de desorción ocurre rápidamente. Las pruebas de columna de lecho fijo se combinaron con el modelado de las curvas para evaluar la eliminación de cobre de las aguas residuales de la industria de fertilizantes en diferentes condiciones operativas y configuraciones de columna.

El cuarto capítulo demuestra que el orujillo hidrolizado generado a partir de la industria del aceite de oliva puede ser eficaz como biosorbente para tratar el agua residual de la industria de recubrimientos de piezas metálicas. Tanto las columnas de laboratorio como las de escala piloto eliminan eficientemente el zinc de las aguas residuales, haciendo del orujillo un material adecuado para aplicaciones de biosorción

**ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE BIOSORCIÓN:
DESARROLLO DE PROCESOS DE TRATAMIENTO PARA AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES**

a gran escala. Se realizaron tres pruebas de biosorción diferentes en escala piloto y se compararon con el rendimiento a escala de laboratorio. Los parámetros de diseño analizados en estas pruebas fueron el tiempo de contacto, la velocidad lineal (caudal/sección) y la relación de altura/diámetro del lecho. Para las aguas residuales analizadas, se obtuvieron mejores parámetros de biosorción utilizando columnas a escala piloto que las columnas a escala de laboratorio cuando se cambió la velocidad lineal (valores más altos en columnas a escala piloto). Esto puede ser debido a que la velocidad influye en la transferencia de masa y la hidráulica mejorando la dispersión del fluido. Además, los resultados del escalado tienen un efecto crítico en el tiempo de contacto. Posteriormente, se estudió el efecto del caudal y la altura del lecho sobre el rendimiento de la columna. Según los resultados, una velocidad de flujo más alta conduce a un tiempo de agotamiento más corto de las curvas de ruptura. Además, cuando la velocidad de flujo se redujo, el porcentaje de eliminación de zinc en el momento del agotamiento disminuyó, especialmente para las pruebas a escala piloto. Después, se aplicó el modelo de Thomas para simular las curvas de ruptura a diferentes velocidades de flujo y alturas del lecho. El modelo de Thomas describió satisfactoriamente el rendimiento de la columna en escala de laboratorio y escala piloto. Finalmente, el biosorbente saturado con zinc se sometió a un tratamiento térmico para la producción de biochar. Los resultados indicaron que, con más investigaciones, el sólido agotado y saturado con zinc tiene potencial para ser reciclado en la generación de biochar a base de zinc.



BIBLIOGRAFÍA





BIBLIOGRAFÍA

- Abdel-Ghani, N.T., El-Chaghaby, G.A., Elgammal, M.H., Rawash, E.-S.A., 2016. Optimizing the preparation conditions of activated carbons from olive cake using KOH activation. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* 31, 492–500. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(16\)60027-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(16)60027-6)
- Abdolali, A., Ngo, H.H., Guo, W., Zhou, J.L., Zhang, J., Liang, S., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Liu, Y., 2017. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. *Bioresour. Technol.* 229, 78–87. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.01.016>
- Abu Hamed, T., Ismail, L., Alshare, A., 2017. The potential of using olive cake in power generation in the Palestinian territories. *Int. J. Sustain. Energy* 36, 368–378. <https://doi.org/10.1080/14786451.2015.1018265>
- Acar, F.N., Eren, Z., 2006. Removal of Cu(II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 137, 909–914. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.014>
- Agencia de Gestión Agraria y Pesquera de la Junta de Andalucía, 2015. Evaluación de la producción y usos de los subproductos de las agroindustrias del olivar en Andalucía. *Cons. Agric. Pesca y Desarro.*
- Aghagoli, M.J., Shemirani, F., 2017. Hybrid nanosheets composed of molybdenum disulfide and reduced graphene oxide for enhanced solid phase extraction of Pb(II) and Ni(II). *Microchim. Acta* 184, 237–244. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-2000-7>
- Aguilar-Hernandez, G.A., Sigüenza-Sanchez, C.P., Donati, F., Merciai, S., Schmidt, J., Rodrigues, J.F.D., Tukker, A., 2019. The circularity gap of nations: A multiregional analysis of waste generation, recovery, and stock depletion in 2011. *Resour. Conserv. Recycl.* 151. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104452>
- Ahmad-Qasem, M.H., Cánovas, J., Barrajon-Catalán, E., Micol, V., Cárcel, J.A., García-Pérez, J. V, 2013. Kinetic and compositional study of phenolic



- extraction from olive leaves (var. Serrana) by using power ultrasound. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 17, 120–129.
<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2012.11.008>
- Alhogbi, B.G., 2017. Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions. *Sustain. Chem. Pharm.* 6, 21–25.
<https://doi.org/10.1016/J.SCP.2017.06.004>
- Aljbour, S.H., 2018. Catalytic pyrolysis of olive cake and domestic waste for biofuel production. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 40, 2785–2791.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1511649>
- Altin, S., Altin, A., 2019. Separation of Cd(II) from aqueous solutions by a new consecutive process consisting of supported liquid membrane and electrodialysis. *J. Electrochem. Sci. Technol.* 10, 14–21.
<https://doi.org/10.5229/JECST.2019.10.1.14>
- Amirante, R., Demastro, G., Distaso, E., Hassaan, M.A., Mormando, A., Pantaleo, A.M., Tamburrano, P., Tedone, L., Clodoveo, M.L., 2018. Effects of Ultrasound and Green Synthesis ZnO Nanoparticles on Biogas Production from Olive Pomace, in: *Energy Procedia*. pp. 940–947.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.08.091>
- Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *J. Hazard. Mater.* 141, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.095>
- Arjona, R., García, A., Ollero, P., 1999. Drying of alpeorujo, a waste product of the olive oil mill industry. *J. Food Eng.* 41, 229–234.
[https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00104-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00104-1)
- Ballester, A., Castro, L., Costa, M.C., Carlier, J., García-Roig, M., Pérez-Galende, P., Alvarez, A., Bertagnolli, C., Guibal, E., 2017. Design of remediation pilot plants for the treatment of industrial metal-bearing effluents (BIOMETAL DEMO project): Lab tests. *Hydrometallurgy* 168, 103–115.
<https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2016.10.010>
- Bao, S., Yang, W., Wang, Y., Yu, Y., Sun, Y., 2020. One-pot synthesis of magnetic graphene oxide composites as an efficient and recoverable adsorbent for Cd(II)



- and Pb(II) removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 381.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120914>
- Barquilha, C.E.R., Cossich, E.S., Tavares, C.R.G., da Silva, E.A., 2019. Biosorption of nickel and copper ions from synthetic solution and electroplating effluent using fixed bed column of immobilized brown algae. *J. Water Process Eng.* 32.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100904>
- Barreca, F., Fichera, C.R., 2013. Use of olive stone as an additive in cement lime mortar to improve thermal insulation. *Energy Build.* 62, 507–513.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.03.040>
- Başakçılardan Kabakçı, S., Baran, S.S., 2019. Hydrothermal carbonization of various lignocellulosics: Fuel characteristics of hydrochars and surface characteristics of activated hydrochars. *Waste Manag.* 100, 259–268.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.021>
- Berbar, Y., Hammache, Z.E., Bensaadi, S., Soukeur, R., Amara, M., der Bruggen, B. V., 2019. Effect of functionalized silica nanoparticles on sulfonated polyethersulfone ion exchange membrane for removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions. *J. Water Process Eng.* 32.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100953>
- Berbel, J., Posadillo, A., 2018. Review and analysis of alternatives for the valorisation of agro-industrial olive oil by-products. *Sustain.* 10.
<https://doi.org/10.3390/su10010237>
- Bhatnagar, A., Kaczala, F., Hogland, W., Marques, M., Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Sillanpää, M., 2014. Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control-a review, *Environmental Science and Pollution Research.* <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2135-6>
- Blázquez, G., Calero, M., Ronda, A., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A., 2014. Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2754–2760.
<https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2013.11.003>
- Bohart, G.S., Adams, E.Q., 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with



- respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* 42, 523–544.
<https://doi.org/10.1021/ja01448a018>
- Boufi, S., 2017. Biocomposites from olive-stone flour: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive-oil industry, in: *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials: Processing, Properties and Applications*. pp. 387–408. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100959-8.00018-4>
- Braga, R.M., Costa, T.R., Freitas, J.C.O., Barros, J.M.F., Melo, D.M.A., Melo, M.A.F., 2014. Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. *J. Therm. Anal. Calorim.* 117, 1341–1348. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3884-2>
- Brahmi, K., Bouguerra, W., Harbi, S., Elaloui, E., Loungou, M., Hamrouni, B., 2018. Treatment of heavy metal polluted industrial wastewater by a new water treatment process: ballasted electroflocculation. *J. Hazard. Mater.* 344, 968–980. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.11.051>
- BULUT, Y., TEZ, Z., 2007. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *J. Environ. Sci.* 19, 160–166.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60026-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60026-6)
- Cabildo Miranda, M.P., Claramunt Vallespi, R.M., Cornago Ramírez, M.P., Escolástico León, C., Esteban Santos, S., Farrán Morales, M.A., García Fernández, M.A., López García, C., Pérez Esteban, J., Pérez Torralba, M., María Gutierrez, M.D., Sanz del Castillo, D., 2012. Reciclado y tratamiento de Residuos. *Univ. Nac. Educ. a Distancia*.
- Calero, M., Iáñez-Rodríguez, I., Pérez, A., Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., 2018. Neural fuzzy modelization of copper removal from water by biosorption in fixed-bed columns using olive stone and pinion shell. *Bioresour. Technol.* 252, 100–109. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.12.074>
- Canet, R., Pomares, F., Cabot, B., Chaves, C., Ferrer, E., Ribó, M., Albiach, M.R., 2008. Composting olive mill pomace and other residues from rural southeastern Spain. *Waste Manag.* 28, 2585–2592.
<https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2007.11.015>



- Castro, L., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Munoz, J.A., Ballester, A., 2017. Biosorption of Zn(II) from industrial effluents using sugar beet pulp and *F-vesiculosus*: From laboratory tests to a pilot approach. *Sci. Total Environ.* 598, 856–866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.138>
- Caviedes Rubio, D.I., Muñoz Calderón, R.A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., Sandoval Rojas, I.J., 2015. Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ing. y Región* 13, 73. <https://doi.org/10.25054/22161325.710>
- Cen, K., Chen, D., Wang, J., Cai, Y., Wang, L., 2016. Effects of Water Washing and Torrefaction Pretreatments on Corn Stalk Pyrolysis: Combined Study Using TG-FTIR and a Fixed Bed Reactor. *Energy Fuels* 30, 10627–10634. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02813>
- Choińska-Pulit, A., Sobolczyk-Bednarek, J., Łaba, W., 2018. Optimization of copper, lead and cadmium biosorption onto newly isolated bacterium using a Box-Behnken design. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 149, 275–283. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.12.008>
- Christoforou, E., Fokaides, P.A., 2016. A review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques. *Waste Manag.* 49, 346–363. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2016.01.012>
- Cláudio, A.F.M., Cognigni, A., de Faria, E.L.P., Silvestre, A.J.D., Zirbs, R., Freire, M.G., Bica, K., 2018. Valorization of olive tree leaves: Extraction of oleanolic acid using aqueous solutions of surface-active ionic liquids. *Sep. Purif. Technol.* 204, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.042>
- de Moraes Pinheiro, S.M., Font, A., Soriano, L., Tashima, M.M., Monzó, J., Borrachero, M. V, Payá, J., 2018. Olive-stone biomass ash (OBA): An alternative alkaline source for the blast furnace slag activation. *Constr. Build. Mater.* 178, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.157>
- Dimpe, K.M., Nyaba, L., Magoda, C., Ngila, J.C., Nomngongo, P.N., 2017. Synthesis, modification, characterization and application of AC@Fe₂O₃@MnO₂ composite for ultrasound assisted dispersive solid phase microextraction of refractory metals in environmental samples. *Chem. Eng. J.*



308, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.079>

Djouadi Belkada, F., Kitous, O., Drouiche, N., Aoudj, S., Bouchelaghem, O., Abdi, N., Grib, H., Mameri, N., 2018. Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 204, 108–115. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.04.068>

Dos Santos, C.S.L., Miranda Reis, M.H., Cardoso, V.L., De Resende, M.M., 2019. Electrodialysis for removal of chromium (VI) from effluent: Analysis of concentrated solution saturation. *J. Environ. Chem. Eng.* 7. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103380>

Doyurum, S., Çelik, A., 2006. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *J. Hazard. Mater.* 138, 22–28. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.03.071>

Durán, F.E., de Araújo, D.M., do Nascimento Brito, C., dos Santos, E.V., Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., 2018. Electrochemical technology for the treatment of real washing machine effluent at pre-pilot plant scale by using active and non-active anodes. *J. Electroanal. Chem.* 818, 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.029>

El-Kady, A.A., Carleer, R., Yperman, J., D'Haen, J., Abdel Ghafar, H.H., 2016. Kinetic and adsorption study of Pb (II) toward different treated activated carbons derived from olive cake wastes. *Desalin. Water Treat.* 57, 8561–8574. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1020514>

El Achkar, J.H., Rohayem, C., Salameh, D., Louka, N., Maroun, R.G., Hobaika, Z., 2018. Olive pomace, a source of green energy using anaerobic digestion, in: 2018 4th International Conference on Renewable Energies for Developing Countries, REDEC 2018. <https://doi.org/10.1109/REDEC.2018.8598079>

Eliche-Quesada, D., Felipe-Sesé, M.A., Infantes-Molina, A., 2016. Olive Stone Ash as Secondary Raw Material for Fired Clay Bricks. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/8219437>

ElMekawy, A., Diels, L., Bertin, L., De Wever, H., Pant, D., 2014. Potential biovalorization techniques for olive mill biorefinery wastewater. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 8, 283–293. <https://doi.org/10.1002/bbb.1450>



- European Environment Agency, 2018. Industrial waste water treatment pressures on environment.
- Fernández-Rodríguez, M.J., de la Lama-Calvente, D., Jiménez-Rodríguez, A., Borja, R., Rincón-Llorente, B., 2019. Anaerobic co-digestion of olive mill solid waste and microalga *Scenedesmus quadricauda*: effect of different carbon to nitrogen ratios on process performance and kinetics. *J. Appl. Phycol.*
<https://doi.org/10.1007/s10811-019-01858-x>
- Ferraz, A.I., Amorim, C., Tavares, T., Teixeira, J.A., 2015. Chromium(III) biosorption onto spent grains residual from brewing industry: equilibrium, kinetics and column studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 1591–1602.
<https://doi.org/10.1007/s13762-014-0539-6>
- Fontana, I.B., Peterson, M., Cechinel, M.A.P., 2018. Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 660–670.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.005>
- García-Ibañez, P., Cabanillas, A., Sánchez, J.M., 2004. Gasification of leached orujillo (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidised bed reactor. Preliminary results. *Biomass and Bioenergy* 27, 183–194.
<https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2003.11.007>
- Gök, O., Mesutoğlu, O.C., 2017. Olive pomace as a low-cost adsorbent for the removal heavy metals . *J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ.* 32, 507–516.
<https://doi.org/10.17341/gazimmfd.322176>
- Gomez-Martin, A., Chacartegui, R., Ramirez-Rico, J., Martinez-Fernandez, J., 2018. Performance improvement in olive stone's combustion from a previous carbonization transformation. *Fuel* 228, 254–262.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.127>
- González, J.F., Román, S., Bragado, D., Calderón, M., 2008. Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production. *Fuel Process. Technol.* 89, 764–772.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2008.01.011>
- Gullón, B., Gullón, P., Eibes, G., Cara, C., De Torres, A., López-Linares, J.C., Ruiz,



- E., Castro, E., 2018. Valorisation of olive agro-industrial by-products as a source of bioactive compounds. *Sci. Total Environ.* 645, 533–542.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.155>
- Hafshejani, L.D., Nasab, S.B., Gholami, R.M., Moradzadeh, M., Izadpanah, Z., Hafshejani, S.B., Bhatnagar, A., 2015. Removal of zinc and lead from aqueous solution by nanostructured cedar leaf ash as biosorbent. *J. Mol. Liq.* 211, 448–456. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.044>
- Hawari, A., Khraisheh, M., Al-Ghouti, M.A., 2014. Characteristics of olive mill solid residue and its application in remediation of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution: Mechanistic study. *Chem. Eng. J.* 251, 329–336.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.04.065>
- Hethnawi, A., Manasrah, A.D., Vitale, G., Nassar, N.N., 2018. Fixed-bed column studies of total organic carbon removal from industrial wastewater by use of diatomite decorated with polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 513, 28–42.
<https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2017.10.078>
- Ibeh, P.O., García-Mateos, F.J., Rosas, J.M., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., 2019. Activated carbon monoliths from lignocellulosic biomass waste for electrochemical applications. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 97, 480–488.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.02.019>
- Jalali, F., Fakhar, J., Zolfaghari, A., 2019. Investigation on biosorption of V (III), Ti(IV), and U(VI) ions from a contaminated effluent by a newly isolated strain of *Galdieria sulphuraria*. *Sep. Sci. Technol.* 54, 2222–2239.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1543323>
- Jayaraman, K., Gokalp, I., Petrus, S., Belandria, V., Bostyn, S., 2018. Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 132, 225–236. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2018.02.003>
- Kalderis, D., Diamadopoulos, E., 2010. Valorization of Solid Waste Residues from Olive Oil Mills: A Review. *Terr. Aquat. Environ. Toxicol.* 4, 7–20.
- Kim, N., Park, M., Park, D., 2015. A new efficient forest biowaste as biosorbent for



- removal of cationic heavy metals. *Bioresour. Technol.* 175, 629–632.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.092>
- Kiritsakis, K., Goula, A.M., Adamopoulos, K.G., Gerasopoulos, D., 2018. Valorization of Olive Leaves: Spray Drying of Olive Leaf Extract. *Waste and Biomass Valorization* 9, 619–633. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0023-x>
- Kończyk, J., Żarska, S., Ciesielski, W., 2019. Adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes functionalised by selenophosphoryl groups: Kinetic, mechanism, and thermodynamic studies. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 575, 271–282.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.058>
- Koshy, N., Pathak, P., 2020. Removal of strontium by physicochemical adsorptions and ion exchange methods. *Handb. Environ. Chem.* https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4_10
- Koshy, N., Singh, D.N., 2016. Fly ash zeolites for water treatment applications. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 1460–1472. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.002>
- Krishnani, K.K., Meng, X., Christodoulatos, C., Boddu, V.M., 2008. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J. Hazard. Mater.* 153, 1222–1234.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.09.113>
- Krstić, V., Urošević, T., Pešovski, B., 2018. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chem. Eng. Sci.* 192, 273–287.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.022>
- Kumar, S., Ghosh, P., 2018. Sustainable bio-energy potential of perennial energy grass from reclaimed coalmine spoil (marginal sites) of India. *Renew. Energy* 123, 475–485. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.02.054>
- Kyziół-Komosińska, J., Augustynowicz, J., Lasek, W., Czupioł, J., Ociński, D., 2018. Callitriche cophocarpa biomass as a potential low-cost biosorbent for trivalent chromium. *J. Environ. Manage.* 214, 295–304.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.010>
- Lama-Muñoz, A., Del Mar Contreras, M., Espínola, F., Moya, M., Romero, I., Castro, E., 2019. Optimization of oleuropein and luteolin-7-o-glucoside



- extraction from olive leaves by ultrasound-assisted technology. *Energies* 12.
<https://doi.org/10.3390/en12132486>
- Lama-Muñoz, A., Romero-García, J.M., Cara, C., Moya, M., Castro, E., 2014. Low energy-demanding recovery of antioxidants and sugars from olive stones as preliminary steps in the biorefinery context. *Ind. Crops Prod.* 60, 30–38.
<https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2014.05.051>
- Li, G., Hao, H., Zhuang, Y., Wang, Z., Shi, B., 2019. Powdered activated carbon enhanced Manganese(II) removal by chlorine oxidation. *Water Res.* 156, 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.027>
- Li, N., Zhao, J., Jiang, Z., Cao, B., Lu, Y., Shan, D., Zhang, Y., 2016. Continuous manganese(II) ions removal from aqueous solutions using rice husk ash-packed column reactor. *Desalin. Water Treat.* 57, 21916–21924.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1128362>
- Liu, X., Chen, Z.-Q., Han, B., Su, C.-L., Han, Q., Chen, W.-Z., 2018. Biosorption of copper ions from aqueous solution using rape straw powders: Optimization, equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 150, 251–259.
<https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.12.042>
- Liu, X., Han, B., Su, C.-L., Han, Q., Chen, K.-J., Chen, Z.-Q., 2019. Optimization and mechanisms of biosorption process of Zn(II) on rape straw powders in aqueous solution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06342-0>
- Liu, Y., Liu, F., Ding, N., Shen, C., Li, F., Dong, L., Huang, M., Yang, B., Wang, Z., Sand, W., 2019. Boosting Cr(VI) detoxification and sequestration efficiency with carbon nanotube electrochemical filter functionalized with nanoscale polyaniline: Performance and mechanism. *Sci. Total Environ.* 695.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133926>
- Louarrat, M., Enaime, G., Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Blin, J., Martin, L., 2019. Optimization of conditions for the preparation of activated carbon from olive stones for application in gold recovery. *J. South. African Inst. Min. Metall.* 119, 297–306. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2019/v119n3a9>
- Luisa, V., Nancy, G., María, U., Maritza, F., Enrique, G., Diana, B., 2018.



- Biosorption technologies and membranes in the removal of heavy metals .
Tecnol. y Ciencias del Agua 9, 91–102. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2018-06-04>
- Magioglou, E., Frontistis, Z., Vakros, J., Manariotis, I.D., Mantzavinos, D., 2019. Activation of persulfate by biochars from valorized olive stones for the degradation of sulfamethoxazole. *Catalysts* 9. <https://doi.org/10.3390/catal9050419>
- MAGRAMA, 1991. Directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. Manual de interpretación y elaboración de informes.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., Dundar, M., 2006. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *J. Hazard. Mater.* 138, 142–151. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.05.051>
- Mamaní, A., Sardella, M.F., Giménez, M., Deiana, C., 2019. Highly microporous carbons from olive tree pruning: Optimization of chemical activation conditions. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 102830. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.102830>
- Manzanares, P., Ballesteros, I., Negro, M.J., González, A., Oliva, J.M., Ballesteros, M., 2020. Processing of extracted olive oil pomace residue by hydrothermal or dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis in a biorefinery context. *Renew. Energy* 145, 1235–1245. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.120>
- Margarida Alves, M., González Beça, C.G., de Carvalho, R.G., Castanheira, J.M., Sol Pereira, M.C., Vasconcelos, L.A.T., 1993. Chromium removal in tannery wastewaters “polishing” by *Pinus sylvestris* bark. *Water Res.* 27, 1333–1338. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90220-C](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90220-C)
- Marin Galvin, R., 2018. Tipología de los vertidos a Los saneamientos públicos. *Tecnoaqua* 30, 34–45.
- Martín-Lara, M.A., Pagnanelli, F., Mainelli, S., Calero, M., Toro, L., 2008. Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. *J. Hazard. Mater.* 156, 448–457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.035>
- Memon, S.Q., Memon, N., Shah, S.W., Khuhawar, M.Y., Bhangar, M.I., 2007.



- Sawdust-A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. *J. Hazard. Mater.* 139, 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.013>
- Milani, P A, Debs, K.B., Labuto, G., Carrilho, E.N.V.M., 2018. Agricultural solid waste for sorption of metal ions: part I—characterization and use of lettuce roots and sugarcane bagasse for Cu(II), Fe(II), Zn(II), and Mn(II) sorption from aqueous medium. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 35895–35905. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1615-0>
- Milani, Priscila Aparecida, Debs, K.B., Labuto, G., Carrilho, E.N.V.M., 2018. Agricultural solid waste for sorption of metal ions: part I---characterization and use of lettuce roots and sugarcane bagasse for Cu(II), Fe(II), Zn(II), and Mn(II) sorption from aqueous medium. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1615-0>
- Min, K.J., Choi, S.Y., Jang, D., Lee, J., Park, K.Y., 2019. Separation of metals from electroplating wastewater using electrodialysis. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 41, 2471–2480. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1568629>
- Ministerio de la Presidencia, 2007. Real Decreto 1620 / 2007 , de 7 de diciembre , por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, *Boletín Oficial del Estado*.
- Miranda, I., Simões, R., Medeiros, B., Nampoothiri, K.M., Sukumaran, R.K., Rajan, D., Pereira, H., Ferreira-Dias, S., 2019. Valorization of lignocellulosic residues from the olive oil industry by production of lignin, glucose and functional sugars. *Bioresour. Technol.* 292. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121936>
- Mohadi, R., Setiawan, D., Zulkifli, H., 2019. Biosorption of Cu(II) onto algae biomass (*Oscillatoria Splendida*) isolated from swamp water ecosystem in Palembang, South Sumatera, in: *Journal of Physics: Conference Series*. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1282/1/012066>
- Moino, B.P., Costa, C.S.D., Carlos da Silva, M.G., Vieira, M.G.A., 2020. Reuse of the alginate extraction waste from *Sargassum filipendula* for Ni(II) biosorption. *Chem. Eng. Commun.* 207, 17–30. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1564909>



- Mojerlou, Z., Elhamirad, A., 2018. Optimization of ultrasound-assisted extraction (UAE) of phenolic compounds from olive cake. *J. Food Sci. Technol.* 55, 977–984. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-3005-x>
- Moreira, V.R., Lebron, Y.A.R., Yange, L.C., Santos, L.V.S., 2019. Simultaneous biosorption of Cd(II), Ni(II) and Pb(II) onto a brown macroalgae *Fucus vesiculosus*: Mono- and multi-component isotherms, kinetics and thermodynamics. *J. Environ. Manage.* 251. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109587>
- Moubarik, A., Grimi, N., 2015. Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Res. Int.* 73, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050>
- Mourtzinou, I., Anastasopoulou, E., Petrou, A., Grigorakis, S., Makris, D., Biliaderis, C.G., 2016. Optimization of a green extraction method for the recovery of polyphenols from olive leaf using cyclodextrins and glycerin as co-solvents. *J. Food Sci. Technol.* 53, 3939–3947. <https://doi.org/10.1007/s13197-016-2381-y>
- Muñoz, I., Díaz, M.T., Apeleo, E., Pérez-Santaescolástica, C., Rivas-Cañedo, A., Pérez, C., Cañeque, V., Lauzurica, S., Fuente, J.D.L., 2017. Valorisation of an extract from olive oil waste as a natural antioxidant for reducing meat waste resulting from oxidative processes. *J. Clean. Prod.* 140, 924–932. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.175>
- Nayak, V., Jyothi, M.S., Balakrishna, R.G., Padaki, M., Deon, S., 2017. Novel modified poly vinyl chloride blend membranes for removal of heavy metals from mixed ion feed sample. *J. Hazard. Mater.* 331, 289–299. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.02.046>
- Ou, B., Wang, J., Wu, Y., Zhao, S., Wang, Z., 2020. Efficient removal of Cr (VI) by magnetic and recyclable calcined CoFe-LDH/g-C₃N₄ via the synergy of adsorption and photocatalysis under visible light. *Chem. Eng. J.* 380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122600>
- Özel, H.U., Gemici, B.T., Özel, H.B., Berberler, E., 2019. Evaluating forest waste on adsorption of Cd(II) from aqueous solution: Equilibrium and thermodynamic studies. *Polish J. Environ. Stud.* 28, 3829–3836.



<https://doi.org/10.15244/pjoes/97357>

Özer, Ahmet, Özer, D., Özer, Ayla, 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochem.* 39, 2183–2191.

<https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2003.11.008>

Pasten, A., Uribe, E., Stucken, K., Rodríguez, A., Vega-Gálvez, A., 2019. Influence of Drying on the Recoverable High-Value Products from Olive (cv. Arbequina) Waste Cake. *Waste and Biomass Valorization* 10, 1627–1638.

<https://doi.org/10.1007/s12649-017-0187-4>

Pavez, I.C., Lozano-Sánchez, J., Borrás-Linares, I., Nuñez, H., Robert, P., Segura-Carretero, A., 2019. Obtaining an extract rich in phenolic compounds from olive pomace by pressurized liquid extraction. *Molecules* 24.

<https://doi.org/10.3390/molecules24173108>

Pęgier, M., Kilian, K., Pyrzynska, K., 2019. Kinetics of scandium ion sorption onto oxidized carbon nanotubes. *Monatshefte für Chemie* 150, 1569–1572.

<https://doi.org/10.1007/s00706-019-02472-w>

Pehlivan, E., Cetin, S., Yanik, B.H., 2006. Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash. *J. Hazard. Mater.* 135, 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.049>

Pérez, A., Blázquez, G., Iáñez-Rodríguez, I., Osegueda, O., Calero, M., 2018. Optimization of the sugar hydrothermal extraction process from olive cake using neuro-fuzzy models. *Bioresour. Technol.* 268, 81–90.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.136>

Pérez, A., Martín-Lara, M.A., Gálvez-Pérez, A., Calero, M., Ronda, A., 2018. Kinetic analysis of pyrolysis and combustion of the olive tree pruning by chemical fractionation. *Bioresour. Technol.* 249, 557–566.

<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.10.045>

Petrović, M., Šoštarić, T., Stojanović, M., Petrović, J., Mihajlović, M., Ćosović, A., Stanković, S., 2017. Mechanism of adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on the corn silk (*Zea mays* L.). *Ecol. Eng.* 99, 83–90.

<https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2016.11.057>



- Pouya, M.R., Behnam, S., 2017. Adsorption behavior of copper ions on alga *Jania adhaerens* through SEM and FTIR analyses. *Sep. Sci. Technol.* 52, 2062–2068. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1324492>
- Quesada, L., Pérez, A., Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., 2018. Kinetic study of thermal degradation of olive cake based on a scheme of fractionation and its behavior impregnated of metals. *Bioresour. Technol.* 261, 104–116. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.04.014>
- Rangabhashiyam, S., Sayantani, S., Balasubramanian, P., 2019. Assessment of hexavalent chromium biosorption using biodiesel extracted seeds of *Jatropha* sp., *Ricinus* sp. and *Pongamia* sp. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 5707–5724. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1951-0>
- Ranieri, G., Mazzei, R., Poerio, T., Bazzarelli, F., Wu, Z., Li, K., Giorno, L., 2018. Biorefinery of olive leaves to produce dry oleuropein aglycone: Use of homemade ceramic capillary biocatalytic membranes in a multiphase system. *Chem. Eng. Sci.* 185, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.053>
- Rencoret, J., Gutiérrez, A., Castro, E., Del Río, J.C., 2019. Structural characteristics of lignin in pruning residues of olive tree (*Olea europaea* L.). *Holzforschung* 73, 25–34. <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0077>
- Rizzi, V., D'Agostino, F., Fini, P., Semeraro, P., Cosma, P., 2017. An interesting environmental friendly cleanup: The excellent potential of olive pomace for disperse blue adsorption/desorption from wastewater. *Dye. Pigment.* 140, 480–490. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.069>
- Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., Sanz García, J.M., 2006. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. *Inf. Vigil. Tecnológica, Dir. Gen. Universidades e Investig.*
- Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Calero, M., Blázquez, G., 2015. Complete use of an agricultural waste: Application of untreated and chemically treated olive stone as biosorbent of lead ions and reuse as fuel. *Chem. Eng. Res. Des.* 104, 740–751. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.10.021>
- Rwiza, M.J., Oh, S.-Y., Kim, K.-W., Kim, S.D., 2018. Comparative sorption



- isotherms and removal studies for Pb(II) by physical and thermochemical modification of low-cost agro-wastes from Tanzania. *Chemosphere* 195, 135–145. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.043>
- Sandouqa, A., Al-Hamamre, Z., Asfar, J., 2019. Preparation and performance investigation of a lignin-based solid acid catalyst manufactured from olive cake for biodiesel production. *Renew. Energy* 132, 667–682. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.029>
- Šćiban, M., Klačnja, M., Škrbić, B., 2006. Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *J. Hazard. Mater.* 136, 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.009>
- Segovia-Sandoval, S.J., Padilla-Ortega, E., Carrasco-Marín, F., Berber-Mendoza, M.S., Ocampo-Pérez, R., 2019. Simultaneous removal of metronidazole and Pb(II) from aqueous solution onto bifunctional activated carbons. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 25916–25931. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05857-w>
- Selimović, A., Junuzović, H., Begić, S., Cvrk, R., 2020. Efficiency of Precipitation and Removal of Pb(II) and Zn(II) Ions from Their Monocomponent and Two-Component Aqueous Solutions Using Na₂CO₃. *Lect. Notes Networks Syst.* https://doi.org/10.1007/978-3-030-18072-0_65
- Seoánez Calvo, M., 2013. *Manual de las aguas residuales industriales*. Mc Graw Hill, Madrid.
- Serrano, A., Feroso, F.G., Alonso-Fariñas, B., Rodríguez-Gutierrez, G., Fernandez-Bolaños, J., Borja, R., 2017. Olive mill solid waste biorefinery: High-temperature thermal pre-treatment for phenol recovery and biomethanization. *J. Clean. Prod.* 148, 314–323. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.01.152>
- Shi, B., Zuo, W., Zhang, J., Tong, H., Zhao, J., 2016. Removal of Lead(II) ions from aqueous solution using *Jatropha curcas* L. Seed Husk Ash as a biosorbent. *J. Environ. Qual.* 45, 984–992. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.12.0533>
- Shukla, S.R., Pai, R.S., 2005a. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust. *Sep. Purif. Technol.* 43, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.09.003>
- Shukla, S.R., Pai, R.S., 2005b. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified



- jute fibres. *Bioresour. Technol.* 96, 1430–1438.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.010>
- Singh, S., Shukla, S.R., 2017. Theoretical Studies on Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution Using Citrus limetta Peels. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 36, 864–872. <https://doi.org/10.1002/ep:12526>
- Soltani, R., Marjani, A., Hosseini, M., Shirazian, S., 2020. Synthesis and characterization of novel N-methylimidazolium-functionalized KCC-1: A highly efficient anion exchanger of hexavalent chromium. *Chemosphere* 239. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124735>
- Song, J.U., Lee, J.-S., Yoon, H.-K., 2019. Application of electrical conductivity method for adsorption of lead ions by rice husk ash. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 144, 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.04.094>
- Speroni, C.S., Stiebe, J., Guerra, D.R., Beutinger Bender, A.B., Ballus, C.A., dos Santos, D.R., Dal Pont Morisso, F., da Silva, L.P., Emanuelli, T., 2019. Micronization and granulometric fractionation improve polyphenol content and antioxidant capacity of olive pomace. *Ind. Crops Prod.* 137, 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.005>
- Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A., 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *J. Hazard. Mater.* 105, 121–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.07.009>
- Thomas, H.C., 1944. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1664–1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>
- Tiemann, K.J., Gardea-Torresdey, J.L., Gamez, G., Dokken, K., Sias, S., Renner, M.W., Furenlid, L.R., 1999. Use of X-ray absorption spectroscopy and esterification to investigate Cr(III) and Ni(II) ligands in alfalfa biomass. *Environ. Sci. Technol.* 33, 150–154. <https://doi.org/10.1021/es9804722>
- Toumi, K.H., Bergaoui, M., Khalfaoui, M., Benguerba, Y., Erto, A., Dotto, G.L., Amrane, A., Nacef, S., Ernst, B., 2018. Computational study of acid blue 80 dye adsorption on low cost agricultural Algerian olive cake waste: Statistical mechanics and molecular dynamic simulations. *J. Mol. Liq.* 271, 40–50.



- <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.115>
- Uzunkavak, O., Patterer, M.S., Medici, F., Özdemir, G., 2019. Modeling of single and binary adsorption of lead and cadmium ions onto modified olive pomace. *Desalin. Water Treat.* 162, 278–289. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24340>
- Vazquez-Palma, D.E., Netzahuatl-Muñoz, A.R., Pineda-Camacho, G., Cristiani-Urbina, E., 2017. Biosorptive removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by hass avocado (*Persea Americana* mill . Var . Hass) shell as an effective and low-cost biosorbent. *Fresenius Environ. Bull.* 26, 3501–3513.
- Vera, D., Jurado, F., Torreglosa, J.P., Ortega, M., 2018. Biomass Gasification for Power Generation Applications: A Modeling, Economic, and Experimental Study. *Adv. Renew. Energies Power Technol.* 87–121. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813185-5.00003-6>
- Volesky, B., 2003. Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy* 71, 179–190. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00155-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00155-5)
- Wang, C., Wang, H., 2018. Carboxyl functionalized *Cinnamomum camphora* for removal of heavy metals from synthetic wastewater-contribution to sustainability in agroforestry. *J. Clean. Prod.* 184, 921–928. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.004>
- Wang, J., Zhang, Y., Wang, T., Xu, H., Pan, W.-P., 2020. Effect of modified fly ash injection on As, Se, and Pb emissions in coal-fired power plant. *Chem. Eng. J.* 380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122561>
- Wang, R., Ng, D.H.L., Liu, S., 2019. Recovery of nickel ions from wastewater by precipitation approach using silica xerogel. *J. Hazard. Mater.* 380. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120826>
- Xie, P., Huang, L., Zhang, C., Deng, Y., Wang, X., Cheng, J., 2019. Enhanced extraction of hydroxytyrosol, maslinic acid and oleanolic acid from olive pomace: Process parameters, kinetics and thermodynamics, and greenness assessment. *Food Chem.* 276, 662–674. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.079>
- Xie, Y. duan, Xiong, W. li, Yu, J. xia, Tang, J.Q., Chi, R. an, 2018. Recovery of copper from metallurgical sludge by combined method of acid leaching and



- biosorption. *Process Saf. Environ. Prot.* 116, 340–346.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.02.017>
- Yan, G., Viraraghavan, T., Chen, M., 2001. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorpt. Sci. Technol.* 19, 25–43.
<https://doi.org/10.1260/0263617011493953>
- Yap, K.L., Lee, C.M., Gan, Y.L., Tang, T.K., Lee, Y.Y., Tee, T.P., Lai, O.M., 2018. High intrinsic biosorption efficiency of cattle manure on Cr(VI): A potential low-cost fibre-rich biosorbent. *Pertanika J. Sci. Technol.* 26, 193–214.
- Yavuz, E., Tokalioğlu, Ş., Şahan, H., Patat, Ş., 2013. A graphene/Co₃O₄ nanocomposite as a new adsorbent for solid phase extraction of Pb(ii), Cu(ii) and Fe(iii) ions in various samples. *RSC Adv.* 3, 24650–24657.
<https://doi.org/10.1039/c3ra45111a>
- Yoon, Y.H., Nelson, J.H., 1984. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45, 509–516. <https://doi.org/10.1080/15298668491400197>
- Yurekli, Y., 2016. Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nanoparticles impregnated polysulfone membranes. *J. Hazard. Mater.* 309, 53–64.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.01.064>
- Zeng, G., He, Y., Zhan, Y., Zhang, L., Pan, Y., Zhang, C., Yu, Z., 2016. Novel polyvinylidene fluoride nanofiltration membrane blended with functionalized halloysite nanotubes for dye and heavy metal ions removal. *J. Hazard. Mater.* 317, 60–72. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.05.049>
- Zhang, T., Tu, Z., Lu, G., Duan, X., Yi, X., Guo, C., Dang, Z., 2017. Removal of heavy metals from acid mine drainage using chicken eggshells in column mode. *J. Environ. Manage.* 188, 1–8.
<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.11.076>
- Zhang, W., Liu, F., Sun, Y., Zhang, J., Hao, Z., 2019. Simultaneous redox conversion and sequestration of chromate(VI) and arsenite(III) by iron(III)-alginate based photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* 259.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118046>
- Zhang, X., Wang, T., Xu, Z., Zhang, L., Dai, Y., Tang, X., Tao, R., Li, R., Yang, Y.,



Tai, Y., 2020. Effect of heavy metals in mixed domestic-industrial wastewater on performance of recirculating standing hybrid constructed wetlands (RSHCWs) and their removal. Chem. Eng. J. 379.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122363>

Zinicovscaia, I., 2016. Water Quality: A Major Global Problem BT - Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters, in: Zinicovscaia, I., Cepoi, L. (Eds.), . Springer International Publishing, Cham, pp. 5–16. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26751-7_2