

TESIS DOCTORAL

APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS VEGETALES
PARA LA ELIMINACIÓN DE COBRE PRESENTE
EN MEDIOS ACUOSOS MEDIANTE BIOSORCIÓN



Elena Dionisio Ruiz
Granada
2012

Universidad de Granada
Departamento de Ingeniería Química

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Elena Dionisio Ruiz
D.L.: GR 186-2013
ISBN: 978-84-9028-294-6

APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS VEGETALES PARA LA ELIMINACIÓN
DE COBRE PRESENTE EN MEDIOS ACUOSOS MEDIANTE BIOSORCIÓN

Trabajo presentado por Dña. Elena Dionisio Ruiz para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Granada.

En Granada a de Mayo de 2012

Fdo. Elena Dionisio Ruiz

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

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

Dra. Dña. Mónica Calero de Hoces
Profesora Titular de Ingeniería
Química

Dra. Dña M^a Ángeles Martín Lara
Profesora Ayudante Doctor de
Ingeniería Química

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera expresar mi más sincero agradecimiento al grupo de investigación “Concentración de sólidos y biorrecuperación” (RNM-152), en especial a la Dr^a Mónica Calero de Hoces, por su sabia dirección, apoyo y dedicación continuos, al Dr. Gabriel Blázquez García por su dedicación, guía y apoyo, y a la Dr^a M^a Ángeles Martín Lara, por sus consejos y por echarme una mano siempre que lo he necesitado.

A mis compañeras de laboratorio, Ana Rosa, Alicia y Estefanía, por ayudarme siempre en el laboratorio de manera desinteresada.

A mis padres y a mi hermano, que siempre están a mi lado incluso ahora que estoy más lejos sois las personas responsables de todo lo que soy.

A mi prima Raquel, gracias por todos tus ánimos.

A D. Pablo Tejada Romero, mi segundo padre y la persona que más ha creído en mí siempre, por animarme y ser mi guía siempre que lo he necesitado, eres un gran “culpable” de que decidiera meterme en realizar este trabajo.

A Dña. Gloria Álvarez de Cienfuegos Rivera y a D. Luis Molina Galdeano, quiero que este trabajo sea un homenaje a ellos como representantes del Colegio San Isidoro, muy importante y decisivo en mi vida.

A D. Antonio Luque Atrio, has sido un guía durante mis primeros años profesionales.

A mis amigos, en especial a Ana y Mercedes sois como mis hermanas; a los enanos que tienen que venir; a Trini “mi compi”, siempre estas y por supuesto has sido uno de los mayores apoyos en este trabajo; a Rocío, Paco, Luis, Álvaro, Cristi, Espe, M^a Luz y Juan Antonio, todos me motiváis y soportáis cuando más lo necesito; a Quique y Pedro, que me dais luz en los momentos más difíciles; a toda mi gente de Granada, en especial a Blanca y familia, gracias por todo; a toda mi gente de cursillos, aunque ahora que estoy más lejos y no podemos vernos mucho siempre estáis presentes; a mi gente de Melilla, en especial a mi hermanita Esther, me hacéis sentir como en casa.

Y como no, GRACIAS a Dios que sustenta toda mi vida.

ÍNDICE

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

INDICE

<u>RESUMEN</u>	pág.	3
1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	pág.	11
1.1. <u>Antecedentes</u>	pág.	13
1.2. <u>La presencia de los metales pesados en los ecosistemas acuáticos</u>	pág.	15
1.2.1. <i>Formas de contaminación mediante metales pesados</i>	pág.	16
1.2.2. <i>Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos</i>	pág.	19
1.3. <u>Caracterización de los metales pesados y sus aplicaciones</u>	pág.	24
1.3.1. <i>Arsénico</i>	pág.	26
1.3.2. <i>Cadmio</i>	pág.	26
1.3.3. <i>Cobre</i>	pág.	28
1.3.4. <i>Cromo</i>	pág.	28
1.3.5. <i>Mercurio</i>	pág.	29
1.3.6. <i>Níquel</i>	pág.	30
1.3.7. <i>Plomo</i>	pág.	31
1.3.8. <i>Zinc</i>	pág.	32
1.4. <u>Legislación</u>	pág.	33
1.4.1. <i>A nivel europeo</i>	pág.	33
1.4.2. <i>A nivel nacional</i>	pág.	34
1.4.3. <i>A nivel autonómico</i>	pág.	36
1.4.4. <i>Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes</i>	pág.	37
1.5. <u>Tratamientos convencionales para eliminación de los metales pesados en medios acuosos</u>	pág.	43
1.5.1. <i>Precipitación química</i>	pág.	43
1.5.2. <i>Intercambio iónico</i>	pág.	44
1.5.3. <i>Adsorción</i>	pág.	45
1.5.4. <i>Tecnologías de membranas</i>	pág.	46

1.5.5. <i>Procesos electroquímicos</i>	pág.	48
1.5.6. <i>Extracciones orgánicas</i>	pág.	49
1.6. <u>Biosorción</u>	pág.	51
1.6.1. <i>Principales factores que afectan al proceso de biosorción</i>	pág.	51
1.6.2. <i>Tipos de procesos y equipos</i>	pág.	57
1.7. <u>Mecanismos de biosorción</u>	pág.	63
1.8. <u>Materiales biosorbentes</u>	pág.	67
1.8.1. <i>Cáscara de piña piñonera y cáscara de piñón</i>	pág.	71
1.8.2. <i>Cáscara de almendra</i>	pág.	73
1.8.3. <i>Hueso de aceituna</i>	pág.	76
1.8.4. <i>Corteza de pino</i>	pág.	77
1.9. <u>Bibliografía</u>	pág.	79
2. <u>OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN</u>	pág.	103
3. <u>TÉCNICA EXPERIMENTAL</u>	pág.	109
3.1. <u>Residuos Sólidos</u>	pág.	111
3.2. <u>Reactivos</u>	pág.	112
3.3. <u>Instrumentación</u>	pág.	113
3.4. <u>Metodología</u>	pág.	114
3.4.1. <i>Caracterización de los biosorbentes</i>	pág.	114
3.4.1.1. <i><u>Análisis granulométrico</u></i>	pág.	114
3.4.1.2. <i><u>Determinación de la humedad</u></i>	pág.	115
3.4.1.3. <i><u>Análisis elemental</u></i>	pág.	116
3.4.1.4. <i><u>Determinación del carbono orgánico total disuelto</u></i>	pág.	117
3.4.1.5. <i><u>Titulación potenciométrica</u></i>	pág.	119
3.4.1.6. <i><u>Análisis infrarrojo</u></i>	pág.	120
3.4.2. <i>Biosorción en discontinuo con disoluciones de un solo metal</i>	pág.	121

3.4.3.	<i>Biosorción en continuo con disoluciones de un solo metal</i>	pág.	125
3.4.4.	<i>Biosorción de mezclas binarias de Cu^{2+}/Pb^{2+} en discontinuo</i>	pág.	128
3.4.5.	<i>Biosorción de mezclas binarias de Cu^{2+}/Pb^{2+} en continuo</i>	pág.	128
3.5.	<u>Bibliografía</u>	pág.	129
4.	<u>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</u>	pág.	131
4.1.	<u>Caracterización de los biosorbentes</u>	pág.	133
4.1.1.	<i>Análisis granulométrico</i>	pág.	133
4.1.2.	<i>Análisis elemental y determinación del contenido en humedad</i>	pág.	134
4.1.3.	<i>Determinación del carbono orgánico total disuelto</i>	pág.	135
4.1.4.	<i>Titulaciones Potenciométricas</i>	pág.	136
4.1.4.1.	<i><u>Modelización de los datos experimentales. Análisis de los grupos activos con propiedades ácido-base</u></i>	pág.	138
4.1.5.	<i>Análisis Infrarrojo</i>	pág.	146
4.2.	<u>Ensayos de biosorción en discontinuo</u>	pág.	161
4.2.1.	<i>Efecto del tamaño de partícula</i>	pág.	161
4.2.2.	<i>Efecto del pH</i>	pág.	163
4.2.3.	<i>Efecto de la concentración de biosorbente</i>	pág.	167
4.2.4.	<i>Efecto del tiempo de contacto. Cinética de biosorción</i>	pág.	169
4.2.5.	<i>Equilibrio de biosorción</i>	pág.	174
4.3.	<u>Ensayos de biosorción en continuo</u>	pág.	186
4.3.1.	<i>Modelos matemáticos</i>	pág.	188
4.3.1.1.	<i><u>Modelo de Adams-Bohart</u></i>	pág.	190
4.3.1.2.	<i><u>Modelo de Thomas</u></i>	pág.	191
4.3.1.3.	<i><u>Modelo de Yoon y Nelson</u></i>	pág.	192
4.3.1.4.	<i><u>Modelo Dosis-Respuesta</u></i>	pág.	193

4.3.2. <u>Biosorción de Cu^{2+} en columna de relleno</u>	pág.	195
4.3.2.1. <u><i>Influencia del caudal de alimentación</i></u>	pág.	195
4.3.2.2. <u><i>Influencia de la altura de relleno</i></u>	pág.	201
4.3.2.3. <u><i>Aplicación del diseño experimental a la optimización del proceso de biosorción de cobre en columna de lecho fijo</i></u>	pág.	204
4.3.2.4. <u><i>Curvas de ruptura: ajuste de modelos y determinación de parámetros cinéticos</i></u>	pág.	222
4.4. <u>Ensayos de biosorción de mezclas Cu^{2+}-Pb^{2+}</u>	pág.	233
4.4.1. <u><i>Biosorción en discontinuo de mezclas Cu^{2+}-Pb^{2+}</i></u>	pág.	233
4.4.2. <u><i>Biosorción en discontinuo de mezclas Cu^{2+}-Pb^{2+}</i></u>	pág.	254
4.5. <u>Resumen comparativo de los cinco sólidos biosorbentes</u>	pág.	264
<u>Bibliografía</u>	pág.	267
5. <u>CONCLUSIONES</u>	pág.	291
<u>ANEXOS</u>		
<u>ANEXO I: Nomenclatura</u>	pág.	299
<u>ANEXO II: Datos Experimentales</u>	pág.	305
1. <u>Caracterización de los biosorbentes</u>	pág.	307
2. <u>Titulaciones potenciométricas</u>	pág.	308
3. <u>Estudio de biosorción en discontinuo</u>	pág.	318
4. <u>Estudio de biosorción en continuo</u>	pág.	324
5. <u>Estudio de biosorción en discontinuo de mezclas Cu^{2+}-Pb^{2+}</u>	pág.	335
6. <u>Estudio de biosorción en continuo de mezclas Cu^{2+}-Pb^{2+}</u>	pág.	340
<u>ANEXO III: Artículos Publicados</u>	pág.	351

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. *Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados.*

Figura 1.2. *Emisiones de metales pesados al agua a nivel nacional (Fuente <http://www.prtr-es.es/>).*

Figura 1.3. *Emisiones de cobre al agua en Andalucía (Fuente <http://www.prtr-es.es/>).*

Figura 1.4. *Esquema del proceso de biosorción.*

Figura 1.5. *Producción de almendra por CCAA en toneladas.*

Figura 3.1. *Aspecto de los sólidos en origen.*

Figura 3.2. *Recta de calibrado para la determinación del carbono orgánico total.*

Figura 3.3. *Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en discontinuo.*

Figura 3.4. *Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en discontinuo.*

Figura 4.1. *Representación de la concentración de carga neta, Q , frente al pH para los residuos analizados.*

Figura 4.2. *Espectro infrarrojo para los cinco sólidos naturales (rango 4000-600 cm^{-1}).*

Figura 4.3. *Espectro infrarrojo para el hueso de aceituna antes y después de su uso como biosorbente de cobre (rango 4000-600 cm^{-1}).*

Figura 4.4. *Espectro infrarrojo para la cáscara de almendra antes y después de su uso como biosorbente de cobre (rango 4000-600 cm^{-1}).*

Figura 4.5. *Espectro infrarrojo para la cáscara de piña antes y después de su uso como biosorbente de cobre (rango 4000-600 cm^{-1}).*

Figura 4.6. *Espectro infrarrojo para la cáscara de piñón antes y después de su uso como biosorbente de cobre (rango 4000-600 cm^{-1}).*

Figura 4.7. *Espectro infrarrojo para la corteza de pino antes y después de su uso como biosorbente de cobre (rango 4000-600 cm^{-1}).*

Figura 4.8. *Porcentaje de cobre retirado en función del tamaño de partícula, para los cinco sólidos analizados.*

Figura 4.9. *Concentración de cobre en disolución en función del pH, en ausencia de biosorbente.*

Figura 4.10. *Diagrama de especies de cobre en disolución en función del pH.*

Figura 4.11. *Porcentaje de cobre retirado en función del pH para los cinco sólidos analizados.*

Figura 4.12. *Porcentaje de cobre retirado en función de la concentración de biosorbente para los cinco sólidos analizados.*

Figura 4.13. *Capacidad de retención de cobre en función del tiempo de contacto para los cinco sólidos analizados.*

Figura 4.14. *Capacidad de retención de cobre en función del tiempo de contacto para los cinco sólidos analizados. Valores experimentales y ajuste del modelo de pseudo-segundo orden*

Figura 4.15. *Capacidad de retención de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en la fase líquida para los cinco sólidos analizados.*

Figura 4.16. *Ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir para los cinco sólidos analizados.*

Figura 4.17. *Valores del factor de separación frente a la concentración inicial de cobre para los cinco sólidos analizados.*

Figura 4.18. *Ajuste de los datos experimentales al modelo de Freundlich para los cinco sólidos analizados.*

Figura 4.19. *Resultados experimentales y ajuste de los mismos con el modelo de Langmuir para los cinco sólidos analizados.*

Figura 4.20. *Resultados experimentales y ajuste de los mismos con el modelo de Freundlich para los cinco sólidos analizados.*

Figura 4.21. *Resultados experimentales y ajuste de los mismos con el modelo de Redlich-Peterson.*

Figura 4.22. *Relación de las concentraciones a la entrada y salida de la columna frente al tiempo.*

Figura 4.23. *Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con hueso de aceituna en columna de relleno, para una concentración inicial de 40 mg/L.*

Figura 4.24. *Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de almendra en columna de relleno, para una concentración inicial de 40 mg/L.*

Figura 4.25. *Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de piña en columna de relleno, para una concentración inicial de 40 mg/L.*

Figura 4.26. *Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de piñón en columna de relleno, para una concentración inicial de 40 mg/L.*

Figura 4.27. *Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con corteza de pino en columna de relleno, para una concentración inicial de 40 mg/L.*

Figura 4.28. *Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con hueso de aceituna en columna de relleno, para una concentración inicial de 100 mg/L.*

Figura 4.29. *Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de almendra en columna de relleno, para una concentración inicial de 100 mg/L.*

Figura 4.30. *Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de piña en columna de relleno, para una concentración inicial de 100 mg/L.*

Figura 4.31. *Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de piñón en columna de relleno, para una concentración inicial de 100 mg/L.*

Figura 4.32. *Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con corteza de pino en columna de relleno, para una concentración inicial de 100 mg/L.*

Figura 4.33. *Influencia de la altura de relleno en la biosorción de Cu en columna de relleno con hueso de aceituna.*

Figura 4.34. *Influencia de la altura de relleno en la biosorción de Cu en columna de relleno con cáscara de almendra.*

Figura 4.35. *Influencia de la altura de relleno en la biosorción de Cu en columna de relleno con cáscara piña.*

Figura 4.36. *Influencia de la altura de relleno en la biosorción de Cu en columna de relleno con cáscara piñón.*

Figura 4.37. *Influencia de la altura de relleno en la biosorción de Cu en columna de relleno con corteza de pino.*

Figura 4.38. *Diagramas de Pareto para los cinco biosorbentes.*

Figura 4.39. *Diagramas de efectos principales para los cinco biosorbentes.*

Figura 4.40. *Diagramas de superficie de respuesta para el % retenido en función de las variables X_1 y X_3 , para los cinco biosorbentes.*

Figura 4.41. *Diagramas de superficie de respuesta para q_e en función de las variables X_2 y X_3 , para los cinco biosorbentes.*

Figura 4.42. *Curvas de ruptura para los cinco sólidos biosorbentes.*

Figura 4.43. *Curvas de ruptura para los cinco sólidos biosorbentes.*

Figura 4.44. *Curvas de ruptura para los cinco sólidos biosorbentes.*

Figura 4.45. *Resultados experimentales y ajuste al modelo Adams-Bohart, $m=5$ g.*

Figura 4.46. *Resultados experimentales y ajuste al modelo Adams-Bohart, $m=15$ g.*

Figura 4.47. *Resultados experimentales y ajuste al modelo Dosis-Respuesta, $m=5$ g.*

Figura 4.48. *Resultados experimentales y ajuste al modelo Dosis-Respuesta $m=15$ g.*

Figura 4.49. *Efecto de presencia de plomo en la biosorción de cobre con hueso de aceituna a varias concentraciones iniciales ambos metales.*

Figura 4.50. *Efecto de presencia de plomo en la biosorción de cobre con cáscara de almendra a varias concentraciones iniciales ambos metales.*

Figura 4.51. *Efecto de presencia de plomo en la biosorción de cobre con cáscara de piña a varias concentraciones iniciales ambos metales.*

Figura 4.52. *Efecto de presencia de plomo en la biosorción de cobre con cáscara de piñón a varias concentraciones iniciales ambos metales.*

Figura 4.53. *Efecto de presencia de plomo en la biosorción de cobre con corteza de pino a varias concentraciones iniciales ambos metales.*

Figura 4.54. *Capacidad de retención de plomo y cobre del hueso de aceituna frente a la concentración inicial total de ambos metales.*

Figura 4.55. *Capacidad de retención de plomo y cobre de la cáscara de almendra frente a la concentración inicial total de ambos metales.*

Figura 4.56. *Capacidad de retención de plomo y cobre de la cáscara de piña frente a la concentración inicial total de ambos metales.*

Figura 4.57. *Capacidad de retención de plomo y cobre de la cáscara de piñón frente a la concentración inicial total de ambos metales.*

Figura 4.58. *Capacidad de retención de plomo y cobre de la corteza de pino frente a la concentración inicial total de ambos metales.*

Figura 4.59. *Capacidad de retención de plomo y cobre de los cinco biosorbentes frente a la concentración inicial total de ambos metales.*

Figura 4.60. *Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente hueso de aceituna.*

Figura 4.61. *Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente cáscara de almendra.*

Figura 4.62. *Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente cáscara de piña.*

Figura 4.63. *Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente cáscara de piñón.*

Figura 4.64. *Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente corteza de pino.*

Figura 4.65. *Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de cobre y la superficie de biosorción obtenida con el modelo de Sips extendido para el hueso de aceituna.*

Figura 4.66. *Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de cobre y la superficie de biosorción obtenida con el modelo de Sips extendido para la cáscara de almendra.*

Figura 4.67. *Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de cobre y la superficie de biosorción obtenida con el modelo de Sips extendido para la cáscara de piña.*

Figura 4.68. *Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de cobre y la superficie de biosorción obtenida con el modelo de Sips extendido para la cáscara de piñón.*

Figura 4.69. *Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de cobre y la superficie de biosorción obtenida con el modelo de Sips extendido para la corteza de pino.*

Figura 4.70. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando hueso de aceituna como biosorbente.*

Figura 4.71. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de almendra como biosorbente.*

Figura 4.72. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de piña como biosorbente.*

Figura 4.73. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de piñón como biosorbente.*

Figura 4.74. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando corteza de pino como biosorbente.*

Figura 4.75. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando hueso como biosorbente.*

Figura 4.76. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de almendra como biosorbente.*

Figura 4.77. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara piña como biosorbente.*

Figura 4.78. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de piñón como biosorbente.*

Figura 4.79. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando corteza de pino como biosorbente.*

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1. *Principales orígenes antropogénicos de algunos metales pesados.*

Tabla 1.2. *Metales pesados más importantes, densidad, y su categoría.*

Tabla 1.3. *Vertidos fijados por el Decreto 14/1996 para determinados metales pesados.*

Tabla 1.4. *Relación de sectores industriales que emiten metales pesados al medio ambiente en España.*

Tabla 1.5. *Relación de sectores industriales que emiten cobre al medio ambiente en España.*

Tabla 1.6. *Relación de industrias que emiten cobre al medio ambiente en Andalucía.*

Tabla 1.7. *Resumen de las características de las tecnologías de membranas más empleadas.*

Tabla 1.8. *Ventajas y desventajas de algunas de las técnicas más utilizadas para la eliminación de metales pesados presentes en medios acuosos.*

Tabla 1.9. *Capacidades máximas de biosorción de diversos metales encontradas para diferentes materiales biosorbentes (mg/g).*

Tabla 3.1. *Tamices normalizados por la A.S.T.M.*

Tabla 3.2. *Absorbancia y concentración de biftalato y carbono para la curva patrón de carbono orgánico.*

Tabla 3.2. *Serie de experimentos para el estudio de las variables operacionales.*

Tabla 3.3. *Serie de experimentos para el estudio cinético.*

Tabla 3.4. *Serie de experimentos para el estudio del equilibrio*

Tabla 3.5. *Serie de experimentos para el estudio de las variables operacionales.*

Tabla 3.6. *Serie de experimentos para la obtención de las curvas de ruptura.*

Tabla 3.7. *Serie de experimentos para el estudio de la biosorción de mezclas binarias de Cu^{2+}/Pb^{2+} en discontinuo.*

Tabla 3.8. *Serie de experimentos para el estudio de la biosorción de mezclas binarias de Cu^{2+}/Pb^{2+} en continuo.*

Tabla 4.1. *Tamices normalizados por la A.S.T.M. utilizados en el estudio granulométrico de los biosorbentes.*

Tabla 4.2. *Distribución de tamaños con respecto a la masa total para los cinco sólidos analizados.*

Tabla 4.3. *Análisis elemental y contenido en humedad de los cinco sólidos estudiados.*

Tabla 4.4. *Carbono orgánico total en disolución para los cinco residuos estudiados.*

Tabla 4.5. *Valores de pH_{pzc} obtenidos mediante titulación potenciométrica.*

Tabla 4.6. *Parámetros ajustables de los dos modelos propuestos obtenidos por regresión no lineal para los biosorbentes estudiados.*

Tabla 4.7. *Picos significativos para el hueso de aceituna.*

Tabla 4.8. *Picos significativos para la cáscara de piña.*

Tabla 4.9. *Picos significativos para la cáscara de piñón*

Tabla 4.10. *Picos significativos para la cáscara de almendra.*

Tabla 4.11. *Picos significativos para la corteza de pino.*

Tabla 4.12. *Picos significativos para el hueso de aceituna con cobre retenido*

Tabla 4.13. *Picos significativos para la cáscara de almendrarón con cobre retenido*

Tabla 4.14. *Picos significativos para la cáscara de piña con cobre retenido*

Tabla 4.15. *Picos significativos para la cáscara de piñón con cobre retenido*

Tabla 4.16. *Picos significativos para la corteza de pino con cobre retenido*

Tabla 4.17. *Principales diferencias en las bandas de vibración para los cinco sólidos con cobre retenido (v: posición; A: absorbancia).*

Tabla 4.18. *Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden para los cinco sólidos analizados.*

Tabla 4.19. *Parámetros del modelo de Langmuir para los cinco sólidos analizados.*

Tabla 4.20. *Valores de la capacidad máxima de biosorción de cobre con diferentes materiales biosorbentes obtenidos por diversos autores.*

Tabla 4.21. *Parámetros del modelo de Freundlich para los cinco sólidos analizados.*

Tabla 4.22. *Parámetros del modelo de Redlich-Peterson para los cinco sólidos analizados.*

Tabla 4.23. *Factores y dominio experimental.*

Tabla 4.24. *Diseño factorial completo 2^3 y plan de experimentación.*

Tabla 4.25. *Respuestas medias observadas para cada uno de los biosorbentes.*

Tabla 4.26. *Matriz de estimación del efecto del factor.*

Tabla 4.27. *Ajuste de la variable respuesta % retenido a un modelo de regresión lineal múltiple (variables en valores codificados).*

Tabla 4.28. *Ajuste de la variable respuesta q_e , mg/g a un modelo de regresión lineal múltiple (variables en valores codificados).*

Tabla 4.29. *Combinación de los factores para la optimización del proceso.*

Tabla 4.30. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes a la Figura 4.42.*

Tabla 4.31. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes a la Figura 4.43.*

Tabla 4.32. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes a la Figura 4.44.*

Tabla 4.33. *Parámetros del modelo de Adams-Bohart.*

Tabla 4.34. *Parámetros del modelo de Thomas.*

Tabla 4.35. *Parámetros del modelo de Yoon y Nelson.*

Tabla 4.36. *Parámetros del modelo de Dosis-Respuesta.*

Tabla 4.37. *Cantidad total de Cu^{2+} experimental y calculada.*

Tabla 4.38. *Resumen de los principales modelos competitivos que aparecen en bibliografía.*

Tabla 4.39. *Valores de radio iónico (Å), electronegatividad e índice covalente de los dos metales presentes en el sistema binario analizado.*

Tabla 4.40. *Valores de las constantes y los parámetros de ajuste de los dos modelos propuestos.*

Tabla 4.41. *Valores de las capacidades de biosorción de equilibrio de cobre y plomo en sistemas de un solo metal y en sistemas binarios.*

Tabla 4.42. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para el cobre correspondientes a la Figuras 4.68 a 4.72.*

Tabla 4.43. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para el cobre correspondientes a la Figuras 4.73 a 4.77.*

Tabla 4.44. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para el plomo correspondientes a la Figuras 4.68 a 4.72.*

Tabla 4.45. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para el plomo correspondientes a la Figuras 4.73 a 4.77.*

Tabla 4.46. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para los dos metales conjuntamente correspondientes a la Figuras 4.68 a 4.72.*

Tabla 4.47. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para los dos metales juntos correspondientes a la Figuras 4.73 a 4.77.*

RESUMEN

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

El agua es cada vez un bien máspreciado y escaso, por lo que su gestión integral para el bien común de la sociedad es muy importante. El desarrollo de la sociedad ha provocado muchas veces que, a costa del crecimiento industrial, la protección del Medio Ambiente se obviara. Esta falta de protección al Medio Ambiente ha producido en numerosas ocasiones problemas muy graves, debido fundamentalmente a la contaminación producida por los distintos residuos generados como consecuencia de diversas actividades humanas, principalmente industriales y agrícolas.

Uno de los problemas más graves de contaminación es la producida por los metales pesados, ya que han producido daños tanto a las personas como a los diferentes ecosistemas, en especial a los ecosistemas acuáticos.

Los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático: la vía atmosférica, se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos; la vía terrestre, producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados y otras causas naturales; y la vía directa, consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales. Es por tanto necesario evitar la entrada de metales pesados en los medios acuáticos.

En muchos casos se han establecido normativas que regulan las cantidades máximas de metal que puede contener un efluente antes de ser vertido al medio acuático y así evitar la contaminación del medio en la fuente de origen. Con este fin se han desarrollando diferentes tecnologías que resultan efectivas aunque en algunos casos no son siempre adecuadas, suponiendo su aplicación un alto coste energético y de reactivos. La problemática mencionada demanda una tecnología limpia y capaz de retirar los contaminantes, permitiendo de nuevo su uso y el equilibrio de los ecosistemas.

Tradicionalmente para el tratamiento de efluentes contaminados se han usado distintos procesos como la precipitación química, el intercambio iónico, la adsorción, la tecnología de membranas, procesos electroquímicos y las extracciones orgánicas, todos ellos en algunas ocasiones poco efectivos, o si lo son, el coste de dichos tratamientos es demasiado alto para que su aplicación resulte viable.

En los últimos años, ha aparecido una nueva tecnología llamada biosorción que consiste en el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasa inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos.

En los últimos años se ha diversificado la utilización de biomasa muerta o productos derivados de ella, ya que, además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas económicas, tanto de mantenimiento como evitando el suplemento de nutrientes. En este sentido, hoy día se ha potenciado el uso de diferentes residuos, principalmente de origen agrícola o forestal, para la eliminación de metales pesados mediante biosorción.

En este trabajo, se han seleccionado cinco residuos de origen agrícola y forestal, para la eliminación de cobre en medios acuosos: hueso de aceituna, cáscara de piña, cáscara de piñón, cáscara de almendra y corteza de pino. Estos residuos se generan en cantidades importantes en la Comunidad Andaluza y en la actualidad, la mayoría de ellos son utilizados como combustibles para producción de energía, por lo que su uso como materiales biosorbentes podría ser alternativo o complementario a su empleo como combustibles.

A continuación se hace un breve resumen del plan de trabajo realizado:

1. Caracterización físico-química de los cinco residuos para su aplicación como biosorbentes de metales pesados.
2. Estudio en discontinuo de la biosorción de Cu^{2+} con los cinco residuos.
3. Estudio en columna de relleno de la biosorción de Cu^{2+} con los cinco residuos.
4. Estudio en discontinuo de mezclas $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ con los cinco residuos.
5. Estudio en columna de relleno de mezclas $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ con los cinco residuos.

En la primera etapa, se han analizado las propiedades de los residuos que pueden estar relacionadas con su aplicación como biosorbente de metales pesados, se han determinado sus principales parámetros químicos como la composición, sus propiedades ácido-base, que con una correcta modelización, ha permitido la determinación del tipo y concentración de grupos activos, y físicos, como el análisis granulométrico, puesto que determina múltiples características importantes para la biosorción como la superficie de contacto.

De acuerdo con los análisis realizados se ha determinado que los cinco residuos tienen una composición elemental similar, estando constituidos principalmente de carbono y oxígeno

y en menor proporción hidrógeno y nitrógeno. Además, destaca la ausencia prácticamente de azufre en todos ellos y un contenido muy bajo de nitrógeno en el hueso. En cuanto al contenido en humedad, en ningún caso supera el 10 %, aunque es ligeramente superior en la cáscara de almendra y en la cáscara de piña.

La determinación del carbono orgánico total en disolución muestra que los cinco sólidos poseen componentes orgánicos que se disuelven en agua, aunque la cantidad de carbono orgánico disuelto es baja, especialmente para el hueso de aceituna. Estos resultados pueden estar, en la mayor parte de los casos, por debajo de los niveles permitidos de carbono orgánico disuelto en medios acuosos.

La titulación potenciométrica se ha usado como método físico-químico para caracterizar las propiedades ácido-base de los sólidos, con objeto de cuantificar los grupos funcionales presentes que pueden estar involucrados en la biosorción. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que los valores obtenidos de pK_A y de pK_B para los cinco sólidos son similares, indicando que el grupo carboxílico es el predominante. Por otro lado, se observa una mayor concentración de grupos con propiedades ácido-base en la corteza de pino (0,907 mmol/g), seguido de la cáscara de almendra (0,592 mmol/g) y siendo el hueso de aceituna el biosorbente con menor concentración de grupos (0,0788 mmol/g).

Los espectros de infrarrojos de los cinco biosorbentes analizados muestran una naturaleza altamente compleja debido a la gran cantidad de grupos funcionales superficiales presentes que, por otra parte, es muy similar entre ellos, aunque destaca la diferencia, en cuanto a intensidad de vibración, del espectro correspondiente a la corteza de pino y los de los restantes sólidos. Así mismo, el estudio de los espectros de IR antes y después del proceso de biosorción, pone de manifiesto la implicación de los grupos superficiales hidroxilo y carboxilo y en menos medida los grupos amino.

En la segunda etapa se ha analizado el proceso de biosorción en discontinuo para diferentes soluciones de Cu^{2+} , determinándose la influencia de los principales parámetros de operación como son el efecto de tamaño de partícula, pH, la concentración inicial de biosorbente, el tiempo de contacto, etc.

Los resultados obtenidos indican que el porcentaje de cobre retirado aumenta a medida que se eleva el pH del medio para todos los biosorbentes utilizados, hasta un valor de 5, siendo especialmente significativo este aumento en la cáscara de piñón y en la cáscara de piña. Además, si se compara el porcentaje retenido por los cinco biosorbentes, se observa que la cáscara de piña y la corteza de pino son los que presentan una mayor capacidad de retención de cobre en las condiciones experimentales usadas.

En cuanto a la concentración de biosorbente utilizada, el porcentaje de cobre retirado se eleva para todos los sólidos a medida que aumenta dicha concentración, alcanzando un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 5 g/L para la cáscara de piña y la cáscara de almendra y para concentraciones superiores a 10 g/L para hueso de aceituna y cáscara de piñón. Para la corteza de pino, el porcentaje de cobre retirado aumenta ligeramente conforme aumenta la concentración de biosorbente en todo el rango ensayado.

El estudio de la cinética de biosorción permite determinar la velocidad a la que los metales son retirados del medio acuoso, sirve de base para conocer el mecanismo que controla el proceso y es fundamental para seleccionar las condiciones óptimas de operación en el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes.

Los resultados han mostrado que el proceso de biosorción es rápido para todos los sólidos, ya que aproximadamente antes de los 20 minutos de tiempo de contacto se ha alcanzado más del 80 % de la capacidad máxima de retención. No obstante, existen diferencias significativas en cuanto a la rapidez del proceso en los primeros minutos de contacto. Así, en el caso de la cáscara de piña y la cáscara de piñón, el proceso de biosorción es más lento, produciéndose un aumento progresivo de la capacidad de biosorción conforme aumenta el tiempo de contacto. Sin embargo, en el resto de los sólidos, el proceso inicial es mucho más rápido, ya que, en algunos casos, en los primeros cinco minutos de contacto se ha alcanzado el 60 % de la capacidad máxima, e incluso en el caso de la corteza de pino, a los diez minutos se alcanza la capacidad máxima de biosorción. El proceso de biosorción para los cinco sólidos responde a una cinética de pseudo-segundo orden. La capacidad de biosorción en el equilibrio presenta un valor máximo de 1,003 mg/g para la cáscara de piñón y un valor mínimo de 0,459 mg/g para la cáscara de almendra, para una concentración inicial de cobre de 10 mg/L. Por otra parte, la velocidad de sorción inicial muestra que el proceso es

considerablemente más rápido para la corteza de pino, mientras que la cáscara de piña y la cáscara de almendra son los sólidos que presentan una menor velocidad inicial de biosorción.

A medida que aumenta la concentración inicial de cobre en disolución, se eleva la capacidad de sorción de los biosorbentes hasta alcanzar un valor prácticamente constante a concentraciones superiores a 100 mg/L, excepto para la corteza de pino que aumenta su capacidad de biosorción en todo el rango de concentraciones ensayado. El hueso de aceituna presenta la capacidad de biosorción de cobre más baja, con un valor próximo a 1,5 mg/g, mientras que la corteza de pino es el sólido que mayor capacidad de biosorción de cobre presenta, alcanzado un valor de 9,8 mg/g. El resto de sólidos se encuentra en valores intermedios, así la cáscara de almendra presenta una capacidad de biosorción máxima de 7,5 mg/g, la cáscara de piña de 6,5 mg/g y la cáscara de piñón de 4,2 mg/g.

El equilibrio del proceso de biosorción queda representado por el modelo de Langmuir para los cinco biosorbentes, habiéndose obtenido unos valores para el factor de separación que indican que la retención de Cu^{2+} con estos sólidos es un proceso favorable. Los valores de la capacidad de biosorción obtenidos con el modelo son similares a los experimentales, confirmándose que dicha capacidad varía en el sentido corteza de pino > cáscara de almendra > cáscara de piña > cáscara de piñón > hueso de aceituna.

Desde un punto de vista práctico, los procesos de biosorción a gran escala se llevan a cabo de un modo continuo, generalmente en columnas de lecho fijo. Por ello, en la tercera etapa se ha analizado el proceso de biosorción de Cu^{2+} utilizando una columna de relleno. Para ello, en primer lugar se ha analizado el efecto de los principales parámetros operacionales: caudal de alimentación, altura de relleno y concentración de cobre. A medida que disminuye el caudal aumenta la retención de Cu^{2+} , alcanzándose la saturación en la columna en todos los casos cuando el caudal es 6 mL/min y para hueso y piñón también con un caudal de 4 mL/min. Así mismo el tiempo de ruptura aumenta a medida que disminuye el caudal, encontrándose valores muy distintos para cada uno de los biosorbentes. Al aumentar la concentración inicial de cobre, el comportamiento es similar, pero no se consigue retirar inicialmente, en algunos casos, todo el cobre presente en la disolución y se alcanza más rápidamente la saturación de la columna.

Con respecto a la variación en la altura de relleno se ha obtenido que, para las dos concentraciones utilizadas y todos los biosorbentes, a medida que aumenta la altura de lecho se incrementa la cantidad de cobre retirado, lo que también se pone de manifiesto con la variación en el tiempo de servicio que disminuye de forma importante para la altura de relleno de 4,4 cm, mientras que, en algunos casos, ni siquiera se alcanza este tiempo para una altura de 13,4 cm.

La aplicación del diseño experimental a la optimización del proceso de biosorción de cobre en columna de lecho fijo, ha permitido determinar la combinación de factores que aumentan al máximo el porcentaje retenido de cobre y la capacidad de biosorción en el margen estudiado. Así, el óptimo de capacidad de biosorción de cobre se alcanza cuando se trabaja con mayor valor de concentración inicial de cobre y de caudal de alimentación y menor altura de lecho. Sin embargo, el óptimo de porcentaje de cobre retenido se obtiene a la concentración de cobre y el caudal de alimentación más bajos y la mayor altura de lecho ensayada.

Las curvas de ruptura obtenidas en las condiciones experimentales seleccionadas de acuerdo con el diseño experimental realizado confirman los resultados obtenidos en cuanto a los máximos valores de porcentaje de metal retenido y máxima capacidad de biosorción obtenidos. Igualmente, dichas capacidades de biosorción varían en el sentido: corteza de pino > cáscara de almendra > cáscara de piña > cáscara de piñón > hueso de aceituna. La modelización de las curvas de ruptura muestra que el modelo de Adams-Bohart reproduce de forma aceptable la parte inicial de la curva de ruptura, mientras que el modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce la curva completa, aunque se han encontrado diferencias entre los valores de la capacidad de retención experimentales y los obtenidos con el modelo.

Generalmente, en los efluentes industriales se encuentran presentes más de una especie metálica, lo que conlleva la posibilidad de que existan fenómenos de interferencia y competición, haciendo que la evaluación, interpretación y representación de los resultados resulte más compleja. Por ello, en esta cuarta etapa se ha analizado el efecto de la presencia de Pb^{2+} en la biosorción de Cu^{+2} en discontinuo. En primer lugar se realizaron experimentos con mezclas equimásicas de ambos metales encontrándose que, a medida que aumenta la concentración inicial total de metales en el medio, disminuye el porcentaje retenido tanto de

cada uno de los metales como del total, lo que se pone de manifiesto más significativamente en el hueso de aceituna y en la cáscara de piñón. También se ha encontrado que todos los biosorbentes presentan una mayor afinidad por el plomo y que la capacidad de biosorción aumenta en el sentido hueso<piñón<almendra<piña<pino.

En el estudio del equilibrio de biosorción de cobre en presencia de diferentes concentraciones iniciales de plomo se ha encontrado que, tanto el modelo de Langmuir Extendido como el modelo de Sips Extendido reproducen de forma aceptable los resultados experimentales, siendo ligeramente mejores con el segundo de los modelos. Cuando se comparan los resultados de las capacidades de biosorción de equilibrio obtenidas con las isotermas individuales y con el sistema binario se pone de manifiesto que, para el cobre, no hay prácticamente interacción apreciable entre los dos metales, salvo con la cáscara de piñón para la que se ha encontrado que la biosorción de cobre es reducida por la presencia de plomo. Sin embargo, para el plomo la biosorción es reducida por la presencia de cobre, salvo para el hueso de aceituna con el que no se ha encontrado prácticamente variación.

Finalmente, en la quinta etapa se ha analizado el estudio de la biosorción en columna de relleno de mezclas Cu/Pb, seleccionando las mismas condiciones experimentales que en el estudio realizado con cobre en la tercera etapa. Se confirman los resultados obtenidos en dicho estudio, obteniéndose valores del porcentaje de metal retenido, tanto para los metales individuales como para el total, próximos al 100 % y valores máximos de las capacidades de biosorción. Se pone de manifiesto de nuevo la mayor afinidad de los cinco sólidos por el plomo, ya que la capacidad de retención de este metal es superior en todos los casos a la de cobre. Además, en este caso, si se comparan los porcentajes de metal retirado y las capacidades de biosorción totales con los obtenidos cuando en el medio sólo hay cobre, se observa que la presencia de ambos metales mejora ambos parámetros, lo que podría justificarse si se tiene en cuenta que todos los biosorbentes presentan una mayor afinidad por el plomo.

De los resultados obtenidos en el presente trabajo, se puede concluir que el hueso de aceituna, la cáscara de almendra, la cáscara de piña, la cáscara de piñón y la corteza de pino, poseen la capacidad de retener Cu^{2+} en medios acuosos, en un amplio rango de concentraciones y en unas condiciones de operación (pH, temperatura, concentración de

biosorbente, etc.) que indican su potencial interés como biosorbentes para su posible aplicación en la depuración de efluentes a escala industrial.

1. INTRODUCCIÓN

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

1. INTRODUCCIÓN

En este primer apartado se hace una introducción general, en la que se abordan los efectos de los metales pesados sobre los ecosistemas acuáticos, la caracterización de dichos metales, sus aplicaciones, la legislación que regula los vertidos de dichos metales a medios acuosos, los tratamientos convencionales para su eliminación y se introducirán las nuevas tecnologías para la eliminación de metales pesados, en concreto se tratará el proceso de biosorción y, finalmente, la descripción de los diferentes materiales biosorbentes que se han utilizado en la presente investigación.

1.1. Antecedentes

A lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano. Las enfermedades propagadas por agua “potable” contaminada con material fecal diezmaron a la población de ciudades enteras. Incluso actualmente, el agua insalubre contaminada por fuentes naturales o humanas sigue causando grandes problemas a las personas que se ven obligadas a usarla, tanto para beber como para la irrigación de hortalizas y otras plantas comestibles crudas (Manahan, 2007).

Por lo general, la mayor preocupación es la presencia potencial de contaminantes químicos. Éstos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos, debido sobre todo a la actividad humana. Este aporte antropogénico presenta diferentes vías, entre las que destacan como mayoritarias las operaciones mineras y de fundición (Costa y Leite, 1990; Groenendijk y col., 1998), los vertidos de aguas residuales urbanas (Erlinch, 1997), los vertidos industriales (Kasan y Stegmann, 1987), los desechos de la manipulación de metales (Iñarra et al., 1989) y el uso de fertilizantes y pesticidas (Basiric et al., 1982; Beiger y Jernelöv, 1986). De gran importancia es el problema de la contaminación por causa de los metales pesados ya que, a muy bajas concentraciones del orden de ppm o ppb, son tóxicos para el ser humano y para el desarrollo de cualquier tipo de vida.

Algunos metales pesados están entre los contaminantes más perjudiciales y son de particular interés como ya se ha comentado debido a su toxicidad para los seres vivos. Estos

elementos son, en general, los metales de transición, así como algunos elementos representativos, como el plomo y el estaño, que están situados en la esquina inferior derecha de la tabla periódica. Los metales pesados incluyen a elementos esenciales como el hierro y también a metales tóxicos como el cadmio y el mercurio. La mayoría de ellos tiene una marcada afinidad por el azufre evitando la función de las enzimas y formando enlaces con ellas a través de sus grupos con azufre. El ácido carboxílico de las proteínas ($-\text{CO}_2\text{H}$) y los grupos amino ($-\text{NH}_2$) también se enlazan químicamente con los metales pesados. Los iones de cadmio, cobre, plomo y mercurio se unen a las membranas celulares, impidiendo los procesos de transporte a través de la pared celular. Los metales pesados también pueden precipitar biocompuestos de fosfato o catalizar su descomposición (Manahan, 2007).

Algunos de los metaloides como el arsénico, el selenio y el antimonio, elementos en la frontera entre metales y no metales, son contaminantes importantes del agua.

La fabricación de productos químicos inorgánicos es una fuente potencial de contaminación del agua con elementos traza. Entre las industrias reguladas por su potencial para contaminar el agua con elementos traza, están la industria cloro-álcali y las que producen ácido fluorhídrico, dicromato de sodio (procesos a base de sulfato y cloruro de ilmenita), fluoruro de aluminio, pigmentos de cromo, sulfato de cobre, sulfato de níquel, bisulfato y bisulfato de sodio, dióxido de titanio y cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico (Manahan, 2007).

A partir de la Revolución Industrial, la producción de metales pesados aumenta de forma exponencial. Los metales pesados se convierten en un tema actual tanto en el campo ambiental como en el de salud pública. Los daños que causan son tan severos y en ocasiones tan ausentes de síntomas, que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo, ponen especial atención en minimizar la exposición de la población, en particular de la población infantil, a estos elementos tóxicos (Martín-Lara, 2008). Desafortunadamente, a pesar de la evidencia de sus efectos en el deterioro de la salud, la exposición a los metales pesados continúa. Es por tanto necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos y, sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta unos niveles que no generen problemas de toxicidad. En muchos casos se han establecido normativas que regulan las cantidades máximas de metal que puede contener un efluente antes de ser abocado al medio acuático y así evitar la contaminación del medio en la fuente de origen. Con este fin

se han desarrollado diferentes tecnologías que resultan efectivas aunque en algunos casos no son siempre adecuadas, suponiendo su aplicación un alto coste energético y de reactivos. La problemática mencionada demanda una tecnología limpia y capaz de retirar los contaminantes, permitiendo de nuevo su uso y el equilibrio de los ecosistemas.

1.2. La presencia de los metales pesados en los ecosistemas acuáticos

En todos los sistemas acuáticos se encuentran presentes un gran número de iones, la mayor parte de ellos provenientes de los diferentes materiales y estructuras geológicas presentes en la tierra. Algunos de estos iones se encuentran en forma mayoritaria, respecto a los demás elementos en todas las aguas continentales, mientras que otros se hallan a niveles de trazas, como es el caso de los metales pesados, siendo algunos de ellos necesarios para el desarrollo de los microorganismos, plantas y animales.

La contaminación en los medios acuáticos se produce, bien por la presencia de compuestos o elementos que normalmente no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana. Unos de los componentes químicos potencialmente más tóxicos son los metales pesados, y entre ellos Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se y Zn. El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de origen litogénico o geoquímico a partir de los minerales que, por causas de erosión, lluvias, etc., son arrastrados al agua. No obstante, actualmente el mayor aporte es de origen antropogénico o debido la actividad humana. La minería, los procesos industriales, los residuos domésticos, entre otros, son fuente importante de contaminación, que aportan metales no sólo al agua, sino también al aire y al suelo (Rosas Rodríguez, 2001).

1.2.1. *Formas de contaminación mediante metales pesados*

A continuación se describen las diferentes formas de contaminación que existen en los ecosistemas acuáticos por acción de los metales pesados.

○ Contaminación de aguas superficiales por metales pesados

Como ya se ha comentado anteriormente buena parte de los problemas de contaminación de las aguas tienen su origen en la Revolución Industrial. La industrialización condujo a una urbanización muy localizada creando problemas en la calidad y en la cantidad del agua. El hombre abandonó el campo para trabajar en las nuevas fábricas alrededor de las cuales se crearon grandes ciudades densamente pobladas. En este sentido, las concentraciones de los metales pesados en las aguas están directamente relacionadas con las actividades humanas y, consecuentemente, las descargas de efluentes (Behrendt, 1997; Vink et al., 1999).

En un principio, los cursos de agua eran capaces de soportar las cargas contaminantes que a los ríos se vertían merced a su carácter autodepurador. Posteriormente, al crearse grandes asentamientos urbanos, se incrementó notablemente la cuantía de los vertidos. En consecuencia, los cursos fluviales perdieron su capacidad autodepuradora y se produjeron graves alteraciones en la calidad de sus aguas.

Desde entonces, los esfuerzos para lograr la eliminación de los contaminantes generados por el hombre, no han sido capaces de ajustarse ni al ritmo de incremento en la cantidad de desechos industriales, ni al crecimiento demográfico. Esto ha provocado a menudo la transformación de las aguas de ríos, lagos y costas en depósitos de residuos en los que el equilibrio natural está severamente perturbado y en muchos casos totalmente roto (Rovira, 1993).

Al contrario de lo que ocurre con muchos contaminantes orgánicos, los metales pesados, generalmente, no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables. Por el contrario son muy contaminantes y sufren un ciclo global eco-biológico, donde las aguas naturales son el principal camino. Hoy en día los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de todo ecosistema acuático debido a su toxicidad y muy especialmente al comportamiento bioacumulativo (Murray, 1996; Moalla et al., 1998; Rosas Rodríguez, 2001).

Asimismo, los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación, formación de combinaciones químicas, etc., por lo que se acumulan en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares.

Estos elementos por otra parte, pueden pasar fácilmente de fases sólidas a líquidas y viceversa, debido tanto a variaciones de los componentes bióticos como abióticos, lo que hace que los sedimentos no sean compartimentos estancos de metales. Pueden resolubilizarse por distintos fenómenos y así (generalmente en formas químicas diferentes) son directamente incorporados al hombre, o bien llegan indirectamente hasta él a través de la cadena trófica (Rosas Rodríguez, 2001).

- Contaminación de sedimentos por metales pesados

Las actividades humanas producen diferentes tipos de vertidos que incrementan la concentración de metales pesados en los sedimentos fluviales. Según su forma de asociación, los metales son susceptibles o no de solubilizarse durante las modificaciones físico-químicas estacionales (estiaje, crecida, etc.). Por ejemplo, la desoxigenación de las capas profundas durante el verano, ocasiona la reducción química de los óxidos asociados a la fase sólida, produciendo así, la disminución de la concentración de Fe y Mn en el sedimento. La reducción de estos dos elementos puede ocasionar la solubilización de ciertos metales adsorbidos en el sedimento como el Zn, Cr y Ni.

Los sedimentos pueden actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación porque los metales pesados que contienen pueden, eventualmente, ser liberados al medio acuoso por cambios en las condiciones ambientales tales como pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos. Por tanto, el análisis de metales pesados en sedimentos nos permite detectar la contaminación que puede escapar al medio acuático y también proporciona información acerca de zonas críticas en el mismo (Chen et al., 1996; Moalla et al., 1998; Rosas Rodríguez, 2001).

- Metales pesados en la materia en suspensión

El tipo y cantidad de la materia en suspensión en las aguas superficiales depende de la geología, orografía, vegetación, caudal, la pendiente que puede influir en el desmoronamiento de los materiales del cauce y la superficie de drenaje del río. Por otro lado, la descarga de las

aguas residuales con saneamientos incompletos también influye en gran medida en el contenido de la materia en suspensión. Los metales pesados en la materia en suspensión, generalmente, presentan mayores concentraciones que en los sedimentos posiblemente debido, en gran parte, a que los procesos de precipitación producen coloides enriquecidos en metales pesados.

La materia en suspensión está formada por gran variedad de compuestos incluyendo arcillas, carbonatos, cuarzos, feldspatos y en gran parte materia de carácter orgánico (Seoáñez, 1999). Los metales pesados generalmente se hallan unidos a óxidos e hidróxidos y a sustancias orgánicas, que de forma muy acusada afectan a los procesos de interacción entre los sólidos y los metales disueltos. La presencia de embalses o pantanos en el curso de un río, en general, actúa como sumidero de la materia en suspensión (Broekaert et al., 1990; Dekov et al., 1998; Rosas Rodríguez, 2001).

○ *Bioacumulación de los metales pesados y factores que la modifican*

Algunos metales pesados en determinadas concentraciones, siempre menores al 0,01 % de la masa total del organismo, son elementos esenciales para la vida y así el V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn lo son para el hombre. No obstante, pequeñas variaciones de sus concentraciones, tanto disminuciones como incrementos, pueden producir efectos nocivos, a veces graves, crónicos e incluso letales sobre los seres vivos. Iguales efectos nocivos pueden ser causados por otros metales traza no esenciales que, de forma natural o principalmente como consecuencia de la actividad humana, se encuentren en el medio ambiente de forma accesible.

El grado de toxicidad potencial y la biodisponibilidad que un metal pesado presente en un ambiente dado depende de una serie de factores que, si bien están muy interrelacionados, se pueden clasificar en dos grupos: factores abióticos y bióticos.

Los factores abióticos pueden ser:

a) Inherentes al metal, entre los que se encuentran la naturaleza del metal, su abundancia y disponibilidad en el medio, su estado molecular específico y su tiempo de permanencia en el sistema.

b) Físico-químicos ambientales, principalmente el pH, potencial redox, presencia de iones inorgánicos (tanto aniones, como cationes), existencia de minerales de arcilla e hidróxidos metálicos, cantidad de materia orgánica, temperatura, contenido de

oxígeno, etc. Todos los factores inherentes al metal pueden ser modificados por factores físico-químicos ambientales (Rovira, 1993).

Los factores bióticos están referidos a que el comportamiento de los metales no depende sólo de parámetros físico-químicos, si no que se ve afectado por factores biológicos que intervienen en la solubilización e insolubilización de elementos inorgánicos, alteración de minerales y formación de depósitos (Dekov et al., 1998).

La toxicidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos está condicionada de forma importante a su vez por (Calmano et al., 1993):

a) El grado de bioasimilación y los mecanismos de defensa que presentan los organismos frente a los metales.

b) La acción que la propia biota pueda ejercer sobre su especiación química.

La especiación de un metal puede deberse a la acción ejercida por determinados organismos sobre los metales. La actividad metabólica de los microorganismos juega un papel importante en la movilidad de los elementos tóxicos en el medio ambiente (Wood, 1974; Albert, 1990). La insolubilización y acumulación de metales pesados puede asociarse con la biodegradación de los ligandos orgánicos que forman los complejos organo-metálicos solubles. El metal puede ser precipitado como hidróxido y/o adsorbido por los microorganismos que, en función de su tamaño y composición de sus paredes celulares, actúan como activas orgánicas (Rosas Rodríguez, 2001).

1.2.2. *Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos*

Los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático:

a) La vía atmosférica, se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales).

b) La vía terrestre, producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales.

c) La vía directa, de entrada de metales es a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

En la Figura 1.1 se muestra el ciclo biogeoquímico general de los metales pesados.

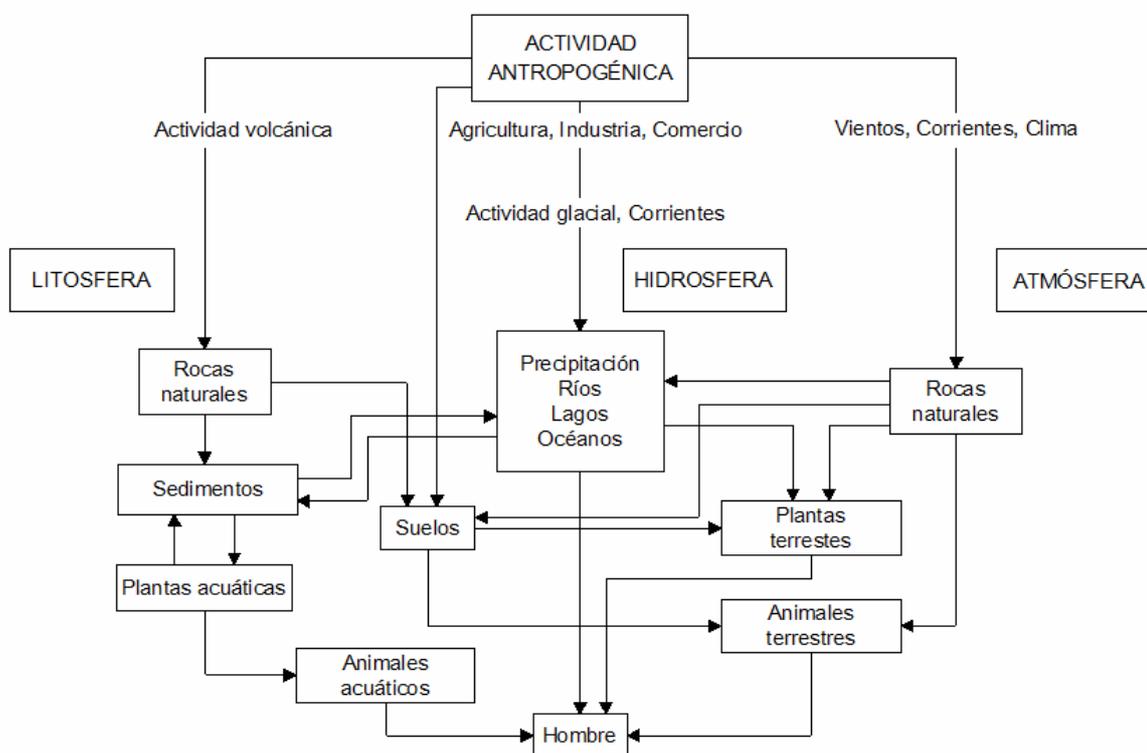


Figura 1.1. *Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados.*

En los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc.) los metales pesados son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos, si bien a veces es difícil discernir entre ambas procedencias.

o *Origen natural*

La acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ellas son los determinantes de las diferentes concentraciones basales (niveles de fondo) de metales pesados en los sistemas fluviales (aguas, sedimentos y biota).

Las diferencias en la composición físico-química de los sedimentos como el tamaño de las partículas, distribución y mineralogía afectan a las concentraciones de los metales pesados de origen natural. Una alta concentración de metales en sedimentos puede resultar, en ciertos

casos, como consecuencia de su material geológico sin que haya sufrido una contaminación puntual (Tam y Yao, 1998; Rosas Rodríguez, 2001).

○ Origen antropogénico

Se entiende por contaminación de origen antropogénico la procedente de la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados. El uso de los metales pesados ha ido aumentando paralelamente al desarrollo industrial y tecnológico. Actualmente es difícil encontrar una actividad industrial o un producto manufacturado en los que no intervenga algún metal pesado, si bien, la tendencia, es sustituir progresivamente en la industria, algunos metales pesados potencialmente tóxicos por otros materiales más inocuos. Dentro del origen antropogénico, podemos distinguir:

➤ Origen industrial

Las principales fuentes de metales pesados en los sistemas acuáticos son las aguas residuales procedentes de las industrias que utilizan los cauces fluviales como vertederos. A menudo estos vertidos no se someten a procesos de depuración o su tratamiento es inadecuado. Un alto grado de industrialización y urbanización es un fuerte riesgo de contaminación por metales pesados, especialmente en sedimentos anaerobios y ricos en sulfuros que favorecen la retención y acumulación de metales (Tam y Yao, 1998). En la Tabla 1.1. están recogidos algunos de los procesos industriales por los que se introducen metales pesados en el medio ambiente.

Tabla 1.1. *Principales orígenes antropogénicos de algunos metales pesados.*

Origen	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Baterías eléctricas			*	*			*	*	
Cementos y amiantos					*				
Chapados metálicos					*				
Curtidos de pieles				*	*				
Eléctrica y electrónica			*	*	*		*	*	*
Farmacéuticas		*		*	*				*
Fertilizantes		*	*	*	*	*	*	*	*
Fotografía			*	*	*			*	
Fundiciones		*	*	*	*		*	*	*
Galvanizados, electrochapados			*	*	*		*	*	*
Minería	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Motores de vehículos, chapados,			*	*	*				*
Municiones y explosivos				*	*			*	
Papeleras y similares				*	*		*	*	*
Pesticidas		*		*	*	*		*	*
Pigmentos, tintes, tintas, pinturas	*		*	*	*		*	*	*
Plásticos	*		*		*				*
Químicas, petroquímica	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Textiles	*			*	*				*
Vitrocerámica			*				*	*	

(Fuente: Rosas Rodríguez, 2001)

➤ Origen agropecuario

Los orígenes agrícolas de metales pesados en las aguas continentales son los causados por la lixiviación de los terrenos de cultivo en los que se ha producido una acumulación previa de dichos elementos debido al uso o abuso de pesticidas, fertilizantes y desechos orgánicos susceptibles de ser utilizados como abono. Los metales presentes en los terrenos alcanzan los cursos de agua no sólo directamente al ser lixiviados por la escorrentía superficial (aguas de riego y de tormentas), sino también indirectamente al infiltrarse desde acuíferos previamente contaminados (Adriano, 1986; Gupta y Karuppiah, 1996).

La aplicación en terrenos de cultivo de lodos provenientes de depuradoras y el riego de los mismos con aguas residuales son también una fuente significativa de contaminación metálica para los cultivos. Otros posibles orígenes de estos elementos son los tratamientos fitosanitarios de las zonas boscosas (fumigaciones para el control de plagas).

Los contaminantes de origen ganadero son los debidos a los desechos de los animales y a los que proceden del lavado de establos y granjas. La concentración de metales en dichos materiales es variable y depende del tipo de ganado del que se trate, de la edad del animal, tipo de establo e incluso del manejo de los desechos. Dadas las altas dosis de microelementos, Cu y Zn principalmente, añadidas a determinadas dietas de porcino y aves de corral, los purines de estos animales pueden contener de diez a cuarenta veces más de Cu y de cuatro a diez veces más de Zn que el de un estiércol normal (Adriano, 1986).

➤ Origen doméstico

Las aguas residuales de las ciudades son las portadoras de los metales pesados de origen doméstico. Los vertidos domésticos transportan una amplia gama de metales contenidos en las excreciones humanas, en los restos de los alimentos, en las aguas de lavado, etc.

Se puede incluir en este ámbito el aporte de metales a través de los combustibles fósiles que se utilizan en las calefacciones y los automóviles.

Las calefacciones, domésticas son una causa importante de emisión de metales pesados, aunque su impacto es muy variable dependiendo del tipo y origen del combustible utilizado, de las condiciones de combustión, de la eficacia de las medidas de control de emisión, así como del clima. Particularmente importantes son las cantidades emitidas de As, Cd, Mo, Se y Zn si las comparamos con sus flujos elementales debidos a procesos naturales. Parte de estas emisiones pasarán en última instancia a formar parte de los vertidos urbanos (Adriano, 1986).

Las emisiones gaseosas de los automóviles, no sólo afectan a las ciudades sino que también lo hacen a las zonas limítrofes de autopistas y carreteras de gran tráfico. Los metales así originados incluyen al Cd, Cu, Ni, Pb y Zn. Estos metales pueden llegar a alcanzar los sistemas acuáticos directamente (precipitación de partículas, lluvia) e indirectamente por la lixiviación de los terrenos (calles, carreteras y zonas adyacentes donde previamente se produjo la deposición) debido a la escorrentía superficial de las aguas de tormenta y de los

riegos de las ciudades. Frecuentemente estas aguas de escorrentía urbana no son depuradas y alcanzan rápidamente los cursos fluviales, incluso antes de que se produzca la crecida del río que daría lugar a la dilución de los contaminantes.

1.3. Caracterización de los metales pesados y sus aplicaciones

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para los seres humanos.

El término "metal pesado" no es del todo correcto. Los criterios de clasificación pueden ser atendiendo a su densidad, al número atómico y al peso atómico. A veces se emplea el criterio de densidad. Por ejemplo, metales de densidad mayor que $4,5 \text{ g/cm}^3$, pero los valores en la bibliografía pueden ir desde 4 g/cm^3 hasta 7 g/cm^3 .

El término de "metal pesado" siempre suele estar relacionado con la toxicidad que presentan, aunque en este caso también se emplea el término "elemento tóxico" o "metal toxico".

Muchos de los metales que tienen una densidad alta no son especialmente tóxicos y algunos son fundamentales para el ser humano, son los llamados "elementos esenciales" independientemente de que a determinadas concentraciones puedan ser tóxicos en alguna de sus formas. Sin embargo, hay una serie de elementos que en alguna de sus formas pueden representar un serio problema medioambiental y es común referirse a todos ellos con el término genérico de "metales pesados".

A continuación, en la Tabla 1.2. se muestran los metales pesados más importantes, su densidad, abundancia, si es un elemento esencial y si es considerado como un contaminante animal y/o vegetal.

Tabla 1.2. Metales pesados más importantes, densidad, y su categoría.

Elemento	Densidad g/cm ³	Rocas mg/kg	Esencial	Contaminante vegetal/animal
Ag	10,5	0,07		X
Au	19,3	0,05		
Bi	9,8	0,17		X
Cd	8,7	0,2		X
Cr	7,2	100,0	X	X
Co	8,9	25,0	X	X
Fe	7,9	6·10 ⁴	X	X
Hg	13,6	0,08		X
La	6,2	25,0		X
Mn	7,4	950,0	X	
Mo	10,2	1,5	X	X
Ni	8,9	75,0	X	X
Pb	11,3	13,0		X
Pt	21,5	0,05		
Sn	7,3	2,0	X	X
Th	11,5	9,6		X
Tl	11,9	0,45		X
U	19,1	2,7		X
V	6,1	135,0		X
W	19,3	1,5	X	X
Zn	7,1	70,0	X	X
Zr	6,5	165,0		X

(Fuente: Bautista Zúñiga, 1999)

A continuación se describen brevemente las características generales de algunos de los metales pesados más comunes.

1.3.1. *Arsénico*

El arsénico es un metal integrante de minerales metálicos y sulfuros de otros metales, como el Cu, Co, Pb y Zn, entre otros. Numerosos compuestos de arsénico son solubles en agua, especialmente en forma de As^{3+} y As^{5+} y complejos orgánicos. La eliminación natural de As de las aguas se produce, generalmente, por adsorción sobre óxidos de Fe y Al y partículas arcillosas, así como, también puede precipitar como arseniato de hierro FeAsO_4 .

Este elemento químico proviene, en mayor proporción, de la industria química, minería, agricultura, productos farmacéuticos, de las fundiciones de metales no ferrosos y de la combustión de carbón mineral. Los minerales con mayores concentraciones son los arseniuros de Cu, Pb, Ag y Au, y los sulfuros de arsénico, siendo el compuesto más utilizado el trióxido de arsénico como subproducto en la fundición de minerales de Cu y Pb. Por otro lado, los arseniats de calcio y de plomo se utilizan en la agricultura como pesticidas, herbicidas y venenos (Adriano, 1986; Marín, 1996).

Los factores que pueden afectar a la movilidad y biodisponibilidad del arsénico son el pH del sedimento y la concentración de iones Ca^{2+} . Otro factor que también puede influir en la solubilización de arsénico es el potencial redox; la forma reducida de As^{3+} es mucho más soluble, de cuatro a diez veces, respecto a la forma oxidada de As^{5+} .

1.3.2. *Cadmio*

El cadmio en el medio ambiente no aparece en su forma pura, asimismo no existen minerales que contengan cadmio en su composición en cantidades suficientes para ser aprovechables comercialmente, obteniéndose siempre como producto secundario de extracción de otros elementos. Casi todos los depósitos de zinc contienen cadmio, a pesar de que la concentración de éste último no sobrepase el 1,0 %. Está asociado al zinc en forma de sulfuro, la solubilidad de sus compuestos en el agua depende fundamentalmente de la acidez de ésta, siendo sus complejos húmicos poco solubles. El cadmio existe en disolución en varias formas, sobre todo como ion libre, Cd^{2+} .

El cadmio es un metal muy tóxico, hasta hace 60 años su utilización era escasa, pero actualmente se le considera importante y con múltiples aplicaciones. Las principales fuentes antropogénicas son las siguientes:

- Emisiones al aire de incineradoras, al quemar combustibles fósiles, fundiciones metálicas (Zn, Pb, Cu) y de las industrias relacionadas con la manufactura de aleaciones, pinturas resistentes a la corrosión, baterías y estabilización de plásticos.
- Utilización en la agricultura de lodos, fertilizantes fosfatados y pesticidas que contengan cadmio.
- La combustión de carburantes fósiles.

La forma más común del cadmio es el sulfuro (CdS). Durante la erosión penetra en el medio ambiente sobre todo en forma soluble. El pH y el potencial redox son los principales factores que controlan su movilidad. También forma hidróxidos, cloruros e iones complejos con grupos amonio y cianuro y variedad de complejos estables con la materia húmica y con ligandos sintéticos, como EDTA y NTA. Sus iones forman compuestos insolubles de color blanco, normalmente hidratados, con carbonatos, arseniatos, fosfatos, oxalatos y ferrocianuros. Está asociado principalmente con minerales de Zn, Pb-Zn y Pb-Cu-Zn; su concentración depende normalmente del contenido de Zn. Sus carbonatos, sulfuros e hidróxidos tienen solubilidades muy bajas y es probablemente por ello que la mayor parte de Cd de los ambientes acuáticos aparece en los sedimentos.

En la industria se utiliza principalmente en los procesos de galvanizado junto con otros metales o aleaciones, como protector contra la corrosión, en la manufactura de pigmentos, en la fabricación de pinturas y colorantes para el caucho, estabilizador de plásticos de PVC, tintes de imprenta, cuero, vidrio, esmaltes vitrificables, papeles pintados, etc. Como cadmio metálico se usa para soldadores, en láminas o chapas para aletas de radiadores de automóviles, en baterías de Ni-Cd, etc. (Adriano, 1986; Albert, 1990; Rosas Rodríguez, 2001; Ruiz-Núñez, 2004). Se aprovecha además en fotografía y litografía, como catalizador en química orgánica, en laboratorios de análisis químicos, etc.

1.3.3. Cobre

El cobre es un elemento abundante en la corteza terrestre. Se presenta principalmente en forma de sulfatos, carbonatos y sulfuros de Fe y Cu.

En soluciones acuosas el cobre puede presentarse en la forma Cu^{2+} o Cu^{1+} aunque las condiciones ambientales favorecen la existencia de las formas más oxidadas (Navarro et al., 1998). Tiene tendencia a concentrarse en los óxidos de manganeso sedimentarios y en fracciones de minerales de arcilla, especialmente en aquellas ricas en carbono orgánico. En ausencia de materia orgánica, el cobre precipita como hidróxido al pH al que suele encontrarse el agua de una corriente fluvial. También puede precipitar como carbonato o formar complejos con otros iones. Por otro lado, también tiene mucha facilidad en adsorberse sobre las partículas sólidas en suspensión e incorporarse rápidamente al sedimento. Un 90 % del cobre en un sistema acuático se encuentra formando complejos con la fracción húmica en disolución (Doménech, 1995).

El 83 % de las emisiones de este metal a la atmósfera se depositan posteriormente en las zonas continentales y el resto en los océanos. Desde el aire el cobre puede alcanzar los ambientes acuáticos tanto por precipitación húmeda (lluvia), como seca (polvo).

El cobre se utiliza para una gran cantidad de aplicaciones industriales: fabricación de cables, hilos conductores, bobinas de motores, interruptores, calderas, alambiques, baterías de cocina, soldadores, fabricación de tejados, para colorear el vidrio y la lana. También se utiliza en la agricultura como insecticida, alguicida en purificación de aguas, antibacteriano, conservante de granos, suplemento alimentario para las aves de corral. Actualmente se aprovecha principalmente como conductor de electricidad y en la manufactura de diferentes aleaciones como bronce y latón (Adriano, 1986; Vega, 1990).

1.3.4. Cromo

En condiciones naturales el cromo se presenta casi siempre en forma de trivalente y prácticamente todo el hexavalente que existe es generado por las actividades humanas. El Cr en medio ácido se encuentra como ión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), el cual posee una gran capacidad

oxidante. No obstante, el ión dicromato sólo es estable en medios ácidos, al pH al que se encuentran las aguas naturales, la especie predominante es el cromato CrO_4^{2-} , cuya capacidad oxidante es menor (Doménech, 1995).

Como resultado del proceso de reducción, el Cr^{6+} se transforma a Cr^{3+} . Este catión, al pH del medio natural precipita como hidróxido, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que suele formarse en estado coloidal, con lo que permanece en suspensión o bien se adhiere a otras partículas sólidas mayores, precipitando e incorporándose en el sedimento. No obstante, si el pH es menor a 5, el ión Cr^{3+} no precipita, manteniéndose en disolución. La oxidación del Cr^{3+} a Cr^{6+} es poco frecuente. De las dos especies, el Cr^{6+} es la más altamente tóxica. El Cr^{6+} es de naturaleza aniónica y no es fuertemente adsorbido por el sedimento o la materia particulada, por ello es más móvil que el Cr^{3+} y no es propenso a sedimentar. Tiene tendencia a reaccionar fuertemente con sustancias oxidables, moléculas orgánicas normalmente, y formar Cr^{3+} . Si el agua contiene poco material orgánico, el Cr^{6+} puede permanecer disuelto en ella durante largos periodos de tiempo (Facetti et al., 1998).

El cromo de origen antropogénico proviene principalmente de la utilización en la elaboración de pigmentos, baterías de alta temperatura, fungicidas, curtido de pieles, tratamiento de superficies, industrias papeleras (pulpa, cartón, etc.), química orgánica e inorgánica y factorías de textiles.

También se utiliza para producir ferro-cromo y cromo metálico que usualmente son aleados con Fe y Ni. Más del 60 % del Cr utilizado por la industria metalúrgica lo es para la fabricación de acero inoxidable (Cr, Fe y Ni). En la industria química se preparan (a partir de mineral, con aproximadamente 45 % de óxido de cromo) cromatos y dicromatos sódicos a partir de los cuales se producen otros derivados. También interviene en la tinción de fibras textiles, en litografía, como recubrimiento protector de utensilios sometidos a intenso desgaste, etc. (Adriano, 1986; Rosas Rodríguez, 2001; Tenorio, 2006).

1.3.5. Mercurio

El mercurio se halla en todo tipo de rocas (ígneas, sedimentarias y metamórficas). El contenido de mercurio en muchas rocas ígneas generalmente es <200 ng/g, con una

concentración media inferior a 100 ng/g. Muchas rocas sedimentarias tienen contenidos de Hg por debajo de 200 ng/g, excepto para esquistos que son mucho más elevados. Los esquistos con altos porcentajes en materia orgánica están particularmente más enriquecidos por el mercurio.

El mercurio habitualmente no se encuentra en el medio natural y su presencia significa una contaminación de carácter antropogénico. Es considerado como uno de los más tóxicos de todos los metales pesados. El origen principal del mercurio es el uso de pesticidas mercuriales, la amalgamación del oro, las industrias químicas, la minería e industrias en general (Fernández et al., 1997; Vink et al., 1999).

El mercurio, dada su volatilidad puede encontrarse en las tres fases: atmósfera, medio acuoso y sedimentos. El ión Hg^{2+} tiene una elevada tendencia a adsorberse sobre partículas sólidas de tal manera que el material en suspensión puede llegar a tener un contenido en mercurio unas 25 veces mayor que en solución y, en las algas y otras plantas acuáticas hasta 104 veces lo que existe en el agua. Además del ión Hg^{2+} , el mercurio puede encontrarse en forma mercuriosa o metálica.

1.3.6. *Níquel*

El níquel en los sistemas acuáticos suele estar presente en su mayor parte en forma soluble y sólo una baja proporción forma complejos no muy estables. Una cierta cantidad de níquel puede permanecer adsorbido sobre partículas. En consecuencia, este elemento químico es muy móvil en el medio acuoso y numerosas sales de este metal son solubles en el agua (Campos et al., 1990; Doménech, 1995).

El contenido de níquel en las rocas es muy variable. Normalmente sus formas químicas más frecuentes son Ni^0 y Ni^{2+} , aunque los estados de oxidación +1, +3 y +4 existen bajo ciertas condiciones. Estos últimos iones no son estables en soluciones acuosas, en las que predomina el Ni^{2+} . Los minerales de níquel son óxidos, sulfuros y arseniuros, siendo los sulfuros los más importantes industrialmente. Sin embargo, son los óxidos los que contienen la mayor proporción de Ni al estar ampliamente distribuidos, aunque sólo representan un tercio de la producción mundial (Adriano, 1986; Mastromatteo, 1986).

El níquel puede formar complejos estables con muchos ligandos orgánicos, y de forma menos frecuente, con ligandos inorgánicos. La materia orgánica en los sedimentos, dependiendo de la naturaleza, puede inmovilizar o movilizar níquel. Asimismo la textura de los materiales juega un papel importante en el contenido del níquel en varias fracciones de sedimentos que tienden a incrementar con la disminución del tamaño de la partícula (Thuy et al., 2000).

El níquel que alcanza el medio ambiente lo hace siguiendo principalmente dos caminos: meteorización de minerales y rocas, y como resultado de las actividades antropogénicas. Las actividades humanas que más contribuyen a su incorporación al medio ambiente son la minería, la fundición y refinado de los concentrados, la fabricación de las aleaciones y la industria del chapado. Aparece también en aguas residuales de industrias relacionadas con tintes, bebidas no alcohólicas y helados. También contiene níquel la escorrentía superficial de aguas urbanas (Marín, 1996).

Sus principales usos industriales se dan en la producción de aceros inoxidables, aleaciones, electrochapados de aparatos electrónicos y recubrimientos de piezas metálicas, baterías alcalinas (Ni-Cd), pigmentos inorgánicos (esmaltes cerámicos), material electrónico, y otros. Es catalizador en numerosos procesos químicos (hidrogenación de grasas y aceites, intermediario en la síntesis de ésteres acrílicos en la fabricación de plásticos, desulfuración de aceites, producción de amoníaco, etc.).

1.3.7. *Plomo*

El plomo es un elemento frecuente en la litosfera. Puede encontrarse en forma de sulfuro de plomo PbS (galena), carbonato de plomo $PbCO_3$ (cerusita) y sulfato de plomo $PbSO_4$ (anglesita). Los minerales de silicatos, feldespatos y magnetitas son notables sumideros de plomo en los sedimentos. El plomo es un metal muy poco móvil y que tiende a adsorberse en la zona no saturada de los ríos por el material arcilloso y la materia orgánica, y con el aumento del pH puede precipitar como $Pb(OH)_2$. En el medio acuático a un pH comprendido entre 7 y 9, el plomo se encuentra como ión libre divalente, Pb^{2+} , así como también como carbonato disuelto $PbCO_3$. En presencia de sulfatos, también se forma la sal

soluble PbSO_4 . Con el ión OH^- forma complejos estables, principalmente PbOH^+ (Navarro et al., 1998; Martín-Lara, 2006).

El principal factor limitante de la presencia de plomo en las aguas, es la formación de hidróxido y carbonato insoluble. En el intervalo de pH entre 5 y 7, la mayor vía de eliminación es por adsorción sobre las partículas arcillosas (Doménech, 1995; Navarro et al., 1998).

El plomo proviene de la fabricación de acumuladores eléctricos, baterías, pigmentos, explosivos, reactivos químicos, compuestos para soldadura y pinturas resistentes a la corrosión y a la acción de los ácidos, especialmente al ácido sulfúrico. Otras fuentes importantes de emisión de plomo a la atmósfera son las fundiciones de plomo, las actividades de recuperación del metal y la combustión de combustibles fósiles de donde es transportado por la atmósfera y se deposita en los cursos de las aguas continentales. En áreas urbanas el plomo es emitido por vehículos y depositados en las calles y son lavados por la lluvia (Adriano, 1986; Vink et al., 1999; Martín Lara, 2006).

1.3.8. Zinc

El zinc es un metal muy abundante en la corteza terrestre. En aguas superficiales se encuentra en forma inorgánica, iónica o coloidal, siendo las especies más frecuentes Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$ y ZnCl^{3-} . Sus compuestos poco solubles (hidróxidos y carbonatos) tienen capacidad de adsorberse fuertemente sobre sedimentos y lodos en el fondo del lecho de los cauces hídricos. La forma química bajo la que aparece en el medio ambiente es Zn^{2+} , aunque también puede darse el Zn^0 , el Zn^{1+} (Adriano, 1986; Marín, 1996).

El zinc metálico y/o sus sales son principalmente utilizados en los siguientes procesos industriales: recubrimientos protectores de numerosos metales, aleaciones como el latón y el bronce, papel, cristales, porcelanas, cerámica y esmaltes, fabricación y vulcanización del caucho, industria de textiles (seda artificial, tintes, mordientes, impermeabilizantes, laboratorios químicos y farmacéuticos (fabricación de insulinas al Zn), conservantes de la madera, y otros. También tienen aplicaciones en la agricultura como insecticida (ferrosulfonato de Zn), como componente de los superfosfatos y como raticida. Es importante

resaltar que el zinc es un elemento esencial para el hombre, sin ser tóxico a dosis altas y dado que se suele dar asociado al Cd (elemento muy tóxico) su incremento en una corriente fluvial puede informar sobre una potencial presencia indeseable de este último metal en el agua.

1.4. Legislación

El problema de la contaminación por metales pesados ha estado presente en las últimas décadas en la definición de normas y leyes de carácter ambiental, tanto en Europa como en Estados Unidos. Para el caso de Europa, la legislación existente en materia de aguas y de control de los vertidos de contaminantes al medio acuático es muy amplia y variada, por lo que se ha generado un marco legal que en ocasiones resulta complejo y difícil de interpretar. En la actualidad se está tratando de unificar y homogeneizar este marco de referencia para conseguir una mayor aplicación y control de las medidas previstas, con el objetivo de que se facilite su cumplimiento y que, progresivamente, se puedan aplicar condiciones más restrictivas que redunden en un beneficio social y ambiental considerable.

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

1.4.1. *A nivel europeo*

- Directiva 1976/464 CEE, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias vertidas en el medio acuático de la comunidad.

Esta Directiva es el primer intento serio de regular el vertido de sustancias contaminantes al medio acuático y es la que ha servido de referencia para todo el desarrollo normativo posterior, desde el nivel europeo al nacional y local.

Detalla una Lista II que recoge determinadas sustancias como el zinc, cobre y plomo entre otras, que tienen efectos perjudiciales sobre el medio acuático y que, no obstante, pueden limitarse a determinadas zonas según las características de las aguas receptoras y su localización, entre las que contempla el zinc, cobre y plomo.

- Directiva 1980/68 CEE, de 17 de diciembre, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas.
- Directiva 1991/689 CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a los residuos peligrosos.
- Directiva 1996/61/CE del Consejo de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación.
- Directiva 1998/83 CE, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
- Directiva 2000/60 CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

Esta Directiva incluye a los metales y sus compuestos entre los principales contaminantes de las aguas.

- Decisión 2001/2445 CE, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas y se modifica la Directiva 2000/60 CE.

Esta Decisión incluye al cadmio, al plomo y a sus respectivos compuestos entre las sustancias peligrosas prioritarias a controlar.

- Reglamento 2006/166 relativo al establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencias de contaminantes y por el que se modifican las Directivas 91/689/CEE y 96/61/CE del Consejo.
- Directiva 2008/1/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de enero de 2008, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación, que sustituye a la Directiva 1996/61/CE.

1.4.2. A nivel nacional

- Ley 29/1985, de 2 agosto, por el que se prueba la Ley de Aguas.
- Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo, sobre vertido de sustancias peligrosas desde la tierra al mar.

- Real Decreto 1138/1990, de 14 de septiembre, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público.
- Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Ley 46/1999, de 13 de diciembre, que modifica de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas.
- Real Decreto 995/2000, de 2 de junio, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y se modifica el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril.
- Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.
- Ley 10/2001, de 5 de julio, del Plan Hidrológico Nacional, modificada por la Ley 11/2005, de 22 de junio.
- Ley 16/2002, de prevención y control integrados de la contaminación.
- Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano y las instalaciones que permiten su suministro desde la captación hasta el grifo del consumidor y el control de éstas, garantizando su salubridad, calidad y limpieza, con el fin de proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas.
- Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico. Incluye en el anexo IV como calcular del coeficiente de mayoración o minoración del canon de control de vertidos.

- Real Decreto 508/2007, de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas.
- Real Decreto 509/2007, de 20 de abril, por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación.
- Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico para la reutilización de las aguas depuradas, de acuerdo con el artículo 109.1 del texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio.

1.4.3. A nivel autonómico

- Andalucía: Ley 7/1994, de 18 de mayo, de Protección Ambiental, cuyo objeto es prevenir, minimizar, corregir o, en su caso, impedir los efectos que determinadas actuaciones públicas o privadas puedan tener sobre el medio ambiente y la calidad de vida, a través de las medidas que se establecen en la misma.
- Andalucía: Decreto 14/1996, de 16 de enero, por el que se aprobó, el Reglamento de la Calidad de las Aguas Litorales, este Reglamento tiene por objeto el desarrollo y ejecución de las previsiones contenidas en el capítulo III del Título III de la Ley 7/1994, de 18 de mayo, de Protección Ambiental, para la mejora de la calidad de las aguas litorales.
- Andalucía: Ley 7/2007 de 9 de julio de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental, el objeto de esta Ley es establecer un marco normativo adecuado para el desarrollo de la política ambiental de la Comunidad Autónoma de Andalucía, a través de los instrumentos que garanticen la incorporación de criterios de sostenibilidad en las actuaciones sometidas a la misma.
- Andalucía: Ley 4/2010, de 8 de junio, de Aguas de la Comunidad Autónoma de Andalucía, esta Ley tiene por objeto regular el ejercicio de las competencias de la

Comunidad Autónoma y de las entidades locales andaluzas en materia de agua, con el fin de lograr su protección y uso sostenible.

En la Comunidad Autónoma Andaluza el Decreto 14/1996, de 16 de Enero, aprobó el reglamento de calidad de las aguas litorales. Tras definir el marco normativo de actuación para preservar y mejorar la calidad de las aguas litorales en la Ley de Protección Ambiental de la Comunidad Andaluza, se establecen los límites de vertido y métodos de análisis correspondientes. En el Anexo II del Reglamento se establece que no podrán autorizarse vertidos al dominio público marítimo-terrestre cuya carga contaminante supere los límites indicados en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. *Vertidos fijados por el Decreto 14/1996 para determinados metales pesados.*

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

* Sector de electrólisis de los cloruros que utiliza células de cátodos de mercurio

** Sectores diferentes del de electrólisis de los cloruros alcalinos

1.4.4. *Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes*

El Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, PRTR-España, entró en vigor a partir del 1 de enero de 2008. Es la continuación del EPER-España, al cual sustituye de acuerdo con la nueva normativa europea y española (Reglamento (CE) 166/2006 y RD 508/2007).

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

Según el PRTR-España, para los metales pesados existen 44 actividades que los emiten como residuos en toda España, de un total de 6196 complejos registrados de los que 1633 han notificado la emisión de metales en el año 2010. En la Tabla 1.4. se muestra un resumen con las industrias que emiten metales pesados al medio ambiente. Así mismo, en la Figura 1.2. se muestra más concretamente la contribución en porcentaje de los distintos sectores industriales a la emisión de metales pesados al agua.

1. INTRODUCCIÓN

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

Tabla 1.4. *Relación de sectores industriales que emiten metales pesados al Medio Ambiente en España.*

Cód.	Descripción	Atmósfera (t/año)	Agua (t/año)	Suelo (t/año)
	Total	733,9	300,2	-
1.a	Refinerías de petróleo y gas	47,1	4,6	-
1.c	Instalaciones de combustión > 50 MW	20,1	20,4	-
2.b	Producción de fundición o aceros brutos (capacidad > 2,5 t/h)	177,0	65,7	-
2.c.i	Laminado en caliente (capacidad > 20 t acero bruto/h)	0,02	0,8	-
2.c.iii	Galvanización (capacidad > 2 t acero bruto/h)	2,2	0,4	-
2.d	Fundiciones de metales ferrosos (capacidad producción > 20 t/día)	8,7	0,3	-
2.e.i	Producción de metales en bruto no ferrosos	30,2	2,5	-
2.e.ii	Fusión de metales no ferrosos (> 4 t/día plomo y cadmio o > 20 t/día resto metales)	15,7	1,0	-
2.f	Tratamiento de superficie por procedimiento electrolítico o químico (vol. de cubetas o líneas completas > 30 m ³)	3,3	4,6	-
3.a	Explotaciones mineras subterráneas y operaciones conexas.	-	0,3	-
3.c.i	Fabricación de cemento o clínker en hornos rotatorios (capacidad superior a 500 t/d)	1,3	-	-
3.c.ii	Fabricación de cal en hornos rotatorios (capacidad superior a 50 t/d)	0,1	-	-
3.e	Fabricación de vidrio incluida la fibra de vidrio (cap. fusión > 20 t/día)	16,2	0,1	-
3.g	Fabricación de pdtos. cerámicos mediante horneado (cap. producción > 75 t/día y/o cap. horneado > 4m ³ y > 300 kg/m ³ densidad carga por horno)	398,1	-	-
4.a.i	Fabricación hidrocarburos simples	0,9	-	-
4.a.ii	Fabricación hidrocarburos oxigenados	0,5	2,0	-
4.a.iv	Fabricación hidrocarburos nitrogenados	-	0,2	-
4.a.vi	Fabricación hidrocarburos halogenados	-	0,2	-
4.a.viii.1	Fabricación materias plásticas de base	-	0,6	-
4.a.x	Fabricación colorantes y pigmentos	0,1	-	-
4.a.xi	Fabricación tensioactivos y agentes de superficie.	-	0,7	-
4.b.i	Fabricación de gases	0,4	1,3	-
4.b.ii	Fabricación de ácidos	0,02	0,003	-
4.b.iii	Fabricación de bases	0,02	-	-
4.b.iv	Fabricación de sales	0,03	0,01	-
4.b.v	Fabricación de no metales, óxidos metálicos u otros comp. inorgánicos	8,8	31,6	-
4.c	Fabricación de fertilizantes a base de fósforo, de nitrógeno o de potasio	-	0,4	-
4.e	Procedimiento químico o biológico para fabricación de medicamentos de base	-	0,5	-
4.f.1	Fabricación de explosivos	-	0,3	-
5.a	Valorización o eliminación de residuos peligrosos (capacidad > 10 t/día)	0,9	1,7	-
5.b	Incineración de los residuos municipales (capacidad > 3 t/h)	0,02	0,003	-
5.c	Eliminación de residuos no peligrosos (capacidad > 50 t/día)	-	8,8	-
5.d	Vertederos (recepción > 10 t/día o cap. total > 25.000 t, excluidos residuos inertes)	-	1,0	-
5.e	Eliminación o aprovechamiento de canales o desechos animales (> 10 t/día)	0,1	0,1	-
5.f	Instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas (capacidad de 100.000 equivalentes-habitante)	-	136,0	-
5.g	Instalaciones industriales independientes de tratamiento de aguas residuales derivadas de una o varias actividades del presente anexo (de 10.000 m ³ /día).	-	1,5	-
6.a	Fabricación de pasta de papel	-	4,5	-
6.b.1	Fabricación de papel y cartón (cap. > 20 t/día)	-	4,5	-
6.b.2	Plantas industriales para la fabricación de otros prod. básicos de la madera (capacidad de producción de 20 t/día)	1,7	-	-
8.a	Mataderos (cap. producción canales > 50 t/día)	-	0,1	-
8.b.i	Fabric. pdtos. alimenticios a partir de mat. prima animal (que no sea la leche) (pdto. acabado > 75 t/día)	-	0,6	-
8.b.ii	Fabric. pdtos. alimenticios a partir de mat. prima vegetal (pdto. acabado > 300 t/día)	-	0,1	-
8.c	Tratamiento y transformación de leche (leche recibida > 200 t/día)	-	0,5	-
9.a	Tratamiento previo o tinte de fibras o pdtos. textiles (capacidad > 10 t/día)	-	19,29866	-
9.c	Tratamiento de sup. con disolventes orgánicos (cap. de consumo > 200 t/año)	-	2,8	-

Nº actividades/Categorías PRTR: 44 (Fuente: <http://www.prtr-es.es/>)

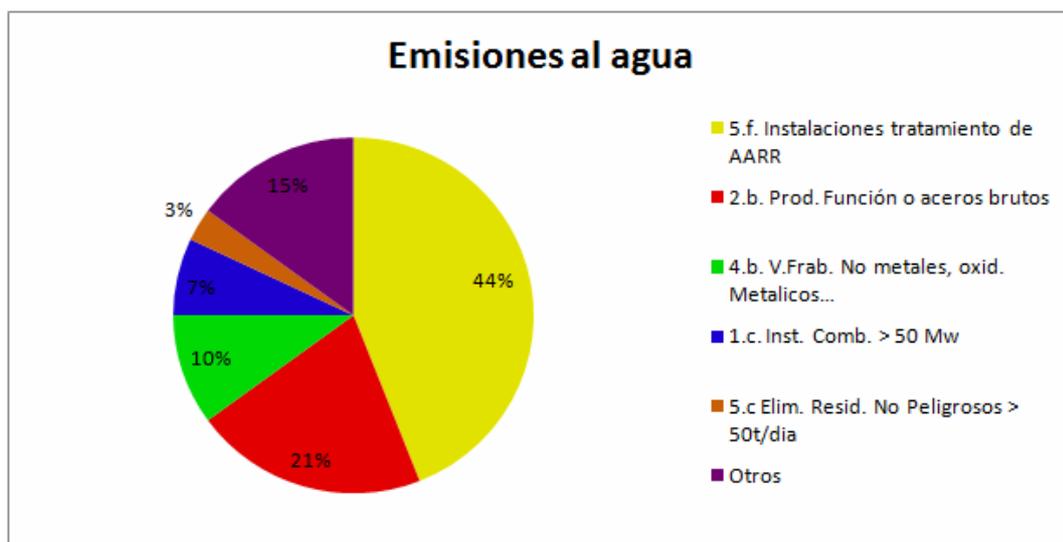


Figura 1.2. *Emisiones de metales pesados al agua a nivel nacional* (Fuente <http://www.prtr-es.es/>).

Se puede apreciar que las industrias con mayor responsabilidad a nivel nacional de las emisiones al agua de metales pesados son las instalaciones de tratamiento de aguas residuales, seguidas de las instalaciones de producción de aceros brutos.

En lo que respecta al caso particular de las emisiones de cobre, en España existen 19 actividades diferentes; de un total de 6196 complejos registrados, 1248 han notificado sus emisiones de cobre. En la Tabla 1.5. se muestra un resumen de las actividades industriales con vertidos de cobre al medio ambiente.

Tabla 1.5. *Relación de sectores industriales que emiten cobre al Medio Ambiente en España.*

Cod.	Descripción	Atmósfera (t/año)	Agua (t/año)	Suelo (t/año)
	Total	21,7	17,7	-
1.a	Refinerías de petróleo y gas	0,5	-	-
1.c	Instalaciones de combustión >50 MW	-	5,0	-
2.b	Producción de fundición o aceros brutos (capacidad >2,5 t/h)	4,4	0,1	-
2.c.i	Laminado en caliente (capacidad >20 t acero bruto/h)	-	0,1	-
2.e.i	Producción de metales en bruto no ferrosos	11	0,1	-
2.e.ii	Fusión de metales no ferrosos (> 4 t/día plomo y cadmio o > 20 t/día resto de metales)	2,9	0,3	-
2.f	Tratamiento de superficie por procedimiento electrolítico o químico (vol. de cubetas o líneas completas >30 m ³)	1,1	0,2	-
3.c.ii	Fabricación de cal en hornos rotatorios (capacidad superior a 50 t/d)	0,1	-	-
3.e	Fabricación de vidrio incluida la fibra de vidrio (cap fusión > 20 t/día)	1,7	-	-
4.a.viii.1	Fabricación materias plásticas de base	-	0,2	-
4.a.x	Fabricación colorantes y pigmentos	-	0,2	-
5.c	Eliminación de residuos no peligrosos (capacidad >50 t/día)	-	1,5	-
5.d	Vertederos (recepción >10 t/día o cap. total >25.000 t, excluidos residuos inertes)	-	0,2	-
5.f	Instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas (capacidad de 100.000 equivalentes-habitante)	-	8,6	-
6.a	Fabricación de pasta de papel	-	0,1	-
6.b.1	Fabricación de papel y cartón (cap >20 t/día)	-	0,1	-
8.c	Tratamiento y transformación de leche (leche recibida >200 t/día)	-	0,1	-
9.a	Tratamiento previo o tinte de fibras o pdtos. textiles (capacidad >10 t/día)	-	0,3	-
9.c	Tratamiento de sup. con disolventes orgánicos (cap. de consumo >200 t/año)	-	0,1	-

Nº actividades/Categorías PRTR: 19 (Fuente: <http://www.prtr-es.es/>)

Finalmente, en el caso particular de Andalucía, únicamente se recogen 4 actividades diferentes y, del total de los 6196 complejos registrados, 164 han notificado sus emisiones de cobre. En la Tabla 1.6. se muestran los sectores industriales que emiten cobre al medio ambiente. Así mismo en la Figura 1.3. se muestra, más concretamente, la contribución en forma de porcentaje de los distintos sectores industriales a la emisión de cobre al agua en Andalucía.

Tabla 1.6. *Relación de industrias que emiten cobre al Medio Ambiente en Andalucía.*

Cod.	Descripción	Atmósfera (t/año)	Agua (t/año)	Suelo (t/año)
	Total	13,5	1,8	-
2.b	Producción de fundición o aceros brutos (capacidad >2,5 t/h)	0,1	-	-
2.e.i	Producción de metales en bruto no ferrosos	11	0,1	-
2.e.ii	Fusión de metales no ferrosos (>4 t/día plomo y cadmio o >20 t/día resto de metales)	2,4	0,3	-
5.f	Instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas (capacidad de 100.000 equivalentes-habitante)	-	1,5	-

Nº actividades/Categorías PRTR: 4 (Fuente: <http://www.prtr-es.es/>)

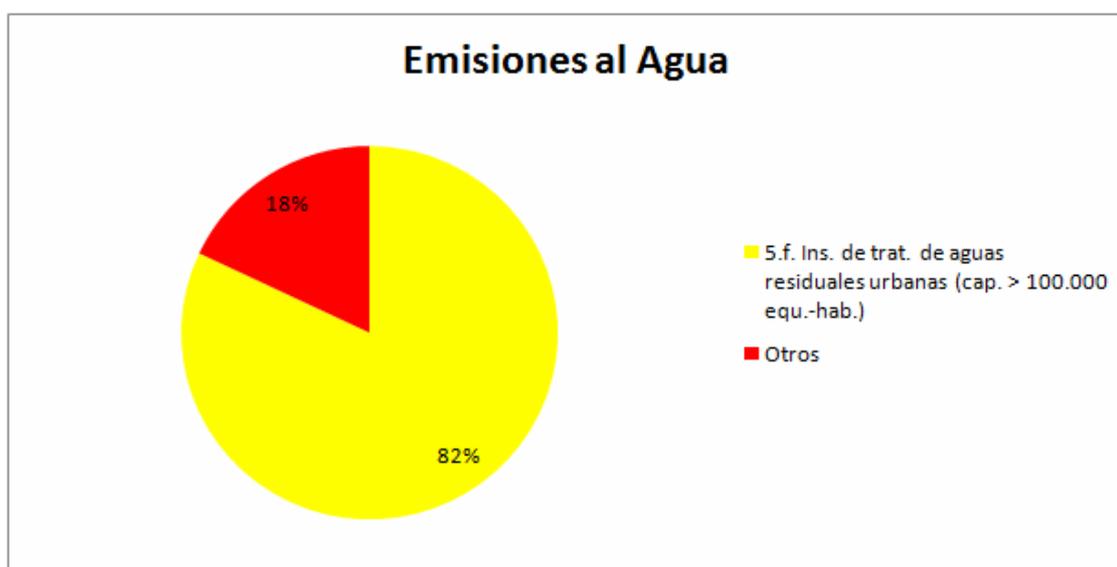


Figura 1.3. *Emisiones de cobre al agua en Andalucía (Fuente <http://www.prtr-es.es/>).*

Se puede apreciar que el sector con mayor responsabilidad de la emisiones a la agua de cobre en Andalucía es el de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas.

1.5. Tratamientos convencionales para eliminación de los metales pesados de medios acuosos

El tratamiento de efluentes contaminados es un proceso, a veces, más complicado que cualquier otro proceso de fabricación o manufactura de productos, debido a que las aguas a tratar pueden tener una composición muy variable en cuanto a componentes orgánicos o inorgánicos, acidez o basicidad extremas, presencia de sustancias volátiles, etc. Por tanto, son pocos los procesos que permiten la descontaminación de efluentes cumpliendo a la vez requisitos como pueden ser los costes económicos, flexibilidad en cuanto a la cantidad tanto de efluente a tratar como a la carga contaminante de éste, continuidad del sistema, mínima supervisión y mantenimiento y suficiente selectividad en cuanto a la descontaminación de los metales considerados (Vílchez, 2005).

Con el fin de eliminar los metales pesados del agua, se han empleado diferentes tecnologías, tales como la coagulación-floculación, precipitación química, intercambio iónico, adsorción, ósmosis inversa, electrodiálisis, etc. (Pagnanelli et al., 2000; Kurniawan et al., 2006; Zhang y Banks, 2006). En general, estas tecnologías son inadecuadas para la eliminación de metales pesados de efluentes industriales pues crean problemas secundarios como lodos extremadamente difíciles de tratar, costes prohibitivos o no son suficientemente efectivas (Gavrilescu, 2004; Min et al., 2004; Lodeiro et al., 2006). No obstante, para disoluciones con altas concentraciones de metales pesados (cientos o miles de mg/l) pueden emplearse algunas de las tecnologías citadas.

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

1.5.1. *Precipitación química*

La precipitación química consiste básicamente en la eliminación de un ión metálico disuelto, por adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con el mismo. Normalmente, las especies metálicas en disolución precipitan al aumentar el pH. El proceso tiene lugar al desolubilizarse el metal y formarse el precipitado.

Este es el método más común para la eliminación de plomo de efluentes industriales, en el que se añade sosa cáustica (NaOH) o cal (CaO) para obtener un pH alcalino y el plomo precipita en forma de hidróxido (Matlock et al., 2001). Pero este método de precipitación como hidróxido no es efectivo cuando en el efluente hay materia orgánica, pues los compuestos orgánicos de plomo no precipitan.

La capacidad de eliminación de los metales por precipitación química depende de dos factores (Landford, 1990):

- La solubilidad de la especie más soluble del metal que puede formarse, la cual es función del producto de solubilidad, pH del medio y concentración de la especie precipitante.
- La separación del sólido de la disolución acuosa.

Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado y, en muchos casos, la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución. Para superar estas dificultades suele usarse un tratamiento de coprecipitación, que consiste en añadir hidróxido de hierro o de aluminio conjuntamente con el agente precipitante, con el fin de que actúen como coagulante o bien que adsorban los metales que no han precipitado (Bauer et al., 2011).

1.5.2. Intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico han encontrado un hueco en el actual mercado de tratamiento de aguas residuales al eliminar los metales pesados en disolución muy efectivamente. Sin embargo, además de su elevado coste de instalación que puede llegar a ser prohibitivo para las plantas de menor tamaño, las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos y son afectadas por la presencia de iones magnesio y calcio, además de ser susceptibles a la alteración de su funcionamiento por la presencia de precipitados y de compuestos orgánicos (Atkinson et al., 1998).

El intercambio iónico se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que tienen lugar cuando un ión de una disolución se

intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil (Vigneswaran et al., 2004). La resina es capaz de retener selectivamente sobre su superficie los iones disueltos en el agua, los mantiene temporalmente unidos a ella, y los cede frente a una disolución con un fuerte regenerante. Normalmente, se trata de un proceso rápido y reversible, y depende en gran medida de la fuerza iónica del agua. Con una fuerza iónica alta, existe una gran competencia entre los cationes solubles en solución por los sitios de intercambio sobre la superficie del sólido. Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el intercambio iónico puede ser una tecnología alternativa válida frente a otras tecnologías como la tecnología de membranas o las extracciones orgánicas (Hidalgo, 2004).

Para la eliminación de metales pesados se han usado diferentes tipos de cambiadores de ión. Así, se ha comprobado la eficacia de clinoptilolita para la recuperación de cadmio y plomo (Maliou et al., 1992). También puede eliminarse zinc y cadmio usando amberlita IR 120, así como otros cationes específicos de metales pesados mediante el empleo de zeolitas (Sengupta y Paul, 1985; Kurniawan y Babel, 2003; Kurniawan et al., 2006, Carreon Alvarez et al., 2011).

1.5.3. Adsorción

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido, quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente (Kurniawan y Babel, 2003). La adsorción es un método efectivo de eliminación con bajos niveles de iones metálicos. Sin embargo, la viabilidad económica de este proceso depende de la existencia de un medio eficaz de regeneración del sólido una vez agotada su capacidad de adsorción (Quintelas y Tavares, 2001).

El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con poros de tamaño extremadamente pequeño que dan lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mucho mayor que la externa. Diferencias en el peso molecular o polaridad hacen que unas moléculas

sean retenidas más fuertemente que otras, lo que hace que el proceso de adsorción sea selectivo (Treybal, 1980; Martínez y Rus, 2004).

La adsorción física está causada principalmente por fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes están caracterizados principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y su polaridad. El ión es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo de la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura.

La adsorción química o quimiadsorción es debida a fuerzas de naturaleza química y es un proceso que depende de la temperatura, la naturaleza química del sólido y la concentración de la especie a adsorber.

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

El sólido adsorbente universalmente utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados es el carbón activo. El carbón activo, por su superficie no polar y disponibilidad, es el adsorbente elegido para eliminar una amplia gama de contaminantes, sin embargo, como no es selectivo, puede adsorber también componentes inocuos que se encuentren en proporciones más elevadas que otros contaminantes más peligrosos como los metales pesados por este motivo recientemente se están desarrollando diversos materiales sólidos que mejoran, en ciertas aplicaciones, las propiedades del carbón activo. Los aluminosilicatos son otros adsorbentes muy usados en la eliminación de metales pesados (Al-Asheh, 1997; Alkaram et. al., 2009 y Santander et. al., 2011).

1.5.4. *Tecnología de membranas*

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado (Benett, 2005; Bódalo et al., 2005).

La aplicación de la ósmosis inversa para el tratamiento de contaminantes tiene una mayor complejidad. Además del elevado coste de estas instalaciones, las membranas no son capaces de resistir cierto tipo de agentes químicos, y ciertos valores de pH, y son especialmente deteriorables por la presencia de microorganismos (Glater et al., 1994; Choi et al., 2005). Así mismo, la compactación, el escalado para diferentes caudales de tratamiento, la baja tasa de vida de operación y su aplicación únicamente a caudales de alimentación con bajas concentraciones de metales son algunos de los problemas con los que se encuentran estas de instalaciones. También, el consumo de energía se incrementa con el aumento de las concentraciones de metales y se requiere de una mano de obra que, además de costosa, debe ser muy cualificada para el funcionamiento de este tipo de plantas (Volesky y Holan, 1995).

La Tabla 1.7. resume las características de los tres tipos de tecnologías de membranas más empleadas: Microfiltración (M.F.), Ultrafiltración (U.F.) y Ósmosis Inversa (O.I.).

Tabla 1.7. *Resumen de las características de las tecnologías de membranas más empleadas.*

Tecnología	Sustancias que pasan		Sustancias que retienen		
	Tipo	Fuerza impulsora	Estado físico	Tipo	Dimensión
M.F.	Agua y sólidos disueltos	0 - 1 atm	Suspendidos	Bacterias, sílice	> 500.000 g/mol (0,02 y 10 µm)
U.F.	Agua y sustancias de bajo peso molecular	0 - 10 atm	Suspendidos Coloides disueltos	Macromoléculas Coloides	> 500 g/mol (0,001 y 0,02 µm)
O.I.	Agua	1 - 6 atm	Inorgánicos Coloides orgánicos	Inorgánicos Coloides orgánicos	> 50 g/mol

1.5.5. *Procesos electroquímicos*

Están basados en la utilización de técnicas electroquímicas, haciendo pasar una corriente eléctrica a través del agua (que necesariamente ha de contener un electrolito) y provocando reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo. Por tanto se utiliza energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental, siendo su coste una de las principales desventajas de este proceso. Sin embargo como ventajas cabe destacar la versatilidad de los equipos, la ausencia tanto de la utilización de reactivos como de la presencia de fangos y la selectividad, pues controlar el potencial de electrodo permite seleccionar la reacción electroquímica dominante deseada (Baker, 2004; Chen, 2004; Sonune y Ghate, 2004).

Es conocido el uso de la electrodiálisis para la desalinización de agua de mar con el objetivo de obtener agua apta para el consumo humano, así como la concentración del agua de mar para producir sal. No obstante, nuevas aplicaciones han sido probadas en diferentes industrias. Así, en los años 90 surgieron diversos estudios en los que se aplican procesos electroquímicos para la recuperación de metales pesados (Acar y Alshawabkeh, 1993; Ottosen, 1995; Ribeiro, 1998).

Las consecuencias de las reacciones que se producen pueden ser indirectas, como en el caso de la electrocoagulación, electroflotación o electrofloculación, donde los productos formados por electrolisis sustituyen a los reactivos químicos, y supone una alternativa con futuro a la clásica adición de reactivos (Chen et al., 2002; Chen, 2004; Khemis et al., 2005).

Sin embargo, la aplicación que está adquiriendo mayor importancia es el tratamiento de aguas residuales industriales a través de una oxidación ó reducción directa:

- Oxidación en ánodo: En el ánodo se puede producir la oxidación de determinados iones metálicos. Esta oxidación puede ocurrir directamente por una transferencia de electrones en la superficie del ánodo o bien por la generación de un agente oxidante “in situ”. En este último caso se evita manipular agentes oxidantes. El rango de concentraciones con posibilidades de utilizar este tipo de tratamiento también es muy amplio.
- Reducción en cátodo: Se ha utilizado en situaciones, no poco frecuentes, de reducción de metales catiónicos desde varios miles de ppm de concentración

hasta valores incluso por debajo de una ppm. Hay una primera etapa de deposición del metal sobre la superficie del cátodo que ha de continuarse con la retirada del mismo. Esto se puede hacer por raspado, disolución en otra fase, etc.

El reactor electroquímico utilizado suele ser de tipo filtro-prensa, semejante a las pilas de combustible. Este sistema permite un crecimiento modular del área. Básicamente cada módulo se compone de un elemento catódico de bajo sobrevoltaje (Pt, Au, acero inoxidable, Ni, etc.) y un elemento anódico que utiliza como base óxidos de metales nobles (Chang et. al 2010; Kirkelund et. al., 2010).

Esta tecnología presenta el inconveniente de que la presencia de otros metales contaminantes pueden interferir, simultánea o preferencialmente, en la deposición sobre los electrodos y se requeriría un tratamiento posterior. El método es también ampliamente usado para la recuperación de metales de suelos, como es el caso de la separación del cadmio de la kaolinita (Al-Asheh, 1997).

1.5.6. *Extracciones orgánicas*

Las extracciones orgánicas o recuperación con disolventes son técnicas de separación bien establecidas y de amplio uso en la eliminación de metales contaminantes de efluentes industriales. Esta técnica se emplea fundamentalmente en procesos industriales a gran escala donde las concentraciones de contaminantes son elevadas (Landford, 1990; Hidalgo, 2004).

Los disolventes que se usan en las extracciones orgánicas son cada vez más selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de la fase acuosa. La recuperación con disolventes tiene importante aplicación comercial en aquellos casos en los que se requiere una separación selectiva de iones metálicos.

La tecnología de extracción orgánica requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores, lo que incrementa de manera considerable los costes económicos. Así mismo, cuando las concentraciones de metales se encuentran por debajo de 5 g/l, la técnica no resulta económicamente viable.

En la Tabla 1.8. se muestran las ventajas y desventajas de las técnicas más utilizadas para la eliminación de metales pesados.

Tabla 1.8. *Ventajas y desventajas de algunas de las técnicas más utilizadas para la eliminación de metales pesados presentes en medios acuosos.*

MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad de operación. • Alto nivel de eliminación de metales pesados. • Bajo coste de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento. • No es selectivo. • Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente, • Generación de lodos de alto costo de tratamiento.
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones. • Presentan alta selectividad. • Es posible la recuperación de los metales por electrólisis. 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de Calcio, Sodio y Magnesio disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina. • La posible competencia entre metales pesados y otros cationes. • Los materiales orgánicos pueden envenenar la resina. • La solución contaminada debe ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión.
Tecnologías de membranas	<ul style="list-style-type: none"> • Altos niveles de eliminación. • Es un proceso fácilmente automatizado. • No hay cambio en la composición química de las aguas residuales. • La recuperación de metales pesados es posible. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH. • Bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas. • Requiere de presiones muy altas para su funcionamiento. • Alto costo por reemplazar la membrana. • Es necesario separar la partículas insolubles o en suspensión para evitar saturación de las membranas.
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente efectivo a muy bajas concentraciones de metal. • Fácil de operar. • Permite la fijación de metales en presencia de otros cationes. • La recuperación de metales pesados es posible. • El adsorbente puede ser regenerado. 	<ul style="list-style-type: none"> • El costo del adsorbente y regeneración pueden ser muy altos. • La capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH. • Es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado.

Fuente: (Reyes Toriz et al., 2006)

1.6. Biosorción

El proceso de biosorción ha recibido una atención considerable en los últimos años. Sin embargo, en 1935 Adams y Holmes utilizaron las resinas del tanino de la corteza del zarzo negro (*A. mollissima*) para retirar iones de calcio y magnesio de aguas residuales. Este trabajo fue pionero en el campo del intercambio iónico y ha conducido de forma casual al campo de la biosorción. En los últimos años, la eliminación de contaminantes tóxicos, como es el caso de los metales pesados, del agua residual industrial mediante biosorción se ha propuesto como proceso seguro y rentable, especialmente para el tratamiento de los altos volúmenes de soluciones con concentraciones bajas de metal si, además, se combina con la recuperación del metal por un proceso de desorción (Brierley, 1990). El proceso de biosorción es un proceso muy complejo en el que intervienen diferentes mecanismos que depende del pH, temperatura, fuerza iónica, sitios de unión y presencia de otros iones.

Como ya se ha indicado anteriormente, la biosorción es un proceso de contacto sólido-líquido que conlleva ciclos de sorción y desorción del metal. Su configuración tecnológica es muy similar a la usada en el intercambio iónico o en las distintas aplicaciones del carbón activo. Así, la solución que contiene el metal entra en contacto con la fase sólida mediante un sistema de flujo discontinuo, semicontinuo, o continuo. El contacto apropiado entre la solución y la fase sólida puede ser llevado a cabo en contactores de tanque agitado o de flujo continuo, que tienen en común algunas características pero que, en general, difieren bastante entre sí. A continuación se comentan de forma resumida algunos de los factores que afectan al proceso de biosorción y los tipos de procesos y equipos más empleados.

1.6.1. *Principales factores que afectan al proceso de biosorción*

○ Influencia del pH

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la biosorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos (Lodeiro et al., 2006). Así, mientras que la biosorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5 (Schiewer y Volesky, 1995; Kratochvil, 1997), la adsorción de aniones prefiere un valor

bajo de pH, entre 1,5 y 4 (Giles y Hassan, 1958; Giles et al., 1958; Kuyucak y Volesky, 1989a; Roberts, 1992). Por ejemplo, Krishnan y Anirudhan (2003), encuentran capacidades de biosorción bajas para el cadmio usando como biosorbente carbón obtenido de la caña de azúcar cuando se trabaja a valores de pH inferiores a 5. En cambio, los estudios de biosorción de cromo hexavalente utilizando musgo de turba (Sharma y Forster, 1993) y mazorcas de maíz (Bosinco et al., 1996) revelaron que, mientras parte del Cr^{6+} era retenido por la biomasa, otra parte del Cr^{6+} inicial se reducía a Cr^{3+} , hasta alcanzar el equilibrio; además, se observó que el valor óptimo de pH en el que la retirada de cromo total ($\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$) es máxima, está comprendido entre 1,5 y 2,5.

Se considera que existen tres vías de influencia del pH en la biosorción del metal (Schiewer, 1996):

1. El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor del pH.

Esta faceta es muy importante tenerla en cuenta, ya que el pH influye de manera directa en la química superficial de un biosorbente. Cuando los grupos de unión del metal son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad de los sitios libres depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente. En general, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del biosorbente (pH_{PZC}), que es el pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del sólido es cero, se tendrá un predominio de las cargas positivas en la superficie del biosorbente; por el contrario, si $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ se obtendrá una superficie cargada negativamente. Así pues las condiciones en las que un biosorbente tenga una carga neta negativa serán preferibles para absorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones.

2. Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración (desorción) del sorbente, podría dañar la estructura del material.

En este sentido, la distorsión de las células, la pérdida significativa de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores (Aldor et al., 1995; Kuyucak y Volesky, 1989b).

3. La especiación del metal en solución depende del pH.

Los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a valores de pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño (Morel, 1983; Morrison y Boyd, 1987).

También hay que considerar que para valores bajos de pH la concentración de protones es elevada y éstos pueden competir con los iones de metal por unirse al material (Villaescusa et al., 2004).

o Influencia de la fuerza iónica

El medio en que se encuentra la disolución metálica es un factor importante a considerar porque la presencia de otras especies orgánicas e inorgánicas en la disolución puede interferir en la separación del metal.

La influencia de la fuerza iónica sobre la biosorción no fue establecida hasta que Schiewer y Volesky (1997a, 1997b) estudiaron sistemáticamente dicho efecto sobre la biosorción de cationes tales como Zn, Cd, Cu y Na. El incremento en la fuerza iónica hace descender la biosorción debido al incremento de la carga electrostática. Niu y Volesky (2003a) estudian la retirada de complejos aniónicos metálicos ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$, CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} y VO_4^{3-}) y llegan a la conclusión de que un aumento en la fuerza iónica hace disminuir dicha eliminación.

Según estos autores, un cambio en la fuerza iónica (es decir, de la concentración del electrolito de la disolución) tiene influencia sobre la adsorción al menos de dos formas:

- a) Afectando a la actividad de los iones del electrolito.
- b) Afectando a la competencia de los iones del electrolito y de los aniones adsorbentes por los sitios disponibles para la adsorción.

También se ha estudiado la influencia de la fuerza iónica en la biosorción de cationes metálicos, observándose que la presencia de Na^+ en la disolución provoca una disminución de la extracción a causa de la competencia del sodio y del metal por interactuar con los huecos activos del material biosorbente (Schiewer y Wong, 2000; Villaescusa et al., 2004).

○ Influencia de la presencia de otros iones de metales pesados

Actualmente no se sabe con certeza porqué unos metales pesados tienen mayor afinidad por el material biosorbente que otros. Algunas propiedades químicas de los iones, como el radio iónico, la carga eléctrica y potencial iónico, han sido señaladas como factores que influyen en la selectividad del material por unos o otros iones metálicos (Low et al., 2000; Palma et al., 2003). No obstante la superficie irregular y heterogénea de la mayoría de biosorbentes dificulta la comprensión y modelización de los mecanismos.

Generalmente, en la biosorción de cationes, los iones de los metales pesados más ligeros se unen menos fuertemente que los iones de los metales más pesados (Schiewer, 1996). Sin embargo, el estudio del intercambio de aniones establece que la selectividad del sólido podría aumentar por la concurrencia de mayores valencias, con el menor volumen equivalente y mayor polarización, e interaccionando más fuertemente con los grupos iónicos en la matriz y participando menos en la formación de complejos con el co-ión (Helfferich, 1995).

○ Influencia del pretratamiento del biosorbente

En muchas ocasiones son necesarios ciertos tratamientos previos del biosorbente como la molienda y el tamizado para obtener un tamaño adecuado del mismo. En otras ocasiones, una etapa de carbonización o de oxidación puede proporcionar biosorbentes con mayor capacidad de biosorción. En general, se distinguen dos tipos de pretratamientos: los físicos (molienda, tamizado, lavado) y los químicos, en los que el biosorbente se hace reaccionar con un agente químico. En el pretratamiento químico, es necesaria una etapa posterior de lavado del biosorbente para eliminar los restos del reactivo químico empleado.

La presencia o ausencia de determinados grupos superficiales afecta a las interacciones del biosorbente con los metales pesados o con otros compuestos. Así, se puede aumentar el carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares. Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. De esta forma se aumenta el carácter hidrófilo y la “mojabilidad” de los biosorbentes y en el caso de la biosorción de metales pesados en fase acuosa esto podría resultar beneficioso.

Algunos investigadores han tratado químicamente los biosorbentes con objeto de mejorar las capacidades de biosorción. Por ejemplo, Klimmek et al. (2001) encuentran que las capacidades máximas de biosorción del alga *Lyngbya taylorii* pueden incrementarse después de un proceso de fosforilación de la biomasa. Bai y Abraham (2002) demostraron que una introducción de grupos carboxílicos y aminos en el hongo *Rhizopus nigricans* mejora notablemente la biosorción de Cr^{6+} . Así mismo, se ha demostrado que el tratamiento de residuos agrícolas con determinados ácidos (cítrico, fosfórico, tartárico, etc.) a temperaturas no demasiado elevadas, consigue un aumento considerable de la capacidad de biosorción ya que dicho tratamiento introduce grupos ácidos extras por formación de grupos éster en el biosorbente (Marshall et al., 2000; Marshall et al., 2001; Vaughan et al., 2001; Wong et al., 2003). En cambio, Marshall y Johns (1996) mostraron que el tratamiento ácido en productos agrícolas como semillas de algodón o granos de soja producía una notable disminución de la capacidad de biosorción de Zn^{2+} .

Otra modificación química muy común es el tratamiento alcalino. Por ejemplo, Rios et al. (1999) trataron residuos lignocelulósicos con NaOH observando como dicho tratamiento afecta positivamente a la capacidad de biosorción de Pb^{2+} y Cu^{2+} . Estos autores justifican el aumento en la capacidad de biosorción con la extracción por parte del hidróxido sódico de las hemicelulosas, de modo que se consigue residuos con una mayor proporción de lignina, que parece ser un mejor biosorbente de metales pesados.

o Influencia del tiempo de contacto

El tiempo de contacto determina el instante a partir del cual se satura el biosorbente, por lo que no aumenta la cantidad de metal eliminado. La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción de metales pesados, es fundamental ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso. (Lee et al., 2004; Blázquez et al., 2005).

Horsfall y Abia (2003) han observado que el mecanismo de eliminación del metal es un proceso que se desarrolla en cuatro pasos:

- Migración de los iones de metal desde la solución a la superficie del sorbente.
- Difusión a través la capa superficial de la biomasa.
- Fijación en el grupo activo.

- Difusión intraparticular hacia el interior de la biomasa.

Por tanto, para cada sistema metal-sorbente se establecen unos equilibrios específicos y el tiempo de biosorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de esta relación. Para altas concentraciones de metal la difusión intra-particular es el mecanismo predominante, en cambio para bajas concentraciones el mecanismo principal es la fijación superficial.

En general, la mayoría de los investigadores indican que el proceso de biosorción es un proceso rápido, ya que entre los 15 y 30 minutos de operación ya se ha retirado un porcentaje considerable del metal presente en la disolución (Blázquez et al., 2005; Gode y Pehlivan, 2005; Gong et al., 2005; Tenorio, 2006; Martín-Lara, 2008). Este hecho parece sugerir que probablemente la unión de los iones metálicos con los sitios activos del biosorbente tiene lugar preferentemente en la superficie del sólido, sin que predomine la difusión hacia el interior de la partícula (Mashitah et al., 1999).

- Influencia de la temperatura

Es bien conocido que la temperatura es uno de los factores que más influyen en los procesos de sorción. El efecto de la temperatura presenta diferentes comportamientos dependiendo del biosorbente y el metal estudiados; así, Ajmal et al. (2003), Kobya (2004) y Martins et al. (2004), encuentran que, en la biosorción de cadmio mediante diferentes microorganismos, al aumentar la temperatura se alcanzan mayores capacidades de biosorción. Este efecto también se manifiesta en la biosorción de plomo usando orujo como sólido sorbente (Doyurum y Çelik, 2006). Por otro lado, Ho et al. (2004) y Dal Bosco et al. (2005) determinan que no existe relación entre la capacidad de biosorción de cadmio y la temperatura. Este mismo resultado se ha obtenido para la biosorción de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} mediante corcho (Chubar et al., 2004). Por el contrario, Aksu (2001) y Cruz et al. (2004) obtuvieron que la capacidad de biosorción de cadmio disminuye con la temperatura. Khormaei et al. (2007) hallan resultados similares para el caso de la biosorción de cobre con residuo de naranja. En otros casos se obtiene combinación de ambos efectos (Özer y Özer, 2003). Esta disminución de la capacidad de biosorción a partir de determinado valor de la temperatura ha sido observada también por otros autores, así, Lyubchik et al. (2004) la hallan en la eliminación de Cr^{3+} con carbón comercial a temperaturas superiores a 40 °C, y Benguella y Benaissa (2002) en la biosorción de cadmio mediante quitina.

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

En la aplicación práctica del proceso de biosorción es frecuente el uso de un rango razonablemente estrecho de temperatura, en el que la influencia de la misma es pequeña comparada con la de otros factores que intervienen en el proceso (Tsezos y Deutschmann, 1990; Schiewer, 1996).

1.6.2. *Tipos de proceso y equipos*

Como ya se ha indicado anteriormente, la biosorción es un proceso de contacto sólido-líquido que conlleva ciclos de sorción y desorción del metal. Su configuración tecnológica es muy similar a la usada en el intercambio iónico o en las distintas aplicaciones del carbón activo. Así, la solución que contiene el metal entra en contacto con la fase sólida mediante un sistema de flujo discontinuo, semicontinuo, o continuo. El contacto apropiado entre la solución y la fase sólida puede llevarse a cabo en contactores de tanque agitado o de flujo continuo, que tienen en común algunas características pero que, en general, difieren bastante entre sí. A continuación se resumen algunas particularidades de ambos tipos de contacto.

○ *Contacto discontinuo (tanque agitado)*

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

tiempo necesario para retirar el metal deseado dependerá de la cinética del proceso de retención del metal.

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

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

➤ Equilibrio del proceso

Generalmente, la biosorción del metal pesado ha sido evaluada mediante la utilización de isotermas que describen el equilibrio del proceso. Los modelos de Langmuir (1918) y Freundlich (1926) han sido posiblemente los más utilizados para describir con éxito el equilibrio de biosorción (Tsezos y Volesky, 1981; Prasetyo, 1992; Holan y Volesky, 1994). Aunque ambos modelos son empíricos, las constantes del modelo de Langmuir son más fácilmente interpretables. El modelo de Langmuir fue aplicado originalmente para la adsorción de un gas sobre carbón activo, admitiendo la formación de una monocapa. Los dos parámetros del modelo reflejan la capacidad máxima de adsorción del sólido y la afinidad del mismo por el gas.

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

Por otra parte, es bien conocido que los protones desempeñan un papel crucial en la biosorción (Marinsky, 1987; Crist et al., 1988; Schiewer y Volesky, 1995), hecho que no se tiene en cuenta en la mayor parte de los modelos matemáticos, por lo que es habitual determinar una serie de isothermas variando los valores de pH (Xue y Sigg, 1990; Huang et al., 1991; Ho et al., 1995). Además, es difícil evaluar de forma cuantitativa el efecto del pH de la solución o la presencia de otro ión metálico en el proceso de adsorción, por lo que es conveniente que las isothermas sean determinadas a varios valores de pH constantes.

La incorporación de la concentración de protones en la ecuación del modelo de la isoterma fue propuesta por Schiewer y Volesky (1995). Utilizaron un modelo de isoterma para la biosorción de cadmio, cobre y cinc, en el cual la concentración de protones representaba una variable independiente. Sin embargo, el modelo de Schiewer-Volesky no tenía en cuenta la hidrólisis posible de los iones del metal en la solución acuosa. La existencia de estos iones hidrolizados desempeña un papel importante en la biosorción de esos complejos, por lo que parecería apropiado desarrollar un modelo que pueda describir de forma cuantitativa la biosorción de las diversas especies hidrolizadas del metal en la solución.

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

➤ Mecanismo y cinética del proceso

La velocidad del proceso de biosorción y el comportamiento dinámico del sistema son factores muy importantes para el diseño del proceso, el control de la operación y cualquier aplicación de tipo práctico. Un buen modelo matemático se convierte en una herramienta muy importante ya que permite describir el comportamiento de todos los metales que son retenidos por un determinado biosorbente. Para ello, el modelo debe incorporar parámetros dinámicos que incluyan los aspectos que controlan la velocidad del proceso.

Hay cuatro tipos de mecanismos de control de la velocidad: transferencia total externa (o difusión en la película), difusión en los poros, difusión superficial y reacciones químicas intrínsecas. Puesto que la difusión en la fase líquida se puede acelerar fácilmente por la agitación, no se considera la etapa controlante de la velocidad. Los modelos basados en considerar la transferencia total como la etapa controlante de la velocidad también han sido

utilizados por algunos investigadores. Lo y Leckie (1993) adaptaron un modelo de dos etapas para determinar el coeficiente de difusión interno para los iones de cadmio y de cinc en óxidos de aluminio porosos. Las hipótesis del modelo incluyen una etapa inicial rápida y una etapa secundaria mucho más lenta que controla el proceso y estaba basado en una ecuación empírica. Los valores calculados del coeficiente de difusión del cadmio eran más bajos que la difusividad molecular de los iones de cadmio en agua, de uno a dos órdenes de magnitud, por lo que no eran considerados razonables.

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

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

Tsezos et al. (1988) aplicaron un modelo de transferencia total de dos resistencias para la adsorción de uranio en un reactor discontinuo por partículas inmovilizadas inactivas de *Rhizopus arrhizus*. El coeficiente de difusión total de la película y el coeficiente de difusión intraparticular fueron obtenidos simultáneamente por regresión a partir de datos experimentales de concentración frente al tiempo. Conviene indicar que puede existir más de una combinación de valores de los parámetros que cumplan los criterios de la regresión.

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

- *Contacto continuo (columna de lecho fijo)*

El sistema de lecho fijo consiste en una columna donde el biosorbente granulado se deposita en su interior como un lecho, que normalmente no se mueve; el líquido atraviesa la columna en sentido ascendente o descendente. El granulado del biosorbente ha de tener un

tamaño adecuado para evitar una presión excesiva a lo largo de la columna, si bien hay que tener en cuenta que partículas demasiado grandes provocan un descenso en la superficie útil del biosorbente, haciendo que la difusión intraparticular se vea limitada. En el caso de flujo descendente, en la parte superior del lecho se encuentra la mayor concentración en el líquido por lo que el biosorbente se satura primero ahí. La parte inferior de la columna, relativamente más descargada, retiene el metal residual de la solución con baja concentración. Cuando el lecho entero queda saturado, la columna deja de estar en servicio para la retención y el biosorbente puede ser regenerado “in situ” o por separado. La carga de trabajo puede ser compartida entre dos o más columnas como usualmente se hace en otros procesos de adsorción, donde una columna está en el ciclo de retención mientras que la otra u otras son regeneradas o rellenadas.

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

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

➤ Modelado de columnas de lecho fijo

La opción de biosorción más comúnmente utilizada para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales es el sistema de columna de lecho fijo (Trujillo et al., 1991; Stenzel, 1993).

El diseño y optimización de una columna de lecho fijo requiere del conocimiento de la relación existente entre el equilibrio y la transferencia de materia en el interior de las partículas de sorbente, además de las propiedades del flujo del fluido en la columna. Los modelos matemáticos, basados en el principio de conservación de la materia, desempeñan un papel fundamental en el cambio de escala, es decir, en el paso de laboratorio a un uso industrial. Estos modelos pueden ayudar no solamente a analizar e interpretar datos

experimentales, sino también a predecir la respuesta de los sistemas cuando cambian las condiciones de operación (Kratochvil, 1997).

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

Existen otros modelos muy utilizados en bibliografía como son el modelo de Thomas (Thomas, 1944) y el modelo de Yoon y Nelson (Yoon y Nelson, 1984), que están basados en consideraciones similares al modelo de Bohart-Adams y que, al igual que éste, presentan algunas limitaciones en cuanto a su aplicación para la interpretación del comportamiento de una columna de biosorción.

Un modelo que ha sido frecuentemente utilizado en farmacología y que está siendo aplicado en la actualidad para describir los procesos de biosorción en columna, es el modelo Dosis-Respuesta (Yan et al., 2001). En este modelo, la dosis representaría el tiempo o volumen de líquido que circula por la columna y la respuesta estaría relacionada con la concentración de metal que permanece en disolución. El modelo Dosis-Respuesta permite una buena interpretación de los resultados experimentales y minimiza algunos de los

problemas encontrados en la aplicación de otros modelos como el de Bohart-Adams o el de Thomas.

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

1.7. Mecanismos de biosorción

El término “biosorción” se ha acuñado para describir el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomásas inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, etc.) (Vegliò y Beolchini, 1997; Zouboulis et al., 1999; Volesky, 2001; Davis et al., 2003; Gavrilescu, 2004; Baytak y Turkes, 2005; Zhang y Banks, 2006). Esto implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. En contrapartida, el término bioacumulación describe un proceso activo, dónde la eliminación de los metales requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo (Davis et al., 2003).

Como se ha indicado anteriormente, el proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies

disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. La Figura 1.4. esquematiza el proceso descrito.

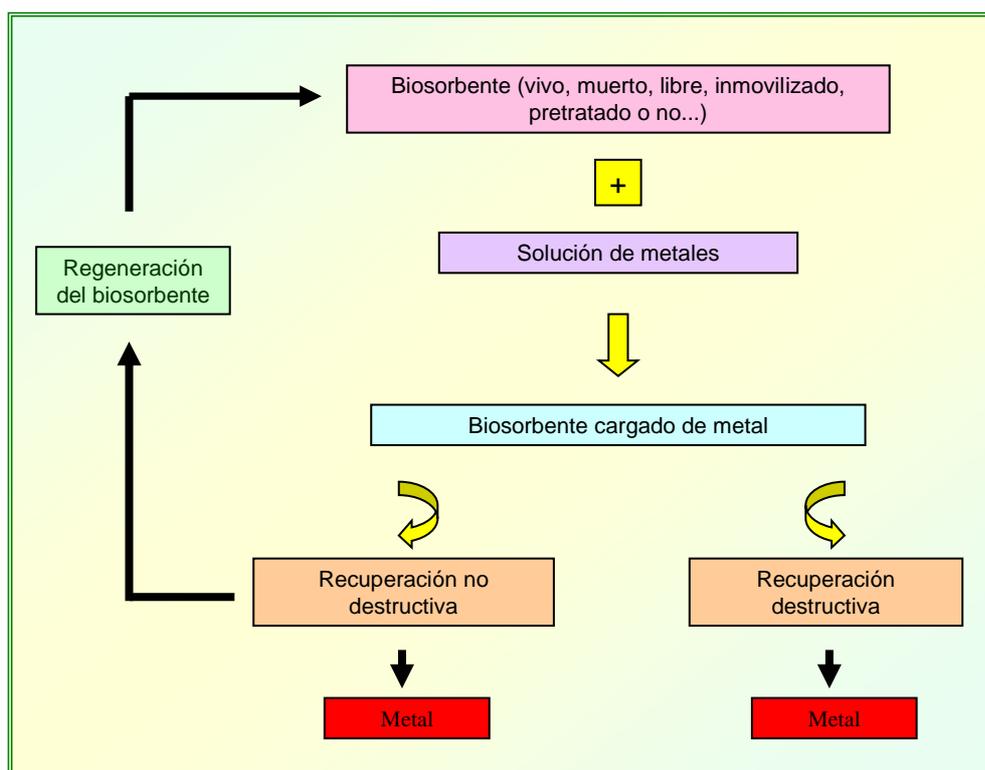


Figura 1.4. Esquema del proceso de biosorción.

Los mecanismos de biosorción son variados y dependen en cada caso del metal y del material sorbente. En muchas ocasiones es difícil explicar el/los mecanismos que tienen lugar en un proceso de biosorción determinado (Ho et al., 2001).

Generalmente se considera que en la biosorción de metales pesados pueden aparecer simultáneamente más de un mecanismo, siendo, en algunos casos, muy difícil de explicar el o los mecanismos que tienen lugar en el proceso de biosorción considerado (Ho et al., 2001).

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

○ *Adsorción física*

En esta categoría se incluyen los fenómenos asociados con la presencia de fuerzas de Van der Waals, por lo que las fuerzas de atracción de los metales a la superficie del sólido son relativamente débiles. Como ejemplo, se conoce que la biosorción de uranio, cadmio, cobre, zinc y cobalto en biomasa muerta de determinadas algas, hongos y levaduras podría llevarse a cabo a través de las interacciones electrostáticas entre el metal y la superficie celular (Kuyucak y Volesky, 1988). También se han demostrado que las interacciones electrostáticas son las responsables de la biosorción de cobre mediante la bacteria *Zoogloea ramigera* y el alga *Chlorella vulgaris* (Aksu et al., 1992) y de la extracción de cromo con los hongos *Canoderma lucidum* y *Aspergillus niger* (Venkobachar, 1990). Así mismo, Marshall et al. (1993) estudian la retirada de metales pesados por cáscara de arroz, indicando que las proteínas y hemicelulosa de las cáscaras del arroz poseen grupos negativamente cargados a pH levemente ácido (5,8-6,0). Estos grupos se consideran muy aptos para atraer los iones del metal a través de interacciones electrostáticas (Alkaram et al., 2009; Qui et al., 2012).

○ *Intercambio iónico*

Las paredes celulares de la biomasa se componen, en general, de polisacáridos como estructura básica de construcción. Las propiedades para el intercambio iónico de los polisacáridos naturales han sido estudiadas con detalle, y se ha establecido fielmente la propiedad de que los iones metálicos divalentes se intercambian con ciertos iones (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) de los polisacáridos. Algunos investigadores han propuesto el intercambio iónico como el principal mecanismo en la biosorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} con corteza de pino (Al-Asheh y Duvnjak, 1998). En los últimos años, también se ha confirmado que este mecanismo es predominante en la biosorción de metales pesados por algas (Davis et al., 2003). Así mismo, Fiol et al. (2006) determinaron que el mecanismo predominante en la biosorción de níquel por hueso de aceituna es el intercambio iónico. También determinados hongos, el quitosán y la quitina del esqueleto de los crustáceos pueden actuar como intercambiadores iónicos (Niu y Volesky, 2001, 2003a, 2003b, 2006; Carreon-Alvarez et al. 2011).

○ *Complejación*

La retirada de metales de una disolución puede tener lugar a través de un mecanismo de formación de complejos en la pared celular, después de haberse llevado a cabo la interacción entre el metal y los centros activos. El metal se puede unir a estos centros a través de ligaduras simples o a través de quelación. Existen ejemplos como la biosorción de uranio en el hongo *Rhizopus*, cobre en *Pseudomonas syringae* o de Cr^{3+} en la microalga *Chlorella miniata* en los que el mecanismo de complejación es el principal responsable de la acumulación de estos metales en la superficie celular (Treen-Sears et al., 1984; Hall et al., 2001; Han et al., 2006). También Zhou et al. (2005) estudiaron los mecanismos de biosorción de Pb^{2+} en celulosa/quitina a pH 5 y concluyeron que el mecanismo predominante era el de complejación. Otro ejemplo de mecanismo por complejación es el estudio realizado por Chojnacka et al. (2005) para la eliminación de Cr^{3+} , Cd^{2+} y Cu^{2+} mediante *Spirulina sp.*

○ *Microprecipitación*

La microprecipitación de metales pesados tiene lugar cuando la solubilidad del metal alcanza su límite. Esto puede ocurrir debido a las condiciones locales (superficialmente o en el interior del biosorbente), que se originan gracias a desviaciones de determinados parámetros como el pH (Volesky, 2003). Pero la microprecipitación puede producirse también por una interacción entre el metal y la superficie celular a través de la formación de un complejo, seguida de su hidrolización y la precipitación del metal en forma de una especie hidrolizada en la pared celular (Vegliò y Beolchini, 1997). Deng y Ting (2005) estudiaron la biosorción de Cr^{6+} en *Penicillium chrysogenum* y comprobaron que el proceso de biosorción implicaba varios mecanismos simultáneos, entre ellos la microprecipitación, la complejación y la interacción electrostática.

A pesar de los muchos intentos para describir el enlace de los metales en los diversos biosorbentes, el mecanismo de la biosorción no está todavía bien caracterizado.

1.8. Materiales biosorbentes

Actualmente son conocidos una gran cantidad de biosorbentes que resultan efectivos para la separación de los metales pesados, si bien algunos de ellos resultan más útiles para ciertas aplicaciones específicas. En este sentido, una vez que se han llevado a cabo los experimentos para determinar la potencialidad un sólido como biosorbente de metales pesados, es preciso replantearse su aplicación a escala planta piloto o industrial; así, existen básicamente dos clases de residuos líquidos que precisan tratamiento antes del vertido al medio ambiente:

- Elevados volúmenes líquidos que contienen pequeñas concentraciones de metales contaminantes (<100 mg/l) como son, por ejemplo, los residuos de la explotación minera.
- Pequeños volúmenes líquidos que contienen altas concentraciones de metales contaminantes, como ocurre en las industrias de tratamientos metálicos de superficie.

En el primer caso, se debe usar un biosorbente que tenga una elevada afinidad por el tipo específico de metal contaminante mientras que en el segundo, el biosorbente debe tener una elevada capacidad de retención de metales pesados en general (Kratochvil y Volesky, 1998).

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

- Residuos procedentes de diversas actividades industriales, por lo que su precio es muy bajo o nulo.
- Organismos fácilmente disponibles y que se encuentren en grandes cantidades en la naturaleza.
- Organismos especialmente cultivados para su uso en biosorción, con una capacidad de reproducción muy elevada.

Así mismo, en lo que a rendimiento y eficacia de biosorción se refiere, una elevada capacidad de eliminación de contaminantes contribuye a un menor coste de explotación de las instalaciones. De esta forma, tiene una influencia directa la cantidad de biomasa requerida para el tratamiento, ya que determina la cantidad de residuo generado, además del coste y tipo

de transporte requerido. Aún en el caso de que el biosorbente se obtenga sin gasto alguno, el transporte del elevado volumen requerido puede elevar los costes del proceso a niveles prohibitivos. Por ello, cuanto más cerca se encuentre la fuente de la materia prima biosorbente del punto de aplicación, más factible es el proceso (Vegliò et al., 2003).

Los costes de la preparación del biosorbente también deben ser considerados como parte de los de explotación. La mayoría de las investigaciones que se han llevado a cabo se han centrado en el uso de biosorbentes activados; por ejemplo, estudios realizados sobre la capacidad de biosorción de levaduras húmedas activadas con un gel de alginato muestran que la capacidad de esta biomasa activada es mucho mayor que en el caso de la biomasa sin tratar. La biomasa también suele mezclarse con un agente inmovilizador, en proporciones de 1 a 6 % sobre biomasa (p/p). Debe prestarse especial atención en el uso de estos inmovilizadores a la ratio de mezcla, dado que un exceso de estos agentes puede provocar una disminución en la capacidad de biosorción de la biomasa (Ruiz-Núñez, 2004).

La regeneración y reutilización del biosorbente debe considerarse también como un factor importante en el estudio de la eficacia del proceso de tratamiento. Si el agente activo puede ser regenerado a través de un ciclo de desorción sin la destrucción de las paredes celulares, el proceso será aún más interesante desde el punto de vista económico. El inconveniente de los procesos de regeneración está en que el valor económico del metal/es recuperados, suele ser casi insignificante.

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

Por otra parte, el uso de la biosorción para la eliminación de metales pesados contaminantes, además de una reducción en los costes de las plantas de tratamiento convencionales, incluyen ventajas adicionales como la utilización de agentes biosorbentes

renovables, por lo que su eliminación posterior no genera un elevado impacto en el medio ambiente.

Se han encontrado diferentes tipos de biosorbentes que son efectivos para concentrar y recuperar metales pesados. Entre ellos diversos residuos agrícolas como raíces de plantas de té (Chen et al., 1996), residuos de manzana (Chong et al., 1998), residuos del olivar (Gharaibeh et al., 1998; Vegliò et al., 2003; Tenorio, 2006; Martín-Lara, 2008), cáscaras de arroz (Khalid et al., 1998; Montanher et al., 2005), pulpa de azúcar de remolacha (Reddad et al., 2002), fibra de enebro (Min et al., 2004), residuos de los tallos de las uvas (Villaescusa et al., 2004), residuos tropicales (Acheampong et al., 2011) además de numerosas especies de bacterias, hongos y algas (Volesky y Holan, 1995; Leusch et al., 1996; Bailey et al., 1999; Zouboulis et al., 1999, Zheng et al., 2008; Zheng et al., 2009; Wang et al., 2010). Suh y Kim (2000) presentaron una interesante revisión que recoge una amplia variedad de biosorbentes potenciales de bajo coste y alta disponibilidad. Igualmente, Volesky y Holan (1995) y Volesky (2003) presentan una completa revisión del tipo de biomasa de mayor uso en la eliminación de los metales contaminantes más frecuentes.

En la Tabla 1.9. se indican las capacidades máximas de sorción, en mg/g, de algunos de los sorbentes investigados para distintos metales pesados.

Tabla 1.9. Capacidades máximas de biosorción de diversos metales encontradas para diferentes materiales biosorbentes (mg/g).

Sorbente	Cd ⁺²	Cr ⁺³	Cu ⁺²	Cr ⁺⁶	Hg ⁺²	Pb ⁺²	Ni ⁺²
Quitosán	558	92	222,0	273	1123	796	2,4
Montmorillonita	4,78					0,68	
Bentonita	11,41			0,57			
Turba	5,06	76		43,9	16,2	230	
Turba eutrófica	20,23		19,56				11,12
Turba oligotrófica	22,48		12,07				11,74
Corteza pino silvestre		8,69					
Cáscara de nuez	1,5			1,33			
Corcho	32	19,45	2,96		400	182	4,10
Café turco	1,17			1,63			
Vaina del arroz	21,36			164,31		11,40	
Serrín			13,80	2,29	16,05		
Residuos de la agricultura (<i>Citrus Reticulata</i>)							54,35
Musgo	46,65						
Algas marinas	215					344	
Piel de naranja		275					
Corteza de pino	8	19,45				1,59-3,33	
Hoja de secuoya seca					175		
Pulpa de bambú seca					15,6	15,0	
Lodos activos de aguas residuales					460	95,3	
Residuos de tallos de uvas	9,18						
Estiércol	15,73		20,97	640,0	560,0	1030,0	
<i>Sargasum filipendula</i>	74,19		56,55				
<i>Sargasum vulgaris</i>	88,80		59,09				
<i>Chlorella vulgaris</i>	86,55						58,10

(Fuente: Elaboración propia a partir de datos publicados por diferentes investigadores)

Como se ha indicado anteriormente, hoy día se ha potenciado el uso de diferentes residuos, principalmente de origen agrícola o forestal, para la eliminación de metales pesados mediante biosorción. Los residuos agrícolas provienen, en general, de cultivos leñosos o herbáceos, que se caracterizan por una marcada estacionalidad, tanto por razón del momento de su producción como por la necesidad de retirarlos del campo en el menor tiempo posible para no interferir en otras tareas agrícolas y evitar la propagación de plagas e incendios. También hay que incluir en este apartado los residuos de industrias agrícolas y

agroalimentarias, tales como la fabricación de aceite de oliva, elaboración de frutos secos, industrias vinícolas, etc.

Los residuos forestales, por su parte, pueden proceder por una parte del mantenimiento y mejora de los montes y masas forestales, cuando se hacen podas, limpiezas, etc y, por otra, de los residuos resultantes de los procesos industriales de transformación de la madera. En el primer caso, se generan unos residuos que es necesario retirar puesto que constituyen un riesgo muy importante en la propagación de plagas y de incendios forestales. En el segundo grupo, se incluyen los residuos generados por diversas industrias entre las que se encuentran las serradoras o industrias de primera transformación de la madera, los fabricantes de productos elaborados de madera, los fabricantes de productos de corcho y los fabricantes de pasta de papel.

En general, los residuos agrícolas-forestales, presentan grupos funcionales que incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos, etc. Estos grupos presentan capacidad para secuestrar/acumular los metales pesados por sustitución de los hidrogeniones por iones metálicos en solución o por donación de un par de electrones de manera que forman complejos metálicos (Ofomaja y Ho, 2006).

En este trabajo, se han seleccionado cinco residuos de origen agrícola y forestal para la eliminación de cobre en medios acuosos. A continuación, se describen brevemente cada uno de estos residuos.

1.8.1. Cáscara de piña piñonera y cáscara de piñón

El *Pinus pinea* es una especie ampliamente extendida por la geografía española, ya sea plantado, naturalizado, o formando masas naturales. Esta especie ha sido tradicionalmente muy intervenida, lo que dificulta la definición de sus límites biogeográficos y bioclimáticos. La estimación de la superficie ocupada por *Pinus pinea* es compleja debido a que esta especie se encuentra con frecuencia compartiendo su dominio o como subordinada, en especial con *Quercus suber*, *Quercus ilex* y *Pinus pinaster*, y en otros casos forma pequeños bosquetes difícilmente cartografiables o inventariables.

Se considera a la isla de Creta como su origen inicial, y se supuso una expansión por todo el «mare nostrum» a cargo de los romanos. Hoy se cree que su área inicial era mucho mayor y que abarcaba casi todo el círculo mediterráneo, y a España en especial, en donde es claramente autóctono, como han demostrado diversas investigaciones (Blanco et al., 2005). Actualmente llega hasta China y se ha extendido mucho por repoblación artificial, principalmente en España, Italia y Portugal. Según la FAO, el pino piñonero abarca en total un área mundial de 480.000 ha: el 75 % en España, el 9 % en Portugal, el 5 % en Italia y el 9 % en Turquía (Barranco y Ortuño, 2004).

En España se extiende de manera natural en Andalucía, Cataluña y en las dos Mesetas. Aparecen frecuentemente pies sueltos o pequeños rodales en Mallorca, litoral levantino, o entre cultivos. Las repoblaciones llevadas a cabo durante el siglo XX se han realizado tanto en zonas arenosas litorales como continentales, así como en matorrales degradados en áreas de dominio del alcornocal y del encinar. Desde el Primer al Segundo Inventario Forestal Nacional se ha producido un notable incremento del número de pies mayores, que ha pasado de 37,1 a 95,6 millones, si bien en gran medida se debe al crecimiento de los pies de menor edad, y no sólo a la expansión de la especie o la actividad repobladora (Barranco y Ortuño, 2004).

La producción media de piñas (fruto del pino piñonero) por hectárea en España es muy variable y con importantes oscilaciones de año en año, entre 300 y 1200 kg. El rendimiento de las piñas en piñón (semilla que se extrae de la piña) es, en peso, del orden de los 15-25 kg de piñón con cáscara por cada 100 kg de piña, y de 3,5-4 kg de piñón blanco. Según los datos de los Anuarios de Estadística Agraria, de 1974 a 2000 la producción media anual de piñón con cáscara en España fue de 6466 t, con un máximo de 10360 t en 1981 y un mínimo de 3201 t en 1984.

Las piñas, una vez recogidas, se extienden en eras de secado solar, y luego se amontonan o almacenan para que pasen el invierno hasta el verano, momento en el que se extraerán los piñones. Este procedimiento es el más primitivo, pero también el más barato, recomendable para países cálidos y secos como España. El secado artificial, llamado en verde, permite un desgranado continuo, y por lo tanto no se concentra la oferta y se mantiene la maquinaria en funcionamiento todo el año, pero conlleva riesgos por deterioro del piñón.

Posteriormente, lo que queda de la piña se pasa por unos molinos desgranadores que terminan de separar los piñones de las brácteas y el corazón de la piña. Estos piñones se seleccionarán y limpiarán de los restos por medio de cribas y máquinas de aire a presión. Los piñones, en prieto o con cáscara, se almacenan, y,



según la demanda, se descascaran y posteriormente se elaboran. Para realizar el descascarado, primero se mojan los piñones para evitar que se rompan en este proceso, se pasan por un seleccionador que los discrimina por tamaño, a continuación unos cilindros presionan las cáscaras, rompiéndolas suavemente para que los piñones no se rompan y pierdan valor en el mercado. Por medio de una bomba, se separarán los piñones y la cáscara de éste, perdiéndose así su segunda capa protectora.



La cáscara de piña, compuesta por el corazón, la hoja de piña y serrín que se obtiene en su molienda, es de gran calidad y un poder calorífico entre 4000 y 4300 kcal/kg, por lo que se utiliza como combustible tanto en instalaciones domésticas como industriales. Así mismo, con respecto a la cáscara del piñón, aproximadamente un 95 % del producto se convierte en residuos leñosos que suelen ser consumidos por combustión directa en pequeñas calderas.

En este trabajo se plantea un uso alternativo de estos dos residuos como biosorbentes de metales pesados, lo que contribuiría a un mayor aprovechamiento y gestión de los mismos.

1.8.2. Cáscara de almendra

La almendra es el fruto del almendro, *Prunus dulci*, árbol propio de zonas cálidas. Es un cultivo poco tolerante al frío, requiere escasas horas-frío (200-400) y es muy tolerante a la sequía. Su vida media oscila entre los 60 y 80 años, incluso hasta un siglo. Precisa de un largo

período para la maduración del fruto, de forma que la floración tiene lugar en enero y hasta nueve meses después no se recolecta.

El almendro tiene su origen en las regiones montañosas de Asia central, Persia y Mesopotamia, y se cultiva desde el 5000-4000 a.C. Ha sido cultivado por todas las civilizaciones antiguas y probablemente fue introducido en España por los fenicios. Actualmente España es el segundo productor mundial de almendra (tras Estados Unidos) con una superficie cultivada de 560000 hectáreas. La producción en España se concentra en las Comunidades del litoral mediterráneo: Cataluña, Valencia, Baleares, Andalucía y Aragón. En la Figura 1.5. se muestran el histórico de producción de almendra grano a nivel nacional y la previsión para 2010/2011.

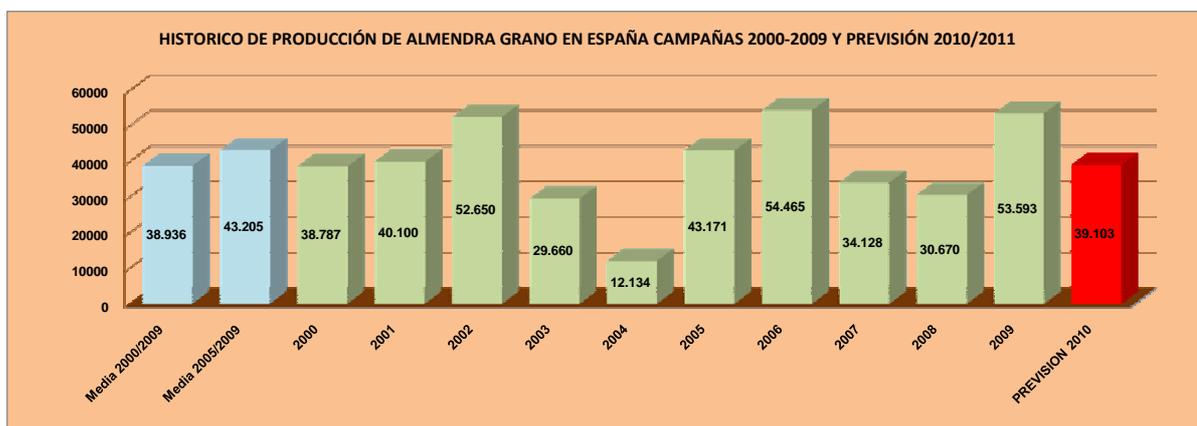


Figura 1.5. *Histórico de producción de almendra grano en España y previsión para 2010/2011 en toneladas (Fuente FAECA)*

Granada es una de las principales zonas de producción de Andalucía. El grupo de trabajo de frutos secos formado por FAECA (Federación Andaluza de Empresas Cooperativas Agrarias), ASAJA (Asociación Agraria de Jóvenes Agricultores), COAG (Coordinadora de Organizaciones de Agricultores y Ganaderos), UPA (Unión de Pequeños Agricultores) y la Asociación Española de Organizaciones de Productores de Frutos Secos, ha previsto una producción para 2011/2012 en Andalucía en torno a 10100 toneladas de almendra grano, de las que aproximadamente 4600 toneladas corresponderán a la provincia de Granada. A nivel nacional, las previsiones son de una producción de 46859 toneladas de almendra grano, una

cifra que significa un aumento de casi un 24 % respecto a la cosecha de la campaña pasada, y que supera en un 11 % a la media de los últimos cinco años.

Según un informe de FAECA, esta previsión supone un aumento de la producción en Granada del 207 % respecto a la campaña anterior, mientras que en el conjunto andaluz se esperan 11850 toneladas de producción de almendra esta temporada, un 118 % más que la anterior.

Las principales variedades cultivadas de almendro en España, en cuanto a almendras dulces pueden clasificarse en dos grupos, las de cáscara blanda y fácil de quebrar llamadas 'mollares' y las de cáscara dura o almendra amarga.

En cualquier caso, la cáscara de almendra es un subproducto procedente del descascarado de almendra y corresponde al 60 % del peso total de la misma, por tanto corresponde a la mayor parte del peso total de la almendra. La cáscara de almendra, posee un alto poder calorífico (entre 3600 kcal/kg y 4600 kcal/kg) y tiene diferentes usos tanto energéticos como industriales.

Tradicionalmente los usos de la cáscara de almendra han sido en hornos de panadería, en la industria cerámica y para las calefacciones de explotaciones ganaderas. Con la creciente preocupación por disminuir la utilización de combustibles fósiles, la cáscara de almendra y otros residuos agrícolas, toman un mayor protagonismo como elementos energéticos en el uso de instalaciones de biomasa, ya sean de carácter industrial o de tipo doméstico como son las calderas de calefacción.



En este trabajo se propone un uso alternativo de la cáscara de almendra, su utilización como posible biosorbente de cobre. Esto conllevaría un beneficio medioambiental, ya que favorece aún más la utilización de este residuo.

1.8.3. Hueso de aceituna

El olivo, *Olea Europea*, es una especie típicamente mediterránea adaptada al clima de la zona, cuyo fruto es la aceituna. Se comenzó a cultivar en torno al 4000 a.C. en la antigua Mesopotamia, actual Irán y Siria. Los griegos y los fenicios fueron los responsables de su expansión en la Península Ibérica. Actualmente España es el principal productor de aceitunas y hay dedicadas 1.200.000 hectáreas al cultivo del olivar en España. En Andalucía, con sus 1.400.000 hectáreas de extensión, este cultivo ocupa el 16 % de la superficie de la región, lo que equivale a unas 224000 hectáreas y el 32 % del total de la superficie agrícola. Destaca la provincia de Jaén, donde el olivar se ha convertido en un monocultivo, ocupando el 85 % de la superficie agrícola.



Los subproductos principales de este sector son los provenientes de la poda del olivar, el orujo generado en la obtención del aceite de oliva y el hueso de aceituna. En general, estos subproductos son susceptibles de ser valorizados energéticamente, se pueden emplear como combustible en las instalaciones para la producción de agua caliente, calefacción, generación de vapor, aceite térmico, aire caliente, así como, en instalaciones para generación de energía eléctrica.

El hueso de aceituna se puede quemar directamente en calderas para la obtención de energía térmica, que puede aprovecharse en la misma industria para extracción del aceite o para procesos de secado, aunque también pueden venderse a otras industrias como combustible alternativo.

Las propias almazaras extraen el hueso de aceituna triturado mediante deshuesadoras en húmedo, que consiguen separarlo del resto de componentes y secarlo, reduciendo considerablemente la humedad inicial de hueso. Posteriormente, durante los meses de verano especialmente, la pérdida de humedad del hueso de aceituna se acelera, reduciéndose considerablemente. Tiene un poder calorífico entre 4500 y 4800 kcal/kg.

El porcentaje en peso del hueso en el total de la aceituna que se recibe en la almazara es variable, dependiendo fundamentalmente de la variedad de olivo, de las condiciones

hídricas durante su cultivo y del peso medio de la aceituna. Este porcentaje puede oscilar desde un 15 a un 25 % del peso total de aceituna procesada en la almazara. Debe diferenciarse entre el hueso generado en las industrias de aderezo de aceituna de mesa y el obtenido en el proceso de obtención de aceite de oliva y de orujo. Las industrias de aderezo deshuesan aproximadamente la mitad de la aceituna que procesan, para comercializar la aceituna sin hueso, lo que supone unas 22.500 t/año de hueso entero que se utiliza principalmente en calderas para la obtención de energía térmica.

Respecto a la aceituna destinada a obtención de aceite de oliva, prácticamente toda se deshuesa en mayor o menor medida tras la molturación, mediante un proceso de separación pulpa-hueso, bien en la almazara o bien en la extractora. En este caso se obtiene el hueso triturado, en una cantidad de unas 370.000 t/año.

En el presente trabajo se estudia el uso del hueso de aceituna como biosorbente de metales pesados, lo que podría ser alternativo y/o complementario a su uso actual como combustible.

1.8.4. Corteza de pino

El pino, *Pinus*, es un árbol muy extendido en la Península Ibérica, con distintas variedades adaptadas a las diferentes zonas de España. En Andalucía las coníferas más características de la región son los pinos piñonero (*Pinus pinea*), silvestre (*Pinus sylvestris*), pinaster (*Pinus pinaster*), carrasco (*Pinus halepensis*) y laricio o salgareño (*Pinus nigra*), si bien hay superficies dispersas de otros pinos como el radiata, el uncinata o el canario, que proceden de repoblaciones artificiales realizadas no hace muchos años, y que salvo contadas excepciones (como los pinares de radiata malagueños, de una gran belleza) han ido desapareciendo tanto por su falta de adaptación al medio como por los cambios de mentalidad en la gestión forestal. El pino piñonero ocupa en Andalucía unas 150.000 hectáreas, de las cuales una gran parte corresponden a la provincia de Huelva. El pino silvestre ocupa unas 40.000 hectáreas, la mayor parte de repoblación, en las



malagueños, de una gran belleza) han ido desapareciendo tanto por su falta de adaptación al medio como por los cambios de mentalidad en la gestión forestal. El pino piñonero ocupa en Andalucía unas 150.000 hectáreas, de las cuales una gran parte corresponden a la provincia de Huelva. El pino silvestre ocupa unas 40.000 hectáreas, la mayor parte de repoblación, en las

sierras granadinas y almerienses de Baza, Sierra Nevada y Los Filabres. El pino laricio, ocupa unas 100.000 hectáreas distribuidas por los macizos subbético y penibético (Sierras de Cazorla, Segura y Baza, Sierra Nevada, Los Filabres y Sierra María). El pino pinaster ocupa unas 200.000 hectáreas, en las Sierras de Cazorla y Segura, La Sagra, Almirajara, Ronda y María, así como en otros montes de las sierras subbéticas orientales. Existen unas 150.000 hectáreas de pino carrasco, localizadas en las sierras orientales, fundamentalmente Sierras de Cazorla y Segura, Sierras de las Nieves, Almirajara, Lújar, Alfacar, Iznalloz y Guadix.

La corteza de los pinos constituye una fuente importante de compuestos químicos, lo que le confiere cualidades de materia prima para diversos usos. Por su elevado contenido de sustancias extractivas, la corteza de pino constituye una fuente importante de fitoquímicos.

La corteza tiene características y funciones diferentes dependiendo de la especie de árbol que se trate; provee a los árboles de un soporte estructural, conduce nutrientes desde la hoja hasta las raíces y ofrece protección contra los insectos. Cuando el árbol es descortezado, la corteza se convierte en un subproducto de la industria forestal clasificado como residuo de madera, el cual tiene diversas aplicaciones energéticas ya que su poder calorífico oscila entre 4000 y 4500 kcal/kg. Una vez obtenida la corteza de pino, se tritura para obtener el tamaño adecuado para su uso como combustible, que suele oscilar entre 1 y 8 mm.

Desde hace algunos años, este material ha despertado especial interés en los investigadores para la elaboración de compost, por la sencillez del procedimiento y la necesidad de encontrar soluciones rápidas a la falta de fertilizantes y a los problemas de conservación de los suelos. Además, la no utilización de estos materiales residuales de forma correcta trae consigo alteraciones en los ecosistemas por la acumulación de materia orgánica, que se descompone emitiendo gases contaminantes al medio o, si se les quema de forma indiscriminada, conduce a estos mismos efectos.

El objetivo del presente trabajo es elaborar un estudio acerca de un nuevo posible uso que se puede dar a este residuo. La corteza puede ser un recurso potencial no utilizado para la descontaminación de metales pesados de aguas residuales.

1.9. Bibliografía

Acar, Y.B. y Alshawabkeh, A.N.; Principles of electrokinetic remediation, *Environmental Science and Technology*, **27** (13), pp. 2638-2647 (1993).

Acheampong M.A.; Pereira J.P.C.; Meulepas R.J.W. y Lens P.N.L.; Biosorption of Cu(II) onto agricultural materials from tropical regions, *Journal Chemical Technologies Biotechnology*, **86** (9), pp. 1184–1194, (2011).

Adams, B.A. y Holmes, E.L.; Adsorptive properties of synthetic resins, *Journal of Society Chemical Industry*, **54**, pp. 1-6 (1935).

Adriano, D.C.; Trace Elements in the Terrestrial Environment: Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. *Springer Verlag*. New York, (2001).

Ajmal, M.; Rao, R.A.K.; Anwar, S.; Ahmad, J. y Ahmad, R.; Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater, *Bioresource Technology*, **86** (2), 147-149 (2003).

Aksu, Z.; Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Separation and Purification Technology*, **21** (3), 285-294 (2001).

Aksu, Z.; Sag, Y. y Kutsal, T.; The biosorption of copper(II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*, *Environmental Technology*, **13** (6), pp. 579-586 (1992).

Al-Asheh, S.; Sorption of heavy metals by biological materials, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa, Ottawa, Canada (1997).

Al-Asheh, S. y Duvnjak, Z.; Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms, *Separation Science and Technology*, **33** (9), pp. 1303-1329 (1998).

Albert, L.; Curso Básico de Toxicología Ambiental. Noriega Limusa, México, pp. 311 (1990).

Aldor, I.; **Fourest, E.** y **Volesky, B.**; Desorption of cadmium from algal biosorbent, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **73** (August), 516-522 (1995).

Alkaram F.U., **Mukhlis A.A.** y **Al-Dujaili A.H.**; The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite, *Journal of Hazardous Materials* **169** (1-3), pp. 324-332 (2009).

Apel, M.L. y **Torma, A.E.**; Determination of kinetics and diffusion coefficients of metal sorption on Ca-alginate beads, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **71** (4), pp. 652-656 (1993).

Atkinson, B.W.; **Bux, F.** y **Kasan, H.C.**; Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents, *Water SA*, **24** (2), pp. 151-164 (1998).

Bai, R.S. y **Abraham, E.**; Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*, *Water Research*, **36** (5), 1224-1236 (2002).

Bailey, S.E.; **Olin, T.J.** **Bricka, R.M.** y **Adrian, D.D.**; A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, **33** (11), pp. 2469-2479 (1999).

Baker, R.W.; Electrodialysis, En: *Membrane Technology and Applications*, Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK (2004).

Barranco J. y **Ortuño S.F.**; Aproximación al sector del piñón en España, *Revista Española de Estudios Agrosociales y Pesqueros*, **201**, pp. 165-192 (2004).

Basiric, D.; Lulic, S. y Miletic, P.; Radium and uranium in phosphate fertilisers and their impact on the radioactivity of waters, *Water Research*, **26** (5), pp. 607-611 (1982).

Bauer R., Rheingans B.F. y Mittemeijer E.J.; The Kinetics of the Precipitation of Co from Supersaturated Cu-Co Alloy, *Metallurgical and Material Transactions A*, **42A** Julio, pp. 1752-1759 (2011).

Bautista Zúñiga, F.; Introducción al Estudio de la Contaminación del Suelo por Metales Pesados, Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, Yucatán, México (1999).

Baytak, S. y Turker, A.R.; The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III), *Talanta*, **64** (4), pp. 938-945 (2005).

Beiger, K. y Jernelöv, A.; General Aspect of Specific Data on Ecological Effects of Metals, En: Handbook on the Toxicology of Metals, Elsevier Science Publishers, New York, USA (1986).

Behrendt, H.; Detection of anthropogenic trends in time series loads using Windows of discharge and long-term means. Report of the ICES/OSPAR workshop on the identification of statistical methods for temporal trends, *ICES 25-26.2.1997*, ICES CM 1997/Env: 11, Ref. D + E. Annex 5, 20-29 (1997).

Benguella, B. y Benaissa, H.; Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Research*, **36** (10), pp. 2463-2474 (2002).

Bennett, A.; Membranes in industry: facilitating reuse of wastewater, *Filtration and Separation*, **42** (8), pp. 28-30 (2005).

Blanco, A.; Cancelo, C. y Esparza, A.; Bronce Final y Edad del Hierro en la Península Ibérica, Encuentro de Jóvenes Investigadores, Ediciones Universidad de Salamanca, Salamanca, España (2005).

Blázquez, G.; Hernáinz, F.; Calero, M. y Ruiz-Núñez, L.F.; Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters, *Process Biochemistry*, **40** (8), 2649-2654 (2005).

Bódalo, A.; Gómez, J.L.; Gómez, E.; Hidalgo, A.M. y Alemán, A.; Viability study of different reverse osmosis membranes for application in the tertiary treatment of wastes from the tanning industry, *Desalination*, **180** (1-3), pp. 277-284 (2005).

Bohart, G.S. y Adams, E.Q.; Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine, *Journal of the American Chemical Society*, **42** (3), pp. 523-544 (1920).

Bosinco, S.; Roussy, J.; Guibal, E. y LeCloirec, P.; Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corncob, *Environmental Technology*, **17** (1), 55-62 (1996).

Brierley, C.L.; Bioremediation of metal-contaminated surfaces and ground waters, *Geomicrobiology Journal*, **8** (3-4), pp.201-223 (1990).

Broekaert, J.A.C.; Gücer, S. y Adams, F.; Metal Speciation in the Environment. Berlin, Germany, Springer-Verlag, pp. 645 (1990).

Calmano, W.; Hong, J. y Förstner, U.; Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science & Technology*, **28** (8-9), pp. 223-235 (1993).

Campos, J.M.; Usero, J. y Gracia, I.; Contaminación por Metales en Sedimentos del Río Tinto. *Tecnología del agua*. 2º Monografico, pp. 49-56. (1990).

Carreon-Alvarez A.; Herrera-Gonzalez A.; Casillas N.; Prado-Ramirez R.; Estarron-Espinosa M.; Soto V.; De La Cruz W.; Barcena-Soto M. y Gomez-Salazar S.; Cu(II) removal from tequila using an ion-exchange resin, *Food Chemistry*, **127** (4), pp. 1503–1509 (2011).

Chang J.-H.; Ellis A.V.; Tung C.-H. y Huang W.-C.; Copper cation transport and scaling of ionic exchange membranes using electrodialysis under electroconvection conditions, *Journal of Membrane Science*, **361** (1–2), pp. 56–62 (2010).

Chen, G.H.; Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **38** (1), pp. 11-41 (2004).

Chen, J.P.; Chen, W.R. y Hsu, R.C.; Biosorption of copper from aqueous solutions by plant root tissues, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **81** (5), pp. 458-463 (1996).

Chen, X.; Chen, G. y Yue, P.L.; Modeling the electrolysis voltage of electrocoagulation process using aluminum electrodes, *Chemical Engineering Science*, **57** (13), pp. 2449–2455 (2002).

Choi, H.; Zhang, K.; Dionysiou, D.D.; Oerther, D.B. y Sorial, G.A.; Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **45** (1), pp. 68–78 (2005).

Chong, S.H.; Jung, H.; Chung, H.; Lee, M.Y. y Yang, J.; Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, *Process Biochemistry*, **33** (2), pp. 205-211 (1998).

Chojnacka, K.; Chojnacka, A. y Górecka, H.; Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process, *Chemosphere*, **59** (1), pp. 75-84 (2005).

Chubar, N.; Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N.; Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **238** (1-3), 51-58 (2004).

Costa, A.C.A. y Leite, S.G.F.; Cadmium and zinc bioadsorption by *Chorella homosphaera*, *Biotechnology Letters*, **12** (12), pp. 941-944 (1990).

Crist, R.H.; Oberholser, K.; Schwartz, D.; Marzoff, J.; Ryder, D. y Crist, D.R.; Interactions of metals and protons with algae, *Environmental Science and Technology*, **22** (7), pp. 755-760 (1988).

Cruz, C.C.V.; Costa, A.C.A.; Henriques, C.A. y Luna A.S.; Kinetic modelling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum sp.* biomass, *Bioresource Technology*, **91** (3), 249-257 (2004).

Dal Bosco, S.M.; Sarti Jimenez, R. y Alves Carvalho, W.; Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, *Journal of Colloid and Interfase Science*, **281** (2), 424-431 (2005).

Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, **37** (18), pp. 4311-4330 (2003).

Dekov, V.M.; Araujo, F. y Van Grieken, R. y Subramanian, V.; Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India), *The Science of the total Environment*, **212** (2), pp. 89-105 (1998).

Deng, S. y Ting, Y.P.; Polyethylenimine-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr(VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms, *Environmental Science and Technology*, **39** (21), pp. 8490-8496 (2005).

Doyurum, S. y Celik, A.; Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake, *Journal of Hazardous Materials*, **138** (1), 22-28 (2006).

Domenech, X.; Química de la Hidrosfera. Origen y Destino de los Contaminantes. Madrid: Miraguano, pp. 174, España (1995).

Erlinch, H.L.; Microbes and metals, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **48** (6), pp. 687-692 (1997).

Facetti, J.; Dekov, V.M. y Van Grieken, R.; Heavy metals in sediments from the Paraguay River: a preliminary study, *Science of the Total Environment*, **209** (1), pp. 79-86 (1998).

Faust, S.D. y Aly, O.M.; Adsorption Processes for Water Treatment, Butterworths Publishers, Stoneham, UK (1987).

Fernández, J.C.; Ruiz, F. y Galan, E.; Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain, *The Science of the Total Environment*, **198** (2), pp. 181-200 (1997).

Fiol, N.; Villaescusa, I.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J. y Serarols, J.; Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology*, **50** (1), 132-140 (2006).

Freundlich, H.; Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, UK (1926).

Furnas, C.C.; Heat transfer from a gas stream to a bed of broken solids, *U.S. Bureau of Mines Bulletin*, **361**, 88 (1932).

Gavrilescu, M.; Removal of heavy metals from the environment by biosorption, *Engineering in Life Sciences*, **4** (3), pp. 219-232 (2004).

Gharaibeh, S.H.; Abu-El-Sha'r, W.Y. y Al-Kofahi, M.M.; Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products, *Water Research*, **32** (2), pp. 498-502 (1998).

Giles, C.H. y Hassan, A.S.A.; Adsorption at organic surfaces. V. A study of the adsorption of dyes and other organic solutes by cellulose and chitin, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **74** (12), pp. 846-857 (1958).

Giles, C.H.; Hassan, A.S.A. y Subramanian, R.V.R.; Adsorption at organic surfaces. IV. Adsorption of sulphonated azo dyes by chitin from aqueous solution, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **74** (10), 682-688 (1958).

Glasstone, S.; Laidler, K.J. y Eyring, H.; The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, USA (1941).

Glater, J.; Hong, S.-K. y Elimelech, M.; The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, **95** (3), pp. 325-345 (1994).

Gode, F. y Pehlivan, E.; Adsorption of Cr(III) ions by turkish brown coals, *Fuel Processing Technology*, **86** (8), pp. 875-884 (2005).

Goldstein, S.; On the mathematics of exchange process in fixed columns. I. Mathematical solution and asymptotic expansion, *Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences*, **219** (1137), pp. 151-170 (1953a).

Goldstein, S.; On the mathematics of exchange process in fixed columns. II. The equilibrium theory as the limit of the kinetics theory, *Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences*, **219** (1137), pp. 171-185 (1953b).

Gong, R.; Ding, Y.; Liu, H.; Chen, Q. y Liu, Z.; Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass, *Chemosphere*, **58** (1), pp. 125-130 (2005).

Groenendijk, D.; Zeinstra, L.W.M. y Postma, J.F.; Fluctuating asymmetry and mentus gaps in populations of the midge *Chironomus riparus* (diptera: Chironomidae) from a metal contaminated river, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17** (10), pp. 1999-2005 (1998).

Gupta, G. y Karuppiah, M.; Toxicity identification of pocomoke River Porewater, *Chemosphere*, **33** (5), pp. 939-960 (1996).

Hall, C.; Wales, D.S. y Keane, M.A.; Copper removal from aqueous systems: biosorption by *Pseudomonas syringae*, *Separation Science and Technology*, **36** (2), 223-240 (2001).

Han, X.; Wong, Y.S. y Tam, N.F.Y.; Surface complexation mechanism and modeling in Cr(III) biosorption by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **303** (2), pp. 365-371 (2006).

Helfferich, F.; Ion Exchange, Dover Publications Inc., New York, USA (1995).

Hidalgo, S.; Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos, Proyecto final de carrera, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España (2004).

Ho, Y.-S.; Chiu, W.-T.; Hsu, C.-S. y Huang, C.-T.; Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent, *Hydrometallurgy*, **73** (1-2), 55-61 (2004).

Ho, Y.-S.; Ng, J.C.Y. y Mckay, G.; Removal of lead(II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics, *Separation Science and Technology*, **36** (2), pp. 241-261 (2001).

Ho, Y.-S.; Wase, D.A.J. y Forster, C.F.; Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Water Research*, **29** (5), 1327-1332 (1995).

Holan, Z.R. y Volesky, B.; Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, *Biotechnology and Bioengineering*, **43** (11), pp. 1001-1009 (1994).

Horsfall, Jr. M. y Abia, A.A.; Sorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass (*Manihot sculenta* Cranz), *Water Research*, **37** (20), 4913-4923 (2003).

Huang, C.; Huang, C.P. y Morehart, A.L.; Proton competition in Cu(II) adsorption by fungal mycelia, *Water Research*, **25** (11), pp. 1365-1375 (1991).

Iñarra, I.A.L.; Cancio, D. y Del Potro, R.; Residuos Radiactivos, Ministerio de Obras Públicas, Unidades Temáticas Ambientales, Dirección General de Medio Ambiente. España (1989).

Jansson-Charrier, M.; Guibal, E.; Surjous, R. y LeCloirec, P.; Continuous removal of uranium by biosorption onto chitosan: application to an industrial effluent, en *Biohydrometallurgical Processing*, Jerez, C.A.; Vargas, T.; Toledo, H. y Wiertz, J.V. (eds.), Universidad de Chile, Chile (1995).

Kasan, H.C. y Stegmann, P.; Intracellular bioaccumulation of zinc by an *Entorobacter* species, *Microbios*, **51** (207), pp. 89-96 (1987).

Khalid, N.; Rahman, A.; Ahmad, S.; Kiani, S.N. y Ahmed, J.; Adsorption of cadmium from aqueous solutions on rice husk, *Radiochimica Acta*, **83** (3), pp. 157-162 (1998).

Khemis, M.; Tanguy, G.; Leclerc, J.-P.; Valentin, G. y Lopicque, F.; Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: relation between the electrode generations and the waste content, *Process Safety and Environmental Protection*, **83** (B1), pp. 50-57 (2005).

Khormaei, M.; Nasernejad, B.; Edrisi, M. y Eslamzadeh, T.; Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue, *Journal of Hazardous Materials*, **149** (2), 269-274 (2007).

Kirkelund G.M., Ottosen L.M. y Villumsen A.; Investigations of Cu, Pb and Zn partitioning by sequential extraction in harbour sediments after electro-dialytic remediation, *Chemosphere*, **79** (10), pp. 997–1002 (2010).

Klimmek, S.; Stan, H.J.; Wilke, A.; Bunke, G. y Buchholz, R.; Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae, *Environmental Science and Technology*, **35** (21), 4283-4288 (2001).

Klinkenberg, A.; Heat transfer in cross-flow heat exchanges and packed beds, *Industrial & Engineering Chemistry*, **46** (11), pp. 2285-2289 (1954).

Kobya, M.; Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, **91** (3), 317-321 (2004).

Kratochvil, D.; A study of the metal biosorption process utilizing *Sargassum* seaweed biomass, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada (1997).

Kratochvil, D. y Volesky, B.; Advances in the biosorption of heavy metals, *Trends in Biotechnology*, **16** (7), pp. 291-300 (1998).

Krishnan, K.A. y Anirudhan, T.S.; Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, **29** (2), 147-156 (2003).

Kurniawan, T.A. y Babel, S.; A research study on Cr(VI) removal from contaminated wastewater using low-cost adsorbents and commercial activated carbon, En: Proceedings of the 2nd International Conference on Energy Technology Towards a Clean Environment (RCETE), vol. 2, Phuket, Thailand, 12-14 February, pp. 1110-1117 (2003).

Kurniawan, T.A.; Ghan, G.Y.S.; Lo, W.-H. y Babel, S.; Physico-chemical techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, **118** (1-2), pp. 83-98 (2006).

Kuyucak, N. y Volesky, B.; Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotechnology Letters*, **10** (2), pp.137-142 (1988).

Kuyucak, N. y Volesky, B.; Accumulation of cobalt by marine alga, *Biotechnology and Bioengineering*, **33** (7), 809-814 (1989a).

Kuyucak, N. y Volesky, B.; The mechanism of cobalt biosorption, *Biotechnology and Bioengineering*, **33** (7), 823-831 (1989b).

Landford, P.W.; Toxicity Reduction in Industrial Effluents, Van Nostrand, New York, USA (1990).

Langmuir, I.; The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemistry Society*, **40** (9), pp. 1361-1403 (1918).

Lee, M.Y.; Hong, K.J.; Kajiuchi, T. y Yang, J.W.; Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79** (12), 1388-1394 (2004).

Leusch, A.; Holan, Z.R. y Volesky, B.; Solution and particle effects on the biosorption of heavy metals by seaweed biomass, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **61** (3), pp. 231-249 (1996).

Lo, K.S.L. y Leckie, J.O.; Kinetics of adsorption-desorption of Cd and Zn onto Al₂O₃ solution interfaces, *Water Science & Technology*, **28** (7), pp. 39-45 (1993).

Lodeiro, P.; Barriada, J.L.; Herrero, R. y Sastre de Vicente, M.E.; The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies, *Environmental Pollution*, **142** (2), pp. 264-273 (2006).

Low, K.S.; Lee, C.K. y Liew, S.C.; Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain, *Process Biochemistry*, **36** (1-2), 59-64 (2000).

Lyubchik, S.I.; Lyubchik, A.I.; Galushko, O.L.; Tikhonova, L.P.; Vital, J.; Fonseca, I.M. y Lyubchik, S.B.; Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **242** (1-3), pp. 151-158 (2004).

Maliou, E.; Malamis, M. y Sakellarides, P.O.; Lead and cadmium removal by ion exchange, *Water Science & Technology*, **25** (1), pp. 133-138 (1992).

Manahan Stanley E.; Introducción a la Química Ambiental. Barcelona: Reverté, España (2007).

Marín R.; Química, Microbiología, Tratamiento y Control Analítico de Aguas. Nanuk S.L. pp. 246, España (1996).

Marinsky, J.A.; A two-phase model for the interpretation of proton and metal ion interaction with charged polyelectrolyte gels and their linear analogs, En: Surface Chemistry, Stumm, W. (Ed.), John Wiley & Sons, New York, USA (1987).

Marshall, W.E.; Champagne, E.T. y Evans, W.J.; Use of rice milling by-products (hull & bran) to remove metal ions from aqueous solution, *Journal of Environmental Science and*

Health Part A - Environmental Science and Engineering and Toxic and Hazardous Substance Control, **28** (9), 1977-1992 (1993).

Marshall, W.E.; **Chatters, A.Z.**; **Wartelle, L.H.** y **McAloon, A.**; Optimization and estimated production cost of a citric acid-modified soybean hull ion exchanger, *Industrial Crops and Products*, **14** (3), 191-199 (2001).

Marshall, W.E. y **Johns, M.M.**; Agricultural by-products as metal adsorbents: sorption properties and resistance to mechanical abrasion, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **66** (2), 192-198 (1996).

Marshall, W.E.; **Wartelle, L.H.**; **Boler, D.E.** y **Toles, C.A.**; Metal ion adsorption by soybean hulls modified with citric acid: a comparative study, *Environmental Technology*, **21** (6), 601-607 (2000).

Martín-Lara, M.A.; Caracterización de biosorbentes. Análisis y titulación potenciométrica, Trabajo de investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2006).

Martín-Lara, M.A.; Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2008).

Martínez, P.J. y **Rus, E.**; Operaciones de Separación en Ingeniería Química. Métodos de Cálculo, Prentice Hall, Madrid, España (2004).

Martins, R.J.E.; **Pardo, R.** y **Boaventura, R.A.R.**; Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness, *Water Research*, **38** (3), 693-699 (2004).

Mashitah, M.D.; Sulfadhly, Z. y Bhatia, S.; Binding mechanism of heavy metals biosorption by *Pycnoporus sanguineus*, *Artificial Cells Blood Substitutes and Biotechnology*, **27** (5-6), pp. 441-445 (1999).

Mastromatteo, E.; Nickel, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **47** (10), pp. 589-601. (1986).

Matlock, M.M.; Howerton, B.S. y Atwood, D.A.; Irreversible precipitation of mercury and lead, *Journal of Hazardous Materials*, **84** (1), pp.73-82 (2001).

Min, S.H.; Han, J.S.; Shin, E.W. y Park, J.K.; Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber, *Water Research*, **38** (5), pp. 1289-1295 (2004).

Moalla, S.M.; Awadallah, R.M.; Rashed, M.N. y Soltan, M.E.; Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of Lake Nasser, *Hydrobiologia*, **364** (1), pp. 31-40 (1998).

Montanher, S.F.; Oliveira, E.A. y Rollemberg, M.C.; Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran, *Journal of Hazardous Materials*, **117** (2-3), pp. 207-211 (2005).

Morel, F.M.M.; Principles of Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, USA (1983).

Morrison, R.T. y Boyd, R.N.; Organic Chemistry, Allyn & Bacon Inc., Newton, Massachusetts, USA (1987).

Muraleedharan, T.R.; Philip, L.; Iyengar, L. y Venkobachar, C.; Application studies of biosorption for monazite processing industry effluents, *Bioresource Technology*, **49** (2), pp. 179-186 (1994).

Murray, K.S.; Statistical comparison of heavy metals concentrations in River sediments, *Environmental Geology*, **27** (1), pp. 54-58 (1996).

Navarro, A.; **Collado, D.** y **Font, X.**; Movilidad de los metales pesados en el acuífero deltaico del río Almanzora (Almería), *Tecnología del agua*, **172**, pp. 33-45 (1998).

Niu, H. y **Volesky, B.**; Gold adsorption from cyanide solution by chitinous materials, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76** (3), pp. 291-297 (2001).

Niu, H. y **Volesky, B.**; Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells, *Hydrometallurgy*, **71** (1-2), pp. 209-215 (2003a).

Niu, H. y **Volesky, B.**; Biosorption mechanism for anionic metal species with waste crab shells, *European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection*, **3** (1), pp. 75-87 (2003b).

Niu, H. y **Volesky, B.**; Biosorption of chromate and vanadate with waste crab shells. *Hydrometallurgy*, **84** (1-2), pp. 28-36 (2006).

Ofomaja, A.E. y **Ho, Y.-S.**; Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal, *Journal of Hazardous Materials*, **139** (2), pp. 356-362 (2006).

Ottosen, L.M.; Electrodialytic remediation. Application to soils polluted from wood preservation, Ph.D. Thesis, Department of Physical Chemistry and Department of Geology and Geotechnical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark (1995).

Özer, A. y **Özer, D.**; Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats, *Journal of Hazardous Materials*, **100** (1-3), pp. 219-229 (2003).

Pagnanelli, F.; Papini, M.P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Veglio, F.; Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.: biomass characterization and biosorption modeling, *Environmental Science & Technology*, **34** (13), pp. 2773-2778 (2000).

Palma, G.; Freer, J. y Baeza, J.; Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions, *Water Research*, **37** (20), 4974-4980 (2003).

Prasetyo, I.; Removal of toxic metals from aqueous solutions by biosorption, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada (1992).

Quintelas, C. y Tavares, T.; Removal of chromium(VI) and cadmium(II) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon, *Biotechnology Letters*, **23** (16), pp. 1349-1353 (2001).

Qiu H.; Zhang S.; Pan B.; Zhang W. y Lv L.; Effect of sulfate on Cu(II) sorption to polymer-supported nano-iron oxides: Behavior and XPS study, *Journal of Colloid and Interface Science*, **366** (1), pp. 37-43 (2012).

Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrès, Y.; Ralet, M.C.; Thibault, J.F. y LeCloirec, P.; Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, **49** (1), pp. 23-31 (2002).

Reyes Toriz, E.D.; Cerino Córdova, F.J. y Suárez Herrera, M.A.; Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*, **IX** (31), pp. 59-64, (2006).

Ribeiro, A.B.; Use of electrodialytic remediation technique for removal of selected heavy metals and metalloids from soils, Ph.D. Thesis, Department of Geology and Geotechnical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark (1998).

Rios, J.V.; Bess-Oberto, L.; Tiemann, K.J. y Gardea-Torresdey, J.L.; Investigation of metal ion binding by agricultural by-products, En: Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research, St. Louis, USA (1999).

Roberts, G.A.F.; Chitin Chemistry, Macmillan, London, UK (1992).

Rosas Rodríguez, H.; Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España (2001).

Rovira, J.V.; Estudio de la contaminación por metales pesados del Río Jarama. Tesis Doctoral. Madrid, pp. 360, España (1993).

Ruiz-Núñez, L.F.; Estudio preliminar de aprovechamiento de hueso de aceituna para biosorción de cadmio, Trabajo de investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2004).

Santander M.; Valderrama L.; Guevara M. y Rubio J.; Adsorbing colloidal flotation removing metals ions in a modified jet cell, *Minerals Engineering*, **24** (9), pp. 1010–1015 (2011).

Schiewer, S.; Multi-metal ion exchange in biosorption, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada (1996).

Schiewer, S. y Volesky, B.; Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption, *Environmental Science and Technology*, **29** (12), pp. 3049-3058 (1995).

Schiewer, S. y Volesky, B.; Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of protons, *Environmental Science & Technology*, **31** (7), 1863-1871 (1997a).

Schiewer, S. y Volesky, B.; Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metal ions and protons, *Environmental Science and Technology*, **31** (9), 2478-2485 (1997b).

Schiewer, S. y Wong, M.H.; Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae, *Chemosphere*, **41** (1-2), 271-282 (2000).

Seoáñez, M.; Aguas residuales urbanas. Madrid: Mundi-Prensa, pp. 368, España (1999).

Sengupta, M. y Paul, T.B.; Multicomponent ion exchange equilibria. I. Zn^{2+} - Cd^{2+} - H^+ and Cu^{2+} - Ag^+ - H^+ on Amberlite IR 120, *Reactive Polymers, Ions Exchangers, Sorbents*, **3** (3), pp. 217-229 (1985).

Sharma, D.C. y Forster, C.F.; Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat, *Water Research*, **27** (7), 1201-1208 (1993).

Sonune, A. y Ghate, R.; Developments in wastewater treatment methods, *Desalination*, **167** (15), pp. 55-63 (2004).

Stenzel, M.H.; Remove organic by activated carbon adsorption, *Chemical Engineering Progress*, **89** (4), pp. 36-43 (1993).

Suh, J.H. y Kim, D.S.; Comparison of different sorbents (inorganic and biological) for the removal of Pb(II) from aqueous solutions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **75** (4), pp. 279-284 (2000).

Tam, N.F. y Yao, M.W.; Normalization and heavy metal contamination in mangrove sediments, *The Science of the Total Environment*, **216** (1-2), pp. 33-39 (1998).

Tan, H.K.S. y Spinner, I.H.; Multicomponent ion exchange column dynamics, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **72** (2), pp. 330-341 (1994).

Tenorio, G.; Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2006).

Teixeira Tarley, C.R. y Zezzi Arruda, M.A.; Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents, *Chemosphere*, **54** (7), pp. 987-995 (2004).

Thomas, H.C.; Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society*, **66** (10), pp. 1664-1666 (1944).

Thuy, H.T.T.; Tobschall, H.J. y An, P.V.; Trace element distributions in aquatic sediments of Danang Hoian area, Vietnam, *Environmental Geology*, **39** (7), pp. 733-740 (2000).

Treen-Sears, M.E.; Volesky, B. y Neufeld, R.J.; Ion exchange/Complexation of the uranyl ion by *Rhizopus* biosorbent, *Biotechnology and Bioengineering*, **26** (11), pp. 1323-1329 (1984).

Treybal, R.E.; Mass Transfer Operations (3ª ed.), McGraw-Hill, New York, USA (1979). Traducción en Operaciones de Transferencia de Masa, McGraw-Hill, México (1980).

Trujillo, E.M.; Jeffers, T.H.; Ferguson, C. y Stevenson, H.Q.; Mathematically modelling the removal of heavy metals from waste water using immobilized biomass, *Environmental Science & Technology*, **25** (9), pp. 1559-1565 (1991).

Tsezos, M. y Deutschmann, A.A.; An investigation of engineering parameters for the use of immobilized biomass particles in biosorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **48** (1), 29-39 (1990).

Tsezos, M. y Volesky, B.; Biosorption of uranium and thorium, *Biotechnology and Bioengineering*, **23** (3), pp. 583-604 (1981).

Tsezos, M.; Noh, S.H. y Baird, M.H.I.; A batch reactor mass transfer kinetic model, *Biotechnology and Bioengineering*, **32** (4), pp. 545-553 (1988).

Vaughan, T.; Seo, C.W. y Marshall, W.E.; Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs, *Bioresource Technology*, **78** (2), 133-139 (2001).

Vega, S. y Reynaga, J.; Evaluación Epidemiológica de Riesgos Causados por Agentes Químicos Ambientales. Noriega Limusa, pp. 727, México (1990).

Vegliò, F. y Beolchini, F.; Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, **44** (3), pp. 301-316 (1997).

Vegliò, F.; Beolchini, F. y Prisciandaro, M.; Sorption of copper by olive mill residues, *Water Research*, **37** (20), pp. 4895-4903 (2003).

Venkobachar, C.; Metal removal by waste biomass to upgrade wastewater treatment plants, *Water Science & Technology*, **22** (7-8), pp. 319-320 (1990).

Vieira, R.H.S.F. y Volesky, B.; Biosorption: a solution to pollution?, *International Microbiology*, **3** (1), pp. 17-24 (2000).

Vigneswaran, S.; Ngo, H.H.; Chaudhary, D.S. y Hung, Y.T.; Physico-chemical Treatment Processes for Water Reuse, En: Physicochemical Treatment Processes, vol. 3, Humana Press, New Jersey, USA (2004).

Vílchez, R.; Eliminación de metales pesados en aguas mediante sistemas de lechos sumergidos: estudio microbiológico en las biopelículas, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada, España (2005).

Villaescusa, I.; Fiol, N.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J. y Serarols, J.; Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Research*, **38** (4), pp. 992-1002 (2004).

Vink, R.; Behrendt, H. y Salomons, W.; Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: an analysis of point diffuse sources, *Water Science & Technology*, **39** (12), pp. 215-223 (1999).

Volesky, B.; Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, **59** (2-3), pp. 203-216 (2001).

Volesky, B.; Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, **71** (1-2) (2003).

Volesky, B. y Holan, Z.R.; Biosorption of heavy-metals, *Biotechnology Progress*, **11** (3), pp. 235-250 (1995).

Volesky, B. y Prasetyo, L.; Cadmium removal in a biosorption column, *Biotechnology and Bioengineering*, **43** (11), pp. 1010-1015 (1994).

Wang, K.; Liu, Y. y Li, D.; Biosorption of copper by cyanobacterial bloom-derived biomass harvested from the eutrophic Lake Dianchi in China, *Current Microbiology*, **61** (4), pp. 340-345 (2010).

Wong, K.K.; Lee, C.K.; Low, K.S. y Haron, M.J.; Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere*, **50** (1), 23-28 (2003).

Wood, J. M.; Biological cycles for toxic elements in the environment, *Science*, **183** (4129), pp. 1049-1052 (1974).

Xue, H.B. y Sigg, L.; Binding Cu(II) to algae in a metal buffer, *Water Research*, **24** (9), pp. 1129-1136 (1990).

Yan, G.Y.; Viraraghavan, T. y Chem, M.; A new model for heavy metal removal in a biosorption column, *Adsorption Science and Technology*, **19** (1), pp. 25-43 (2001).

Yang, J. y Volesky, B.; Intraparticle diffusivity of Cd ions in a new biosorbent material, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **66** (4), pp. 355-364 (1996).

Yoon, Y.H. y Nelson, J.H.; Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **45** (8), pp. 509-516 (1984).

Zhang, Y. y Banks, C.; A comparison of the properties of polyurethane immobilised *Sphagnum* moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns, *Water Research*, **40** (4), pp. 788-798 (2006).

Zheng, W.; Li, X.-M.; Wang, F.; Yang, Q.; Deng, P. y Zeng, G.-M.; Adsorption removal of cadmium and copper from aqueous solution by areca a food waste, *Journal of Hazardous Materials*, **157** (2-3), pp. 490-495 (2008)..

Zheng, J.-C.; Feng, H.-M.; Lam, M.H.-W.; Lam, P.K.-S.; Ding, Y.-W. y Yu, H.-Q.; Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material, *Journal of Hazardous Materials*, **171** (1-3), pp. 780–785 (2009).

Zhou, D.; Zhang, L. y Guo, S.; Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads, *Water Research*, **39** (16), pp. 3755-3762 (2005).

Zouboulis, A.I.; Tousou, E.G.; Matis, K.A. y Hancock, I.C.; Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **74** (5), pp. 429-436 (1999).

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Esta Tesis Doctoral se ha realizado dentro del Grupo de Investigación “Concentración de Sólidos y Biorrecuperación (RNM 152)” del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, que lleva más de 10 años realizando parte de su investigación dentro de esta línea. El trabajo está enmarcado en dos Proyectos de investigación desarrollados en los últimos años:

1. “Aplicación de la biosorción, mediante residuos agrícolas, para la depuración de efluentes industriales que contengan metales pesados” con cargo a la Convocatoria de Ayudas de Proyectos de Investigación (2005) del Ministerio de Educación y Ciencia de duración 31/12/2005 a 30/12/2008.
2. “Preparación de biosorbentes de alta capacidad a partir de subproductos del cultivo del olivar para la eliminación de metales pesados” con cargo a la Convocatoria de Ayudas de Proyectos de Investigación (2009) del Ministerio de Ciencia e Innovación de duración 01/01/2010 a 31/12/2012.

Estos proyectos están dirigidos a establecer un procedimiento para la depuración de efluentes industriales con metales pesados, mediante técnicas de biosorción. En este sentido, la investigación va dirigida tanto a los aspectos básicos como aplicados, relacionados principalmente con el estudio de los mecanismos de biosorción, con la caracterización y formulación de nuevos materiales biosorbentes, así como, con el desarrollo de metodologías que permitan la predicción, descripción cuantitativa y optimización del proceso.

En este sentido, el trabajo de investigación que se ha llevado a cabo, tiene como origen la necesidad de desarrollar tratamientos alternativos a los procesos convencionales de eliminación de metales pesados contenidos en los vertidos líquidos residuales que se producen como consecuencia de diversas actividades humanas, principalmente la industrial y la agrícola. Las tecnologías convencionales suelen incluir elevados costes de instalación y de mantenimiento y pueden estar limitadas por la concentración del metal pesado, hasta tal punto que muchas de ellas no son efectivas para concentraciones muy bajas de metal contaminante.

Por otra parte, los biosorbentes que se van a utilizar, cáscara de piña, cáscara de piñón, cáscara de almendra, corteza de pino y hueso de aceituna, son todos ellos residuos agrícolas y se generan en cantidades muy importantes principalmente en la Comunidad Andaluza. En la actualidad la mayoría de estos sólidos son utilizados como combustibles para producción de energía, uso que podría ser alternativo o complementario con su empleo como sólidos biosorbentes.

Estudios previos realizados con estos biosorbentes a escala de laboratorio, han mostrado, en la mayoría de los casos, una buena capacidad para la captación de metales pesados tales como cadmio, cromo y plomo, por lo que resulta de interés continuar la investigación con la finalidad de mejorar la capacidad de biosorción de estos sólidos y desarrollar un procedimiento que permita su aplicación real en la eliminación de metales pesados presentes en aguas residuales industriales.

Los objetivos específicos marcados en este trabajo han sido los siguientes:

1. Caracterizar los sólidos seleccionados para su aplicación como biosorbentes de metales pesados, utilizando diversas técnicas como el análisis elemental, análisis de IR y titulaciones potenciométricas que permiten identificar y, en algunos casos, cuantificar los grupos activos presentes en el sólido que podrían ser los responsables de la interacción con los metales pesados en disolución y cuyos resultados pueden servir de guía para la elección y optimización de las condiciones de operación.
2. Estudiar la biosorción de cobre en su estado de oxidación más estable (Cu^{2+}) mediante un sistema discontinuo para cada uno de los biosorbentes, analizando la influencia en el proceso de las principales variables, así como estudiar el equilibrio y la cinética del proceso, lo que permitirá elegir las condiciones óptimas de operación.
3. Estudiar la biosorción de cobre mediante un sistema continuo (columna de relleno), que es la forma más habitual de funcionamiento en las aplicaciones industriales, determinando la influencia de las principales variables, así como obtener las correspondientes curvas de ruptura que permitan el estudio del comportamiento dinámico de la columna, utilizando modelos matemáticos que ayuden a predecir la respuesta del

sistema ante diferentes condiciones de operación, como paso previo a la realización de un cambio de escala.

4. Estudiar la biosorción de mezclas Cu^{2+} y Pb^{2+} , tanto en sistemas discontinuos como continuos, para establecer la influencia de la presencia de otros metales en el medio, que, por otra parte, es lo habitual en el caso de efluentes industriales reales.
5. Finalmente, se pretende que los resultados obtenidos en esta investigación puedan servir de base para el desarrollo de un sistema que permita su aplicación a la eliminación de cobre presente en efluentes industriales, así como su extrapolación al estudio de la biosorción de otros metales pesados y otros materiales biosorbentes de naturaleza similar.

2. OBJETIVOS

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

3. TÉCNICA EXPERIMENTAL

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

3. TÉCNICA EXPERIMENTAL

3.1. Residuos sólidos

Hueso de aceituna: este residuo procede de la almazara “Cooperativa Nuestra Señora del Castillo” situada en Vilches, Jaén. El hueso se obtuvo del proceso de separación de la masa de orujo mediante una deshuesadora industrial equipada con criba-separadora de 4 mm de diámetro de orificio. El hueso se obtiene exento de aceite y con un contenido en humedad inferior al 10 %.

Cáscara de piña, cáscara de piñón, cáscara de almendra y corteza de pino: todos estos residuos han sido suministrados por la empresa Carsan Biocombustibles, S.L. situada en Padul, Granada. La empresa recibe los residuos principalmente de industrias situadas en la Provincia de Granada y son suministrados con un tamaño de partícula inferior a 10 mm y un contenido en humedad inferior al 10 %.

Los sólidos originales se muelen en un molino de cuchillas y se clasifica por tamaños utilizando una tamizadora de alta vibración dotada de un juego de tamices de los tamaños deseados.



Figura 3.1. *Aspecto de los sólidos en origen.*

3.2. Reactivos

- Ácido clorhídrico [HCl] 37 % PRS de Panreac Química, S.A.
- Hidróxido sódico [NaOH] PA-ACS-ISO de Panreac Química, S.A.
- Ftalato ácido de potasio [C₆H₄COOHCOOK] PA-ISO de Panreac Química, S.A.
- Nitrato de cobre [Cu(NO₃)₂] PA-ACS de Panreac Química, S.A.
- Nitrato de plomo [Pb(NO₃)₂] PA-ACS de Panreac Química, S.A.
- Reactivo de acidificación A de Dr. LANGE.
- Reactivo de disgregación B de Dr. LANGE.
- Solución estándar de cobre de 1000 mg/L AA de Panreac Química, S.A.
- Solución estándar de plomo de 1000 mg/L AA de Panreac Química, S.A.

3.3. Instrumentación

- Agitador magnético, marca Selecta, modelo MC8.
- Analizador elemental, marca Fison´s Intruments, modelo EA 1108 CHNS.
- Balanza de precisión, marca Mettler, modelo AJ-150.
- Baño termostatzado, marca Selecta, modelo Ultraterm.
- Bomba peristáltica de flujo variable marca Dinko, modelo D-21V.
- Bomba de vacío de 3 m³/h de caudal, marca Telstar, modelo P-3.
- Centrífuga digital, marca Orto-Alresa, modelo UNICEN 20.
- Columna de relleno encamisada marca Afora, modelo V62255, de 23 cm de altura y 1,5 cm de diámetro interno.
- Espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin–Elmer, modelo AAnalyst 200.
- Espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum 65.
- Estufa para secado y esterilización de 40 °C hasta 250 °C, marca Raypa, modelo DOD-50.
- Lámpara de cátodo hueco (monocátodo) para determinación de cobre, marca Cathodeon.
- Lámpara de cátodo hueco (monocátodo) para determinación de plomo, marca Cathodeon.
- Material de laboratorio diverso.
- Micropipeta automática, marca Nichiryo, modelo 5000, de 20 a 200 µl.
- Micropipetas automáticas, marca Boeco de 100 a 1000 µl y de 1 a 5 mL.
- Molino de martillos, marca IKA, modelo MF-10.
- pH-metro, marca Crison, modelo GLP 22, con electrodo de pH modelo 52.01.
- Placas porosas de porosidad fina y media (números 3 y 4).
- Reactores encamisados de vidrio de 200 mL de volumen.
- Tamizadora y juego de tamices A.S.T.M., marca C.I.S.A., modelo RP-15.

- Termostato digestor, marca Merck, modelo Spectroquant TR 320.
- Valorador automático, marca Metrohm, modelo Titrino Basic 794.

3.4. Metodología

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

- Experimentos de biosorción de Cu^{2+} en discontinuo (tanque agitado).
- Experimentos de biosorción de Cu^{2+} en continuo (columna de relleno).
- Experimentos de biosorción en sistemas binarios (mezclas de Cu^{2+} y Pb^{2+}) en discontinuo (tanque agitado).
- Experimentos de biosorción en sistemas binarios (mezclas de Cu^{2+} y Pb^{2+}) en continuo (columna de relleno).

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

3.4.1. *Caracterización de los biosorbentes*

Para la caracterización de los biosorbentes se han realizado los siguientes ensayos:

3.4.1.1. Análisis granulométrico

Para realizar el estudio granulométrico de los cinco residuos, se toman 100 g de muestra que previamente ha sido secada y triturada en un molino de cuchillas que dispone, en su parte inferior, de un tamiz mediante el cual se puede ajustar el límite de trituración. A continuación la muestra se tamiza para su separación por tamaños, utilizando una tamizadora

de alta vibración dotada de un juego de tamices A.S.T.M. de la marca CISA. Los tamices empleados en este trabajo se muestran en la Tabla 3.1. A partir del peso de muestra retenida en cada tamiz, se determina el porcentaje que representa cada fracción de tamaños con respecto al total de muestra inicial tamizada.

Tabla 3.1. *Tamices normalizados por la A.S.T.M.*

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

3.4.1.2. Determinación de la humedad

La humedad se determina después de secar la muestra en una estufa a 60 °C siguiendo la metodología descrita por Pepper et al., (1952).

❖ *Fundamento del método*

La humedad de los sólidos se calcula por la diferencia de peso entre una misma muestra húmeda y después de haberse secado en la estufa hasta obtener un peso constante.

❖ *Procedimiento*

- 1) Se pesa 1 g de muestra sobre un papel o un crisol de porcelana.
- 2) Se introduce la muestra dentro de la estufa a 60 °C durante 48 horas.
- 3) Se saca la muestra de la estufa y se sitúa dentro de un desecador para que se enfríe.
- 4) Se pesa la muestra.
- 5) Se calcula el porcentaje de humedad en el sólido por la diferencia de pesos.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(\text{Peso inicial} - \text{Peso final})}{\text{Peso inicial}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.4.1.3. Análisis elemental

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

❖ *Fundamento del método*

Mediante el uso de catalizadores es posible quemar, en una combustión rápida (o flash), las muestras orgánicas, transformando todo el hidrógeno en H₂O, el nitrógeno en N₂, el carbono en CO₂ y el azufre en SO₂. Los gases resultantes se pasan por una columna cromatográfica para separarlos y cuantificarlos.

❖ *Procedimiento*

- 1) Se pesan 2 mg de muestra y se envuelven en una lámina de estaño.
- 2) Se quema la muestra en la lámina de estaño a 1000 °C (el estaño al oxidarse hace subir la temperatura a 1800 °C).
- 3) Los productos de esta reacción se pasan a través de óxido de wolframio para oxidar el 100 % de la muestra.
- 4) Se hacen circular los gases a través de finos alambres de cobre para obtener N₂, CO₂, H₂O y SO₂.
- 5) Los gases resultantes se introducen en una columna cromatográfica para separarlos generando una señal en un detector de conductividad térmica (TCD) que luego se procesa en un computador personal (PC).

3.4.1.4. Determinación del carbono orgánico disuelto

Para la cuantificación de carbono orgánico total se utiliza el test de ensayo de TOC, método de Purgado LCK 383, de Dr. LANGE. El rango de medición del método es de 5-50 mg/L TOC.

❖ *Fundamento del método*

El carbono orgánico total (TOC) se transforma en dióxido de carbono (CO₂) mediante oxidación. El CO₂ se detecta cuantitativamente en una determinación espectrofotométrica.

El carbono inorgánico total (TIC) se elimina previamente sometiendo la muestra a acidificación y agitación durante la fase de preparación. En la cubeta de ensayo, se lleva a cabo una oxidación química en medio húmedo. El CO₂ de la cubeta de digestión pasa a través de una membrana gas-permeable a la cubeta indicadora. El cambio de color resultante del indicador se evalúa espectrofotométricamente.

❖ *Procedimiento*

1) Preparación de las muestras

- a) Se pesan 2 g de biosorbente dentro de una cápsula de porcelana.
- b) Se disuelven en 200 mL de agua desionizada (Mili-Q) libre de carbono ([biosorbente]=10 g/L).
- c) Se agita la suspensión en un agitador magnético.
- d) Se van tomando muestras del líquido a diferentes tiempos y posteriormente se filtran.

2) Acidificación

- a) Se pipetea 5 mL de muestra filtrada y 0,2 mL de reactivo de acidificación en un matraz Erlenmeyer de 50 mL.
- b) Se deja bajo agitación durante 5 minutos.

3) Disgregación

- a) Mediante un dosificador de polvo se agrega una dosis de reactivo de disgregación B en la cubeta de disgregación.

b) Se pipetea 2 mL de la muestra acidificada en la cubeta de disgregación y se agita suficientemente.

4) Digestión y medición

a) Se calienta la combinación de cubetas en el termostato precalentado a 100 °C. Se dejan transcurrir 2 horas de tiempo de reacción y se enfrían la combinación de cubetas a temperatura ambiente.

b) Se introducen las cubetas en el espectrofotómetro y se mide la absorbancia frente al aire a una longitud de onda de 435 nm.

❖ *Curva patrón*

Se realiza con ftalato ácido de potasio ($C_6H_4COOHCOOK$) en un rango de concentraciones de 0 a 50 mg de carbono contenido en este compuesto. El reactivo debe secarse en la estufa durante 12 horas a 60 °C antes de ser analizado. A continuación, se pesa la cantidad necesaria del reactivo para obtener la concentración deseada (de 0 a 50 mg de carbono en la muestra), como se indica en la Tabla 3.2., y se hace la medición del carbono orgánico total en el espectrofotómetro. La Figura 3.2. muestra los resultados de calibración del método.

Tabla 3.2. *Absorbancia y concentración de biftalato y carbono para la curva patrón de carbono orgánico.*

Biftalato de potasio (mg/L)	Carbono (mg/L)	Absorbancia
0,00	0	0,000
12,15	5	0,108
24,31	10	0,307
36,46	15	0,434
48,62	20	0,575
60,77	25	0,669

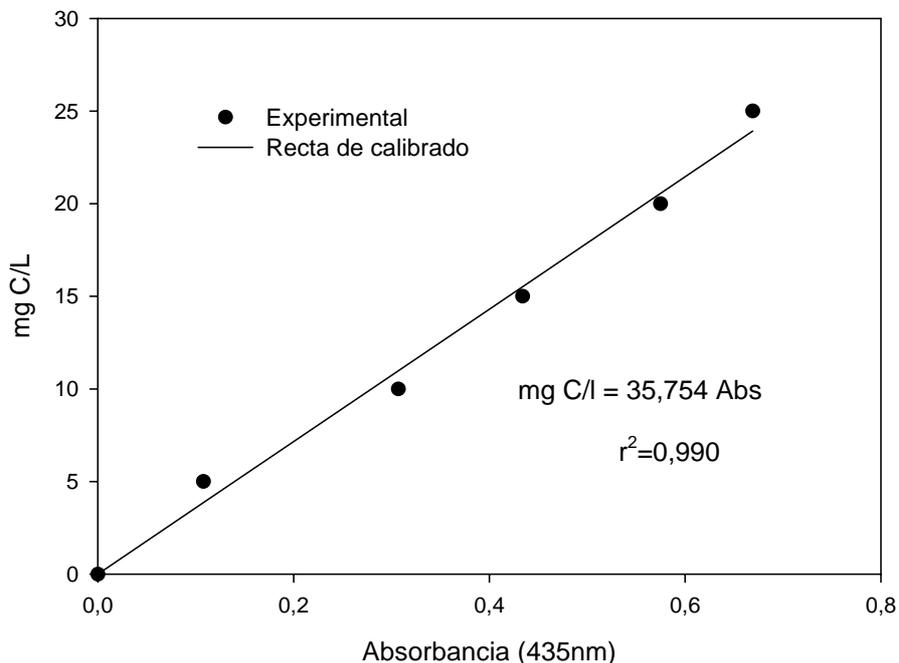


Figura 3.2. Recta de calibrado para la determinación del carbono orgánico total.

3.4.1.5. Titulación potenciométrica

Las titulaciones potenciométricas se realizan con un valorador automático, marca Metrohm, modelo Titrino Basic 794.

❖ *Fundamento*

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

En este trabajo se ha utilizado la técnica de titulación continua que consiste en añadir sucesivamente pequeñas cantidades de titulante a una disolución de la muestra en estudio, registrándose los valores de pH en función del volumen de titulante añadido. Este método origina curvas de titulación con numerosos puntos (Martín-Lara, 2006).

❖ *Procedimiento*

- 1) 2 g de residuo seco se introducen en el reactor (150 mL) con 50 mL de agua desionizada y libre de CO₂ (mediante burbujeo con nitrógeno durante media hora antes de empezar el experimento y utilizando el agua previamente hervida).
- 2) Se titula la suspensión con una disolución de NaOH 0,1 M a una temperatura constante de 25 °C, mediante el uso de un reactor encamisado, y a una velocidad de agitación de 300 r.p.m. El tiempo de espera entre cada adición de titulante es de 2 minutos y el volumen de titulante añadido es de 75 µL.
- 3) La mezcla se mantiene bajo una corriente de nitrógeno para evitar la disolución del dióxido de carbono en la solución y se va registrando el pH usando un electrodo de cristal.
- 4) Se repite el proceso para la titulación ácida con HCl 0,1 M.

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

3.4.1.6. Análisis infrarrojo

Se lleva a cabo un análisis infrarrojo con un espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum 65.

❖ *Fundamento*

Un espectro infrarrojo (IR) muestra bandas a diferentes números de onda para diferentes tipos de enlace en un compuesto químico. Este número de onda es directamente proporcional a la energía de la radiación en el rango del infrarrojo coincidente con las

energías de vibración del enlace. Un enlace puede tener varios modos vibracionales, dependiendo del tipo de movimiento de los átomos al vibrar, haciendo que las bandas de absorción en el espectro infrarrojo para un enlace sean únicas en cuanto a su longitud de onda y a su forma.

Un espectro de IR es como una “huella dactilar” de la molécula y esto implica que es una técnica idónea para identificar compuestos orgánicos o inorgánicos puros, aunque no es tan adecuada para cuantificar.

❖ *Procedimiento*

- 1) 2 mg de residuo seco se muelen hasta un tamaño inferior a 0,250 mm.
- 2) El sólido molido se dispone en el compartimento para la muestra del espectrofotómetro y se presiona con el accesorio de diamante.
- 3) A continuación se realiza el barrido para obtener el espectro de IR en el rango de 4000 - 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

3.4.2. *Biosorción en discontinuo con disoluciones de un solo metal*

Para la ejecución de los experimentos en discontinuo con un único metal, Cu^{2+} , se ha contado con una instalación consistente en un baño termostatzado, un agitador magnético, un reactor encamisado de 200 mL de capacidad y un pH-metro, conectados tal y como se muestra en la Figura 3.3.

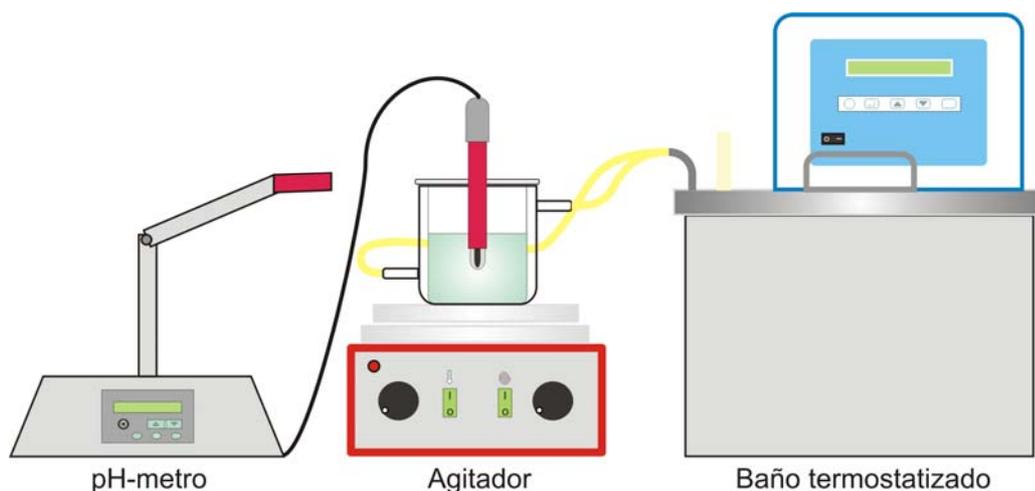


Figura 3.3. Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en discontinuo.

Para la realización de los experimentos, se introduce la disolución de metal en el reactor, se conecta la agitación y se deja que alcance la temperatura de trabajo fijada. A continuación, se ajusta el pH al valor deseado y se añade el biosorbente al reactor.

Una vez transcurrido el tiempo de operación, se extrae del reactor la fase líquida, se centrifuga durante 10 minutos y se filtra la disolución sobrenadante, desechándose el biosorbente. Finalmente se analiza la fase líquida, siempre junto con una muestra de la disolución de metal original, para determinar la concentración de metal inicial y final, y por tanto, obtener el porcentaje del mismo que ha sido retirado por el biosorbente estudiado.

La determinación del contenido en cobre se ha realizado mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro modelo AAnalyst 200 de Perkin-Elmer, dotado de una lámpara de cátodo hueco monocátodo y con una llama aire-acetileno, que es la recomendada para este catión.

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

Para la realización de los experimentos de biosorción de Cu^{2+} se han utilizado disoluciones de nitrato de cobre en agua desionizada, con la concentración de Cu^{2+} deseada. La metodología seguida ha sido la siguiente:

• Influencia de las variables operacionales

Con objeto de cuantificar las variables que más influyen en el proceso de biosorción, en cada una de las series de experimentos realizadas se han variado uno o más de los siguientes parámetros: pH, tamaño de partícula, concentración de biosorbente y tiempo de contacto. En la Tabla 3.3. se resumen las series de experimentos realizadas junto con los valores utilizados para cada una de las variables de operación.

Tabla 3.3. *Serie de experimentos para el estudio de las variables operacionales.*

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cu ²⁺], mg/L	[Biosorbente], g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	3 a 10	<1	10	0	100	25
2	3 a 6	<1	10	10	100	25
3	5	<1	10	1; 5; 10; 20; 40	100	25
4	5	>1; 1/0,710; 0,710/0,500; 0,500/0,355; 0,355/0,250; <0,250	10	10	100	25

• Estudio cinético

Para realizar el estudio cinético se ha mantenido constante el pH, tamaño de partícula, concentración de biosorbente y concentración inicial de metal, de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos anteriores, modificándose el tiempo de contacto con objeto de determinar la influencia del mismo y realizar un estudio cinético del proceso. En la Tabla 3.4. se recogen la serie de experimentos realizada.

Tabla 3.4. *Serie de experimentos para el estudio cinético.*

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cu ²⁺], mg/L	[Biosorbente] g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
5	5	<1	10	10	0 a 100	25

Como se indica en la tabla, los experimentos han tenido una duración total de 100 min. Durante ese tiempo, se han tomado muestras en los tiempos de referencia establecidos, prestando especial atención a los primeros minutos del ensayo, con objeto de disponer de puntos experimentales suficientes que permitan la interpretación y aplicación de los modelos que definan la cinética del proceso.

• Estudio de equilibrio

El estudio del equilibrio del proceso de biosorción de Cu²⁺ se ha realizado manteniendo constantes todos los parámetros operacionales y modificando la concentración inicial de cobre, de acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos anteriores. Estos resultados permiten obtener las isothermas del proceso, así como el cálculo de los parámetros fundamentales. En la Tabla 3.5. se resumen la serie de experimentos realizada.

Tabla 3.5. *Serie de experimentos para el estudio del equilibrio*

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cu ²⁺], mg/L	[Biosorbente] g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
6	5	<1	10; 20; 40; 60; 80; 100; 150; 200; 250; 300	10	100	25

3.4.3. *Biosorción en continuo con disoluciones de un solo metal*

Para realizar los experimentos en continuo con una sola columna, se ha diseñado una instalación con un tanque de 10 l de capacidad, una bomba peristáltica, una columna de relleno encamisada de 23 cm de altura y 1,5 cm de diámetro interno, un baño termostatzado y un pH-metro. El esquema de esta instalación se muestra en la Figura 3.4.

Los experimentos se han realizado introduciendo en el tanque el volumen necesario de disolución de Cu^{2+} previamente preparada y a la que se le ha ajustado el pH al valor deseado. Posteriormente, la columna se rellena con una cantidad de biosorbente determinada y se pone en marcha el baño termostatzado. Por medio de la bomba peristáltica se fija el caudal de alimentación y se introduce la disolución en la columna en sentido ascendente. Las muestras se recogen por la parte superior de la columna, se centrifugan y se filtran para eliminar el sólido que pudieran haber arrastrado. Finalmente se analiza la fase líquida para determinar la concentración de metal y por tanto, obtener el porcentaje del mismo que ha sido retirado por el biosorbente.

La determinación del contenido en cobre se ha realizado mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro modelo AAnalyst 200 de Perkin-Elmer, dotado de una lámpara de cátodo hueco monocátodo y con una llama aire-acetileno, que es la recomendada para este catión.

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

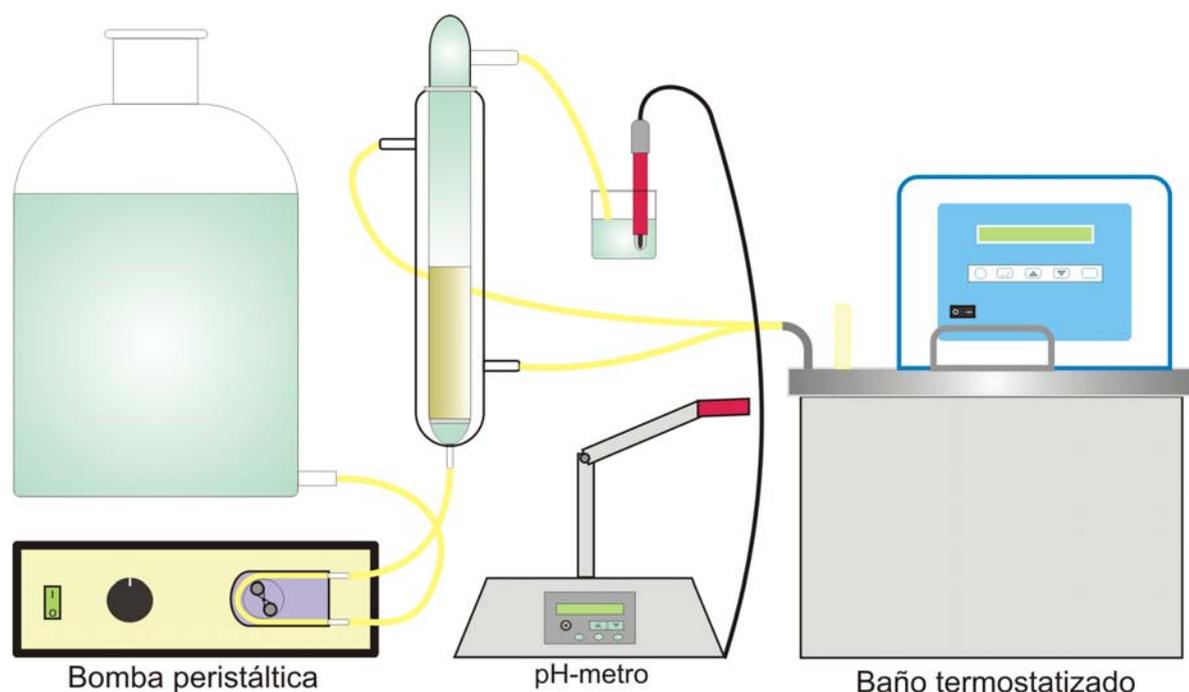


Figura 3.4. Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en continuo.

Para la realización de los experimentos de biosorción de Cu^{2+} en continuo, para cada uno de los biosorbentes, se han utilizado disoluciones de nitrato de cobre en agua desionizada, con diferentes concentraciones iniciales de Cu^{2+} . Los experimentos han tenido una duración de 260 min, poniendo en marcha el cronómetro una vez que la disolución ha salido de la columna de relleno y realizando la toma de muestras con una periodicidad previamente establecida. Así mismo, se ha realizado un seguimiento del pH y del caudal para comprobar que las condiciones previas establecidas se mantenían y de esta forma, asegurar la correcta realización del experimento.

La metodología seguida ha sido la siguiente:

- **Influencia de las variables operacionales**

Una vez fijados los valores de algunos de los parámetros operacionales de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de la biosorción de Cu^{2+} en discontinuo, se han

realizado una serie de experimentos con el objetivo de determinar la influencia del caudal de alimentación y de la altura de relleno, que son dos de los parámetros fundamentales en las operaciones de biosorción en columna.

En la Tabla 3.6. se resumen las series de experimentos realizados y las condiciones de operación seleccionadas en cada caso.

Tabla 3.6. *Serie de experimentos para el estudio de las variables operacionales en columna..*

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cu ²⁺], mg/L	Biosorbente/altura, g/cm	Tiempo de contacto, min	Caudal, mL/min	T, °C
1	5	<1	40	5/4,4	260	2; 4; 6	25
2	5	<1	100	5/4,4	260	2; 4; 6	25
3	5	<1	40	5/4,4; 15/13,4	260	2	25
4	5	<1	100	5/4,4; 15/13,4	260	2	25

• Obtención de las curvas de ruptura. Modelado de la columna

Con objeto de modelar el comportamiento de la columna para la biosorción de Cu²⁺ con los diferentes biosorbentes, se han realizado una serie de experimentos que permiten obtener las curvas de ruptura, eligiendo las condiciones de operación de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio anterior. En la Tabla 3.7. se resumen las series de experimentos realizados y las condiciones de operación seleccionadas en cada caso.

Tabla 3.7. *Serie de experimentos para la obtención de las curvas de ruptura.*

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	[Cu ²⁺], mg/L	Biosorbente/altura, g/cm	Tiempo de contacto, min	Caudal, mL/min	T, °C
1	5	<1	40	15/13,4	260	2	25
2	5	<1	100	5/4,4	260	6	25
3	5	<1	100	15/13,4	260	6	25

3.4.4. *Biosorción de mezclas binarias de Cu²⁺/Pb²⁺ en discontinuo*

Una vez realizados los experimentos de biosorción de Cu²⁺ en discontinuo y continuo se procedió a realizar un estudio sobre el efecto de la presencia de otro metal en el medio líquido y determinar las condiciones óptimas para su retención. Para ello, se han preparado disoluciones con concentraciones conocidas de Cu²⁺ y Pb²⁺, y se ha analizado el efecto de la proporción de la mezcla Cu²⁺/Pb²⁺ y el estudio del equilibrio del proceso.

La instalación experimental utilizada ha sido la descrita anteriormente (Figura 3.3.). En la Tabla 3.8. se resume las series de experimentos y las condiciones de operación seleccionadas.

Tabla 3.8. *Serie de experimentos para el estudio de la biosorción de mezclas binarias de Cu²⁺/Pb²⁺ en discontinuo*

Serie	pH	[Cu ²⁺]/[Pb ²⁺], mg/L	[Biosorbente], g/L	Tiempo de contacto, min	T, °C
1	5	5/5; 20/20; 50/50; 100/100	10	120	25
		[Cu ²⁺], mg/L [Pb ²⁺], mg/L			
2					
3	5	10 a 300	50	10	120
4			100		25

La determinación del contenido en plomo se ha realizado mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro modelo AAnalyst 200 de Perkin-Elmer, dotado de una lámpara de cátodo hueco monocátodo y con una llama aire-acetileno, que es la recomendada para este catión.

3.4.5. *Biosorción de mezclas binarias de Cu²⁺/Pb²⁺ en continuo*

A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de biosorción de Cu²⁺ en continuo y de mezclas binarias de Cu²⁺/Pb²⁺ en discontinuo, se han seleccionado los valores óptimos de los parámetros operacionales y se han realizado ensayos de biosorción en

continuo, utilizando el dispositivo experimental y la metodología descrita anteriormente (Figura 3.4., Apartado 3.4.3.). La Tabla 3.9. resume la serie de experimentos realizadas y las condiciones de operación seleccionadas.

Tabla 3.9. *Serie de experimentos para el estudio de la biosorción de mezclas binarias de Cu^{2+}/Pb^{2+} en continuo*

Serie	pH	Tamaño de partícula, mm	$[Cu^{2+}]/[Pb^{2+}]$, mg/L	Biosorbente/altura, g/cm	Tiempo de contacto, min	Caudal, mL/min	T, °C
1	5	<1	20/20	15/13,4	260	2	25
2	5	<1	50/50	5/4,4	260	6	25

3.5. Bibliografía

Pepper, K. W.; Reichenberg, D. y Hale, D.K.; Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. IV. Swelling and shrinkage of sulfonated polystyrenes of different cross-linking, *Journal of the Chemical Society*, pp. 3129-3136 (1952).

Martín-Lara, M.A.; Caracterización de biosorbentes. Análisis y titulación potenciométrica, Trabajo de investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2006).

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se van a discutir los resultados obtenidos, en los diferentes experimentos realizados.

4.1. Caracterización de los biosorbentes

Se va a realizar la caracterización de los distintos biosorbentes, mediante el análisis granulométrico, la determinación del contenido de humedad, la determinación del carbono orgánico total, titulaciones potenciométricas y análisis de infrarrojos.

4.1.1. *Análisis granulométrico*

Se ha realizado un estudio granulométrico de los biosorbentes con objeto de determinar la distribución de tamaños de los mismos después de su trituración. Para ello, se ha procedido a la trituración del sólido y su posterior separación por tamaños, utilizando tamices normalizados de la serie A.S.T.M. (American Society for Testing Materials) con los tamaños de malla que se recogen en la Tabla 4.1. Así mismo, en la Tabla 4.2. se muestra el porcentaje que representa cada fracción de tamaños con respecto a la masa total, para los sólidos analizados.

Tabla 4.1. *Tamices normalizados por la A.S.T.M. utilizados en el estudio granulométrico de los biosorbentes.*

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

Tabla 4.2. *Distribución de tamaños con respecto a la masa total para los cinco sólidos analizados.*

Tamaño, mm	% Masa				
	Cáscara de almendra	Cáscara de piña	Cáscara de piñón	Corteza de pino	Hueso de aceituna
>1,00	14,95	15,51	26,54	5,58	17,32
1,00-0,710	41,20	41,11	41,94	28,21	42,13
0,710-0,500	16,96	13,92	11,79	20,43	18,04
0,500-0,355	8,20	7,22	4,03	13,26	5,09
0,355-0,250	5,52	5,07	2,63	8,27	5,40
<0,250	11,88	15,11	11,67	19,54	12,01

Puede observarse que la distribución de tamaños es similar para la cáscara de almendra, cáscara de piña, cáscara de piñón y hueso de aceituna. No obstante, en todos los sólidos, los tamaños comprendidos entre 0,500 y 1,00 mm representan entre el 50 y el 60 % de la masa total. Los tamaños >0,710 mm representan un porcentaje menor en la corteza de pino, mientras que el porcentaje de finos (<0,250 mm) es similar para todos los sólidos, aunque ligeramente superior para la corteza de pino.

4.1.2. *Análisis elemental y determinación del contenido en humedad*

En la Tabla 4.3. se muestran los resultados del análisis elemental y la determinación del contenido en humedad de los sólidos utilizados.

Tabla 4.3. *Análisis elemental y contenido en humedad de los cinco sólidos estudiados.*

Material	% Humedad	Análisis elemental				
		% C	% H	% N	% S	% O
Cáscara de almendra	9,50	44,77	7,10	0,43	< 0,1	47,65
Cáscara de piña	9,07	46,81	7,44	0,27	< 0,1	45,43
Cáscara de piñón	6,36	46,30	6,92	0,45	< 0,1	46,28
Corteza de pino	3,54	48,15	5,51	0,38	< 0,1	45,91
Hueso de aceituna	5,43	52,34	7,11	0,03	< 0,1	40,47

Se observa que todos los sólidos tienen una composición elemental similar, estando constituidos principalmente de carbono y oxígeno y en menor proporción hidrógeno y nitrógeno. Además, destaca la ausencia prácticamente de azufre en todos ellos y un contenido muy bajo de nitrógeno en el hueso. En cuanto al contenido en humedad, en ningún caso supera el 10 %, aunque es ligeramente superior en la cáscara de almendra y en la cáscara de piña. Este bajo contenido en humedad facilita la preparación de estos sólidos como biosorbentes, ya que no requieren un secado previo para su utilización.

4.1.3. *Determinación del carbono orgánico total disuelto*

Cuando algunos de estos sólidos se disponen en un medio acuoso, se observa un ligero color amarillento-marrón en la disolución. Esta coloración puede asociarse a un incremento del carbono orgánico total, probablemente debido a determinados componentes orgánicos solubles presentes en estos residuos. Por ello, se procedió a determinar cuantitativamente el carbono orgánico total presente en la disolución. En la Tabla 4.4. se muestra el valor del carbono orgánico total, TOC, en mg/L de disolución y en mg/g de sólido para un tiempo total de 120 min y una concentración de biosorbente de 10 g/L.

Tabla 4.4. *Carbono orgánico total en disolución para los cinco residuos estudiados.*

Material	mg C/L	mg C/g
Cáscara de almendra	89,81	2,239
Cáscara de piñón	84,38	2,107
Cáscara de piña	91,53	2,285
Corteza de pino	91,24	2,279
Hueso de aceituna	46,84	1,171

Los resultados muestran que los cinco sólidos poseen componentes orgánicos que se disuelven en agua, aunque la cantidad de carbono orgánico disuelto es baja, especialmente para el hueso de aceituna.

Estos resultados pueden estar, en la mayor parte de los casos, por debajo de los niveles permitidos de carbono orgánico disuelto en medios acuosos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que existe la posibilidad, según las condiciones en que se realice la biosorción, de que la disolución resultante del proceso deba someterse a un nuevo proceso de purificación para disminuir la carga orgánica total.

4.1.4. *Titulaciones Potenciométricas*

La aplicación de técnicas de titulación potenciométrica es una importante herramienta para la caracterización de materiales heterogéneos involucrados en procesos de biosorción (Naja et al., 2005). La titulación potenciométrica se ha usado como método físico-químico para estudiar las propiedades ácido-base de los sólidos con objeto de cuantificar los grupos funcionales presentes e involucrados en la biosorción, determinando el valor del pK y la concentración de cada grupo activo considerando sus reacciones de equilibrio ácido-base (Pagnanelli et al., 2000; Davis et al., 2003; Pagnanelli et al., 2004).

Los datos experimentales (pH en función del volumen de titulante añadido) deben expresarse como concentración neta de carga (Q , mol/g, carga negativa menos carga positiva) en función del pH. La cantidad de carga neta puede calcularse mediante la siguiente ecuación que se obtiene del balance de carga al sistema (condición de electroneutralidad),

$$Q = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([H^+] - [OH^-]) \cdot V_T}{m} \quad (4.1)$$

Donde V_T es el volumen total de la disolución en cada instante (L), V_a y V_b el volumen de ácido y base añadidos (L), respectivamente, C_a y C_b las concentraciones de ácido y base (M), respectivamente y m la masa de biosorbente (g). La concentración de protones se calcula de la medida de pH y la concentración de oxhidrilos a partir de la de protones usando la constante de disociación del agua. En la Figura 4.1. se representa Q frente al pH para los residuos estudiados.

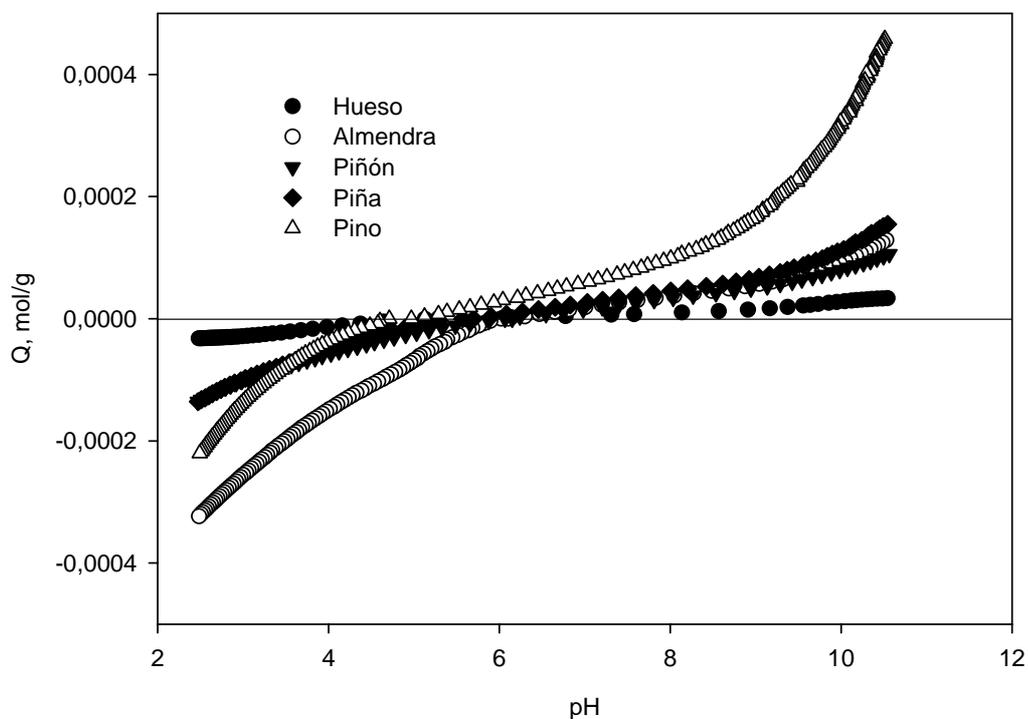


Figura 4.1. Representación de la concentración de carga neta, Q , frente al pH para los residuos analizados.

De la figura se puede obtener también el punto de carga cero ($Q=0$). Los valores del pH_{pzc} para los biosorbentes se encuentran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Valores de pH_{pzc} obtenidos mediante titulación potenciométrica.

Material	pH_{pzc} Q vs pH
Cáscara de almendra	6,06
Cáscara de piñón	6,11
Cáscara de piña	5,64
Corteza de pino	4,84
Hueso de aceituna	5,17

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

En general se podría concluir, que sería conveniente trabajar a valores de pH superiores a 5 en la biosorción con los cinco sólidos analizados, aunque habría que considerar también que la especiación del metal en solución depende del pH y a determinados valores puede ocurrir la combinación de los procesos precipitación y biosorción.

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

Los modelos químicos propuestos en este trabajo representan la titulación a través de la descripción de posibles reacciones (ácido-base) entre los iones en disolución y la superficie sólida.

En este trabajo se van a distinguir dos tipos de modelos químicos para la caracterización de los materiales.

1. Un modelo discreto obtenido de la combinación de los balances de materia de los puntos activos y las constantes de equilibrio de las reacciones ácido-base hipotetizadas para dichos grupos activos.
2. Un modelo continuo similar al discreto con la diferencia de que se introducen funciones de distribución para las constantes de equilibrio de las reacciones supuestas.

1. Modelo discreto

La modelización discreta considera la matriz biosorbente constituida por un conjunto de grupos activos monoprotónicos, cuyo número puede gradualmente aumentarse para obtener una buena representación de los datos experimentales.

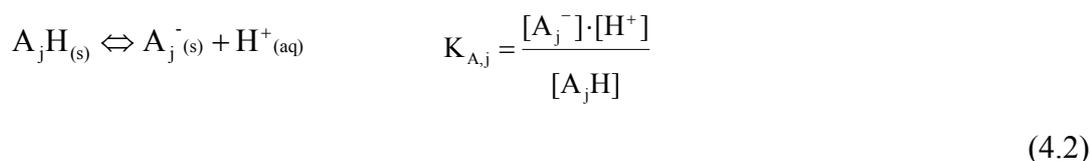
Puesto que se desea conocer las concentraciones de los grupos activos presentes en el biosorbente y sus correspondientes constantes de equilibrio, habrá que plantear un sistema de ecuaciones con tantas ecuaciones como especies existan en el equilibrio para cada punto de la titulación.

Las ecuaciones del sistema proceden de:

- a) Las constantes de equilibrio.
- b) Los balances de materia.
- c) El balance de cargas.

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

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



Donde A_j representa un grupo superficial ácido genérico.

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

$$[A_j]_T = [A_jH] + [A_j^-] \quad (4.3)$$

Por otra parte, el grupo protonado se puede expresar mediante la ecuación 4.4 como:

$$[A_jH] = \frac{[A_j^-] \cdot [H^+]}{K_{A,j}} \quad (4.4)$$

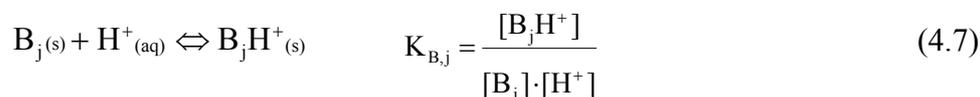
Por lo que, combinando estas ecuaciones (4.3 y 4.4), se obtendría la siguiente expresión para la determinación de la concentración total de grupo funcional ácido:

$$[A_j]_T = [A_j^-] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{A,j}} \right) \quad (4.5)$$

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

$$[A_j^-] = \frac{[A_j]_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_{A,j}}} \quad (4.6)$$

Si ahora se supone la reacción del grupo básico:



Donde B_j representa el grupo superficial básico genérico.

Siguiendo el mismo procedimiento se obtendría:

$$[B_jH^+] = \frac{[B_j]_T}{1 + \frac{1}{K_{B,j} \cdot [H^+]}} \quad (4.8)$$

Por otro lado en los experimentos de titulación se debe satisfacer la condición de electronegatividad, es decir:

$$\sum_{j=1}^m [B_jH^+] + [Na^+]_{añadida} + [H^+] = \sum_{j=1}^n [A_j^-] + [Cl^-]_{añadido} + [OH^-] \quad (4.9)$$

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

Combinado las ecuaciones 4.5, 4.7 y 4.8 y teniendo en cuenta que la concentración de Na^+ añadida y de Cl^- añadido es igual a $V_b \cdot C_b / V_T$ y $V_a \cdot C_a / V_T$, respectivamente, se obtendrá finalmente

$$Q \text{ (mol/g)} = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \cdot V_T}{m} = \sum_{j=1}^n \frac{[\text{A}_j]_T}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{A,j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[\text{B}_j]_T}{1 + \frac{1}{K_{B,j} \cdot [\text{H}^+]}} \quad (4.10)$$

Donde V_a , V_b y V_T son los volúmenes de base y ácido añadidos y el volumen de disolución total, respectivamente (L), C_b y C_a son las concentraciones de base y ácido añadidos (M) y m la cantidad de biosorbente utilizado en la titulación (g).

En esencia, este modelo discreto considera al biosorbente como una mezcla de grupos activos ácidos (del tipo ácido débil) y de grupos activos básicos (del tipo base débil) y como se observa en la ecuación anterior, cada grupo funcional está caracterizado por dos parámetros ajustables siendo los modelos de dos o tres tipos de grupos funcionales los más extendidos (Schiewer y Volesky, 1995; Fein et al., 1997; Daughney et al., 1998; Pagnanelli et al., 2000; Yun et al., 2001; Reddad et al., 2002; Yee et al., 2004). Para encontrar los valores de dichos parámetros, los datos experimentales obtenidos a partir de la titulación potenciométrica se han ajustado mediante regresión no lineal, basada en el algoritmo de Marquardt (Marquardt, 1963), usando el programa Scientist.

2. Modelo continuo

Las matrices heterogéneas normalmente poseen una cantidad muy elevada de grupos. La distribución discreta de grupos activos del modelo discreto puede sustituirse por una distribución continua de grupos. Este modelo ha sido especialmente desarrollado para la caracterización de biomateriales como ácidos húmicos por Benedetti et al., (1995). Se asume que la fracción total de la especie protonada de un grupo concreto “j” (ya sea ácido o básico), $\theta_{i,j}$, puede ser evaluada por la siguiente integral:

$$\theta_{i,j} = \int_{\Delta \log K_{i,j}} \varphi_{i,j} f(\log K_{i,j}) d \log K_{i,j} \quad (4.11)$$

Donde el subíndice “i” hace referencia al tipo de grupo activo, esto es, si es ácido o básico, y el subíndice “j” al grupo activo en concreto, siendo $\varphi_{i,j}$ la isoterma local para la biosorción del protón en el grupo activo genérico “j” con una constante de afinidad igual a $K_{i,j}$

cuyo logaritmo se distribuye según una cierta función de distribución $f(\log K_{i,j})$ en un rango específico $\Delta \log K_{i,j}$.

Así, la relación entre la fracción de sitios protonados ($\theta_{i,j}$) y la carga neta en el biosorbente, Q , para el caso genérico de la existencia de n grupos activos ácidos y m grupos básicos, se expresa de la siguiente manera:

$$Q = \sum_{j=1}^n [A_j]_T \cdot (1 - \theta_{A,j}) - \sum_{j=1}^m [B_j]_T \cdot \theta_{B,j} \quad (4.12)$$

Bajo suposiciones específicas sobre la isoterma local $\theta_{i,j}$ y la función de distribución del $\log K_{i,j}$, la integral de la ecuación 4.11 puede resolverse analíticamente obteniendo diferentes modelos continuos con parámetros específicamente relacionados con la heterogeneidad de la matriz (De Wit et al., 1993). En este trabajo se va asumir una isoterma local de tipo Langmuir (Langmuir, 1918) y una distribución quasi-Gaussiana de Sips para $\log K_{i,j}$ (ecuación 4.14) (Sips, 1948).

$$\varphi_{i,j} = \frac{K_{i,j} \cdot [H^+]}{1 + K_{i,j} \cdot [H^+]} \quad (4.13)$$

$$f(\log K_{i,j}) = \frac{\ln(10) \cdot \sin(m\pi)}{\pi \cdot \left[\left(\frac{K_{i,j}}{\tilde{K}_{i,j}} \right)^{-m_{i,j}} + 2 \cdot \cos(m\pi) + \left(\frac{K_{i,j}}{\tilde{K}_{i,j}} \right)^{m_{i,j}} \right]} \quad (4.14)$$

En este caso, la solución a la integral es:

$$\theta_{i,j} = \frac{(K_{i,j} \cdot [H^+])^{m_{i,j}}}{1 + (K_{i,j} \cdot [H^+])^{m_{i,j}}} \quad (4.15)$$

Y Q se puede expresar mediante la siguiente expresión:

$$Q = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + \left(\frac{[H^+]}{\tilde{K}_{A,j}} \right)^{m_{A,j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + \left(\frac{1}{\tilde{K}_{B,j} \cdot [H^+]} \right)^{m_{B,j}}} \quad (4.16)$$

Donde Q (mol/g) es la concentración de carga superficial en el biosorbente, $\tilde{K}_{A,j}$ y $\tilde{K}_{B,j}$ son los valores medios de las constantes de equilibrio para el grupo activo ácido y básico, respectivamente, y $m_{A,j}$ y $m_{B,j}$ son parámetros relativos a la forma de la función de

distribución que define la mayor o menor homogeneidad del grupo activo ácido (A_j) y básico (B_j), respectivamente.

Si $m=1$ el modelo queda reducido al modelo discreto con un número finito de grupos en el biosorbente. A partir de los valores de la constante de afinidad es posible confirmar la naturaleza de los grupos activos y del valor de $[A_j]_T$ y $[B_j]_T$ la cantidad de grupo activo presente (mol/g).

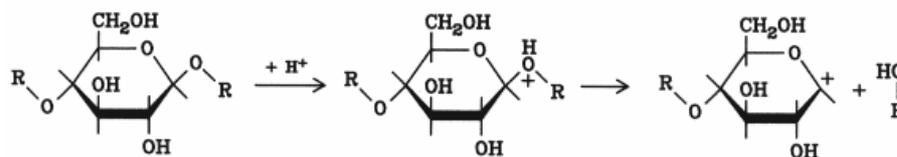
Los parámetros ajustables de los modelos, obtenidos por regresión no lineal, se recogen en la Tabla 4.6. Se observan similitudes al comparar los valores obtenidos de pK_A y de pK_B para todos los biosorbentes. Por otro lado, se observa una mayor concentración de grupos con propiedades ácido-base en la corteza de pino (0,907 mmol/g), seguido de la cáscara de almendra (0,592 mmol/g) y siendo el hueso de aceituna el biosorbente con menor concentración de grupos (0,0788 mmol/g).

Tabla 4.6. Parámetros ajustables de los dos modelos propuestos obtenidos por regresión no lineal para los biosorbentes estudiados.

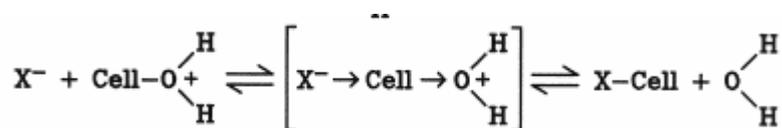
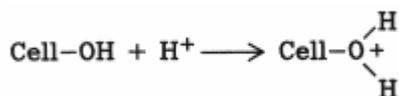
Modelo discreto														
Sólido	[A] _T	Δ[A] _T	[B] _T	Δ[B] _T	pK _A	ΔpK _A	pK _B	ΔpK _B	SSR, mol ² /g ²	r ²				
Hueso	3,70·10 ⁻⁵	5,91·10 ⁻⁷	3,24·10 ⁻⁵	4,07·10 ⁻⁷	3,98	0,04	-9,51	0,05	1,25·10 ⁻¹⁰	0,997				
Piñón	2,80·10 ⁻⁴	2,78·10 ⁻⁵	2,50·10 ⁻⁴	2,08·10 ⁻⁵	3,93	0,10	-11,19	0,45	4,14·10 ⁻⁷	0,880				
Piña	1,54·10 ⁻⁴	7,19·10 ⁻⁶	1,22·10 ⁻⁴	5,97·10 ⁻⁶	4,11	0,07	-9,73	0,10	1,49·10 ⁻⁸	0,974				
Pino	3,77·10 ⁻⁴	1,29·10 ⁻⁵	3,26·10 ⁻⁴	1,53·10 ⁻⁵	3,12	0,06	-9,19	0,06	2,25·10 ⁻⁷	0,977				
Almendra	2,79·10 ⁻⁴	1,08·10 ⁻⁵	2,67·10 ⁻⁴	7,19·10 ⁻⁶	4,33	0,05	-10,45	0,08	8,37·10 ⁻⁸	0,976				
Modelo continuo														
Sólido	[A] _T	[A] _T	[B] _T	Δ[B] _T	pK _A	ΔpK _A	pK _B	ΔpK _B	m _A	Δm _A	m _B	Δm _B	SSR, mol ² /g ²	r ²
Hueso	4,18·10 ⁻⁵	6,17·10 ⁻⁷	3,70·10 ⁻⁵	5,03·10 ⁻⁷	3,87	0,02	-9,64	0,04	0,66	0,02	0,61	0,02	1,22·10 ⁻¹¹	0,999
Piñón	2,40·10 ⁻⁴	6,17·10 ⁻⁵	1,88·10 ⁻⁴	4,23·10 ⁻⁵	3,93	0,40	-11,05	0,37	0,26	0,07	0,42	0,14	2,65·10 ⁻⁹	0,993
Piña	1,73·10 ⁻⁴	1,40·10 ⁻⁵	1,41·10 ⁻⁴	1,09·10 ⁻⁵	4,11	0,13	-9,73	0,15	0,56	0,07	0,50	0,05	5,62·10 ⁻⁹	0,990
Pino	5,22·10 ⁻⁴	7,00·10 ⁻⁵	3,85·10 ⁻⁴	6,97·10 ⁻⁵	3,40	0,04	-10,01	0,25	0,28	0,03	0,65	0,11	1,38·10 ⁻⁷	0,986
Almendra	3,09·10 ⁻⁴	2,54·10 ⁻⁵	2,83·10 ⁻⁴	1,54·10 ⁻⁵	4,50	0,10	-10,49	0,08	0,54	0,07	0,60	0,03	7,34·10 ⁻⁸	0,979

En general un valor de pK_A entre 3-5 puede corresponder al grupo carboxílico. Valores próximos al límite inferior corresponden al grupo carboxílico unido a un grupo aromático y valores próximos al límite superior al grupo carboxílico unido a una cadena alifática. La proximidad de otro grupo carboxílico podría ser responsable de una elevada ionización y por tanto de valores bajos del pK_A . Algunos autores indican que el grupo carboxílico es el grupo funcional más abundante en determinados biosorbentes, incluso relacionan directamente la capacidad de biosorción con la presencia de dicho grupo en la superficie del biosorbente ya que atribuyen parte de la retirada del metal a las reacciones químicas entre el ión metálico y el grupo carboxílico (Seki y Suzuki, 1998; Figueira et al., 1999; Pagnanelli et al., 2003; Naja et al., 2005; Chen et al., 2007).

Respecto al grupo básico, su constante de equilibrio relacionada tiene un valor comprendido entre 10^9 y 10^{11} (o lo que es lo mismo pK_B entre -9 y -11) y es el responsable de la carga neta superficial positiva presente en el biosorbente a determinados valores de pH. Esta información puede atribuirse a infinidad de reacciones, entre ellas, y considerando la composición de los residuos objeto de estudio, a la hidrólisis ácida de la celulosa y hemicelulosa, basada en la hidrólisis de los enlaces β -glucosídicos entre las unidades de glucosa. Esta reacción es fuertemente dependiente del pH y tiene lugar a baja velocidad y temperaturas por debajo de los 100 °C (incluso a temperatura ambiente). De acuerdo con el siguiente esquema de reacción, primero se protoniza el oxígeno acetal de la glucosa en polímeros de celulosa y hemicelulosa y posteriormente se libera agua para formar un carbocación.



Así mismo, se puede correlacionar este segundo grupo activo con el siguiente esquema de reacción donde los grupos hidroxílicos de la celulosa (que son polares) se sustituyen por grupos nucleófilos. El mecanismo asume la formación de un ión oxonio, y a continuación la reacción con un reactante esterificador (como puede ser un halógeno) puede permitir la formación del éster correspondiente.



Por tanto la reacción que proporciona carga positiva en la superficie del biosorbente no puede indicarse con certeza. Se considera que los grupos básicos son del tipo bases de Lewis.

Por otro lado, es importante indicar que la superposición de los valores de pK no permite distinguir otros grupos funcionales con propiedades ácido-base presentes en estos residuos, como es el caso del grupo hidroxílico.

4.1.5. *Análisis Infrarrojo*

La técnica de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) es una herramienta útil que puede ser aplicada para determinar la identidad y estados de protonación de grupos funcionales superficiales orgánicos presentes en un sólido, lo que permite conocer la estructura química del adsorbente y que resulta de especial importancia para comprender el proceso de adsorción de los iones metálicos (Yee et al., 2004; Zhou et al., 2005; Srivastava et al., 2006a).

En este trabajo se ha realizado el estudio de los espectros de infrarrojos de los cinco sólidos naturales. Los espectros se muestran en la Figura 4.2. En las Tablas 4.7 a 4.11 se recogen los principales picos encontrados, junto con su posición, en cm^{-1} , e intensidad de vibración (absorbancia), A en %.

Puede deducirse, que estos sólidos presentan una naturaleza altamente compleja debido a la cantidad de grupos funcionales superficiales presentes, aunque al mismo tiempo, muy similar entre ellos. Destaca la diferencia, en cuanto a intensidad de vibración, del espectro correspondiente a la corteza de pino y los de los restantes sólidos, lo que podría estar relacionado con una mayor disponibilidad de determinados grupos y, si estos intervienen en el proceso de biosorción, a una mayor capacidad de retención de este sólido.

Puesto que cada enlace químico normalmente tiene una única banda de absorción de energía es posible identificar la composición y estructura de grupos funcionales analizando la posición, el ancho y la intensidad de absorción de algunos picos característicos, examinando ciertas regiones del espectro de forma sistemática con la ayuda de las gráficas de correlación (información empírica, acumulada a través de los años, relativa a la gama de frecuencias con que puede esperarse que varios grupos funcionales absorban) (Skoog y West, 1987; Smith, 1999).

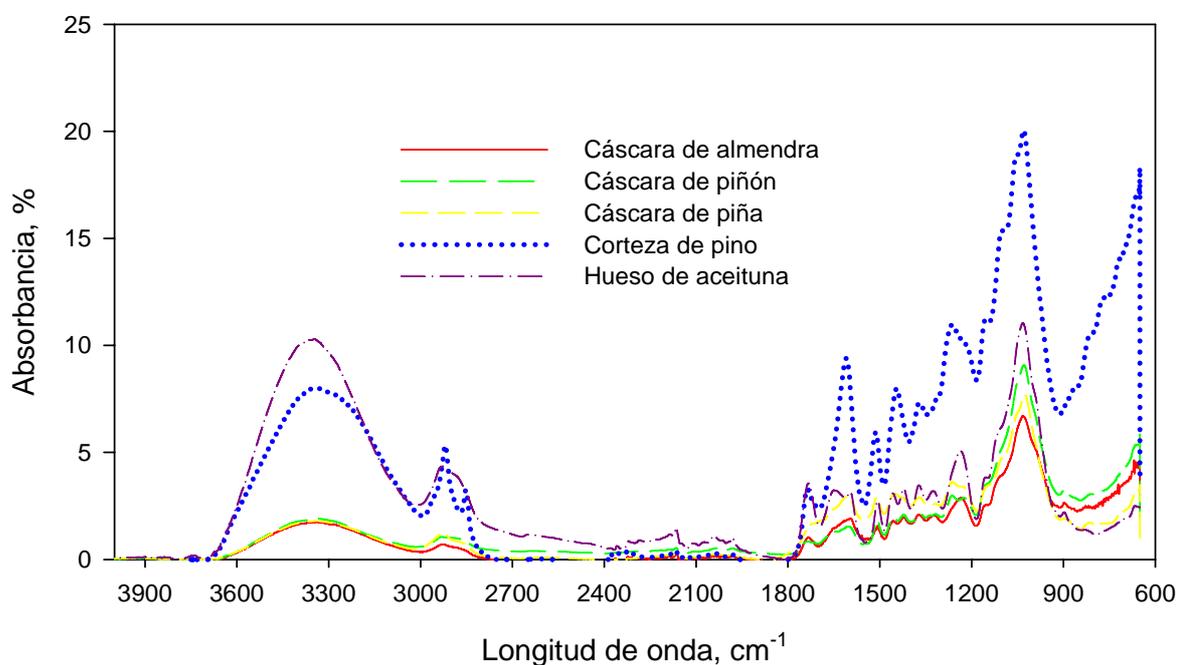


Figura 4.2. Espectro infrarrojo para los cinco sólidos naturales (rango 4000-600 cm^{-1}).

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

Tabla 4.7. Picos significativos para el hueso de aceituna.

Pico	Posición, cm^{-1}	A, %	Pico	Posición, cm^{-1}	A, %
1	826,5	5,93	8	1458,8	4,06
2	896,1	6,96	9	1505,8	3,67
3	1030,1	16,28	10	1593,5	3,75
4	1233,4	7,13	11	1733,2	3,68
5	1323,9	4,69	12	2921,0	2,78
6	1371,2	4,72	13	3346,8	4,22
7	1421,4	4,43			

Tabla 4.8. Picos significativos para la cáscara de piña.

Pico	Posición, cm^{-1}	A, %	Pico	Posición, cm^{-1}	A, %
1	802,0	8,00	7	1422,0	5,63
2	894,1	8,22	8	1449,5	5,68
3	1024,7	16,44	9	1508,8	5,03
4	1233,0	7,85	10	1607,4	5,49
5	1259,5	7,84	11	2928,7	4,58
6	1369,6	6,06	12	3324,4	5,19

Tabla 4.9. Picos significativos para la cáscara de piñón.

Pico	Posición, cm^{-1}	A, %	Pico	Posición, cm^{-1}	A, %
1	654,0	9,80	9	1450,5	4,13
2	898,0	6,53	10	1508,8	4,06
3	1028,8	14,70	11	1605,7	3,81
4	1224,6	5,43	12	1730,5	2,15
5	1263,9	5,63	13	2849,5	2,85
6	1314,8	4,39	14	2917,0	3,22
7	1368,6	4,37	15	3333,2	4,20
8	1421,6	4,30			

Tabla 4.10. *Picos significativos para la cáscara de almendra.*

Pico	Posición, cm^{-1}	A, %	Pico	Posición, cm^{-1}	A, %
1	818,9	7,67	7	1420,8	6,25
2	894,9	8,09	8	1506,2	4,76
3	1029,9	18,46	9	1595,2	6,35
4	1235,4	8,14	10	1727,3	3,26
5	1318,5	6,52	11	2921,8	3,28
6	1371,5	6,46	12	3329,6	4,54

Tabla 4.11. *Picos significativos para la corteza de pino.*

Pico	Posición, cm^{-1}	A, %	Pico	Posición, cm^{-1}	A, %
1	1026,7	24,77	6	1607,5	9,13
2	1265,3	10,69	7	1731,4	4,00
3	1367,9	8,13	8	2850,3	5,41
4	1444,7	8,06	9	2917,6	6,42
5	1511,7	6,66	10	3328,5	8,21

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

La aparición de fuertes picos de absorción en esta región generalmente es resultado de una vibración por extensión entre un átomo de hidrógeno y algún otro átomo como N, O ó C. Los picos de absorción en la región de 3700 a 3000 cm^{-1} se deben normalmente a varias vibraciones por extensión de grupos O-H y N-H. La primera tiende a aparecer en números de ondas más altos, siendo a menudo más anchas que las bandas del N-H. El enlace de hidrógeno tiende a ampliar los picos y desplazarlos hacia números de onda más bajos (Naja et al., 2005; Zhou et al., 2005; Lodeiro et al., 2006).

Por tanto, la forma ancha y de gran intensidad del pico sobre 3350-3325 cm^{-1} es típica, y corresponde al enlace O-H, con posible traslapo del grupo N-H.

La vibración de enlaces C-H alifáticos se encuentran en la región 2950-2800 cm^{-1} (Akar et al., 2009; Kosasih et al., 2010; Li et al., 2010; Peng et al., 2010). Por tanto, el pico que aparece en los cinco biosorbentes sobre 2920 cm^{-1} se asigna a vibraciones de enlaces C-H

alifáticos simétricos; así mismo, el pico que aparece sobre 2850 cm^{-1} para la cáscara de piñón y la corteza de pino correspondería a vibraciones de enlaces C-H alifáticos asimétricos (en los otros tres biosorbentes no aparecen claramente diferenciados ambos picos, quizás por solapamiento como se puede comprobar por la amplia banda en esta zona del espectro).

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

La vibración por extensión del grupo carbonilo (C=O), se caracteriza por absorción en toda esta región formando parte de los diversos compuestos químicos. También se sitúan en esta zona las uniones C=C y C=N.

El pico sobre 1730 cm^{-1} que aparece en casi todos los sólidos, se asigna a un grupo carbonilo de éster o de carboxilo ya que aparece un fuerte pico sobre 1260 - 1230 cm^{-1} correspondiente a la vibración por extensión C-O-R de dichos compuestos. No podría corresponder a un aldehído, pues no aparece el pico correspondiente a valores entre 2745 y 2710 cm^{-1} (Nghah y Hanafiah, 2008; Huang et al., 2009; Iqbal et al., 2009; Vázquez et al., 2009; Li et al., 2010; Liang et al., 2010).

El pico hacia 1607 - 1593 cm^{-1} ha sido asignado normalmente en bibliografía a enlaces C=O de grupos carboxilo (Vázquez et al., 2009; Munagapati et al., 2010; Zein et al., 2010); sin embargo, Huang et al. (2009) asignan un pico a 1595 cm^{-1} a un anillo aromático de lignina, Kang et al. (2010) asignan un pico a 1598 cm^{-1} a un enlace N-H de amida II, además la anchura de la banda también puede estar influenciada por la presencia de uniones C=C y C=N situados en la gama de 1690 a 1600 cm^{-1} (Skoog y West, 1987).

• **Región de “huella digital” (1500 a 700 cm^{-1}).**

En esta región del espectro, pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de una molécula dan como resultado cambios importantes en la distribución de los picos de absorción. Por ello, en esta zona es difícil asignar con claridad cualquier vibración particular y raramente es posible la interpretación exacta de los espectros en esta región.

Por otra parte, esta complejidad es la que conduce a la singularidad y a la consiguiente utilidad de la región para fines de identificación, siempre teniendo en cuenta la existencia de sistemas complejos de interacción vibracional (Andrade et al., 2005).

El pico sobre 1510 cm^{-1} , para todos los sólidos, es difícil de asignar puede ser debido a la presencia de anillos aromáticos (Nghah y Hanafiah, 2008; Oo et al., 2009; O'Connell et al., 2010; Suteu et al., 2010) y a enlaces C-N y N-H de amidas II (Mukhopadhyay, 2008; Xu y Liu., 2008; Vázquez et al., 2009; Li et al., 2010; Zein et al., 2010).

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

Los picos hacia 1370 y 1315 cm^{-1} también son difíciles de asignar y podrían corresponder a grupos COO- (Dundar et al., 2008; Tiwari et al., 2009; Celekli et al., 2010; Won et al., 2010; Zhang et al., 2010), C-H_n (Akar et al., 2009; Lu et al., 2009; Singh et al., 2010) o O-H (Celekli et al., 2010), también a enlaces C-N y N-H de diferentes compuestos (Naiya et al., 2008; Chen et al., 2010; Peng et al., 2010).

Las frecuencias hacia 1030 cm^{-1} pueden tener su origen en enlaces C-O alcohólico (Nghah y Hanafiah, 2008; Xu y Liu, 2008; Subbaiah et al., 2009; Suteu et al., 2010) y uniones C-N (Lodeiro et al., 2006; Martínez et al., 2006; Çabuk et al., 2007; Gupta y Rastogi, 2008).

Los picos sobre $895\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ y el pico a 654 cm^{-1} que sólo aparece en la cáscara de piñón, pueden asignarse a enlaces C-H_n alifáticos o aromáticos (Tunali et al, 2006; Choudhary y Sar, 2009; Hanif et al., 2009; Suteu et al., 2010); aunque también podrían atribuirse los picos por debajo de 800 cm^{-1} a interacciones entre el ión metálico y los ligandos que contienen N (Tunali et al., 2006; Singh et al., 2010)..

El análisis de los espectros IR, antes y después del proceso de biosorción, es importante para la evaluación del efecto de la retención del catión sobre la posición e intensidad de vibración, identificando algunos de los grupos funcionales característicos responsables de la adsorción de dichos cationes metálicos. Para la determinación de los correspondientes espectros de IR para los cinco sólidos tras el proceso de biosorción de cobre, se han elegido las siguientes condiciones de operación: concentración inicial de Cu^{2+} , 10 mg/L; concentración de biosorbente, 10 g/L; tiempo de contacto, 120 min; temperatura, 25 °C; pH, 5 y velocidad de agitación, 700 r.p.m. Una vez finalizada la operación se separa el sólido del líquido por centrifugación, posteriormente se lava con agua desionizada y se seca en estufa de calefacción a 40 °C durante 48 horas.

En las Figuras 4.3 a 4.7 se muestran los espectros de IR obtenidos para cada uno de los sólidos después del proceso de biosorción de cobre. Así mismo, con objeto de poder compararse han incluido los espectros de los sólidos antes de su uso como biosorbentes. En las Tablas 4.12 a 4.16 se recogen los picos más significativos para los cinco sólidos junto con la posición e intensidad de vibración. Finalmente, en la Tabla 4.17. se muestran las principales diferencias encontradas en las bandas de vibración antes y después del proceso de biosorción (indicando la diferencia en la posición de los picos) y el porcentaje de variación de absorbancia para los cinco sólidos analizados.

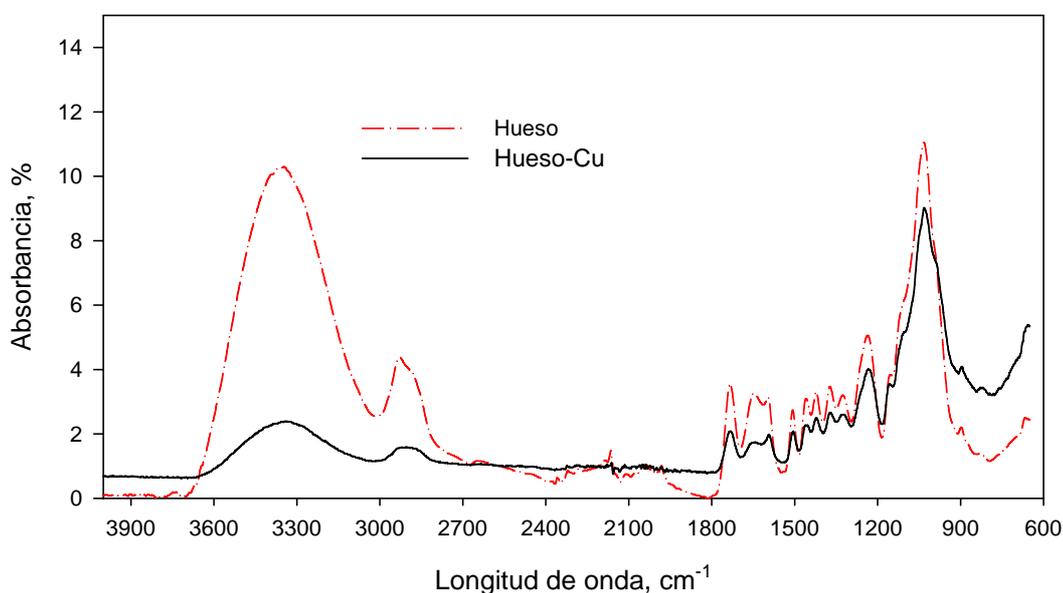


Figura 4.3. Espectro infrarrojo para el hueso de aceituna antes y después de su uso como biosorbente de cobre (rango 4000-600 cm^{-1}).

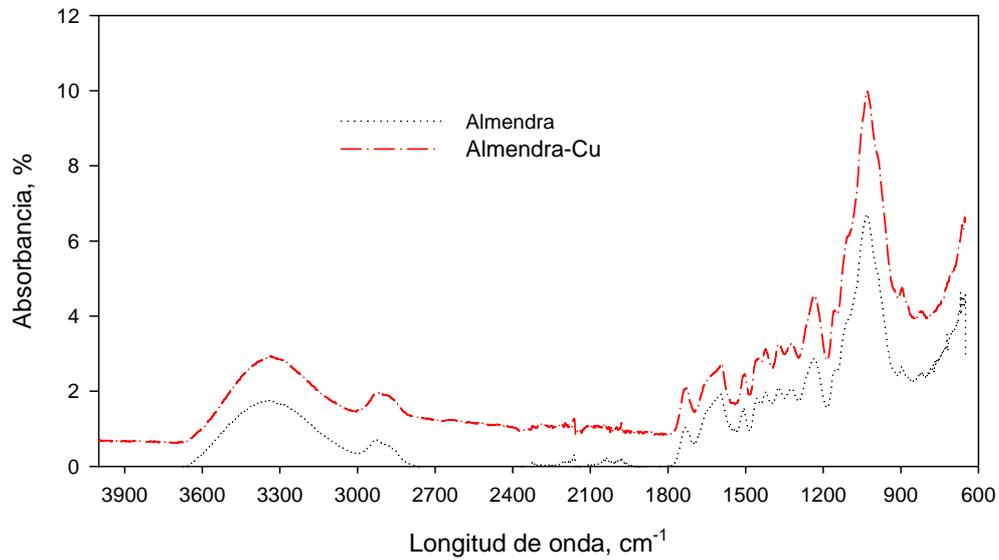


Figura 4.4. Espectro infrarrojo para la cáscara de almendra antes y después de su uso como biosorbente de cobre (rango 4000-600 cm^{-1}).

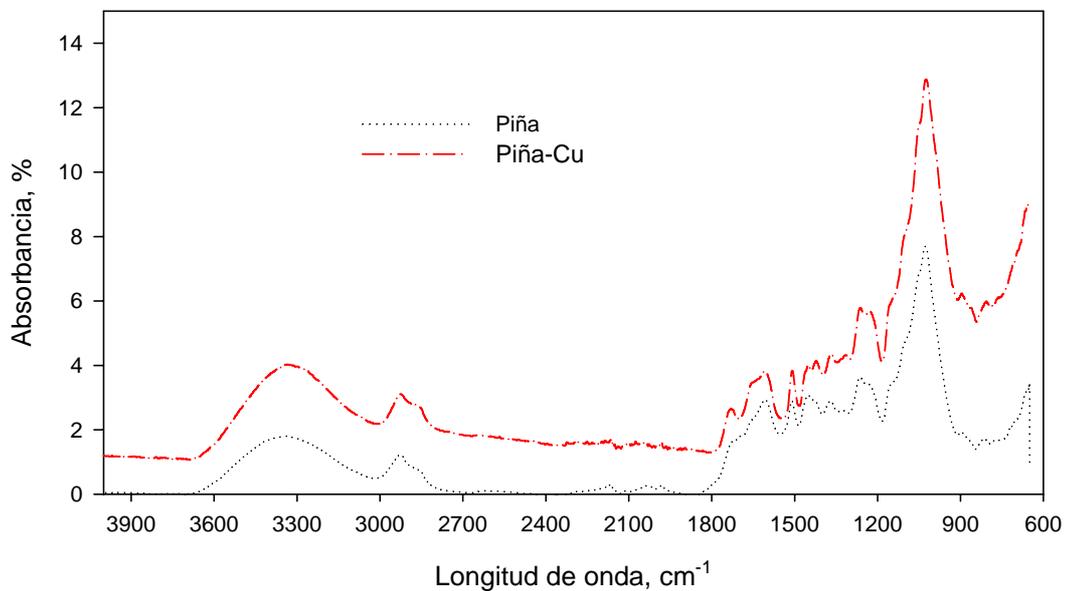


Figura 4.5. Espectro infrarrojo para la cáscara de piña antes y después de su uso como biosorbente de cobre (rango 4000-600 cm^{-1}).

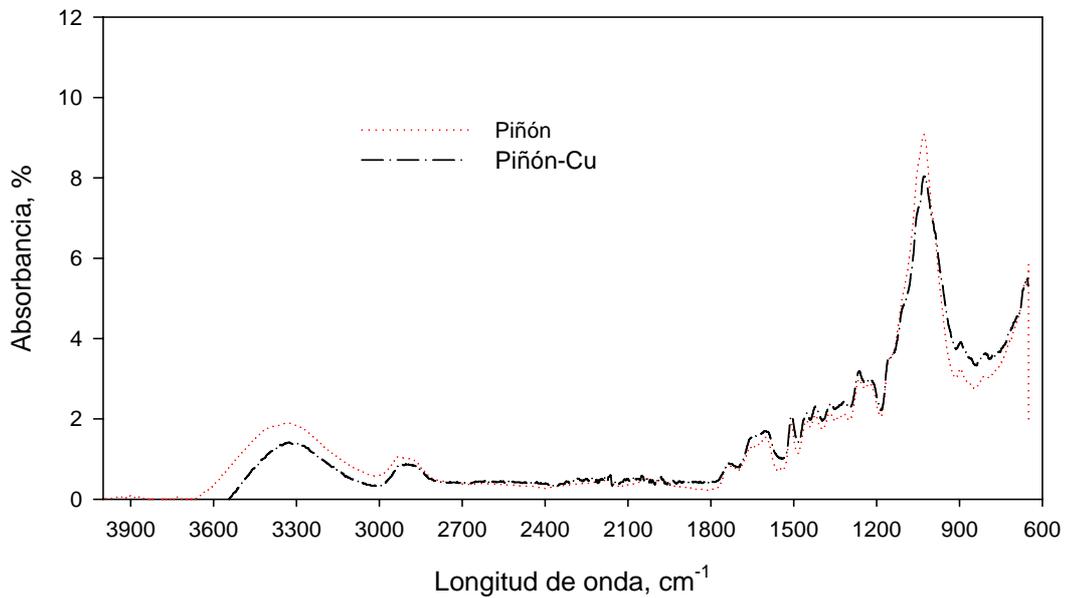


Figura 4.6. Espectro infrarrojo para la cáscara de piñón antes y después de su uso como biosorbente de cobre (rango 4000-600 cm⁻¹).

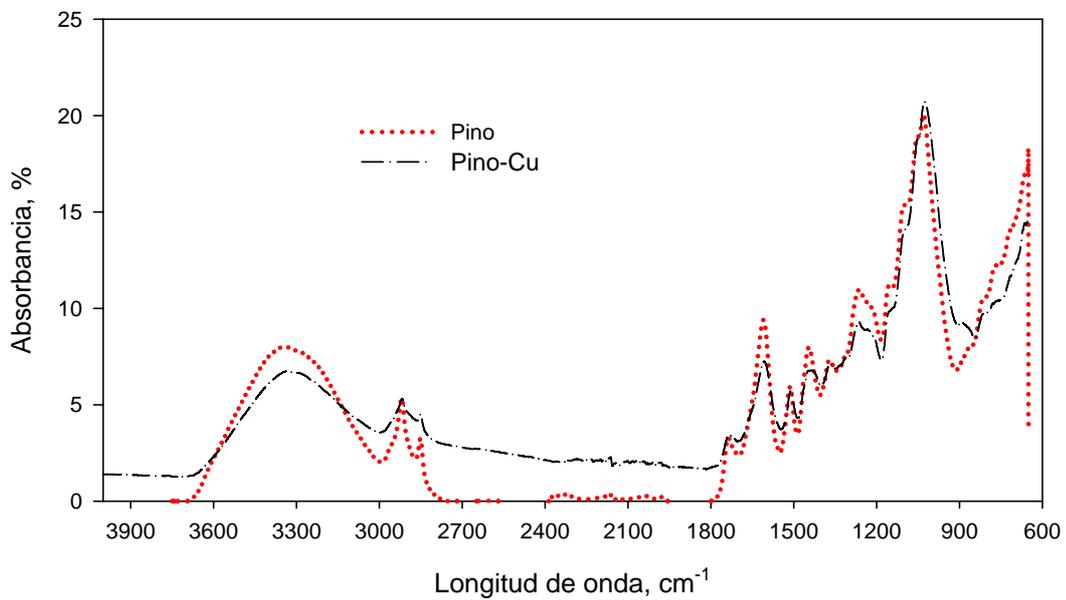


Figura 4.7. Espectro infrarrojo para la corteza de pino antes y después de su uso como biosorbente de cobre (rango 4000-600 cm⁻¹).

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

Tabla 4.12. *Picos significativos para el hueso de aceituna con cobre retenido*

Pico	Posición, cm^{-1}	A, %	Pico	Posición, cm^{-1}	A, %
1	827,6	3,44	8	1453,4	2,27
2	894,8	4,09	9	1505,0	2,08
3	1031,6	9,02	10	1593,2	1,97
4	1232,4	4,01	11	1732,2	2,08
5	1323,9	2,60	12	2903,7	1,59
5	1370,4	2,66	13	3343,9	2,39
7	1421,2	2,50			

Tabla 4.13. *Picos significativos para la cáscara de almendrar con cobre retenido*

Pico	Posición, cm^{-1}	A, %	Pico	Posición, cm^{-1}	A, %
1	822,8	4,13	7	1422,4	3,12
2	895,7	4,76	8	1503,9	2,46
3	1029,5	9,98	9	1594,2	2,73
4	1235,3	4,54	10	1728,7	2,08
5	1322,3	3,27	11	2918,1	1,96
6	1370,9	3,26	12	3336,1	2,93

Tabla 4.14. *Picos significativos para la cáscara de piña con cobre retenido*

Pico	Posición, cm^{-1}	A, %	Pico	Posición, cm^{-1}	A, %
1	806,3	5,99	8	1450,5	4,02
2	895,0	6,24	9	1508,6	3,84
3	1024,4	12,88	10	1607,6	3,82
4	1228,0	5,69	11	1729,9	2,65
5	1261,5	5,79	12	2924,8	3,11
6	1367,9	4,36	13	3333,0	4,03
7	1421,7	4,14			

Tabla 4.15. *Picos significativos para la cáscara de piñón con cobre retenido*

Pico	Posición, cm^{-1}	A, %	Pico	Posición, cm^{-1}	A, %
1	654,2	5,49	8	1421,0	2,31
2	895,5	3,91	9	1451,2	2,15
3	1028,0	8,04	10	1506,2	2,07
4	1222,4	2,99	11	1604,9	1,70
5	1262,3	3,19	12	1735,1	0,90
6	1317,5	2,43	13	2904,0	0,87
7	1367,5	2,36	14	3325,4	1,42

Tabla 4.16. *Picos significativos para la corteza de pino con cobre retenido*

Pico	Posición, cm^{-1}	A, %	Pico	Posición, cm^{-1}	A, %
1	889,3	9,27	7	1607,5	7,26
2	1026,4	20,72	8	1734,9	3,46
3	1264,3	9,30	9	2850,3	4,53
4	1367,1	7,14	10	2917,2	5,32
5	1435,2	6,79	11	3333,1	6,75
6	1510,0	5,74			

Tabla 4.17. Principales diferencias en las bandas de vibración para los cinco sólidos con
cobre retenido (*v*: posición, cm^{-1} ; *A*: absorbancia).

Biosorbente	<i>v</i> , cm^{-1}	Δv , cm^{-1}	ΔA , %
Hueso de aceituna	826,5	-1,1	2,49
	896,1	1,3	2,87
	1030,1	-1,5	7,26
	1458,8	5,4	1,79
	2921,0	17,3	1,19
	3346,8	2,9	1,83
Cáscara de piña	802,0	-4,3	2,01
	1233,0	5,0	2,16
	1259,5	-2,0	2,05
	1369,6	1,7	1,70
	1729,9	Sólo con cobre	
	2928,7	3,9	1,47
Cáscara de piñón	3324,4	-8,6	1,16
	898,0	2,5	2,62
	1224,6	2,2	2,44
	1263,9	1,6	2,44
	1314,8	-2,7	1,96
	1508,8	2,6	1,99
	1730,5	-4,6	1,25
	2849,5	Desaparece	
	2917,0	13,0	2,35
3333,2	7,8	2,78	
Cáscara de almendra	818,9	-3,9	3,54
	1318,5	-3,8	3,25
	1420,8	-1,6	3,13
	1506,2	2,3	2,30
	1727,3	-1,4	1,18
	2921,8	3,7	1,32
	3329,6	-6,5	1,61
Corteza de pino	1444,7	9,5	1,27
	1511,7	1,7	0,92
	1731,4	-3,5	0,54
	3328,5	-4,6	1,46

Un estudio más detallado permite obtener las siguientes consideraciones:

1. Se observa que, en los cinco sólidos biosorbentes, la intensidad de vibración disminuye y que la variación en las bandas de vibración son bajas (inferior a 18 cm^{-1} y en la mayoría de los casos inferior a 7 cm^{-1}), lo que indica que en el proceso de biosorción se produce una interacción química entre el catión metálico y los grupos activos de la superficie del biosorbente, y que al ser el catión metálico más voluminoso impide de alguna manera la vibración del enlace: Esta pequeña variación en las bandas de vibración ha sido interpretado por los investigadores sugiriendo que la biosorción del catión metálico se produce a través de un proceso de intercambio iónico en lugar de por complejación (Gong et al., 2005; Kiran et al., 2005; Çabuk et al., 2007). En este sentido, y para el caso del Cu^{2+} , Xu y Liu (2008) estudiando la biosorción del Cu^{2+} registran la concentración de $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}+\text{K}^{+}$ llegando a la conclusión de que aunque el proceso de intercambio iónico debe estar implicado, no puede ser el único mecanismo ya que se observa un intercambio iónico no estequiométrico; Hawari y Mulligan (2006) indican que el 77 % del Cu^{2+} absorbido podría deberse a un proceso de intercambio iónico. En resumen, parece evidente que en la eliminación de Cu^{2+} por biosorción están implicados los proceso de intercambio iónico y complejación (Nghah y Hanafiah, 2008; Huang et al., 2009; Tiwari et al., 2009; Chen et al., 2010; Zhang et al., 2010).
2. Picos con variación en la mayoría de los biosorbentes: la amplia banda de vibración alrededor de 3330 cm^{-1} asociada a la presencia de enlaces libres e intermoleculares de grupos O-H, con posible traslape de enlaces N-H, presenta cambios relevantes para los cinco sólidos sorbentes. Numerosos investigadores involucran a estos grupos en la retención de Cu^{2+} (Iqbal et al., 2009; Vázquez et al., 2009; Kosasih et al., 2010; Peng et al., 2010; Zhang et al., 2010). El oxígeno en cada grupo de hidroxilo actúa como base fuerte de Lewis debido a la presencia de sus electrones dobles vacantes, y este grupo hidróxilo experimenta una coordinación compleja con el metal (Cu^{2+}) que es electrón deficiente. En este sentido existe controversia entre investigadores, así, Deng y Ting (2005), indican que los grupos hidroxilo de la superficie de la biomasa pueden no estar involucrados en la sorción metálica porque su disociación tiene lugar a valores de pH en torno a 10; en cambio, Khan y Wahab (2007) indican que los grupos con carga negativa sobre la superficie adsorbente son responsables de las atracciones electrostáticas entre los

caciones y dichos grupos, por lo que los grupos OH participan también en el proceso de intercambio iónico, aunque esto debe conducir a una disminución significativa en el pH de la solución.

Para cuatro de los biosorbentes, la banda de vibración alrededor de 2920 cm^{-1} varía ostensiblemente en posición y la comprendida entre $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ también experimenta una variación apreciable en la intensidad (superior en todos los casos al 2 %). Como ya se ha indicado, corresponderían a vibraciones de enlaces simples C-H de especies alifáticas saturadas, indicando la intervención de grupos metileno o carboximetilo en la adsorción (Yahaya et al., 2009; Celekli et al., 2010; Kosasih et al., 2010; O'Connell et al., 2010; Singh et al., 2010).

La influencia del pico hacia 1730 cm^{-1} , que se pone de manifiesto en todos los biosorbentes excepto para el hueso de aceituna, ha sido comentada por la mayoría de los investigadores habiendo unanimidad en asignarlo a un enlace C=O de ácidos carboxilos o sus ésteres, otorgándole a este grupo carboxilo un papel muy importante en la eliminación de Cu^{2+} (Xu y Liu, 2008; Iqbal et al., 2009; Vázquez et al., 2009; Li et al., 2010; Suteu et al., 2010).

La influencia del pico hacia 1510 cm^{-1} (cáscara de piñón, cáscara de almendra y corteza de pino) ha sido señalada por diversos autores (Deng y Ting, 2005; Zhou et al 2005; Tunali et al., 2006; Gupta y Rastogi, 2008; Subbaiah et al., 2009; Vázquez et al., 2009; Singh et al., 2010; Zhang et al., 2010), y todos ellos lo atribuyen a un grupo amino (generalmente de amida II).

La variación encontrada en el pico hacia $1460\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ es atribuida por la mayor parte de los investigadores a la presencia de grupos carboxilo (Lodeiro et al., 2006; Tunali et al., 2006; Iqbal et al., 2009; Yahaya et al., 2009; Zhang et al., 2010).

3. Variaciones específicas: la variación en el pico a $1369,6\text{ cm}^{-1}$ (sólo para la cáscara de piña), se ha asignado en bibliografía a grupos carboxilato (aniones COO^-) (Tunali et al., 2006; Ngah y Hanafiah, 2008; Choudhary y Sar, 2009; Zhang et al., 2010) o grupos amida (Kiran et al., 2005; Mukhopadhyay, 2008).

En el caso particular del hueso de aceituna, también experimenta un cambio apreciable el pico a $1030,1\text{ cm}^{-1}$ (7,26 % de absorbancia). En la eliminación de Cu^{2+} , las variaciones en es frecuencia normalmente ha sido relacionada en bibliografía con enlaces C-O de

carácter alcohólico (Nghah y Hanafiah, 2008; Xu y Liu., 2008; Iqbal et al., 2009; Kosasih et al., 2010; Suteu et al., 2010).

En la cáscara de piñón el pico correspondiente a $2849,5\text{ cm}^{-1}$ desaparece. Este pico también corresponde a vibraciones de un enlace C-H de especies alifáticas saturadas, y pueden servir las observaciones y referencias bibliográficas mencionadas para el caso de los picos situados hacia 2920 cm^{-1} .

4. Otras variaciones: el pico a $1260\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ (cáscara de piña y piñón) y asignado a la vibración por extensión C-O-R de los grupos carbonilo de éster o carboxilo, parece tener gran influencia en la eliminación de Cu^{2+} (Xu y Liu., 2008; Choudhary y Sar, 2009; Lu et al., 2009; Zhang et al., 2010).

El pico hacia 1320 cm^{-1} varía para la cáscara de piñón y de almendra. Cheng et al. (2010) utilizando quitosan modificado lo asocian a un enlace N-Cu-O, y Naiya et al. (2008) empleando serrín y Peng et al. (2010) con *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada sobre quitosan, lo asignan a enlaces C-N; sin embargo, Zhou et al. (2005) utilizando granos de celulosa/quitina y Sun et al. (2006) utilizando una resina de carboximetil-quitosán encuentran variaciones en el rango $1328\text{-}1317\text{ cm}^{-1}$, aunque no asignan dicha variación a ningún grupo.

Finalmente se puede indicar que, mediante el estudio de los espectros de IR antes y después del proceso de biosorción, se pone de manifiesto la implicación de los grupos superficiales hidroxilo y carboxilo, y en menor medida los grupos amino, ya que el porcentaje de nitrógeno en todos los residuos es bajo.

4.2. Ensayos de biosorción en discontinuo

A continuación se van a discutir los resultados del efecto de los principales parámetros que afectan al proceso de biosorción de Cu^{2+} con los cinco sólidos seleccionados, así como, el estudio del equilibrio y la cinética del proceso.

4.2.1. *Efecto del tamaño de partícula*

En los procesos de biosorción, la capacidad del sólido para la retención de metales y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, son dos parámetros que están relacionados, en la mayoría de las ocasiones, con el tamaño de partícula del biosorbente que se emplee. Muchos investigadores han demostrado que la mayor parte de los metales son retenidos de forma más efectiva cuando disminuye el tamaño de partícula del sólido sorbente, principalmente si la biosorción se atribuye a procesos de adsorción en la superficie de la partícula, fundamentalmente aquellos relacionados con el intercambio iónico o la formación de complejos en dicha superficie (Benguella y Benaissa, 2002; Texeira Tarley y Zezzi Arruda, 2004).

Para analizar el efecto del tamaño de partícula de los sólidos estudiados en la biosorción de Cu^{2+} y de acuerdo con estudios previos, se han realizado experimentos con una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, una concentración de sólido de 10 g/L, pH 5 y 120 min de tiempo de contacto. En la Figura 4.8. se ha representado el porcentaje de cobre retenido para cada una de las fracciones obtenidas en el análisis granulométrico (Tabla 4.2.).

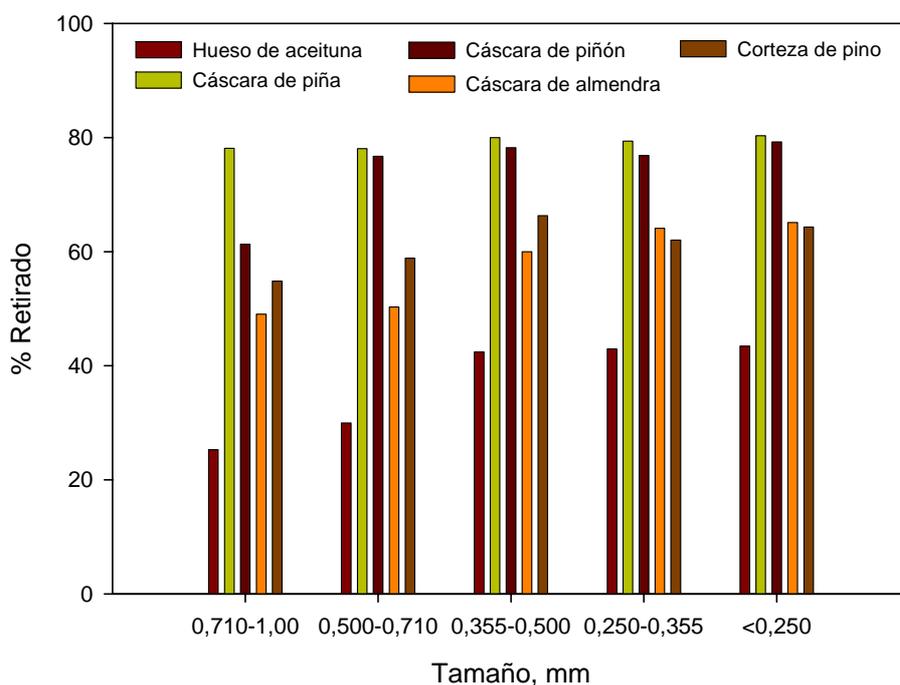


Figura 4.8. *Porcentaje de cobre retirado en función del tamaño de partícula, para los cinco sólidos analizados.*

Se observa cómo, en general, el porcentaje retirado es inferior para las fracciones de tamaño de partícula mas grande, especialmente la fracción 0,710-1,00 mm, excepto para la cáscara de piña en la que el porcentaje de cobre retirado permanece prácticamente constante para todos los tamaños utilizados. Estos resultados eran de esperar ya que al incrementarse el tamaño de partícula se produce una disminución en el área superficial y en el número de lugares activos, lo que conlleva una reducción en el porcentaje de metal retenido (Machado et al., 2002).

Si se tiene en cuenta los resultados obtenidos en el análisis granulométrico (después de la trituración los tamaños comprendidos entre 0,500 y 1,00 mm representan entre el 50 y el 60 % de la masa total), parece lógico pensar, sobre todo desde el punto de vista de su aplicación industrial, que la separación por tamaños no representa un beneficio importante para el proceso de biosorción y sí un coste adicional en la utilización de estos residuos como biosorbentes. Por ello, se decidió utilizar los sólidos triturados con un tamaño <1 mm, sin realizar su posterior separación por fracciones.

Por otra parte, si se comparan los resultados obtenidos para cada uno de los biosorbentes, se observa que la corteza de pino y la cáscara de piña presentan una mayor capacidad de retención de cobre, con valores de porcentaje retirado próximos al 80 %, mientras que el hueso de aceituna es el sólido que menos capacidad de retención presenta, alcanzando un valor máximo de porcentaje de cobre retirado próximo al 40 %.

4.2.2. *Efecto del pH*

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

Para analizar el efecto del pH en la biosorción de Cu^{2+} con los sólidos seleccionados, en primer lugar se procedió a realizar unos experimentos en ausencia de biosorbente. Para ello, se seleccionó una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura constante de 25 °C. En la Figura 4.9. se muestran las concentraciones finales de cobre, C_f , obtenidas para un margen de pH de 3 a 10.

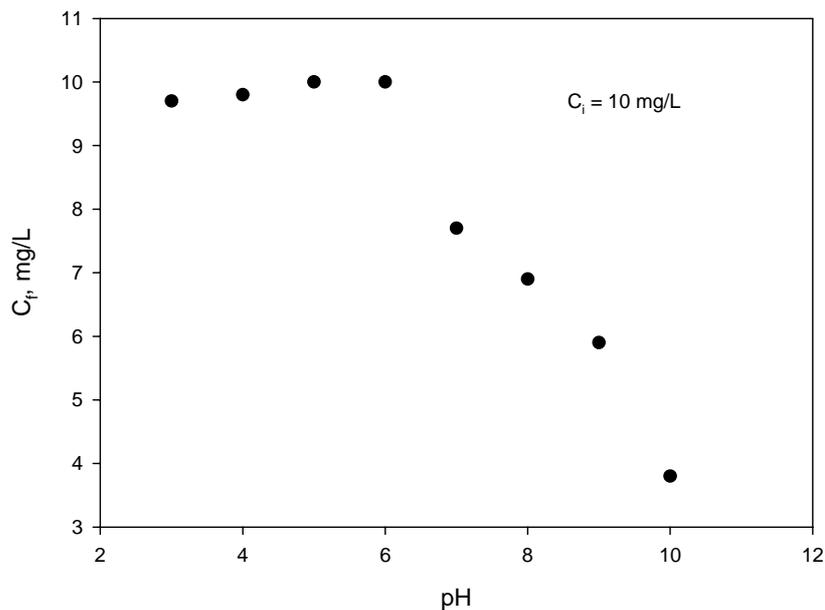


Figura 4.9. Concentración de cobre en disolución en función del pH, en ausencia de biosorbente.

Se observa cómo, a partir de pH 6, la concentración de cobre en disolución comienza a disminuir debido a la precipitación del cobre en forma de CuO . Con objeto de comprobar este efecto y conocer las especies que van a predominar en disolución en función del pH, se ha obtenido el diagrama de especiación del cobre en disolución en función del pH, para una concentración inicial de 10 mg/L (0,16 mM), que se muestra en la Figura 4.10.

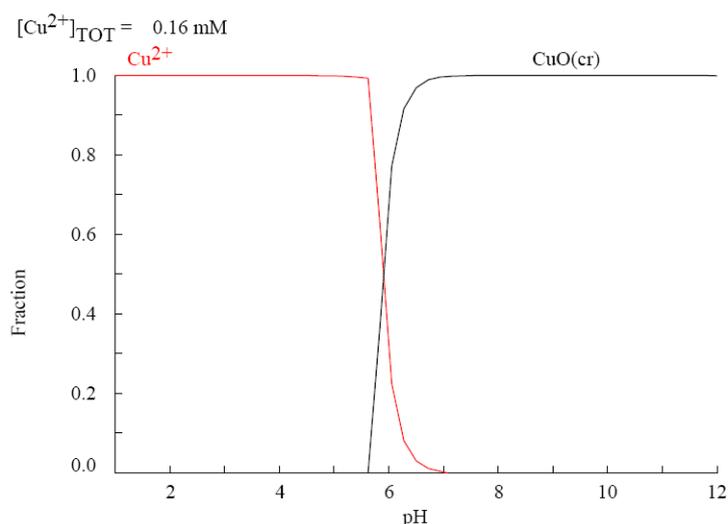


Figura 4.10. Diagrama de especies de cobre en disolución en función del pH.

Se observa que a valores de pH inferiores a 5, la especie predominante en disolución es Cu^{2+} , mientras que a valores de pH superiores a 7, el cobre se encuentra precipitado en forma de CuO , lo que coincide básicamente con los resultados obtenidos en el ensayo en blanco (Figura 4.9.).

Una vez conocido el comportamiento del cobre en disolución, se realizaron experimentos para comprobar el efecto del pH en la biosorción de Cu^{2+} con los cinco biosorbentes, utilizando una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/L con un tamaño de partícula $<1 \text{ mm}$, un tiempo de contacto de 120 min y variando el pH de 3 a 6. Todos los experimentos se han realizado manteniendo la temperatura constante en 25 °C. En la Figura 4.11. se ha representado el porcentaje de cobre retirado en función del pH.

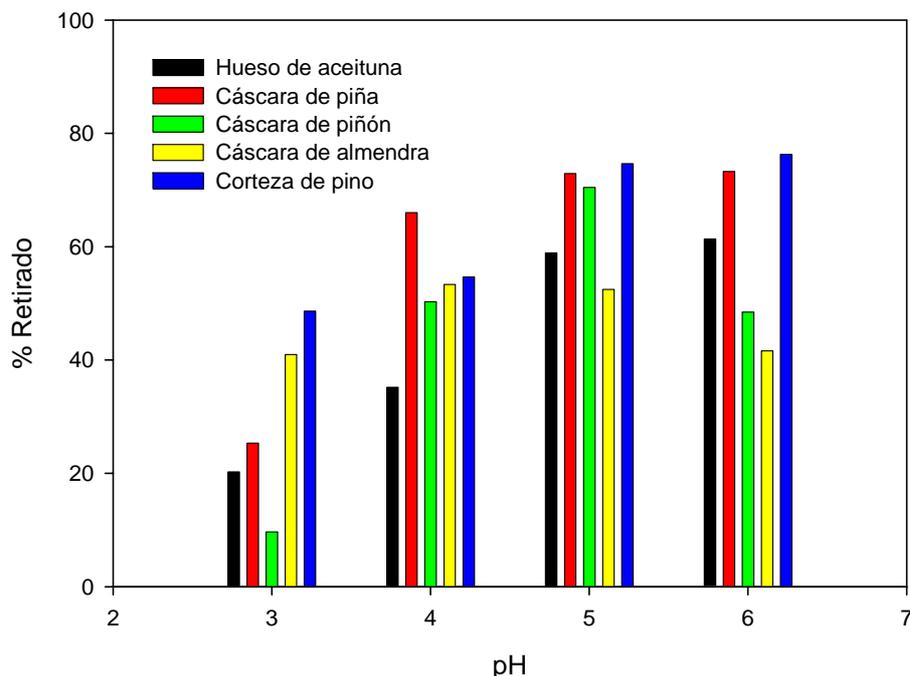


Figura 4.11. *Porcentaje de cobre retirado en función del pH para los cinco sólidos analizados.*

Se observa que el porcentaje de cobre retirado aumenta a medida que se eleva el pH del medio para todos los biosorbentes utilizados, hasta un valor de 5, siendo especialmente significativo este aumento en la cáscara de piñón y en la cáscara de piña. Posteriormente, se produce una ligera disminución en el porcentaje retirado cuando el pH se eleva a 6, excepto para la cáscara de piña y la corteza de pino.

Comparando el porcentaje retenido por los cinco biosorbentes, se observa que la cáscara de piña y la corteza de pino son los que presentan una mayor capacidad de retención de cobre en las condiciones experimentales usadas.

Estos resultados podrían indicar que la retención de los iones de cobre por los biosorbentes es debida principalmente a la atracción iónica entre los iones del metal y los grupos funcionales del biosorbente. En este sentido, a bajos valores de pH hay una competencia entre los iones H^+ y los iones del metal, mientras que a valores de pH elevados la retención puede disminuir debido a la competencia entre la formación de otras especies del metal y los lugares activos del biosorbente, la modificación en la carga superficial del sólido

y/o la precipitación de la sal correspondiente (Pagnanelli et al., 2003; Baytak y Türker, 2005; Oliveira et al., 2005).

Numerosos autores, han obtenido resultados similares en el estudio de la biosorción de cobre con diferentes materiales biosorbentes. Altun y Pehlivan (2007), indican que el porcentaje de adsorción de cobre con cáscara de nuez, avellana y almendra aumenta en el rango de pH de 2 a 6, mostrándose un máximo de adsorción a pH comprendido entre 5 y 6; Kazemipour et al. (2008), obtienen un aumento del 33 al 98 % en la retención de cobre con cáscara de nuez cuando el pH se eleva de 4 a 7; Basci et al. (2004), encuentran que la máxima eficiencia en la biosorción de cobre con cáscara de trigo se alcanza en un rango de pH comprendido entre 5 y 6.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se ha elegido un pH = 5 para el resto de los experimentos realizados ya que, por un lado, es el valor en el que todos los sólidos presentan una capacidad de retención de cobre máxima y, por otro, se evita trabajar a valores de pH en los que pueda existir una mayor posibilidad de que se produzca la precipitación del cobre.

4.2.3. *Efecto de la concentración de biosorbente*

Con objeto de determinar la cantidad de biosorbente necesaria para alcanzar la máxima eliminación de cobre, se han realizado experimentos con las condiciones indicadas anteriormente y variando la concentración de biosorbente de 1 a 40 g/L. Los resultados se muestran en la Figura 4.12.

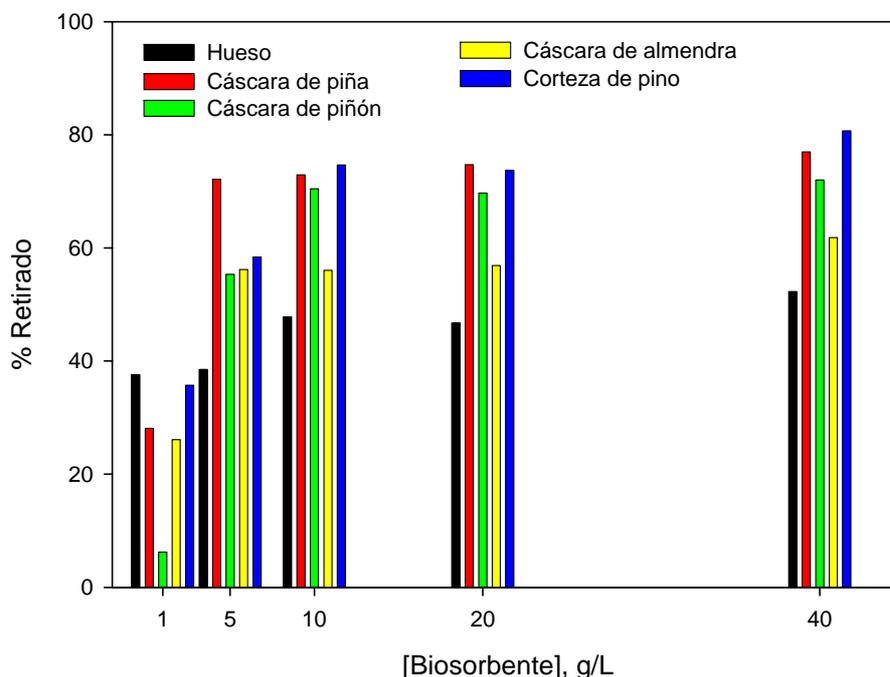


Figura 4.12. *Porcentaje de cobre retirado en función de la concentración de biosorbente para los cinco sólidos analizados.*

Se observa cómo, a medida que aumenta la concentración de biosorbente, se eleva el porcentaje de cobre retirado para todos los biosorbentes utilizados, hasta alcanzar un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 5 g/L para la cáscara de piña y la cáscara de almendra y para concentraciones superiores a 10 g/L para hueso de aceituna y cáscara de piñón. Para la corteza de pino, el porcentaje de cobre retirado aumenta ligeramente conforme aumenta la concentración de biosorbente en todo el rango ensayado. Este efecto de la concentración de biosorbente, es similar a la encontrada por diversos investigadores, estudiando la biosorción de cobre con diferentes sólidos sorbentes (Ho, 2003; Altun y Pehlivan, 2007; Ofomaja et al., 2009; Rathnakumar et al., 2009).

De acuerdo con los resultados obtenidos y con objeto de poder comparar los diferentes sólidos, se seleccionó una concentración de biosorbente de 10 g/L, ya que, excepto para la corteza de pino, el porcentaje de cobre se mantiene prácticamente constante con el aumento de la concentración de biosorbente.

4.2.4. Efecto del tiempo de contacto. Cinética de biosorción

La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción de metales pesados, es fundamental ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso, así como, servir de referencia para la evaluación del tiempo de residencia necesario para los procesos de biosorción en columna (Nasruddin, 2002).

Para estudiar el efecto del tiempo de contacto en la biosorción de cobre con los cinco sólidos sorbentes, se han realizado experimentos con una concentración inicial de Cu^{2+} de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/L, pH = 5, tamaño de partícula <1,00 mm y un tiempo total de contacto de 100 min. Los resultados se muestran en la Figura 4.13.

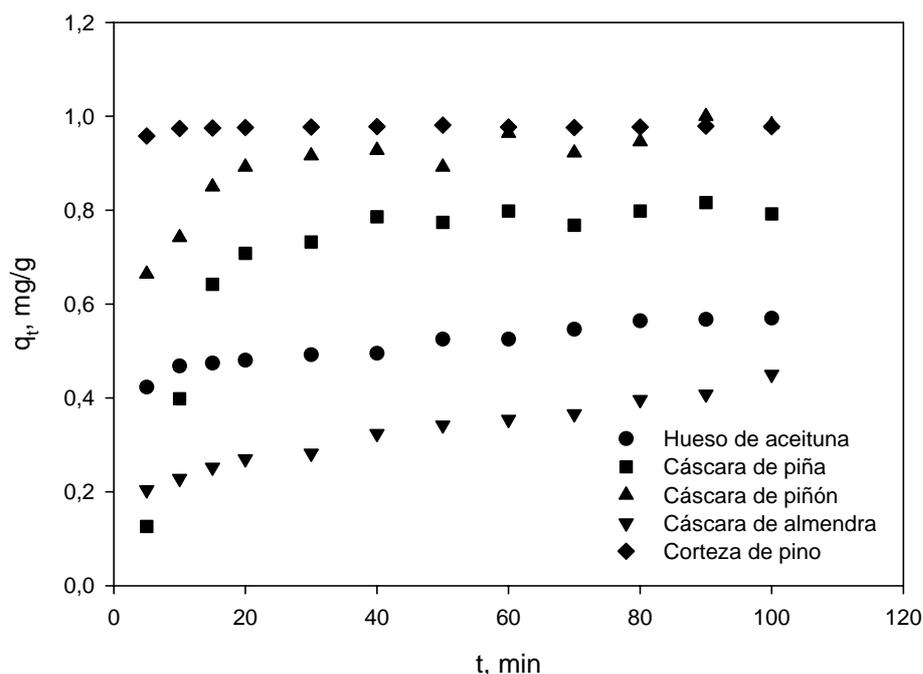


Figura 4.13. Capacidad de retención de cobre en función del tiempo de contacto para los cinco sólidos analizados.

El proceso de biosorción es rápido para todos los sólidos, ya que aproximadamente antes de los 20 minutos de tiempo de contacto se ha alcanzado más del 80 % de la capacidad máxima de retención. No obstante, existen diferencias significativas en cuanto a la rapidez del

proceso en los primeros minutos de contacto. Así, en el caso de la cáscara de piña y la cáscara de piñón, el proceso de biosorción es más lento, produciéndose un aumento progresivo de la capacidad de biosorción conforme aumenta el tiempo de contacto. Sin embargo, en el resto de los sólidos, el proceso inicial es mucho más rápido, ya que, en algunos casos, en los primeros cinco minutos de contacto se ha alcanzado el 60 % de la capacidad máxima, e incluso en el caso de la corteza de pino, a los diez minutos se alcanza la capacidad máxima de biosorción.

Estos resultados indican, que la forma de unión del metal a la superficie del sólido se produce de forma distinta en cada sólido, pudiendo ser una indicación de la naturaleza del proceso de biosorción que, en la mayor parte de los casos y dada la rapidez del proceso se deberá a uniones de tipo físico, así como, sugiere que la unión de los iones de cobre con los sitios activos tiene lugar preferentemente en la superficie del sólido, sin que predomina la difusión hacia el interior de la partícula (Mashitah et al., 1999; Belala et al., 2009).

Los resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores. Altun y Pehlivan (2007), encuentran un tiempo de equilibrio entre 20 y 60 min para la biosorción de cobre con cáscara de nuez, avellana y almendra; Ho (2003) indica que el tiempo de equilibrio para la biosorción de cobre con residuos de helecho es inferior a 60 minutos; Ofomaja et al. (2010), indican que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en la biosorción de cobre con cáscara de piña, es inferior a 15 minutos.

Para estudiar la cinética de biosorción de Cu^{2+} , se han seleccionado tres modelos que son muy utilizados en bibliografía para el ajuste de los resultados experimentales y la determinación de los parámetros cinéticos en procesos de biosorción. El estudio de la cinética de biosorción permite determinar la velocidad a la que los metales son retirados del medio acuoso, sirve de base para conocer el mecanismo que controla el proceso y es fundamental para seleccionar las condiciones óptimas de operación en el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes (Ho et al., 2001; King et al., 2007). A continuación se describen cada uno de los modelos empleados.

• Modelo de pseudo-primer orden

El modelo de pseudo-primer orden, también llamado ecuación de Lagergren (Lagergren 1898), considera que la velocidad de ocupación de los sitios de biosorción es proporcional al número de sitios no ocupados y puede ser formulado a partir de la siguiente ecuación

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4.17)$$

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

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

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (4.18)$$

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

• Modelo de pseudo-segundo orden

La cinética de pseudo-segundo orden está basada en la capacidad de biosorción de la fase sólida. Este modelo es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio margen de condiciones de operación y puede ser expresado mediante la siguiente ecuación (Ho y McKay, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2} (q_e - q_t)^2 \quad (4.19)$$

Donde q_e y q_t son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t , respectivamente, mg/g , y k_{s2} es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, $\text{g/mg}\cdot\text{min}$.

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.20)$$

Donde:

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

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

• Modelo de difusión intraparticular

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros de la partícula de adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea. Weber y Morris (1963) concluyeron que en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto. La difusión intraparticular se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la velocidad de difusión intraparticular. Este modelo ha sido utilizado por diferentes investigadores para determinar si la difusión intraparticular es la etapa controlante de la cinética del proceso (Allaboun y Abu Al-Rub, (2008); Sutherland y Venkobachar, (2010); Karaca et al., (2010))

Con base en lo anterior, la ecuación que define la difusión intraparticular viene dada por (Weber y Morris (1963)):

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (4.21)$$

Donde k_i (mg/g·min^{0.5}) es la constante de velocidad de difusión intraparticular y C una constante relacionada con el espesor de la capa límite.

Representando q_t frente a $t^{0.5}$ se pueden obtener, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, los parámetros del modelo.

Los resultados representados en la Figura 4.13. se han ajustado a los tres modelos descritos. En la Tabla 4.18. se recogen los valores de los parámetros de los modelos para cada uno de los sólidos analizados.

Tabla 4.18. *Parámetros cinéticos de los modelos para los cinco sólidos analizados.*

Modelo de pseudo-primer orden				
Biosorbente	k_1, min^{-1}	r^2		
Hueso de aceituna	0,0389	0,849		
Cáscara de piña	0,0339	0,724		
Cáscara de piñón	0,0389	0,955		
Cáscara de almendra	0,0194	0,977		
Corteza de pino	0,0130	0,517		
Modelo de pseudo-segundo orden				
Biosorbente	$q_e, \text{mg/g}$	$h, \text{mg/g}\cdot\text{min}$	$k_{s2}, \text{g/mg}\cdot\text{min}$	r^2
Hueso de aceituna	0,585	0,138	0,402	0,997
Cáscara de piña	0,832	0,0716	0,0817	0,956
Cáscara de piñón	1,003	0,303	0,302	0,997
Cáscara de almendra	0,459	0,0365	0,173	0,970
Corteza de pino	0,978	18,455	19,295	0,999
Modelo de difusión intraparticular				
Biosorbente	$k_i, \text{mg}\cdot\text{g}\cdot\text{min}^{0,5}$	$C,$	r^2	
Hueso de aceituna	0,0175	0,398	0,963	
Cáscara de piña	0,0218	0,605	0,750	
Cáscara de piñón	0,0334	0,677	0,771	
Cáscara de almendra	0,0293	0,134	0,984	
Corteza de pino	0,0014	0,966	0,416	

Se observa que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce los resultados experimentales, ya que en todos los casos se obtiene un valor de r^2 superior a 0,96. La capacidad de biosorción en el equilibrio, q_e , presenta un valor máximo de 1,003 mg/g para la cáscara de piñón, siendo muy similar al obtenido para la cáscara de piña y la corteza de pino; sin embargo, para la cáscara de almendra y el hueso de aceituna se obtiene una capacidad de biosorción aproximadamente la mitad de la de los otros biosorbentes. Estos

datos coinciden con los valores obtenidos experimentalmente, tal y como se muestra en la Figura 4.14., lo que confirma la validez del modelo.

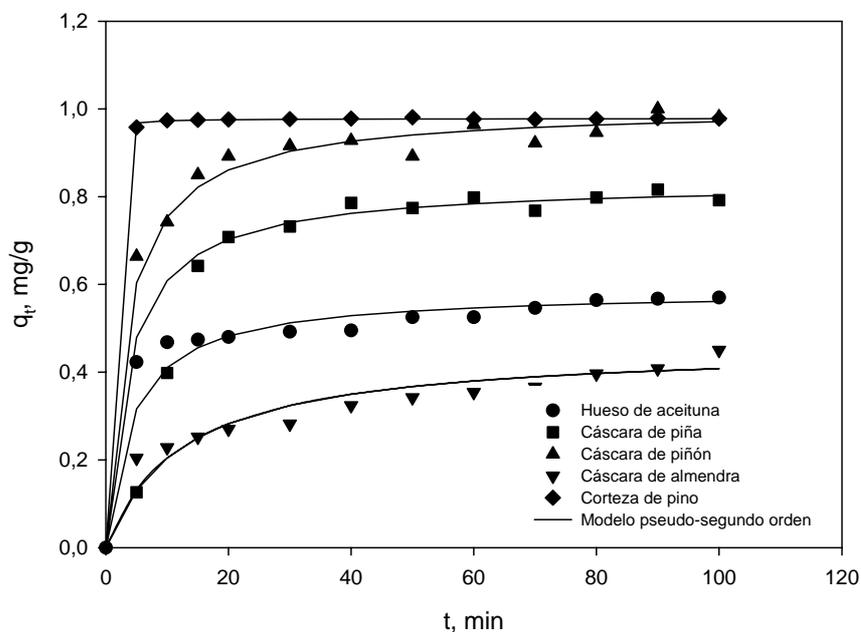


Figura 4.14. Capacidad de retención de cobre en función del tiempo de contacto para los cinco sólidos analizados. Valores experimentales y ajuste del modelo de pseudo-segundo orden

Por otra parte, la velocidad de sorción inicial, h , muestra que el proceso de biosorción es considerablemente más rápido para la corteza de pino, mientras que la cáscara de piña y la cáscara de almendra son los sólidos que presenta una menor velocidad inicial de biosorción. Este efecto también se pone de manifiesto con los valores de la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, k_{s2} .

4.2.5. Equilibrio de biosorción

Como ya se ha comentado, el proceso de biosorción tiene lugar entre una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente), que generalmente es agua, que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato), en este caso iones metálicos. Si existe una afinidad

del sorbente por el sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida. Este equilibrio de biosorción es descrito por modelos matemáticos (isotermas de sorción) que relacionan la cantidad retenida de sorbato y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio, a una temperatura constante (Ho et al., 2002).

Aunque son numerosos los modelos que aparecen en bibliografía para el estudio del equilibrio en los sistemas de biosorción (Volesky, 2003b), los más ampliamente utilizados son el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich. En este trabajo se han utilizado estos dos modelos, así como el modelo de Redlich-Peterson, que incorpora características de los dos primeros, para describir el equilibrio de biosorción de cobre con los cinco sólidos sorbentes estudiados.

Para ello, se han realizado experimentos variando la concentración inicial de Cu^{2+} de 10 a 300 mg/L; el tiempo de contacto se mantuvo en 120 min, y el pH en 5. Todos los ensayos se realizaron a una temperatura constante de 25 °C. En la Figura 4.15. se ha representado la capacidad de retención de cobre, q_e (mg de cobre retenido/g de sorbente), frente a la concentración de equilibrio de cobre en la fase líquida, C_e (mg/L), para los cinco sólidos sorbentes.

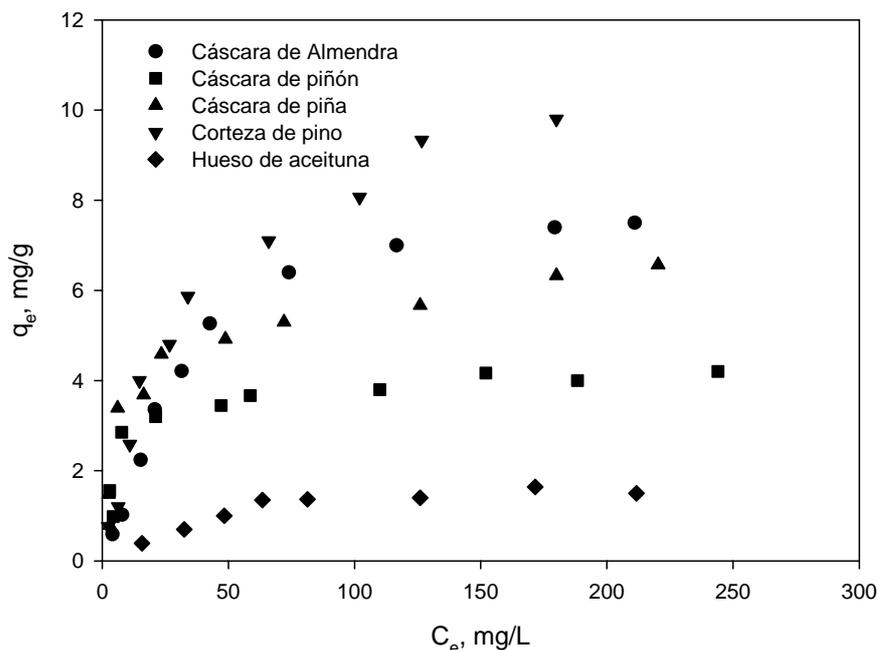


Figura 4.15. Capacidad de retención de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en la fase líquida para los cinco sólidos analizados.

Se observa como, a medida que aumenta la concentración inicial de cobre, se eleva la capacidad de sorción de los biosorbentes hasta alcanzar un valor prácticamente constante a concentraciones superiores a 100 mg/L para todos los sólidos, excepto para la corteza de pino que aumenta su capacidad de biosorción en todo el rango de concentraciones ensayado.

Por otra parte, si se comparan los cinco sólidos sorbentes, se pone de manifiesto que el hueso de aceituna presenta la capacidad de biosorción de cobre más baja, con un valor próximo a 1,5 mg/g, mientras que la corteza de pino es el sólido que mayor capacidad de biosorción de cobre presenta, alcanzado un valor de 9,8 mg/g. El resto de sólidos se encuentra en valores intermedios, así la cáscara de almendra presenta una capacidad de biosorción máxima de 7,5 mg/g, la cáscara de piña de 6,5 mg/g y la cáscara de piñón de 4,2 mg/g.

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

• Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir (Langmuir, 1918) fue originariamente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido generalmente utilizado para estudiar la sorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo, la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio (Davis et al., 2003). La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (4.22)$$

Donde:

q_e es la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente, mg/g.

C_e es la concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida, mg/L.

q_m y b son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g, y con la afinidad entre el sorbente y el sorbato, l/mg, respectivamente.

Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.23)$$

Por lo que representando C_e/q_e frente a C_e , se obtendría una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinarían los valores de los parámetros q_m y b .

En la Figura 4.16. se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir para las tres temperaturas ensayadas y en la Tabla 4.19. los valores obtenidos para los parámetros de este modelo.

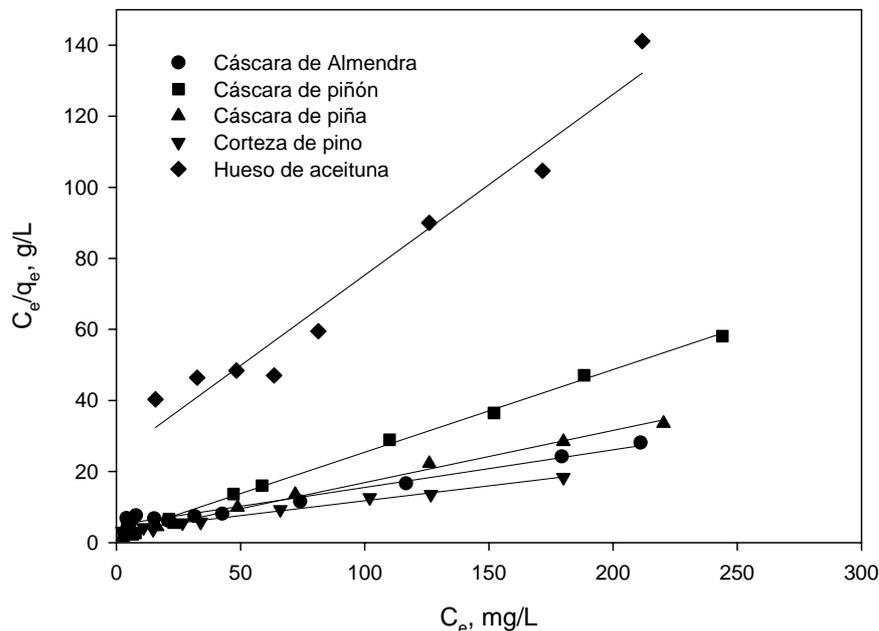


Figura 4.16. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir para los cinco sólidos analizados.

Tabla 4.19. Parámetros del modelo de Langmuir para los cinco sólidos analizados.

Biosorbente	q_m , mg/g	b , L/mg	r^2
Cáscara de almendra	9,438	0,0215	0,980
Cáscara de piñón	4,293	0,110	0,997
Cáscara de piña	6,808	0,0670	0,993
Corteza de pino	11,935	0,0247	0,983
Hueso de aceituna	1,965	0,0208	0,961

El modelo de Langmuir reproduce de forma aceptable los resultados experimentales para los cinco sólidos sorbentes, como se pone de manifiesto por los valores de r^2 obtenidos.

Si se comparan los cinco biosorbentes se observa que, como se había puesto de manifiesto anteriormente, el hueso de aceituna es el sólido con menor valor de la capacidad de biosorción de cobre máxima, 1,965 mg/g, mientras que el máximo valor se ha obtenido usando corteza de pino, 11,935 mg/g. El resto de sólidos presentan valores de la capacidad máxima de biosorción comprendidos entre estos dos valores.

Con respecto al parámetro que relaciona la afinidad del sorbente por el sorbato, b , se observa que la cáscara de piñón y la cáscara de piña son los sólidos que más afinidad presentan por el cobre (mayor valor de b), mientras que el resto de los sólidos presentan valores similares de este parámetro.

Los valores encontrados por otros investigadores para la capacidad máxima de sorción son muy diversos, dependiendo fundamentalmente del tipo de biosorbente empleado y de las condiciones de operación. En la Tabla 4.20. se recogen algunos de los resultados encontrados en bibliografía para la eliminación de Cu^{2+} usando diferentes sólidos sorbentes.

Tabla 4.20. *Valores de la capacidad máxima de biosorción de cobre con diferentes materiales biosorbentes obtenidos por diversos autores.*

Biosorbente	q_m , mg/g	Temperatura de trabajo, °C/pH	Referencia
Residuos de zanahoria	32,74	25/5,0	Nasernejad et al. (2005)
Cáscara de almendra	3,62	25/6,0	Altun and Pehlivan (2007)
Cáscara de nuez	6,74		
Cáscara de avellana	6,65		
Cáscara de arroz	33,58	30/5,5	Wang y Qin (2005)
Cáscara de naranja	44,28		Feng et al. (2009)
Residuos de la industria del te	8,64		Çay et al. (2004)
Corteza de castaño	12,56	20/5,0	Yao et al. (2010)
	12,42	30/5,0	
	12,32	40/5,0	
Cáscara de granada	1,32	26/5,8	El-Ashtouky et al. (2008)
Residuos de la pulpa de remolacha azucarera	31,4	25/4,0	Aksu y İsoğlu (2005)
	24,6	35/4,0	
	19,9	45/4,0	
Residuos del algodón	11,4	40/5,0	Ozsoy y Kumbur (2006)
Polvo de piña	6,80	18/5,0	Ofojama et al. (2010)
Corteza de castaño	4,80	40/4,8	Vázquez et al. (2009)
Residuo de naranja amarga	21,17	30/5,0	Khormaei et al. (2007)
<i>Ipomea Carnea</i>	7,65	20/6,0	Miranda et al. (2010)
Cáscara de almendra	9,44	25/5,0	En este trabajo
Cáscara de piña	6,81		
Cáscara de piñón	4,29		
Corteza de pino	11,94		
Hueso de aceituna	1,97		

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

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_i} \quad (4.24)$$

Donde:

b es la constante de Langmuir.

C_i es la concentración inicial de Cu^{2+} , mg/L.

La constante R_L indica el tipo de isoterma, de forma que para valores comprendidos entre 0 y 1, si la sorción es favorable (McKay et al., 1982; Aravindhan et al., 2004 y Namasivayam y Höll, 2004). En la Figura 4.17. se han representado los valores de R_L en función de la concentración inicial de cobre para los cinco biosorbentes. Se observa como dichos valores se encuentran comprendidos entre 0 y 1 para todas las condiciones de operación empleadas lo que indica que la retención de Cu^{2+} con estos sólidos es un proceso favorable.

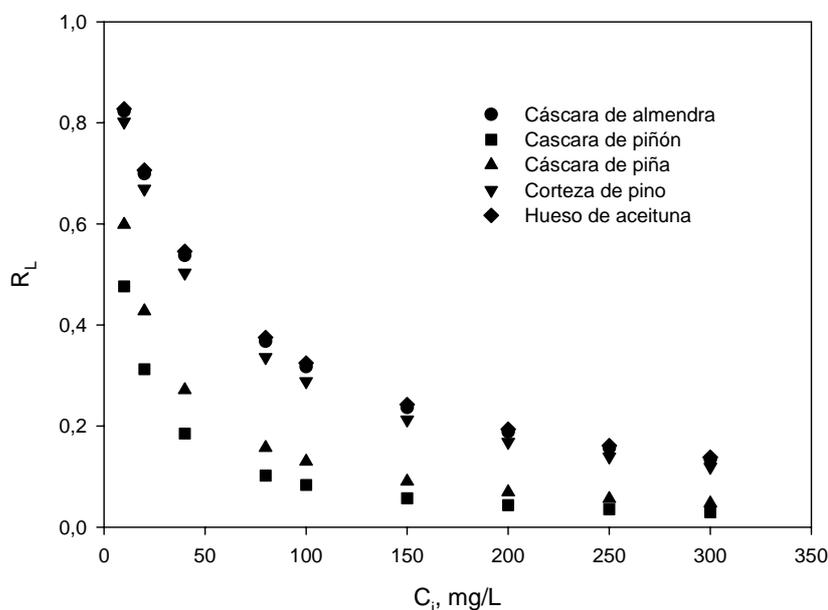


Figura 4.17. Valores del factor de separación frente a la concentración inicial de cobre para los cinco sólidos analizados.

• Isoterma de Freundlich

En 1906 Freundlich, estudiando la sorción de un material en carbón de origen animal, encuentra una relación de tipo potencial entre el soluto sorbido y la concentración de equilibrio que puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.25)$$

Donde:

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

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

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

Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.26)$$

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

Este modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.

En la Figura 4.18. se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich para los cinco sólidos sorbentes y en la Tabla 4.21. los valores obtenidos para los parámetros de este modelo.

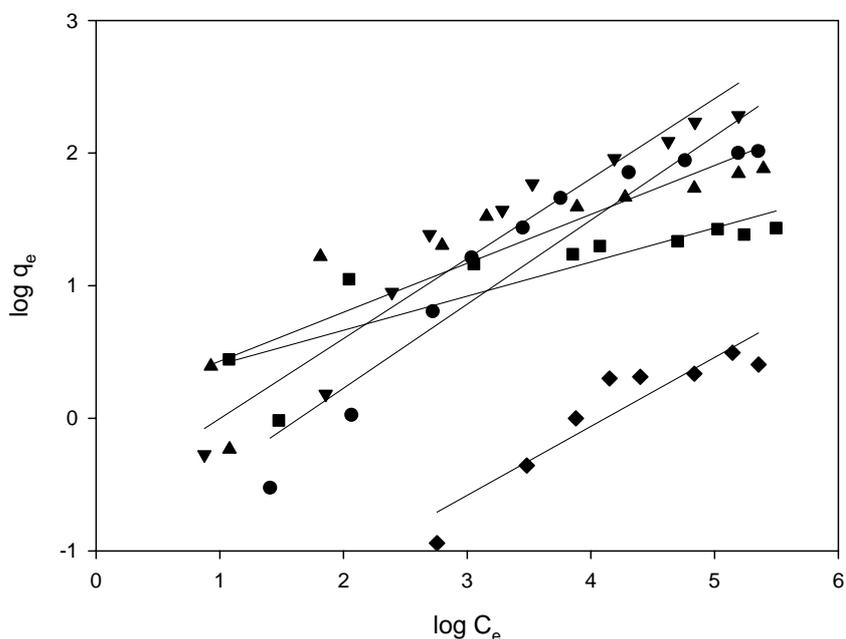


Figura 4.18. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Freundlich para los cinco sólidos analizados.

Tabla 4.21. Parámetros del modelo de Freundlich para los cinco sólidos analizados.

Biosorbente	$K_F, (\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$	n	r^2
Cáscara de almendra	0,353	1,58	0,899
Cáscara de piñón	1,159	3,88	0,742
Cáscara de piña	1,064	2,71	0,785
Corteza de pino	0,546	1,66	0,932
Hueso de aceituna	0,118	1,92	0,859

Como se pone de manifiesto por los valores de r^2 obtenidos, el modelo de Freundlich no reproduce de forma aceptable los resultados experimentales para ninguno de los sólidos analizados. No obstante, se puede decir que el proceso de biosorción de cobre es favorable con los cinco biosorbentes, ya que el valor de $1/n$ se encuentra comprendido entre 1,0 y 10,0 (McKay et al., 1982; Lyubchik et al., 2004 y Namasivayam y Höll, 2004).

• Isoterma de Redlich-Peterson

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

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g} \quad (4.27)$$

Donde:

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

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

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e} \quad (4.28)$$

Y cuando g = 0 resulta la ley de Henry:

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B} \quad (4.29)$$

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

En la Tabla 4.22. se recogen los valores de las constantes y los parámetros de ajuste (sumatoria de las desviaciones al cuadrado, s² y r²) obtenidos para este modelo.

Tabla 4.22. *Parámetros del modelo de Redlich-Peterson para los cinco sólidos analizados.*

Biosorbente	A	B	g	r ²	s ²
Cáscara de almendra	0,242	0,026	1,00	0,985	0,946
Cáscara de piñón	0,713	0,195	0,97	0,907	1,004
Cáscara de piña	0,878	0,212	0,91	0,950	1,729
Corteza de pino	0,354	0,044	0,93	0,987	1,233
Hueso de aceituna	0,0426	0,0213	1,00	0,921	0,103

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

Con objeto de comparar conjuntamente el ajuste de los resultados a los tres modelos utilizados, en las Figuras 4.19., 4.20. y 4.21. se han representado los datos experimentales y los resultados obtenidos del ajuste de las tres isotermas. Puede observarse con claridad que, de acuerdo con lo indicado anteriormente, el modelo de Langmuir es el que mejor reproduce los resultados experimentales para las tres temperaturas utilizadas, y que el modelo de Redlich-Peterson resulta prácticamente coincidente con el modelo de Langmuir para todos los sólidos sorbentes analizados.

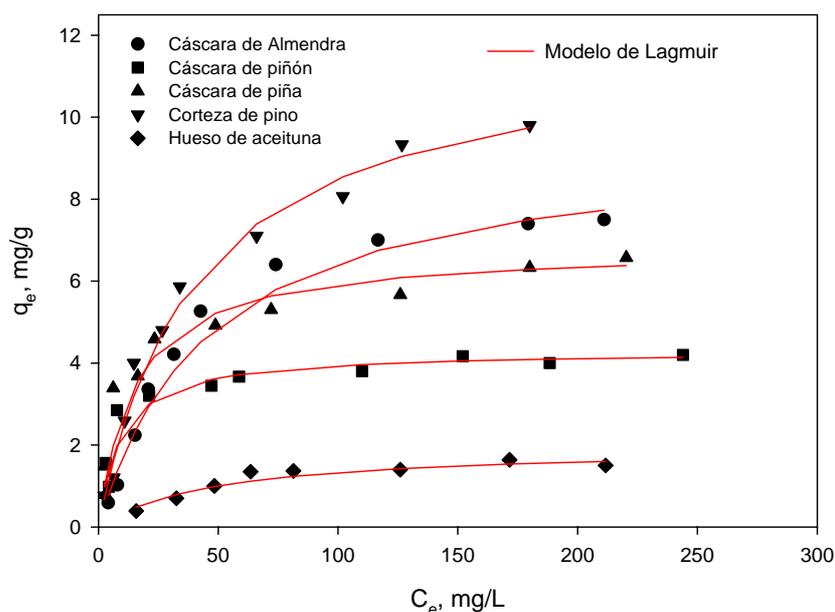


Figura 4.19. Resultados experimentales y ajuste de los mismos con el modelo de Langmuir para los cinco sólidos analizados.

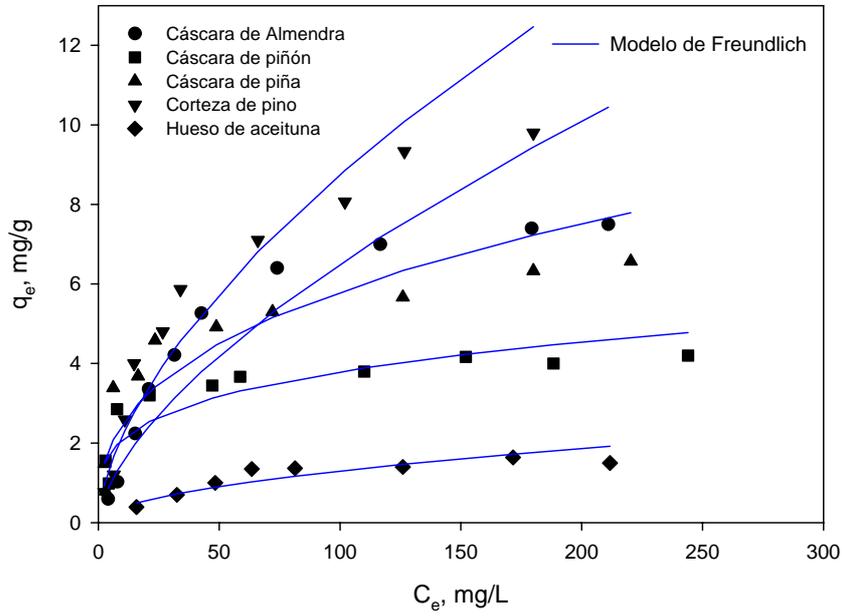


Figura 4.20. Resultados experimentales y ajuste de los mismos con el modelo de Freundlich para los cinco sólidos analizados.

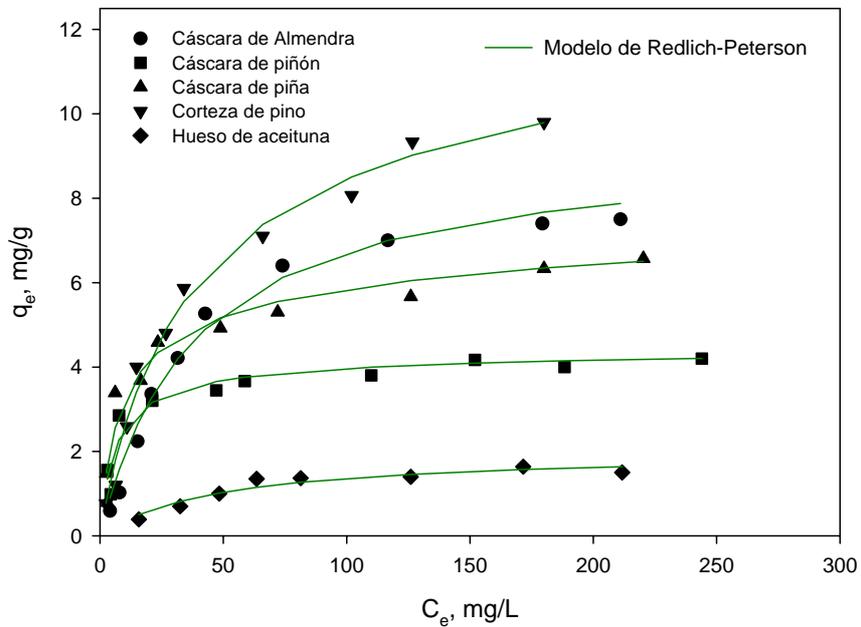


Figura 4.21. Resultados experimentales y ajuste de los mismos con el modelo de Redlich-Peterson.

4.3. Ensayos de biosorción en continuo

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

Una curva de ruptura típica es la que se muestra en la Figura 4.22. y representa la relación entre las concentraciones de contaminante a la salida y a la entrada de la columna frente al tiempo o al volumen circulado. La zona de transferencia de materia es la superficie del lecho en la que ocurre la sorción. El fluido entra en la columna y circula a través de un lecho que no contiene soluto de forma que, cuando entra en contacto con el sorbente, el soluto es rápidamente retenido durante el primer contacto. Este fluido abandona la columna prácticamente libre de iones metálicos. Cuando el volumen de fluido comienza a atravesar la columna, empieza a definirse una zona de transferencia de materia que varía desde el 0 % de la concentración inicial (correspondiente al sorbente sin soluto) hasta el 100 % de la concentración inicial (correspondiente a la saturación total). De esta forma, cuando el metal ya no puede ser retenido completamente, comienza a aparecer en el fluido que abandona la columna. En el momento en que la concentración de metal en el efluente alcanza un determinado valor, generalmente relacionado con el límite de vertido permitido para ese metal, se llega al llamado punto de ruptura y se corresponde con un tiempo llamado tiempo de servicio o de ruptura, t_r , que permite determinar el volumen de efluente tratado. A partir de este punto, la representación muestra la evolución de la concentración durante el tiempo de funcionamiento de la columna, lo que se corresponde con la llamada curva de ruptura.

Cuando, en la zona de transferencia, el sorbente de la columna queda totalmente saturado, las concentraciones de entrada y salida del efluente de la columna son iguales.

Desde un punto de vista práctico, el tiempo al que ocurre la saturación, t_s , se establece cuando la concentración en el efluente es superior a un valor comprendido entre el 90 % y el 95 % de la concentración inicial.

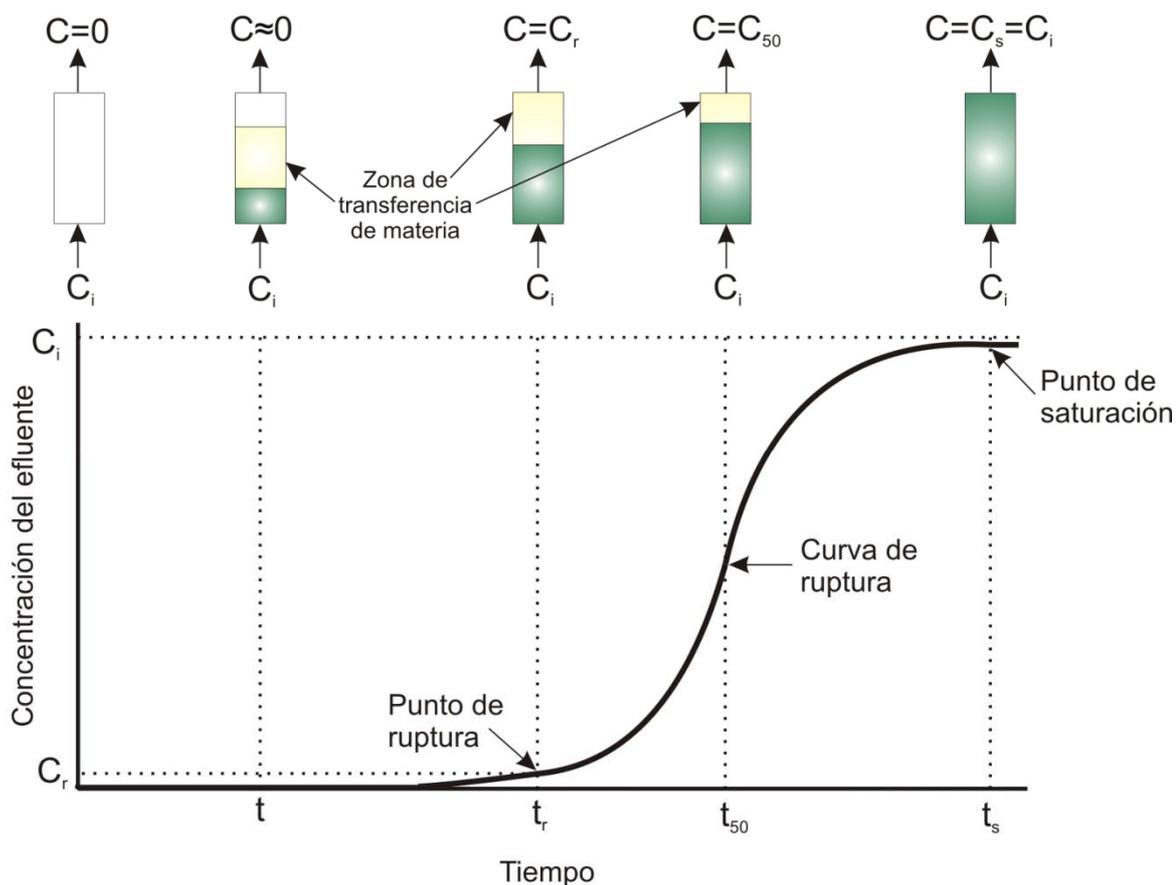


Figura 4.22. Relación de las concentraciones a la entrada y salida de la columna frente al tiempo.

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

En este trabajo se ha estudiado la biosorción de Cu (II), utilizando una columna de lecho fijo descrita en el Apartado 3.4.3., y se han aplicado varios modelos que permiten

describir la curva de ruptura y determinar los principales parámetros que definen el comportamiento de dicho proceso de biosorción.

4.3.1. Modelos matemáticos

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

$$V_{ef} = Q t_{total} \quad (4.30)$$

Donde:

t_{total} es el tiempo total, min

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

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

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_R dt \quad (4.31)$$

Donde:

C_R es la concentración de metal retenido, mg/L

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

$$m_{total} = \frac{C_i Q t_{total}}{1000} \quad (4.32)$$

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

$$\% \text{ Retenido} = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} 100 \quad (4.33)$$

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

$$q_e = \frac{q_{\text{total}}}{m} \quad (4.34)$$

$$C_e = \frac{m_{\text{total}} - q_{\text{total}}}{V_{\text{ef}}} 1000 \quad (4.35)$$

Donde:

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

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

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

4.3.1.1. Modelo de Adams-Bohart

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

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -k_{AB} N C \quad (4.36)$$

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = -\frac{k_{AB}}{v} N C \quad (4.37)$$

Donde:

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

N es la capacidad de sorción volumétrica, mg/L

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

v es la velocidad de flujo lineal, cm/min

Z es la altura de relleno en la columna, cm

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

$$N' = \frac{N}{N_0}; \quad C' = \frac{C}{C_i}; \quad Z' = \frac{k_{AB} N_0 Z}{v} \quad \text{y} \quad t' = k_{AB} C_i t \quad (4.38)$$

y sus derivadas que serán las siguientes,

$$\partial N' = \frac{\partial N}{N_0}; \quad \partial C' = \frac{\partial C}{C_i}; \quad \partial Z' = \frac{k_{AB} N_0}{v} \partial Z \quad \text{y} \quad \partial t' = k_{AB} C_i \partial t \quad (4.39)$$

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

$$\frac{\partial N'}{\partial t'} = -N' C' \quad (4.40)$$

$$\frac{\partial C'}{\partial Z'} = -N' C' \quad (4.41)$$

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

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

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

Se obtiene la siguiente expresión:

$$C' = \frac{e^{t'}}{e^{Z'} - 1 + e^{t'}} \quad (4.42)$$

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

$$\frac{C}{C_i} = \frac{e^{k_{AB} C_i t}}{e^{\frac{k_{AB} N_0 Z}{v}} - 1 + e^{k_{AB} C_i t}} \quad (4.43)$$

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

$$\frac{C}{C_i} = e^{k_{AB} C_i t - \frac{k_{AB} N_0 Z}{v}} \quad (4.44)$$

4.3.1.2. Modelo de Thomas

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

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

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q_0 m - C_i V_{ef})\right)} \quad (4.45)$$

Donde:

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

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

4.3.1.3. Modelo de Yoon y Nelson

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

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

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

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

Y el modelo quedaría representado por la siguiente ecuación:

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

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

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

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

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

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

Donde:

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

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

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

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

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

Finalmente, hay que indicar que la ecuación del modelo de Yoon y Nelson es matemáticamente análoga a la ecuación que representa el modelo de Thomas (ecuación 4.45).

4.3.1.4. Modelo Dosis-Respuesta

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

La ecuación general que representa este modelo es la siguiente:

$$Y = b_0 - \frac{b_0}{1 + \left(\frac{X}{b_2}\right)^{b_1}} \quad (4.52)$$

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

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

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{ef}}{b}\right)^a} \quad (4.53)$$

Cuando la retención alcanzada es del 50 % la ecuación 4.53 puede escribirse como:

$$0,5 = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{ef(50\%)}}{b}\right)^a} \quad (4.54)$$

Y por tanto:

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

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

De acuerdo con el modelo de Thomas (ecuación 4.45), puede determinarse que $V_{ef(50\%)} = q_0 m / C_i$, y, por tanto el modelo de Dosis-Respuesta quedaría representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i V_{ef}}{q_0 m}\right)^a} \quad (4.56)$$

Este modelo tiene una importancia relativa ya que describe, normalmente, la curva completa de ruptura con gran exactitud. Sin embargo, es difícil relacionar el parámetro empírico “a” con las condiciones experimentales, por lo que resulta prácticamente imposible la realización de un cambio de escala del sistema (Yan et al., 2001).

4.3.2. *Biosorción de Cu^{2+} en columna de relleno*

4.3.2.1. *Influencia del caudal de alimentación*

Para estudiar la biosorción de Cu^{2+} en una columna de relleno, se ha utilizado el dispositivo experimental descrito en el Apartado 3.4.3. de esta Memoria. En primer lugar, se ha analizado la influencia del caudal de alimentación a la columna, para lo que se han fijado el resto de parámetros de operación, de acuerdo con lo obtenido en los estudios realizados en discontinuo y los datos consultados en bibliografía: concentración inicial de Cu^{2+} , 40 mg/L; pH, 5; tiempo de contacto, 225 min y masa de biosorbente, 5 g (equivalente a 4,4 cm de altura de relleno). Hay que indicar que, en el caso particular de la corteza de pino, la masa de biosorbente equivalente a una altura de relleno de 4,4 cm es aproximadamente la mitad que en el resto de los sólidos, por lo que en todos los experimentos se ha utilizado una masa de biosorbente de 5 g para hueso de aceituna, cáscara de almendra, cáscara de piña y cáscara de piñón, y de 2,5 g para la corteza de pino.

Por otra parte, para todos los ensayos que se han realizado en continuo, el tiempo cero se ha asignado a la salida de la columna en la toma de muestras, con objeto de que todos los experimentos tuvieran el mismo punto de referencia. Sin embargo, habría que tener en cuenta que el tiempo que tarda el fluido en atravesar inicialmente la columna es distinto y además varía en función del caudal y de la altura de relleno empleados.

En las Figuras 4.23 a 4.27 se han representado los resultados obtenidos para tres caudales de alimentación, 2, 4 y 6 mL/min, para cada uno de los biosorbentes.

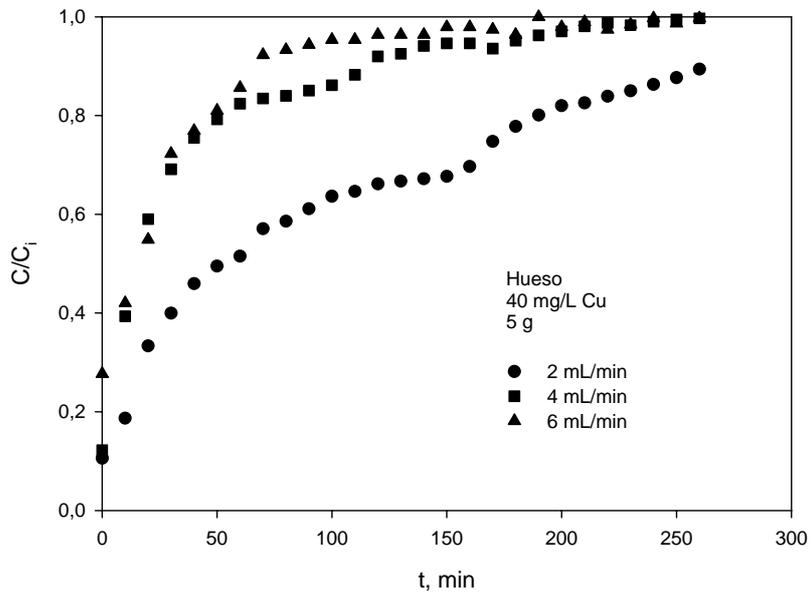


Figura 4.23. Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con hueso de aceituna en columna de relleno, para una concentración inicial de 40 mg/L.

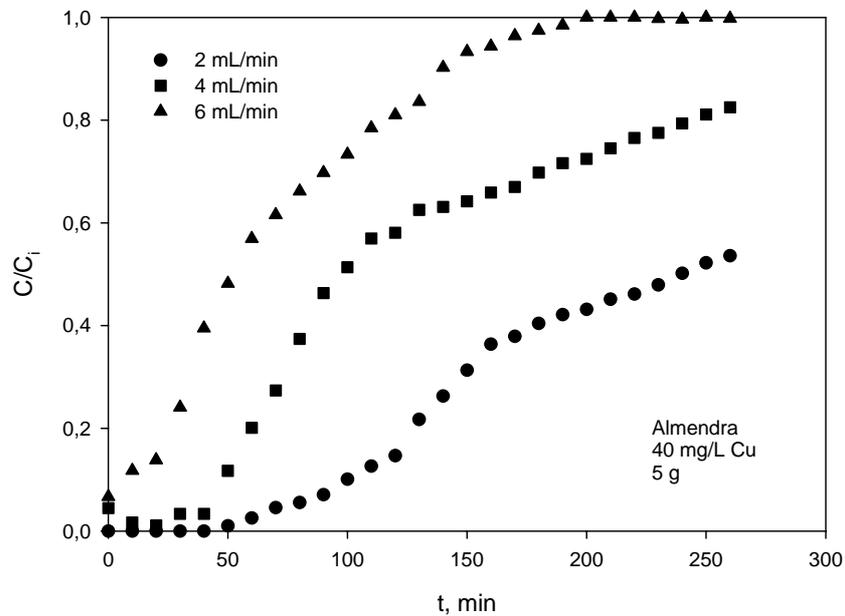


Figura 4.24. Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de almendra en columna de relleno, para una concentración inicial de 40 mg/L.

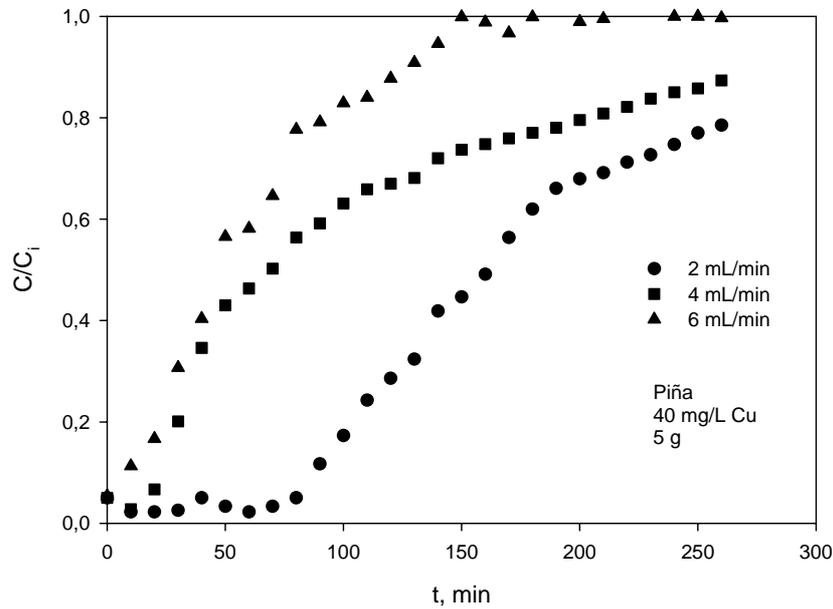


Figura 4.25. Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de piña en columna de relleno, para una concentración inicial de 40 mg/L.

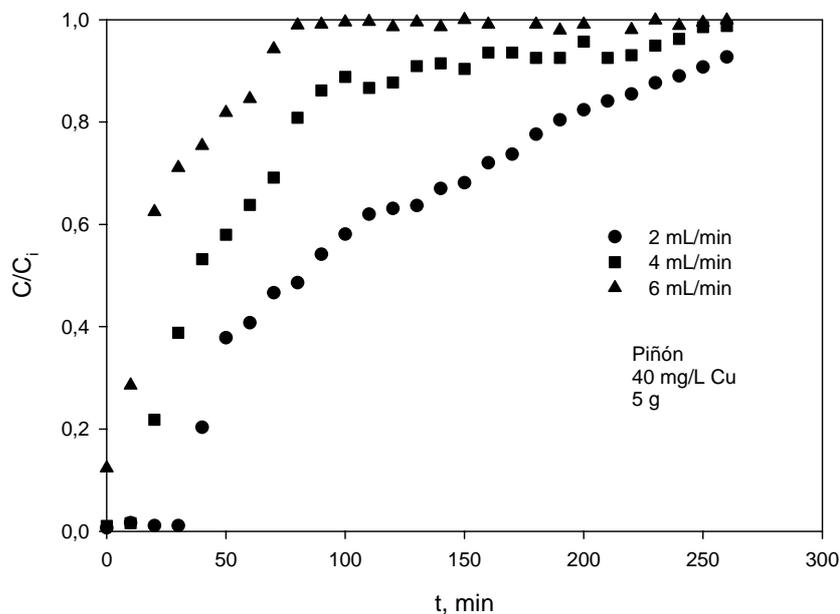


Figura 4.26. Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de piñón en columna de relleno, para una concentración inicial de 40 mg/L.

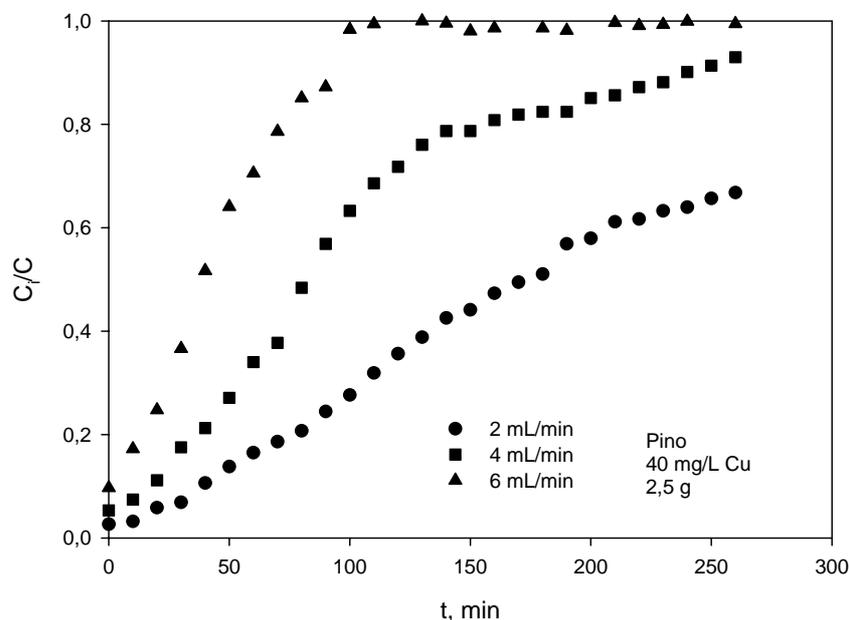


Figura 4.27. Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con corteza de pino en columna de relleno, para una concentración inicial de 40 mg/L.

Se observa cómo, a medida que disminuye el caudal aumenta la retención de Cu^{2+} para todos los sólidos, alcanzándose la saturación en la columna en todos los casos cuando el caudal es 6 mL/min y para hueso y piñón también con un caudal de 4 mL/min. Sin embargo, para un caudal de 2 mL/min habría que prolongar el tiempo de contacto para conseguir la saturación. Así mismo, el tiempo de servicio o ruptura (si se considera que se alcanza cuando la concentración en el efluente tiene un valor entre 1 y 2 mg/L), aumenta a medida que disminuye el caudal, encontrándose valores muy distintos para cada uno de los biosorbentes ensayados. Así, con un caudal de 2 mL/min, para la almendra y la piña el tiempo de ruptura sobrepasa los 50 min, para el piñón éste tiempo tiene un valor próximo a 40 min, y para el hueso de aceituna y la corteza de pino prácticamente coincide con el inicio del funcionamiento de la columna. Estas diferencias en el comportamiento de los biosorbentes ya se habían puesto de manifiesto en el estudio de biosorción en discontinuo (Apartado 4.2.) y puede estar relacionado con las diferencias en sus características superficiales (Apartado 4.1.).

Con objeto de verificar y comparar estos resultados, se han realizado experimentos variando la concentración inicial de cobre y manteniendo el resto de condiciones

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

experimentales. En las Figuras 4.28. a 4.32. se han representado, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos cuando la concentración inicial de Cu^{2+} es 100 mg/L.

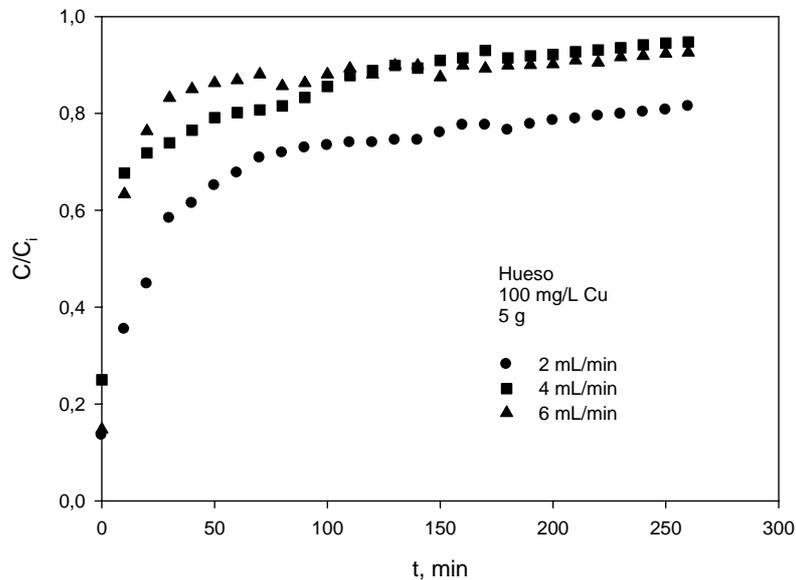


Figura 4.28. Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con hueso de aceituna en columna de relleno, para una concentración inicial de 100 mg/L.

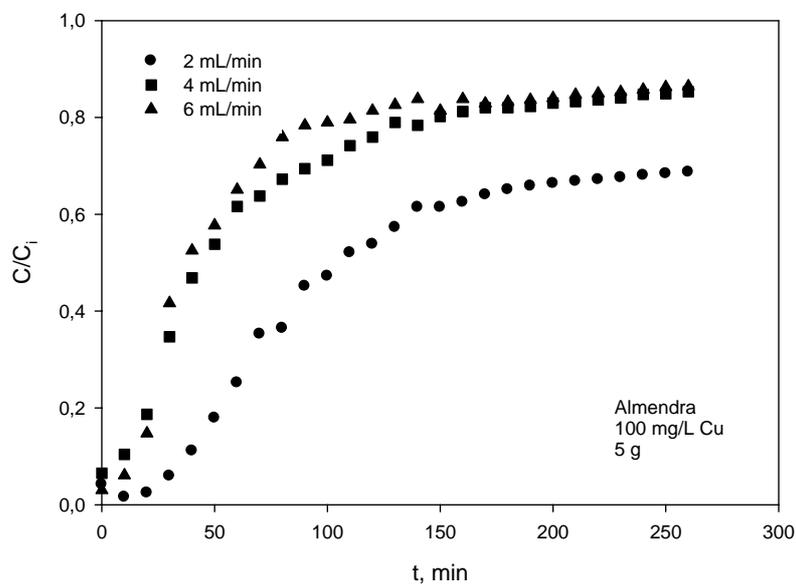


Figura 4.29. Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de almendra en columna de relleno, para una concentración inicial de 100 mg/L.

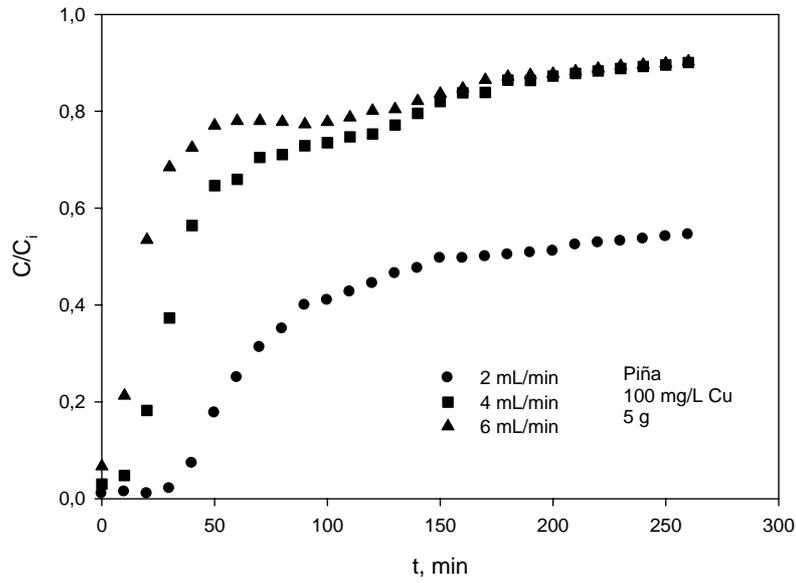


Figura 4.30. Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de piña en columna de relleno, para una concentración inicial de 100 mg/L.

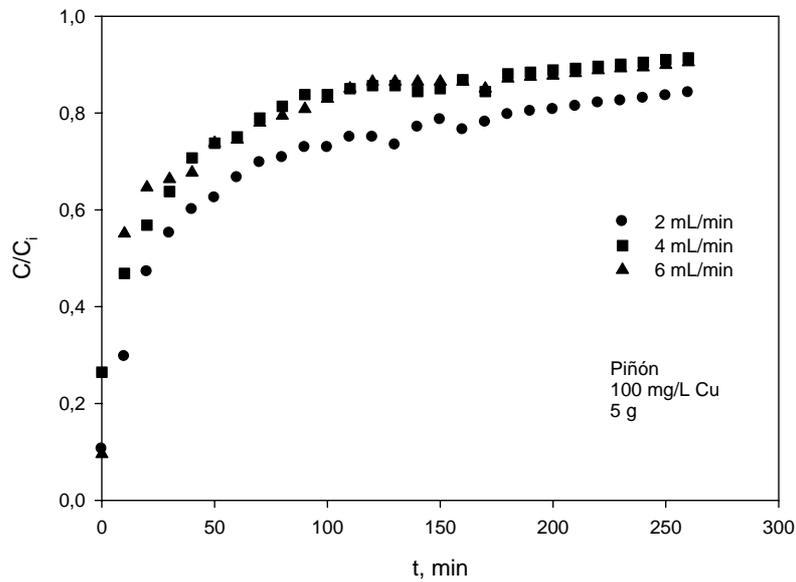


Figura 4.31. Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con cáscara de piñón en columna de relleno, para una concentración inicial de 100 mg/L.

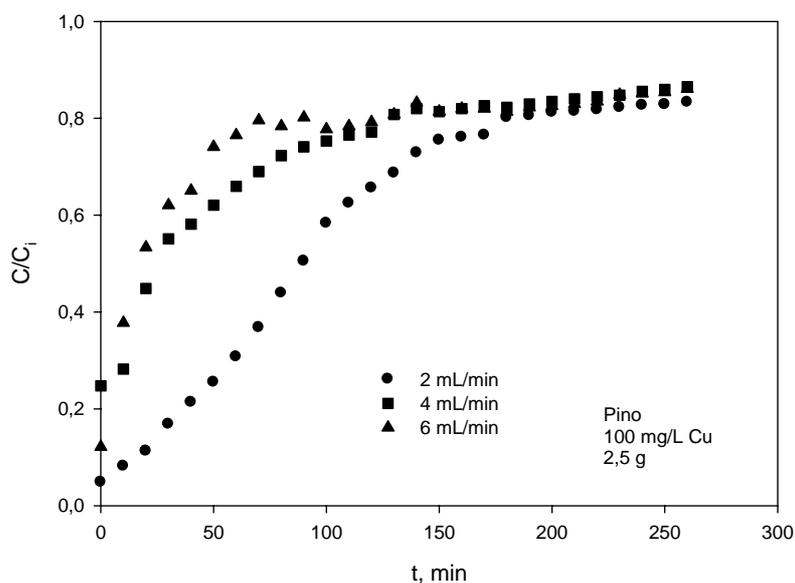


Figura 4.32. *Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu con corteza de pino en columna de relleno, para una concentración inicial de 100 mg/L.*

Se observa que, al aumentar la concentración inicial de cobre, el comportamiento con respecto a la variación del caudal es similar al obtenido con 40 mg/L, aunque, como era de esperar, a medida que se eleva la concentración no se consigue retirar inicialmente, en algunos casos, todo el cobre presente en la disolución y se alcanza más rápidamente la saturación de la columna. Estos resultados son similares a los encontrados por otros investigadores en sistemas de biosorción en columna para diferentes metales pesados y utilizando distintos materiales biosorbentes (Brady et al., 1999; Baytak y Türker, 2005; Vijaraghavan et al., 2005).

Estos resultados indican que, desde el punto de vista de operación de la columna, los mejores resultados se obtienen con un caudal de 2 mL/min ya que se consigue que el tiempo de ruptura sea mayor y, por tanto, se produzca una mayor retención de Cu^{2+} .

4.3.2.2. Influencia de la altura de relleno

La retención de metales en una columna de lecho fijo depende, entre otros factores, de la cantidad de sólido sorbente utilizada, o lo que es lo mismo, de la altura de relleno con la

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

que trabaja la columna. Por ello, se ha analizado el efecto que la cantidad de sólido (altura de relleno) tiene en el proceso de biosorción de Cu^{2+} , para lo cual se han realizado experimentos con dos cantidades de biosorbente, equivalentes a dos alturas de relleno, 5 g (2,5 para la corteza de pino) equivalentes a 4,4 cm y 15 g (7,5 para la corteza de pino) equivalentes a 13,4 cm. De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, se ha seleccionado un caudal de 2 mL/min y se han mantenido dos concentraciones iniciales de Cu^{2+} , 40 mg/L y 100 mg/L. Los resultados se muestran en las Figuras 4.33. a 4.37.

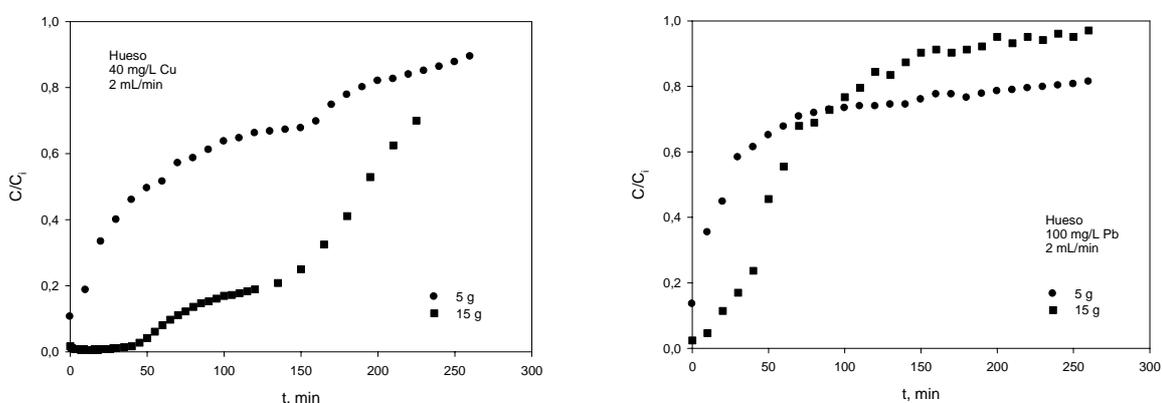


Figura 4.33. Influencia de la altura de relleno en la biosorción de Cu en columna de relleno con hueso de aceituna.

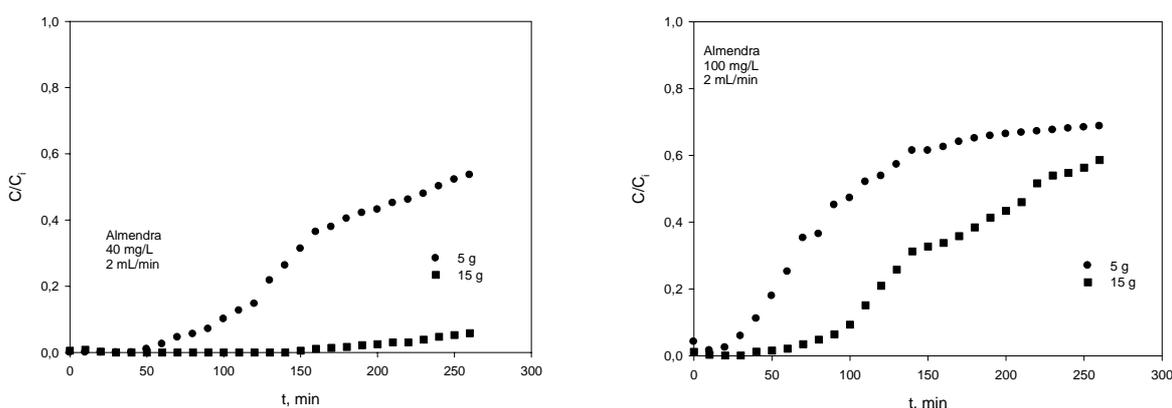


Figura 4.34. Influencia de la altura de relleno en la biosorción de Cu en columna de relleno con cáscara de almendra.

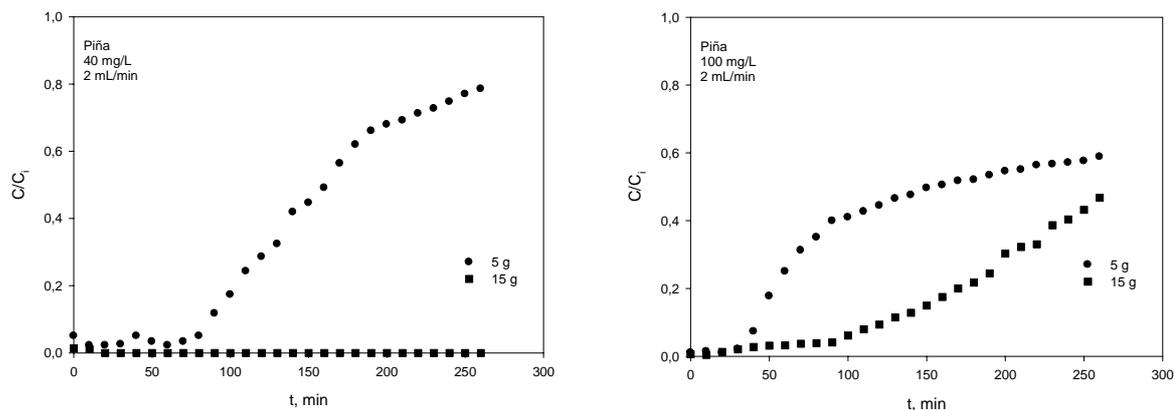


Figura 4.35. Influencia de la altura de relleno en la biosorción de Cu en columna de relleno con cáscara piña.

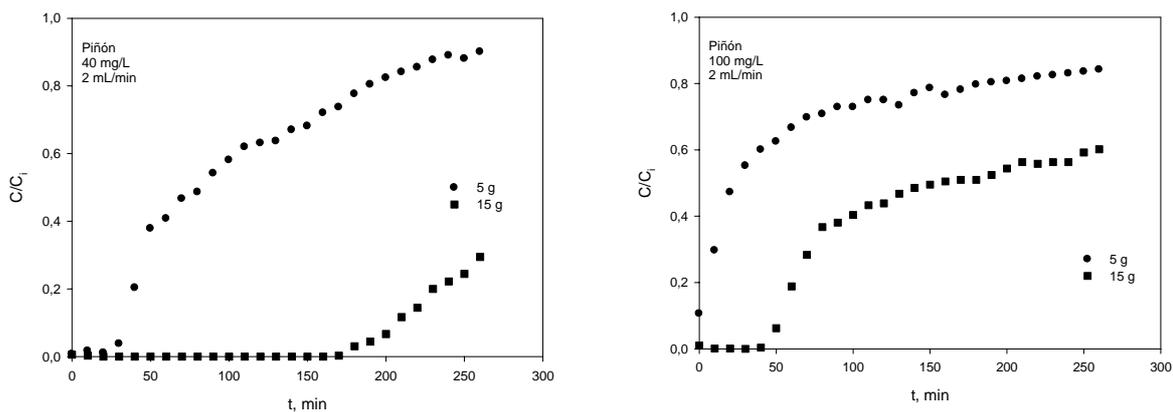


Figura 4.36. Influencia de la altura de relleno en la biosorción de Cu en columna de relleno con cáscara piñón.

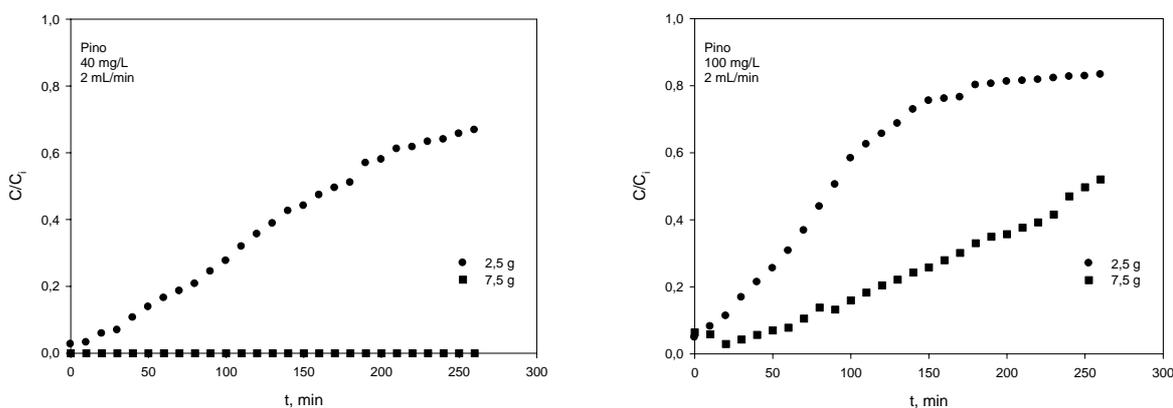


Figura 4.37. Influencia de la altura de relleno en la biosorción de Cu en columna de relleno con corteza de pino.

Se observa que, para las dos concentraciones utilizadas y para todos los biosorbentes, a medida que aumenta la altura de lecho se incrementa la cantidad de cobre retirado, lo que también se pone de manifiesto si se observa la variación en el tiempo de servicio que disminuye de forma importante para la altura de relleno de 4,4 cm (5 g de biosorbente), mientras que, en algunos casos, ni siquiera se alcanza este tiempo para una altura de relleno de 13,4 cm (15 g de biosorbente), como es el caso de la corteza de pino o la cáscara de piña, para una concentración inicial de cobre de 40 mg/L. Por otra parte, también se observa que, la saturación de la columna con las condiciones experimentales utilizadas, sólo se alcanza con el hueso de aceituna.

4.3.2.3. Aplicación del diseño experimental a la optimización del proceso de biosorción de cobre en columna de lecho fijo

Para la optimización del proceso de biosorción en columna de lecho fijo se han aplicado las técnicas de diseño de experimentos a fin de determinar la combinación de los parámetros operacionales que dan un valor de respuesta óptima. En primer lugar es necesario conocer qué variables influyen significativamente en el sistema y cómo afectan. El diseño estadístico de experimentos contempla una amplia variedad de estrategias experimentales que son óptimas para generar la información que se busca. Una de estas estrategias es el diseño

factorial completo 2^k . Éste describe los experimentos más adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tienen k factores sobre una respuesta.

Estos experimentos están planeados de forma que se varían simultáneamente varios factores pero se evita que se cambien siempre en la misma dirección. Al no haber factores correlacionados se evitan experimentos redundantes. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las respuestas de todos ellos. Esto permite obtener la información con el mínimo número de experimentos (y por tanto, con el menor coste) y con la menor incertidumbre posible (porque los errores aleatorios de las respuestas se promedian).

El diseño de experimentos encuentra numerosas aplicaciones en el campo de la biosorción (Zulkali et al., 2006; Amini y Younesi, 2009; Hasan et al., 2009; Fereidouni et al., 2009; Freitas et al., 2009; Ranjan y Hasan, 2010; Zolgharnein y Shahmoradi, 2010; Hasan et al., 2010; Jing et al., 2011; Park et al., 2011; Safa y Batí, 2011). En este trabajo se introducirá el uso de un diseño factorial completo 2^3 para optimizar el proceso de biosorción de cobre en una columna de lecho fijo con hueso de aceituna, cáscara de almendra, cáscara de piña, cáscara de piñón y corteza de pino.

La sistemática a seguir se estructura en base al siguiente esquema:

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

1. Identificación del dominio experimental

Basándose en la experiencia previa y la bibliografía (Ghasemi et al., 2011) se han seleccionado los factores que interesa estudiar y el dominio experimental. Se puede considerar un diseño en el que se presentan tres factores y se realizan dos observaciones por cada tratamiento. La Tabla 4.23. muestra los tres factores escogidos y su dominio experimental. La

Tabla 4.22. también muestra la notación codificada más habitual para factores continuos: se asigna el valor -1 al extremo inferior del dominio experimental y el valor $+1$ al extremo superior.

Tabla 4.23. *Factores y dominio experimental.*

Factores	Dominio experimental	
	Nivel (-1)	Nivel (+1)
X ₁ : Caudal de alimentación , mL/min	2	6
X ₂ : Concentración inicial de metal, mg/L	40	100
X ₃ : Altura del lecho, cm	4,4	14,3

Existen otros factores no reseñados en el estudio que podrían influir y podrían ser objeto de investigación: temperatura, pH, etc. Para su control se intenta que sean constantes y se verifican antes de empezar el ensayo y durante el mismo, para comprobar que están en los valores aprobados.

El orden de realización de los experimentos fue aleatorio (es decir no se repitieron los ensayos consecutivamente) a fin de minimizar el sesgo en los resultados y proporcionar seguridad contra los efectos de las variables ocultas.

En cuanto a las respuestas a optimizar, se han seleccionado el porcentaje retenido de cobre (% R) y la capacidad de biosorción de cobre (q_e , mg/g).

2. Construcción de la matriz de diseño de los experimentos: el diseño factorial completo 2^3

La Tabla 4.24. muestra la matriz de experimentos que se obtiene combinando los dos niveles de los tres factores. Cada fila es un experimento y cada columna es un factor estudiado.

Tabla 4.24. *Diseño factorial completo 2^3 y plan de experimentación.*

Valores codificados				Plan de experimentación		
Exp.	X_1	X_2	X_3	Caudal, mL/min	Concentración, mg/L	Altura del lecho, cm
1	-1	-1	-1	2	40	4,4
2	+1	-1	-1	6	40	4,4
3	-1	+1	-1	2	100	4,4
4	+1	+1	-1	6	100	4,4
5	-1	-1	+1	2	40	13,4
6	+1	-1	+1	6	40	13,4
7	-1	+1	+1	2	100	13,4
8	+1	+1	+1	6	100	13,4

Para construir la matriz se puede seguir un sistema mecánico que consiste en preparar el n° de filas a partir del cálculo del n° de experimentos $2^3 = 8$, en la primera columna se coloca lo que será el primer factor y se va rellenando alternando los signos (-), valor mínimo de la variable, con los (+), valor máximo de la variable, hasta completar todas las filas previstas. Para la segunda columna (2° factor) se van alternando 2 signos (-) y 2 (+) consecutivamente hasta la última fila y para la 3ª columna (correspondiente al tercer factor), 4 signos (-) y 4 signos (+).

3. Realización del trabajo experimental

Cada experimento se repetirá dos veces a fin de estudiar la influencia de la variabilidad del proceso en las respuestas estudiadas, con lo cual se realizarán en total 16 experimentos por cada biosorbente. Los resultados obtenidos para cada biosorbente se presentan en la Tabla 4.25.

Tabla 4.25. *Respuestas medias observadas para cada uno de los biosorbentes.*

Exp.	Hueso de		Cáscara de		Cáscara de		Cáscara de		Corteza de	
	R, %	q _e , mg/g	R, %	q _e , mg/g	R, %	q _e , mg/g	R, %	q _e , mg/g	R, %	q _e , mg/g
1	35,70	1,40	76,73	3,00	64,04	2,50	42,10	1,65	63,94	4,94
2	10,86	1,32	25,72	3,13	22,18	2,70	10,00	1,22	16,92	4,12
3	29,65	3,55	53,37	6,40	62,28	7,46	29,15	3,50	42,39	10,16
4	14,08	5,06	29,29	10,53	22,51	8,09	19,85	7,14	24,27	17,46
5	72,22	0,90	98,72	1,23	100,0	1,25	95,30	1,19	100	2,20
6	27,68	1,08	80,23	3,03	75,20	2,94	51,10	1,99	75,89	5,93
7	28,71	1,02	75,35	2,69	84,14	3,00	62,50	2,23	76,77	4,62
8	21,45	2,52	47,97	5,64	53,65	5,71	30,63	3,26	36,62	8,44

4. Construcción de la matriz de efectos. análisis e interpretación de los resultados

En la Tabla 4.26. se especifican los efectos calculados de los factores respecto de las dos respuestas analizadas. Para el porcentaje retenido de cobre el mayor efecto lo presenta el caudal de alimentación (-23,053; -30,240; -34,230; -29,368 y -32,329 para hueso de aceituna, cáscara de almendra, cáscara de piña, cáscara de piñón y corteza de pino, respectivamente), lo cual significaría que el paso de 2 mL/min a 6 mL/min representa una pérdida de porcentaje de cobre retenido importante, al igual que la concentración inicial de cobre, es decir a mayor concentración de cobre menor porcentaje retenido, mientras que para la capacidad de biosorción de cobre el mayor efecto lo presenta la concentración inicial de cobre, siendo este efecto un efecto positivo (1,863; 3,718; 3,716; 2,521 y 5,873 para hueso de aceituna, cáscara de almendra, cáscara de piña, cáscara de piñón y corteza de pino, respectivamente).

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

Tabla 4.26. *Matriz de estimación del efecto del factor.*

Exp.	Hueso de		Cáscara de		Cáscara de		Cáscara de		Corteza de	
	R, %	q _e , mg/g	R, %	q _e , mg/g	R, %	q _e	R, %	q _e , mg/g	R, %	q _e
Promedio	30,044	2,106	60,923	4,456	60,500	4,207	42,579	2,773	54,611	7,234
X ₁	-23,053	0,778	-30,240	2,253	-	1,306	-29,368	1,259	-	3,508
X ₂	-13,143	1,863	-18,855	3,718	-9,710	3,716	-14,093	2,521	-	5,873
X ₃	14,943	-1,453	29,290	-2,618	35,495	-1,964	34,608	-1,211	35,419	-3,873
X ₁ xX ₂	11,638	0,728	4,510	1,288	-0,900	0,364	8,783	1,074	3,194	2,053
X ₁ xX ₃	-2,848	0,063	7,305	0,123	6,585	0,894	-8,668	-0,344	0,199	0,268
X ₂ xX ₃	-11,728	-1,083	-8,960	-1,683	-8,995	-1,456	-12,543	-1,366	-	-3,408

Para evaluar el significado estadístico de los factores y la interacción entre ellos sobre el porcentaje de cobre retenido en el biosorbente y la capacidad de biosorción de cobre, q_e, se analiza también el diagrama de Pareto que se construye representando los efectos en las ordenadas y ordenando los efectos de mayor de menor y en abscisas el valor absoluto de cada efecto (Figura 4.38.). Este diagrama consiste esencialmente en un histograma que ayuda a la clasificación de los elementos o factores que intervienen en el proceso por su orden de importancia. Se observa que todos los factores tuvieron efectos estadísticos significativos (P=0,05). En cuanto a las interacciones, en la mayoría de los casos, la interacción caudal de alimentación y altura del lecho no tiene un efecto significativo en el proceso de biosorción de cobre. Se puede ratificar también que, para todos los biosorbentes estudiados, el caudal de alimentación a la columna (efecto negativo) y la altura del lecho (efecto positivo) son los factores con mayor influencia en el porcentaje de cobre retenido, lo que coincide con lo indicado por Hasan et al., (2009) y Hasan et al., (2010), en sus respectivos trabajos de biosorción, mientras que el factor que más influye en la capacidad de biosorción es la concentración de cobre a la entrada a la columna (efecto positivo), seguido de la altura del lecho de biosorbente o cantidad de biosorbente empaquetado en la columna (efecto negativo) en la mayoría de los biosorbentes.

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

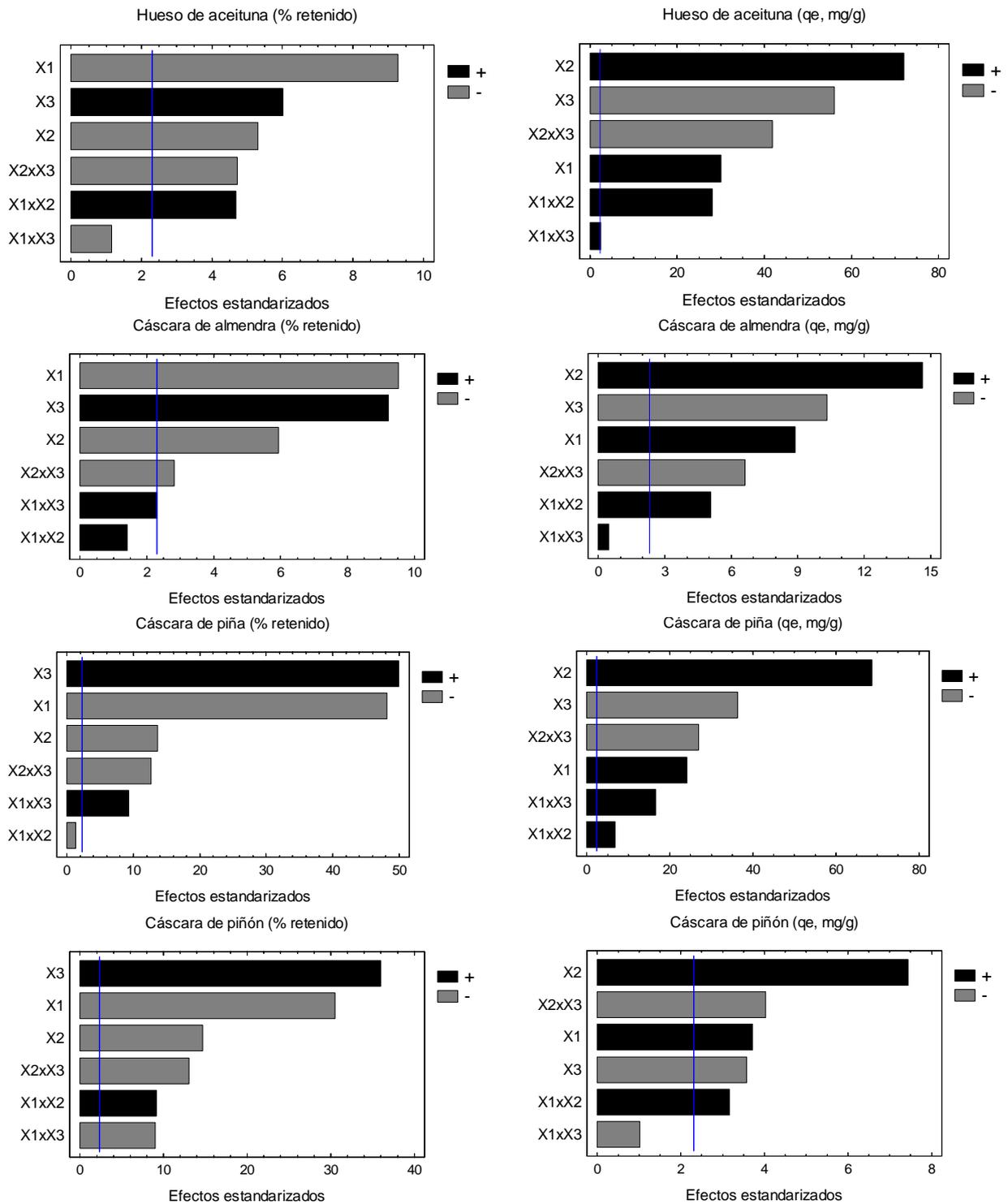


Figura 4.38. Diagramas de Pareto para los cinco biosorbentes.

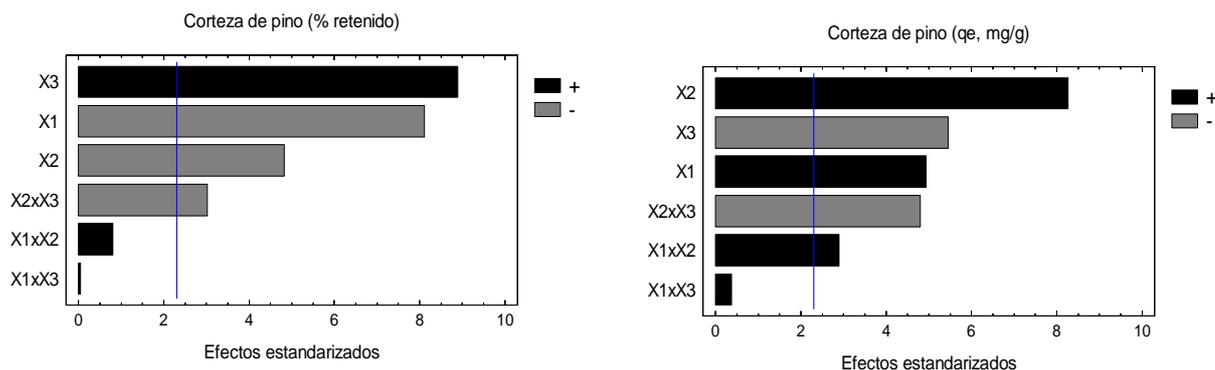


Figura 4.38. Diagramas de Pareto para los cinco biosorbentes (continuación).

Por otra parte, en la Figura 4.39. se presentan las gráficas de los efectos principales, en ellas se confirman los resultados obtenidos con los diagramas de Pareto. Esta figura permite conocer rápidamente el cambio en la eficiencia de retención de cobre y en la capacidad de biosorción al moverse en el intervalo de cada variable. En cada gráfico el factor de que se trate varía del nivel inferior (-1,0) al superior (+1,0), mientras los otros factores se mantienen constantes en su valor medio. Algunos factores dan rectas con pendiente negativa, es decir se mejora la respuesta si el factor se mantiene en nivel bajo (-1,0). Así, por ejemplo, al aumentar el caudal de alimentación y la concentración de cobre disminuye el porcentaje de cobre retenido, mientras que al aumentar la altura del lecho aumenta dicho porcentaje (recta con pendiente positiva). De modo inverso, al aumentar el caudal de alimentación a la columna y la concentración inicial del metal, aumenta la capacidad de biosorción de cobre, mientras que al aumentar la altura del lecho ésta disminuye.

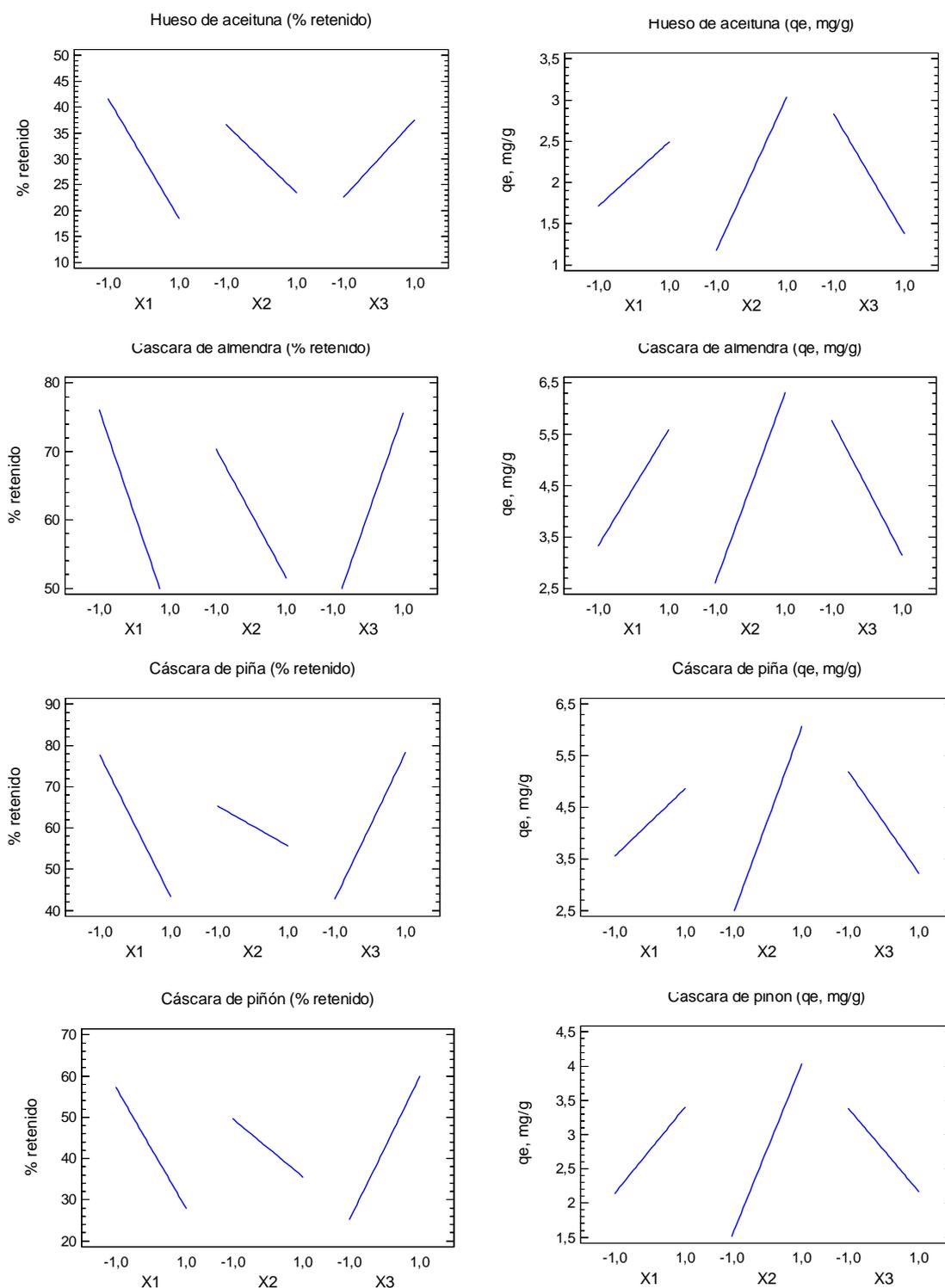


Figura 4.39. Diagramas de efectos principales para los cinco biosorbentes.

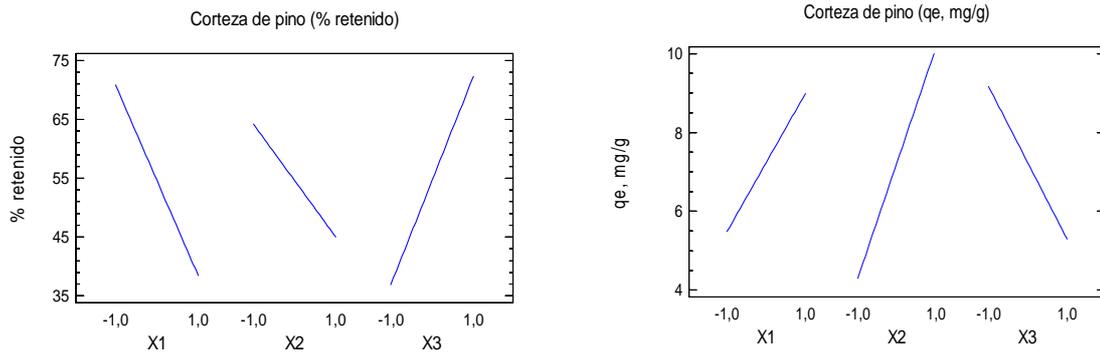


Figura 4.39. Diagramas de efectos principales para los cinco biosorbentes (continuación).

5. Cálculos estadísticos sobre el modelo (ecuación, etc.)

El modelo matemático indica la relación que existe entre la variable respuesta y las principales fuentes de variación identificadas. El modelo más habitual es el modelo lineal:

$$Y = \sum_{i=1}^K \alpha_i + \varepsilon \quad (4.57)$$

En este modelo la respuesta (Y) viene dada por una combinación lineal de términos que representan las principales fuentes de variación planificada más un término residual debido a las fuentes de variación no planificada.

Las Tablas 4.27. y 4.28. muestran los resultados del ajuste a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre las variables respuesta, % retenido (Tabla 4.27.) y q_e , mg/g (Tabla 4.28.) y las variables independientes consideradas.

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

Tabla 4.27. Ajuste de la variable respuesta % retenido a un modelo de regresión lineal múltiple (variables en valores codificados).

Biosorbente	Variable	Estimación	Estadístico T	P-Valor
Hueso de aceituna	Constante	30,044	25,536	<0,001
	X ₁	-11,526	-9,797	<0,001
	X ₂	-6,571	-5,585	<0,001
	X ₃	7,471	6,350	<0,001
	X ₁ ×X ₂	5,819	4,946	<0,001
	X ₂ ×X ₃	-5,864	-4,984	<0,001
	X ₁ ×X ₃	-1,424	-1,210	0,257
r ² = 96,04 (porcentaje); r ² (ajustado para g.l.) = 93,40 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 4,706				
Cáscara de almendra	Constante	60,923	40,290	<0,001
	X ₁	-15,120	-9,999	<0,001
	X ₂	-9,428	-6,235	<0,001
	X ₃	14,645	9,685	<0,001
	X ₁ ×X ₂	2,255	1,491	0,170
	X ₂ ×X ₃	-4,480	-2,963	0,016
	X ₁ ×X ₃	3,653	2,416	0,039
r ² = 96,52 (porcentaje); r ² (ajustado para g.l.) = 94,20 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 6,048				
Cáscara de piña	Constante	60,500	161,925	<0,001
	X ₁	-17,115	-45,807	<0,001
	X ₂	-4,855	-12,994	<0,001
	X ₃	17,748	47,500	<0,001
	X ₁ ×X ₂	-0,450	-1,204	0,259
	X ₂ ×X ₃	-4,498	-12,037	<0,001
	X ₁ ×X ₃	3,293	8,812	<0,001
r ² = 99,81 (porcentaje); r ² (ajustado para g.l.) = 99,68 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 1,495				
Cáscara de piñón	Constante	42,579	88,057	<0,001
	X ₁	-14,684	-30,367	<0,001
	X ₂	-7,046	-14,572	<0,001
	X ₃	17,304	35,786	<0,001
	X ₁ ×X ₂	4,391	9,081	<0,001
	X ₂ ×X ₃	-6,271	-12,970	<0,001
	X ₁ ×X ₃	-4,333	-8,963	<0,001
r ² = 99,67 (porcentaje); r ² (ajustado para g.l.) = 99,46 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 1,934				
Corteza de pino	Constante	54,611	28,935	<0,001
	X ₁	-16,164	-8,565	<0,001
	X ₂	-9,598	-5,086	<0,001
	X ₃	17,709	9,383	<0,001
	X ₁ ×X ₂	1,597	0,846	0,419
	X ₂ ×X ₃	-6,027	-3,193	0,011
	X ₁ ×X ₃	0,099	0,053	0,959
r ² = 95,66 (porcentaje); r ² (ajustado para g.l.) = 92,76 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 7,549				

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

Tabla 4.28. Ajuste de la variable respuesta q_e , mg/g a un modelo de regresión lineal múltiple (variables en valores codificados).

Biosorbente	Variable	Estimación	Estadístico T	P-Valor
Hueso de aceituna	Constante	2,106	151,521	<0,001
	X ₁	0,389	27,966	<0,001
	X ₂	0,931	66,993	<0,001
	X ₃	-0,726	-52,246	<0,001
	X ₁ ×X ₂	0,364	26,168	<0,001
	X ₂ ×X ₃	-0,541	-38,937	<0,001
	X ₁ ×X ₃	0,031	2,248	0,051
$r^2 = 99,91$ (porcentaje); r^2 (ajustado para g.l.) = 99,85 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 0,056				
Cáscara de almendra	Constante	4,456	36,869	<0,001
	X ₁	1,126	9,318	<0,001
	X ₂	1,859	15,379	<0,001
	X ₃	-1,309	-10,828	<0,001
	X ₁ ×X ₂	0,644	5,326	<0,001
	X ₂ ×X ₃	-0,841	-6,960	<0,001
	X ₁ ×X ₃	0,061	0,507	0,625
$r^2 = 98,29$ (porcentaje); r^2 (ajustado para g.l.) = 97,15 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 0,483				
Cáscara de piña	Constante	4,207	140,551	<0,001
	X ₁	0,653	21,821	<0,001
	X ₂	1,858	62,080	<0,001
	X ₃	-0,982	-32,804	<0,001
	X ₁ ×X ₂	0,182	6,076	<0,001
	X ₂ ×X ₃	-0,728	-24,327	<0,001
	X ₁ ×X ₃	0,447	14,930	<0,001
$r^2 = 99,86$ (porcentaje); r^2 (ajustado para g.l.) = 99,76 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 0,120				
Cáscara de piñón	Constante	2,773	17,309	<0,001
	X ₁	0,629	3,928	0,004
	X ₂	1,261	7,869	<0,001
	X ₃	-0,606	-3,780	0,004
	X ₁ ×X ₂	0,537	3,351	0,009
	X ₂ ×X ₃	-0,683	-4,264	0,002
	X ₁ ×X ₃	-0,172	-1,073	0,311
$r^2 = 93,14$ (porcentaje); r^2 (ajustado para g.l.) = 88,57 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 0,641				
Corteza de pino	Constante	7,234	21,529	<0,001
	X ₁	1,754	5,219	<0,001
	X ₂	2,936	8,739	<0,001
	X ₃	-1,936	-5,763	<0,001
	X ₁ ×X ₂	1,026	3,054	0,014
	X ₂ ×X ₃	-1,704	-5,071	<0,001
	X ₁ ×X ₃	0,134	0,398	0,700
$r^2 = 95,03$ (porcentaje); r^2 (ajustado para g.l.) = 91,71 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 1,344				

La salida muestra los resultados del ajuste a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre % retenido y q_e , mg/g y 6 variables independientes. Por ejemplo, para el hueso de aceituna, las ecuaciones del modelo ajustado son:

$$\% \text{ retenido} = 30,044 - 11,526 \cdot X_1 - 6,571 \cdot X_2 + 7,471 \cdot X_3 + 5,819 \cdot X_1 \cdot X_2 - 5,864 \cdot X_2 \cdot X_3 - 1,424 \cdot X_1 \cdot X_3$$

$$q_e, \text{ mg/g} = 2,106 + 0,389 \cdot X_1 + 0,931 \cdot X_2 - 0,726 \cdot X_3 + 0,364 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,541 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,031 \cdot X_1 \cdot X_3$$

Dado que el p-valor en las tablas en la mayoría de los casos es inferior a 0,05; existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 95 %.

El estadístico r^2 indica la variabilidad en la variable respuesta que es explicada por el modelo. Por otra parte, el estadístico r^2 ajustado, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, está comprendido entre 88,57 % y 99,85 %.

Por último, para decidir la simplificación del modelo, se puede tener en cuenta el p-valor más alto en las variables independientes y si el p-valor es superior a 0,1, ese término no es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90 %. Por tanto, dependiendo del nivel de confianza con el que se quiera trabajar, se puede decidir quitar o no esa variable del modelo. Para la mayoría de los biosorbentes, la interacción $X_1 \times X_3$ es una variable que se podría eliminar del modelo.

A continuación se presentan los gráficos de superficie de respuesta (Figuras 4.40. y 4.41.), en los que se han combinado los tres factores principales y el valor de la respuesta en las combinaciones de los mismos. Se observa que para una concentración de cobre dada, la distribución de la respuesta (% retenido) toma un valor máximo al disminuir conjuntamente el caudal de alimentación y al aumentar la altura del lecho.

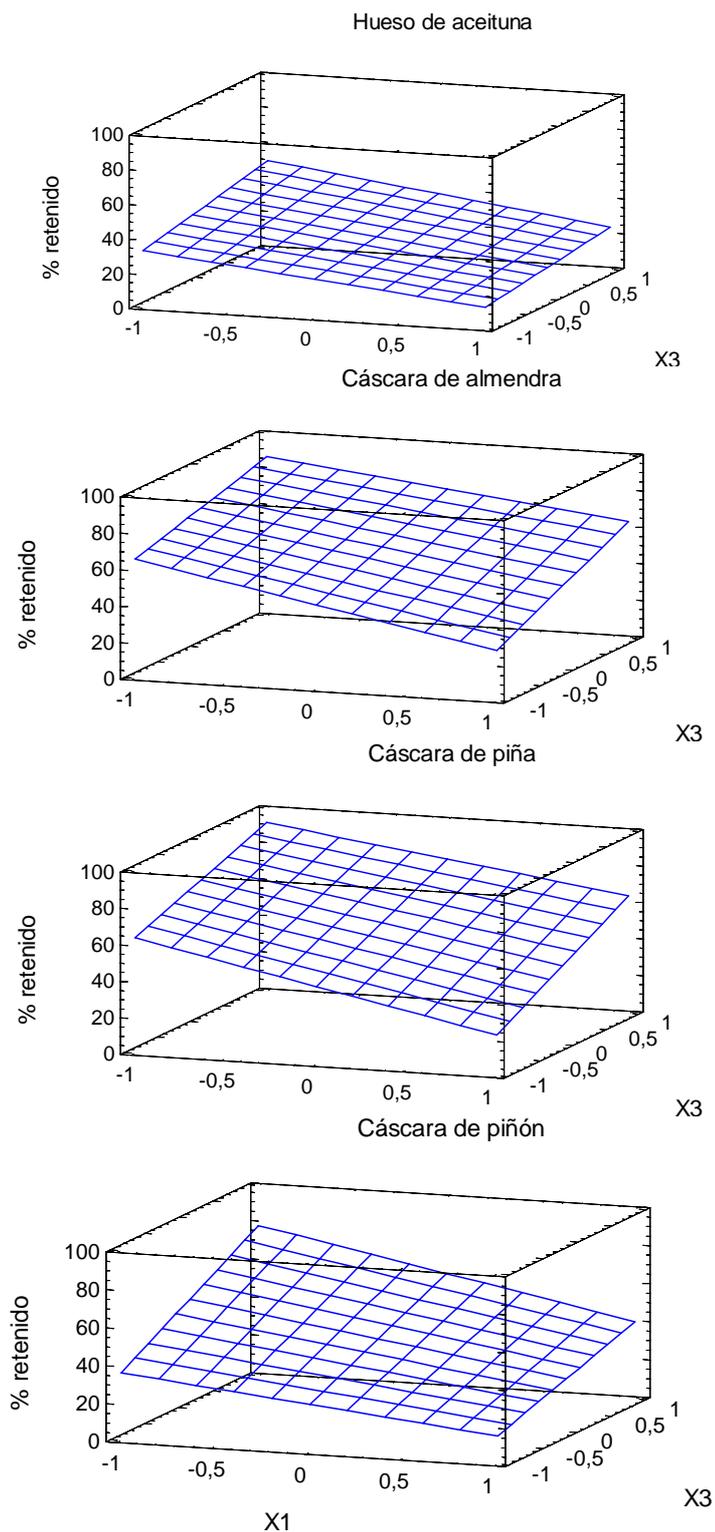


Figura 4.40. Diagramas de superficie de respuesta para el % retenido en función de las variables X_1 y X_3 , para los cinco biosorbentes.

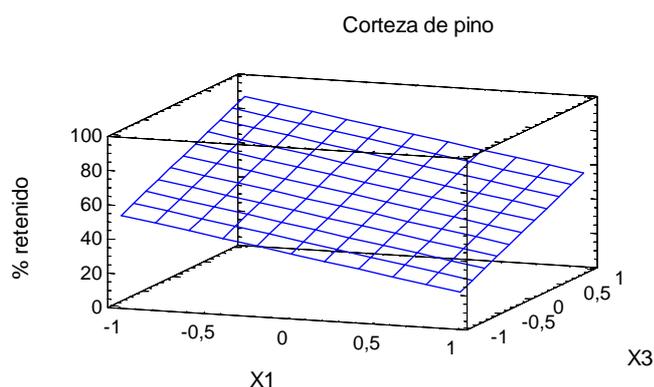


Figura 4.40. *Diagramas de superficie de respuesta para el % retenido en función de las variables X_1 y X_3 , para los cinco biosorbentes (continuación).*

Sin embargo, si se pretende maximizar la capacidad de biosorción de cobre, q_e , se observa que para un caudal de alimentación a la columna determinado, la capacidad de biosorción toma un valor máximo al disminuir conjuntamente la altura del lecho y aumentar la concentración inicial de cobre de la disolución alimentada a la columna.

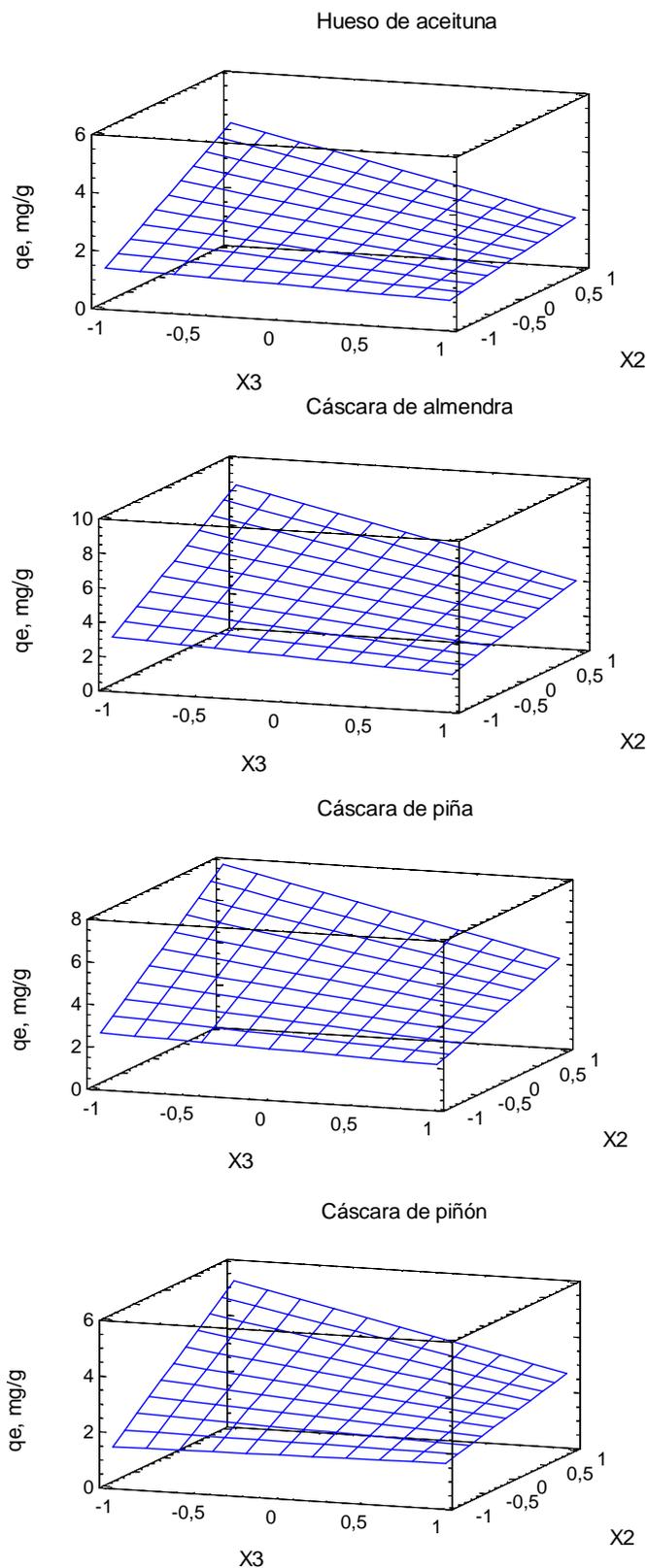


Figura 4.41. Diagramas de superficie de respuesta para q_e en función de las variables X_2 y X_3 , para los cinco biosorbentes.

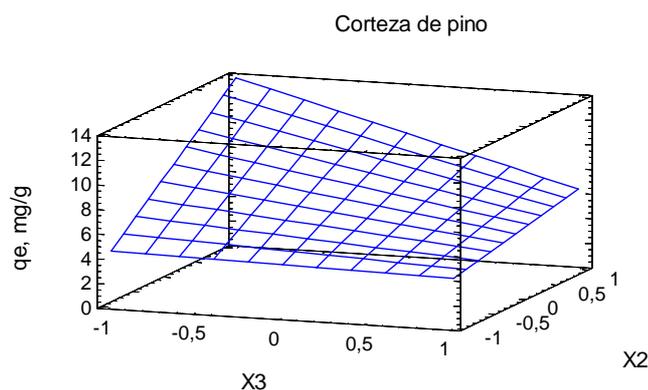


Figura 4.41. Diagramas de superficie de respuesta para q_e en función de las variables X_2 y X_3 , para los cinco biosorbentes (continuación).

6. Optimización

Por último, la Tabla 4.29. muestra la combinación de niveles de factores que aumentan al máximo el porcentaje retenido de cobre y la capacidad de biosorción en la región indicada. También muestra la combinación de los factores en la que se logra la optimización simultánea de ambas respuestas (% retenido y q_e).

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

Tabla 4.29. *Combinación de los factores para la optimización del proceso.*

Biosorbente	Respuesta	% retenido	q _e , mg/g	% retenido y q _e simultáneamente
Hueso de aceituna	% retenido	72,22	---	28,59
	q _e , mg/g	---	5,06	3,17
	Factor	Valores codificados de las variables		
	X ₁	-1	+1	-1
	X ₂	-1	+1	0,627
	X ₃	+1	-1	-0,998
Biosorbente	Respuesta	% retenido	q _e , mg/g	% retenido y q _e simultáneamente
Cáscara de almendra	% retenido	98,72	---	57,85
	q _e , mg/g	---	10,53	6,76
	Factor	Valores codificados de las variables		
	X ₁	-1	+1	-1
	X ₂	-1	+1	+1
	X ₃	+1	-1	-1
Biosorbente	Respuesta	% retenido	q _e , mg/g	% retenido y q _e simultáneamente
Cáscara de piña	% retenido	100	---	63,25
	q _e , mg/g	---	8,09	7,39
	Factor	Valores codificados de las variables		
	X ₁	-1	+1	-1
	X ₂	-1	+1	+1
	X ₃	+1	-1	-1
Biosorbente	Respuesta	% retenido	q _e , mg/g	% retenido y q _e simultáneamente
Cáscara de piñón	% retenido	95,30	---	35,40
	q _e , mg/g	---	7,14	4,05
	Factor	Valores codificados de las variables		
	X ₁	-1	+1	-0,023
	X ₂	-1	+1	+1
	X ₃	+1	-1	-0,033
Biosorbente	Respuesta	% retenido	q _e , mg/g	% retenido y q _e simultáneamente
Corteza de pino	% retenido	100	---	48,00
	q _e , mg/g	---	17,46	11,16
	Factor	Valores codificados de las variables		
	X ₁	-1	+1	-1
	X ₂	-1	+1	+1
	X ₃	+1	-1	-1

Se observa como el óptimo de capacidad de biosorción de cobre se alcanza cuando se trabaja con mayor valor de concentración inicial de cobre y de caudal de alimentación y la menor altura de lecho de biosorbente (o cantidad de biosorbente). La capacidad de biosorción de cobre aumenta a medida que se eleva la concentración de cobre en el influente, a mayores concentraciones la capacidad de eliminación total tiende al valor máximo. Del mismo modo la capacidad de biosorción de cobre también aumenta con el caudal volumétrico de alimentación, sin embargo disminuye con la cantidad de biosorbente utilizado. Por otra parte, el óptimo de porcentaje de cobre retenido se obtiene a la concentración de cobre más baja y el caudal de alimentación más bajo y la mayor altura de lecho estudiada, este efecto contrario puede ser atribuido a la mayor relación másica biosorbente/adsorbato existente al aumentar la cantidad de biosorbente utilizado y por tanto al mayor número de grupos activos presentes lo que se traduce en un mayor porcentaje de cobre retenido. También se debe a la mayor saturación de los grupos activos al aumentar la concentración de cobre en el influente y el caudal volumétrico de alimentación y con ello la cantidad total de cobre que para por la columna empacada.

4.3.2.4. Curvas de ruptura: ajuste de modelos y determinación de parámetros cinéticos

Con objeto de obtener la curva de ruptura para la biosorción de Cu^{2+} con los biosorbentes seleccionados, se han realizado experimentos con las condiciones adecuadas que permitan alcanzar, en la mayor parte de los casos, la curva de ruptura completa. En este sentido, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el diseño de experimentos, se han elegido los valores de los parámetros operacionales que hacen óptimo el valor del porcentaje retenido (caudal = 2 mL/min, $C_i = 40$ mg/L y masa de biosorbente = 15 g (altura de relleno = 13,4 cm)) y los que hacen óptima la capacidad de retención de cobre (caudal = 6 mL/min, $C_i = 100$ mg/L y masa de biosorbente = 5 g (altura de relleno = 4,4 cm). También se han incluido los resultados obtenidos para las siguientes condiciones experimentales (caudal = 6 mL/min, $C_i = 100$ mg/L y masa de biosorbente = 15 g (altura de relleno = 13,4 cm)) con objeto de seguir comprobando el efecto de la altura de relleno y, en algunos casos, obtener

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

prácticamente completa la curva de ruptura. Todos los experimentos han sido realizados a una temperatura constante de 25 °C y pH = 5. El tiempo de saturación se ha elegido cuando C/C_i es superior a 0,9, como es usual en este tipo de investigación. Los resultados obtenidos, se muestran en las Figuras 4.42. a 4.44.

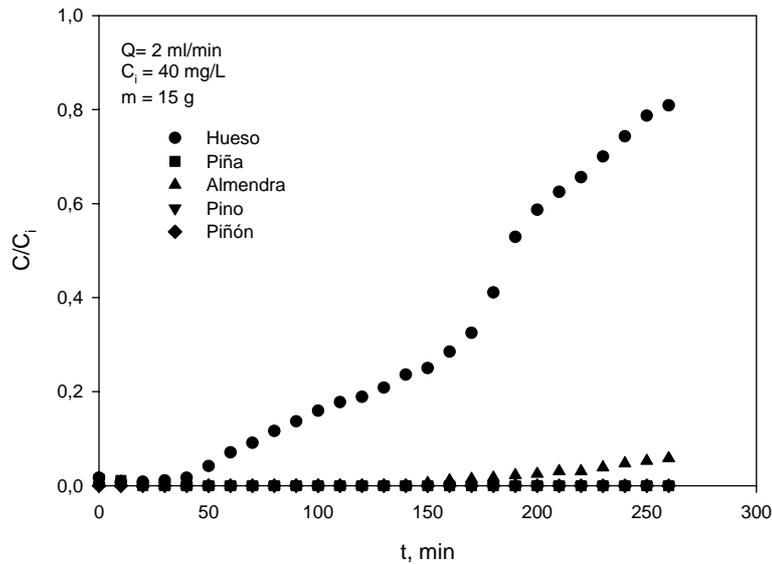


Figura 4.42. *Curvas de ruptura para los cinco sólidos biosorbentes.*

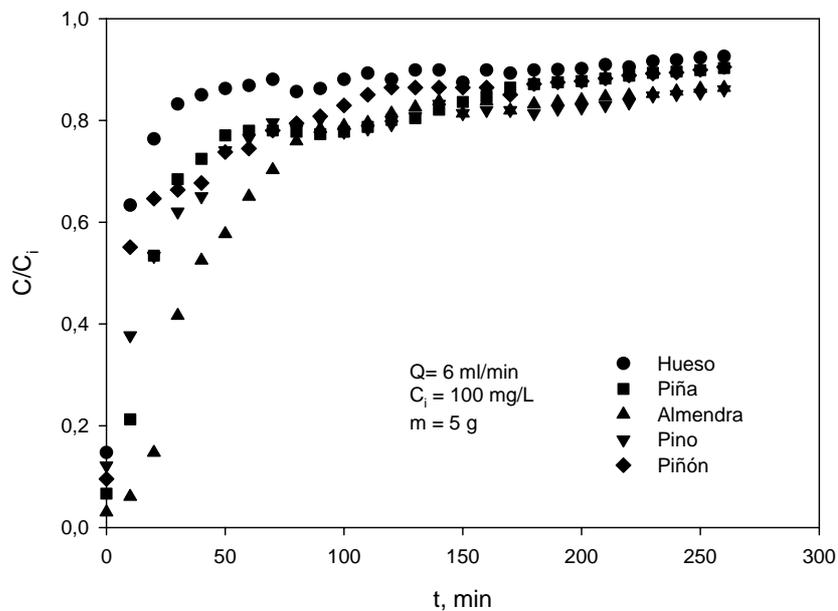


Figura 4.43. *Curvas de ruptura para los cinco sólidos biosorbentes.*

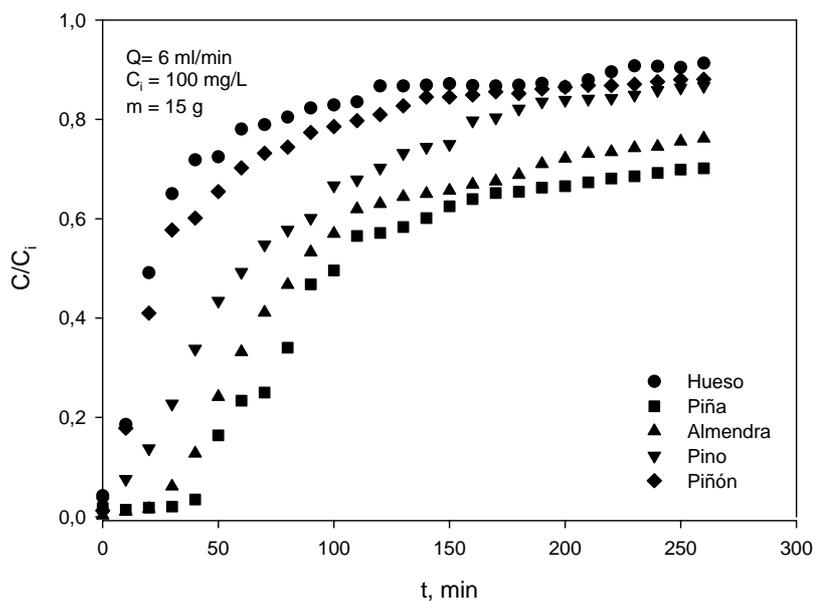


Figura 4.44. Curvas de ruptura para los cinco sólidos biosorbentes.

A partir de estos resultados se han obtenido los parámetros más significativos de la curva de ruptura de acuerdo con las ecuaciones 4.30 a 4.35. para cada uno de los biosorbentes y que se muestran en las Tablas 4.30. a 4.32.

Tabla 4.30. Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes a la Figura 4.42.

Biosorbente	V_{eff} , mL	q_{total} , mg	m_{total} , mg	R, %	q_e , mg/g	$C_{e,}$, mg/L	t_r , min	t_s , min
Hueso	520	13,52	18,72	72,22	0,90	10,00	45	--
Almendra	520	18,48	18,72	98,72	1,23	0,47	200	--
Piña	520	18,71	18,72	100,0	1,25	0,025	--	--
Piñón	520	17,84	18,72	95,30	1,19	1,70	--	--
Pino	520	18,72	18,72	100	2,20	0	--	--

Tabla 4.31. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes a la Figura 4.43.*

Biosorbente	V_{eff} , mL	q_{total} , mg	m_{total} , mg	R, %	q_e , mg/g	$C_{e,}$, mg/L	t_r , min	t_s , min
Hueso	1560	25,31	179,77	14,08	5,06	99,02	--	150
Almendra	1560	52,65	179,77	29,29	10,53	81,49	--	260
Piña	1560	40,47	179,77	22,51	8,09	89,39	--	230
Piñón	1560	35,69	179,77	19,85	7,14	92,36	--	240
Pino	1560	43,64	179,77	24,27	17,46	87,26	--	--

Tabla 4.32. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes a la Figura 4.44.*

Biosorbente	V_{eff} , mL	q_{total} , mg	m_{total} , mg	R, %	q_e , mg/g	$C_{e,}$, mg/L	t_r , min	t_s , min
Hueso	1560	37,81	176,28	21,45	2,52	88,76	--	220
Almendra	1560	84,57	176,28	47,97	5,64	58,78	10	--
Piña	1560	85,77	159,87	53,65	5,71	47,50	5	--
Piñón	1560	48,97	159,87	30,63	3,26	71,09	1	260
Pino	1560	58,37	159,87	36,62	8,44	65,06	1	260

Si se comparan los datos de las tablas se confirma lo obtenido en el estudio realizado en el diseño experimental. Así, en el primer caso, Tabla 4.30., los valores del porcentaje retirado son muy próximos al 100 %, salvo para el hueso de aceituna que tienen un valor del 72,22 %; sin embargo, los valores de la capacidad de retención son muy bajos, próximos a 1 mg/g para todos los biosorbentes, salvo la corteza de pino que presenta un valor de 2,2 mg/g.

En el segundo caso Tabla 4.31., los valores del porcentaje de cobre retenido son bajos (inferiores al 30 % en todos los casos); sin embargo, la capacidad de retención presenta un valor mucho más elevado, confirmándose de nuevo que la corteza de pino es el biosorbente con una mayor capacidad de retención (17,46 mg/g), seguido de la cáscara de almendra,

cáscara de piña, cáscara de piñón y hueso de aceituna que presenta el menor valor (5,06 mg/g).

Por otra parte, el aumento de la altura de relleno manteniendo el caudal y la concentración inicial de cobre en los mismos valores anteriores, Tabla 4.32., tiene un efecto negativo en la capacidad de retención, disminuyendo de forma importante en todos los casos, mientras que el porcentaje de cobre retenido mejora ligeramente.

En cuanto a los tiempos de ruptura y saturación se observa que, en los primeros experimentos realizados, Figura 4.42., Tabla 4.30., sólo se alcanza el tiempo de ruptura con el hueso de aceituna (45 min) y con la cáscara de almendra (200 min). Para el resto de biosorbentes sería necesario prolongar el funcionamiento de la columna para alcanzar dicho tiempo. La saturación de la columna no llega a alcanzarse con ninguno de los sólidos. En el segundo grupo de experimentos realizados, Figura 4.43., Tabla 4.31., la concentración de cobre en el efluente a tiempo cero resulta ya superior a la de ruptura para todos los biosorbentes utilizados. Sin embargo, se consigue alcanzar la saturación de la columna para todos los biosorbentes salvo la corteza de pino. En el tercer grupo de experimentos, Figura 4.44., Tabla 4.32., se ha obtenido la curva de ruptura prácticamente completa en algunos casos como la cáscara de piñón y la corteza de pino; para el resto de los biosorbentes no se alcanzan los dos tiempos (ruptura y saturación), aunque se puede apreciar prácticamente completa la curva de ruptura ya que, en el último tramo de la misma, la retención de cobre se produce de forma muy lenta.

Las curvas de ruptura que se muestran en las Figuras 4.43. y 4.44 ($Q=6$ mL/min; $C_i=100$ mg/L y altura de relleno = 4,4 cm y 13,4 cm, respectivamente) se han ajustado mediante regresión no lineal a los modelos anteriormente indicados obteniéndose los resultados que se comentan a continuación.

Modelo de Adams-Bohart

Como se ha comentado anteriormente, este modelo es usado fundamentalmente para describir la parte inicial de la curva de ruptura. A partir de la ecuación 4.44 y mediante regresión no lineal se han obtenido los parámetros del modelo y de ajuste que se muestran en la Tabla 4.33. para cada uno de los biosorbentes y con cada una de las alturas de relleno utilizadas.

Tabla 4.33. *Parámetros del modelo de Adams-Bohart.*

Biosorbente		k_{AB} , L/mg·min	N_0 , mg/L	r^2	$\sum [(C/C_i)_{exp} - (C/C_i)_{cal}]^2$
Hueso	Z = 4,4 cm	$2,74 \cdot 10^{-4}$	2940,8	0,719	0,0806
	Z = 13,4 cm	$5,13 \cdot 10^{-4}$	1044,3	0,915	0,0196
Almendra	Z = 4,4 cm	$8,56 \cdot 10^{-4}$	3461,2	0,998	0,0001
	Z = 13,4 cm	$4,69 \cdot 10^{-4}$	2285,6	0,973	0,0027
Piña	Z = 4,4 cm	$4,70 \cdot 10^{-4}$	3198,8	0,913	0,0212
	Z = 13,4 cm	$6,40 \cdot 10^{-4}$	2117,4	0,941	0,0028
Piñón	Z = 4,4 cm	$3,14 \cdot 10^{-4}$	3198,8	0,913	0,0843
	Z = 13,4 cm	$7,57 \cdot 10^{-4}$	1052,6	0,922	0,0032
Pino	Z = 4,4 cm	$3,13 \cdot 10^{-4}$	3685,8	0,857	0,0206
	Z = 13,4 cm	$5,59 \cdot 10^{-4}$	1444,6	0,992	0,0002

El modelo de Adams-Bohart reproduce de forma aceptable la parte inicial de la curva de ruptura en la mayoría de los casos analizados. La capacidad de sorción volumétrica, N_0 , disminuye al aumentar la altura de relleno para todos los biosorbentes; así mismo, la constante cinética, k_{AB} , aumenta con la altura de relleno lo que indica que el proceso de biosorción se produce de forma más rápida. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores (Han et al., 2009; Pakshirajan y Swaminathan, 2009; Saha et al., 2010).

En las Figuras 4.45 y 4.46 se han representado los valores experimentales y los ajustes obtenidos en la aplicación del modelo de Adams-Bohart.

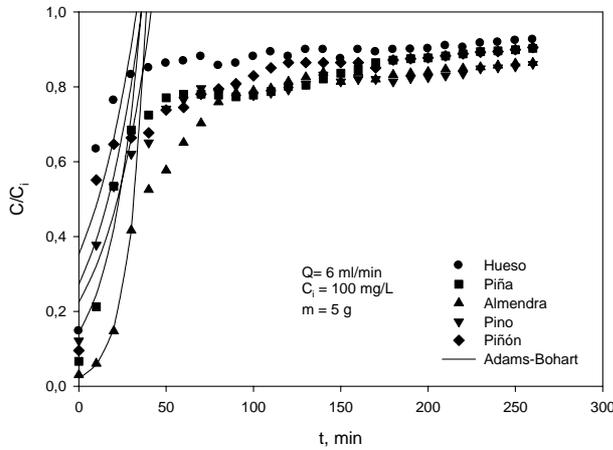


Figura 4.45. Resultados experimentales y ajuste al modelo Adams-Bohart, $m=5$ g.

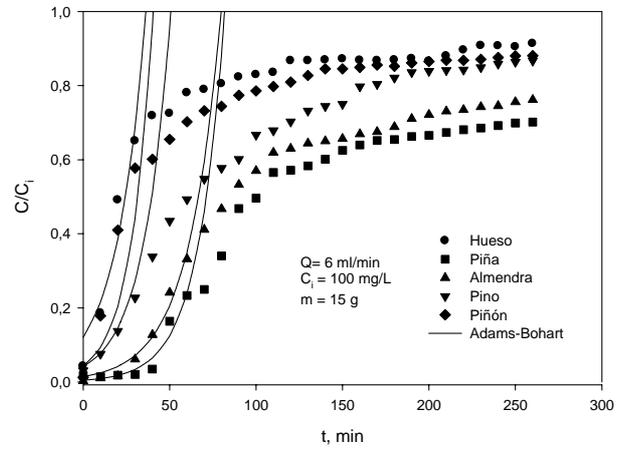


Figura 4.46. Resultados experimentales y ajuste al modelo Adams-Bohart, $m=15$ g.

Modelo de Thomas

Como se ha comentado anteriormente, este modelo es uno de los más utilizados para describir el comportamiento del proceso de biosorción en columna de lecho fijo. A partir de la ecuación 4.45 y mediante regresión no lineal se han obtenido los parámetros del modelo y de ajuste que se muestran en la Tabla 4.34. para cada uno de los biosorbentes y con cada una de las alturas de relleno utilizadas.

Tabla 4.34. *Parámetros del modelo de Thomas.*

Biosorbente		k_{Th} , mL/min·mg	q_0 , mg/g	r^2	$\sum [(C/C_i)_{exp} - (C/C_i)_{cal}]^2$
Hueso	Z = 4,4 cm	0,661	1,361	0,546	0,254
	Z = 13,4 cm	0,236	1,347	0,736	0,293
Almendra	Z = 4,4 cm	0,191	7,399	0,782	0,352
	Z = 13,4 cm	0,127	5,280	0,839	0,291
Piña	Z = 4,4 cm	0,134	2,981	0,667	0,339
	Z = 13,4 cm	0,134	5,638	0,834	0,291
Piñón	Z = 4,4 cm	0,121	0,466	0,673	0,234
	Z = 13,4 cm	0,158	2,279	0,763	0,334
Pino	Z = 4,4 cm	0,0929	1,760	0,622	0,270
	Z = 13,4 cm	0,171	6,580	0,911	0,156

El modelo de Thomas no reproduce de forma aceptable los resultados experimentales para ninguno de los biosorbentes, como se pone de manifiesto por los bajos valores de r^2 obtenidos. Además, si se comparan los valores de la máxima concentración de soluto en la fase sólida, q_0 , con los resultados experimentales (Tablas 4.31. 4.32.), se observa que, en todos los casos, son bastantes inferiores a éstos. Los resultados encontrados con la aplicación del modelo de Thomas por otros investigadores son muy diversos. Así, Vázquez et al. (2009), estudiando la optimización de la biosorción de plomo, cobre y zinc con cáscara de castaña indican que el modelo de Thomas no reproduce de forma aceptable la curva de ruptura, encontrándose diferencias entre los valores de la capacidad de retención obtenidos de forma experimental y los calculados con el modelo. Han et al. (2009), estudian la adsorción de cobre en columna de lecho fijo utilizando una zeolita recubierta de óxido de hierro e indican que el modelo de Thomas reproduce la curva de ruptura obteniéndose que los valores de q_0 son prácticamente independientes de la altura de lecho utilizado y diferentes a los obtenidos de forma experimental. Mata et al. (2009) encuentran que el modelo de Thomas reproduce de forma aceptable las curvas de ruptura obteniéndose unos valores de la capacidad de retención experimentales y calculados muy similares.

Modelo de Yoon y Nelson

El modelo de Yoon y Nelson es matemáticamente equivalente al modelo de Thomas. A partir de la ecuación 4.51 y mediante regresión no lineal se han obtenido los parámetros del modelo y de ajuste que se muestran en la Tabla 4.35. para cada uno de los biosorbentes y con cada una de las alturas de relleno utilizadas.

Tabla 4.35. *Parámetros del modelo de Yoon y Nelson.*

Biosorbente		k_{YN}, min^{-1}	τ_{cal}, min	τ_{exp}, min	r^2	$\sum [(C/C_i)_{exp} - (C/C_i)_{cal}]^2$
Hueso	Z = 4,4 cm	0,0762	9,8	10	0,546	0,254
	Z = 13,4 cm	0,0267	29,8	20	0,736	0,293
Almendra	Z = 4,4 cm	0,0220	53,5	45	0,782	0,352
	Z = 13,4 cm	0,0143	116,8	90	0,839	0,291
Piña	Z = 4,4 cm	0,0155	21,5	20	0,667	0,339
	Z = 13,4 cm	0,0137	137,5	110	0,834	0,291
Piñón	Z = 4,4 cm	0,0139	21,6	20	0,673	0,234
	Z = 13,4 cm	0,0162	39,1	30	0,763	0,334
Pino	Z = 4,4 cm	0,0107	6,4	15	0,622	0,270
	Z = 13,4 cm	0,0175	80,3	70	0,911	0,156

Este modelo al ser matemáticamente igual al de Thomas, ha dado lugar a los mismos resultados de ajuste, por tanto, no reproduce de forma aceptable las curvas de ruptura. No obstante, los valores del tiempo requerido para retener el 50 % del metal inicial, τ , son muy similares a los obtenidos experimentalmente para todos los biosorbentes, lo que coincide que lo encontrado por diversos investigadores estudiando diferentes sistemas biosorbente-metal en columna de relleno (Oliveira et al., 2010; Madhavi et al., 2011).

Modelo de Dosis-Respuesta

A partir de la ecuación 4.56 y mediante regresión no lineal se han obtenido los parámetros del modelo de Dosis-Respuesta y de ajuste que se muestran en la Tabla 4.36. para cada uno de los biosorbentes y con cada una de las alturas de relleno utilizadas.

Tabla 4.36. *Parámetros del modelo de Dosis-Respuesta.*

Biosorbente		a	q ₀ , mg/g	r ²	$\sum [(C/C_i)_{exp} - (C/C_i)_{cal}]^2$
Hueso	Z = 4,4 cm	0,537	0,337	0,950	0,0303
	Z = 13,4 cm	1,036	0,976	0,969	0,0365
Almendra	Z = 4,4 cm	1,288	5,802	0,964	0,0583
	Z = 13,4 cm	1,472	4,404	0,970	0,0535
Piña	Z = 4,4 cm	0,880	2,663	0,946	0,0550
	Z = 13,4 cm	1,562	4,891	0,956	0,0766
Piñón	Z = 4,4 cm	0,630	1,201	0,978	0,0156
	Z = 13,4 cm	1,105	1,694	0,975	0,0348
Pino	Z = 4,4 cm	0,669	4,157	0,954	0,0328
	Z = 13,4 cm	1,417	5,261	0,997	0,0052

Los resultados muestran que este modelo reproduce de forma aceptable las curvas de ruptura para todos los sólidos y para las dos alturas de relleno utilizadas (valores de $r^2 > 0.90$). Sin embargo, los valores de la capacidad de retención, q_0 , no coinciden con los resultados experimentales, resultando en algunos casos bastante inferiores. Con objeto de comprobar la reproducibilidad de los resultados experimentales con el modelo, en la Tabla 4.37. se muestran los valores de la cantidad total de cobre retenida, q_{total} , determinado experimentalmente y los obtenidos a partir del ajuste del modelo, observándose cómo los resultados son prácticamente coincidentes para todos los biosorbentes. No obstante, como se han indicado anteriormente, este modelo reproduce en general bastante bien las curvas de ruptura completas, pero, en algunos casos, es difícil relacionar los parámetros de ajuste con las condiciones de operación, por lo que es de poca utilidad para modelar el comportamiento de la columna y, por tanto, para la realización de un escalado de la misma. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores (Vijayaraghavan y Prabu, 2006; Vijayaraghavan, 2008; Vijayaraghavan y Yun, 2008; Senthilkumar et al., 2010).

Tabla 4.37. Cantidad total de Cu^{2+} experimental y calculada.

Biosorbente	q_{total} (exp.), mg	q_{total} (calc.), mg
Hueso	Z = 4,4 cm	25,31
	Z = 13,4 cm	37,81
Almendra	Z = 4,4 cm	52,65
	Z = 13,4 cm	84,57
Piña	Z = 4,4 cm	40,47
	Z = 13,4 cm	85,77
Piñón	Z = 4,4 cm	35,69
	Z = 13,4 cm	48,97
Pino	Z = 4,4 cm	43,64
	Z = 13,4 cm	58,37

En las Figuras 4.47. y 4.48. se han representado los valores experimentales y los ajustes obtenidos en la aplicación del modelo de Dosis-Respuesta.

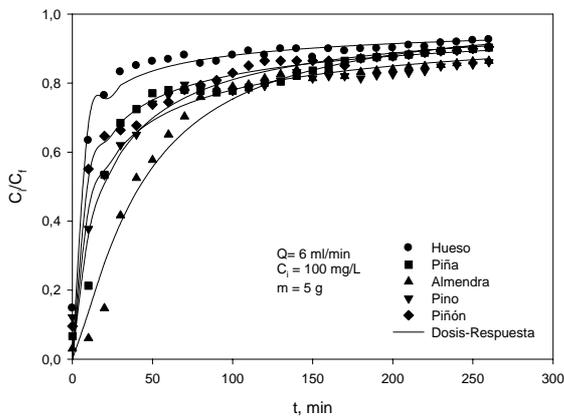


Figura 4.47. Resultados experimentales y ajuste al modelo Dosis-Respuesta, $m=5$ g.

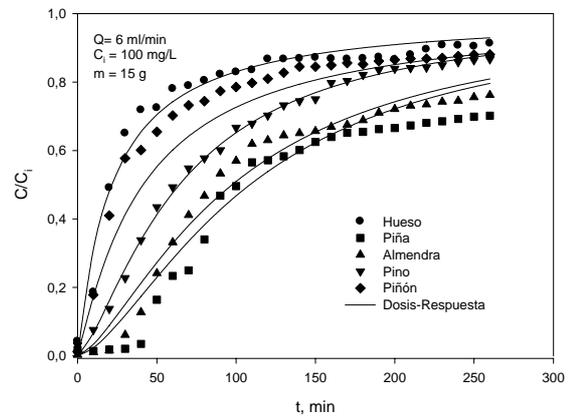


Figura 4.48. Resultados experimentales y ajuste al modelo Dosis-Respuesta $m=15$ g.

4.4. Ensayos de biosorción de mezclas Cu^{2+} - Pb^{2+}

4.4.1. *Biosorción en discontinuo de mezclas Cu^{2+} - Pb^{2+}*

Una de las principales dificultades en el estudio del proceso de biosorción de metales pesados de efluentes industriales, se debe, entre otros aspectos, a que en ellos se encuentran presentes generalmente más de una especie metálica. Cuando en el medio acuoso hay más de un metal, pueden tener lugar fenómenos de interferencia y competición por lo que la evaluación, interpretación y representación de los resultados resulta mucho más compleja.

Los efectos de la mezcla de metales en el sistema de biosorción pueden ser extremadamente complejos y, generalmente, se pueden esperar varios tipos de respuesta (Sag y Kutsal, 1996a, 1996b; Li et al., 2004; Apiratikul y Pavasant, 2006; Srivastava et al., 2006b; Al-Quahtani, 2012; Ofomaja et al., 2010):

- El efecto de la mezcla es mayor que el efecto individual de cada constituyente de la mezcla (sinergismo)
- El efecto de la mezcla es menor que el efecto individual de cada constituyente de la mezcla (antagonismo)
- El efecto de la mezcla no es ni mayor ni menor que el efecto individual de cada constituyente de la mezcla (sin interacción)

Los modelos de equilibrio para sistemas multicomponente intentan expresar la relación entre la cantidad retenida de uno de los componentes y la concentración de los demás componentes, tanto si permanecen en solución como si han sido retenidos.

La mayor parte de las isotermas propuestas para describir este tipo de sistemas están basadas en tres consideraciones (Aksu et al., 2002; Hammami et al., 2002; Apiratikul y Pavasant, 2006):

1. La adsorción es competitiva: los modelos se desarrollan bajo el concepto del modelo original de Langmuir según el cual un sitio de unión solo puede ser ocupado por un sorbato.
2. La adsorción es no competitiva: los modelos se desarrollan basándose en la suposición de que los sorbatos pueden ser simultáneamente retenidos en un mismo sitio de unión.

3. La adsorción es parcialmente competitiva: los modelos se desarrollan basándose en la suposición de que un sorbato puede unirse a un sitio de unión libre o a uno ocupado por otro sorbato.

Las isothermas basadas en adsorción competitiva son las más utilizadas para describir los sistemas en los que participan más de un metal y pueden ser clasificadas en dos grupos de acuerdo con la relación que tienen con las isothermas para un solo metal (Bellot y Condoret, 1993; Sag et al., 1998; Aksu et al., 2002):

- a. Isothermas competitivas relacionadas sólo con los parámetros de las isothermas individuales: modelo competitivo de Langmuir, modelo competitivo de Freundlich, etc.
- b. Isothermas competitivas relacionadas con los parámetros de las isothermas individuales y con factores de corrección: modelo competitivo modificado de Langmuir, modelo competitivo modificado de Freundlich, etc.

En la Tabla 4.38. se han recopilado los principales modelos competitivos, incluyendo algunos aspectos específicos para su aplicación y los parámetros de ajuste del modelo. El resto de parámetros que aparecen en cada ecuación se obtienen de la aplicación de las isothermas individuales que se encuentran descritas en el Apartado 4.2.5. Así mismo, el subíndice *i* se refiere a la especie a la que se aplica el modelo y el subíndice *j* se refiere a cada una de las *N* especies presentes en el sistema.

Tabla 4.38. Resumen de los principales modelos competitivos que aparecen en bibliografía.

Modelo	Parámetros de ajuste	Referencias
<p>Lagmuir no modificada</p> $q_{ei} = \frac{b_i q_{mi} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}}$	Ninguno	<p>Aksu et al. (1997, 2002)</p> <p>Al-Asheh et al. (2000)</p> <p>Abu Al-Rub et al. (2003)</p> <p>Srivastava et al. (2006b)</p>
<p>Langmuir Modificada</p> $q_{ei} = \frac{b_i q_{mi} (C_{ei}/\eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j (C_{ej}/\eta_j)}$	η	<p>Bellot y Condoret (1993)</p> <p>Aksu et al. (1997, 2002)</p> <p>Pagnanelli et al. (2002b)</p> <p>Srivastava et al. (2006b)</p>
<p>Langmuir Extendida</p> $q_{ei} = \frac{b_i q_{m\acute{a}x} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}}$	$q_{m\acute{a}x}, b$	<p>Ruthven (1984)</p> <p>Chong y Volesky (1996)</p> <p>Srivastava et al. (2006b)</p> <p>Fagundes-Klen et al. (2007)</p>
<p>Freundlich Extendida</p> $q_{ei} = \frac{K_{Fi} C_{ei}^{\frac{1}{n_i} + x_i}}{C_{ei}^{x_i} + \sum_{j=1}^N y_j C_{ej}^{z_j}}$	x, y, z	<p>Fritz y Schluender (1974)</p> <p>McKay y Al Duri (1989)</p> <p>Alimohamadi et al. (2005)</p> <p>Srivastava et al. (2006b)</p>
<p>Sips Extendida</p> $q_{ei} = \frac{q_{mi} b_i C_{ei}^{\frac{1}{n_i}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{\frac{1}{n_j}}}$	q_m, b, n	<p>Alimohamadi et al. (2005)</p> <p>Fagundes-Klen et al. (2007)</p>
<p>Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch</p> $q_{ei} = K_{Fi} C_{ei} \left(C_{ei} + \sum_{j \neq i}^N a_{ij} C_{ej} \right)^{n_i - 1}$	<p>a</p> <p>(K_F y n parámetros de la isoterma de Freundlich)</p>	<p>Sheindorf et al. (1982)</p> <p>Wu et al. (2002)</p> <p>Srivastava et al. (2006b)</p>
<p>Redlich-Peterson No modificada</p> $q_{ei} = \frac{q_{mi} b_i C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{\frac{1}{n_j}}}$	Ninguno	<p>Aksu y Akpinar (2001)</p> <p>Abu Al-Rub et al. (2003)</p> <p>Choy et al. (2004)</p>

A continuación se describen los dos modelos que se han aplicado en este trabajo. Estos modelos se han seleccionado por ser los que más se utilizan para describir sistemas en los que se encuentran presentes varios metales y por ser los que mejor han representado los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.

Isoterma de Langmuir Extendida

Asumiendo que la superficie del sólido es uniforme y que todos los iones sorbato presentes en la solución compiten por los mismos lugares superficiales, la isoterma de Langmuir extendida puede ser representada por la siguiente ecuación (Srivastava et al., 2006b)

$$q_{ei} = \frac{b_i q_{\text{máx}} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}} \quad (4.58)$$

Donde los valores de $q_{\text{máx}}$ y b_i se obtienen a partir del ajuste de esta ecuación con los datos experimentales para un sistema multicomponente. Para un sistema binario la ecuación anterior se descompondría en las dos siguientes:

$$q_{e1} = \frac{b_1 q_{\text{máx}} C_{e1}}{1 + b_1 C_{e1} + b_2 C_{e2}} \quad (4.59)$$

$$q_{e2} = \frac{b_2 q_{\text{máx}} C_{e2}}{1 + b_1 C_{e1} + b_2 C_{e2}} \quad (4.60)$$

Que se resolverían conjuntamente para obtener los parámetros del modelo. En este modelo el valor de $q_{\text{máx}}$ es único para todos los metales y obedece a las hipótesis anteriormente comentadas de uniformidad superficial y de que todos los solutos compiten por los mismos lugares de unión. Cuando las capacidades máximas cambian para diferentes sistemas multi-metal, una posible explicación es que los lugares activos no son homogéneos, si no que algunos lugares son específicos para ciertos metales pesados. Sin embargo, este hecho no es consistente con las consideraciones del modelo de Langmuir (Pagnanelli et al., 2002).

Isoterma de Sips Extendida

Uno de los modelos más usados para estudiar el equilibrio de sistemas multicomponente es la combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich desarrollado

por Sips, (1948). El modelo muestra una mejor reproducción de los datos experimentales mediante el uso adicional de parámetros. La ecuación puede ser escrita como (Alimohamadi et al., 2005)

$$q_{ei} = \frac{q_{mi} b_i C_{ei}^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{n_j}} \quad (4.61)$$

Que para un sistema binario puede descomponerse en las dos expresiones siguientes:

$$q_{e1} = \frac{q_{m1} b_1 C_{e1}^{n_1}}{1 + b_1 C_{e1}^{n_1} + b_2 C_{e2}^{n_2}} \quad (4.62)$$

$$q_{e2} = \frac{q_{m2} b_2 C_{e2}^{n_2}}{1 + b_1 C_{e1}^{n_1} + b_2 C_{e2}^{n_2}} \quad (4.63)$$

Donde q_{m1} , b_1 , n_1 y q_{m2} , b_2 y n_2 , son las constantes del modelo para el primer y el segundo componente, respectivamente.

Los dos modelos se han ajustado usando el programa Excel para Windows por minimización del porcentaje de desviación estándar de Marquardt (MPSD) que responde a la siguiente expresión (Marquardt, 1963).

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{d-p} \sum_{j=1}^N \left(\sum_{i=1}^d \left(\frac{q_{e,ji,exp} - q_{e,ji,cal}}{q_{e,ji,exp}} \right)^2 \right)} \quad (4.64)$$

Donde d es el número de datos experimentales y p es el número de parámetros en la ecuación de la isoterma.

Además de este parámetro, también se ha estimado la sumatoria de los valores residuales al cuadrado (SSR), representada por la siguiente expresión:

$$SSR = \sum_{j=1}^N \left(\sum_{i=1}^d (q_{e,ji,exp} - q_{e,ji,cal})^2 \right) \quad (4.65)$$

En este trabajo se ha analizado el efecto de la presencia de Pb^{2+} en la biosorción de Cu^{2+} con hueso de aceituna, cáscara de almendra, cáscara de piñón, cáscara de piña y corteza de pino. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio de la biosorción de Cu^{2+} en

discontinuo y en un trabajo anterior sobre la biosorción de Pb^{2+} con hueso de aceituna (Martín-Lara, 2008), en primer lugar se han realizado experimentos con mezclas Cu^{2+}/Pb^{2+} (5/5, 20/20, 50/50 y 100/100 mg/L), manteniendo un valor de pH de 5, que inicialmente es el óptimo para el proceso de biosorción de ambos metales por separado y que a este valor de pH no se produce precipitación de ninguno de los dos metales. Todos los ensayos se han realizado con una concentración de biosorbente de 10 g/L, un tiempo de contacto de 120 minutos y una temperatura constante de 25 °C.

En las Figuras 4.49. a 4.53. se ha representado el porcentaje retirado de cada uno de los metales y el total con cada una las mezclas ensayadas y para cada uno de los biosorbentes utilizados.

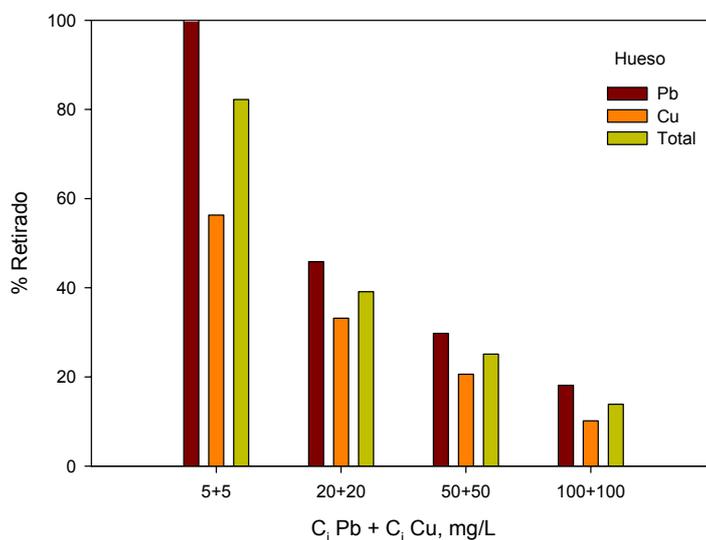


Figura 4.49. Efecto de la presencia de plomo en la biosorción de cobre con hueso de aceituna a varias concentraciones iniciales ambos metales.

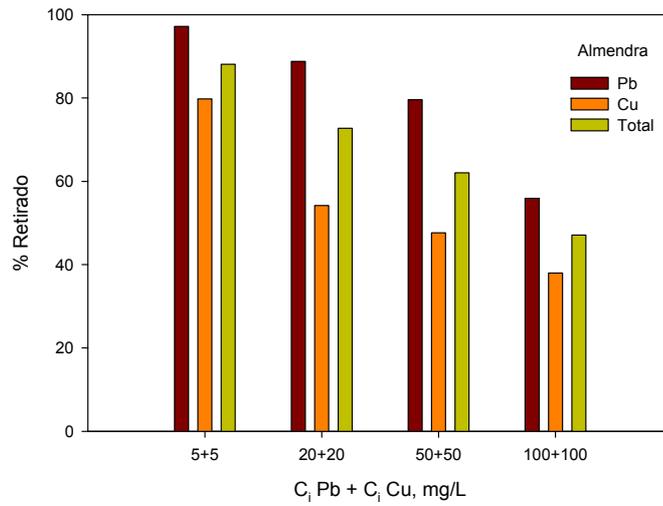


Figura 4.50. Efecto de la presencia de plomo en la biosorción de cobre con cáscara de almendra a varias concentraciones iniciales ambos metales.

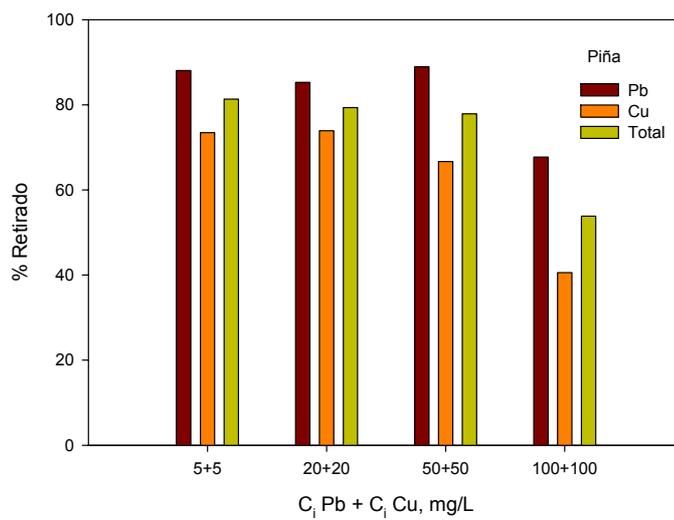


Figura 4.51. Efecto de la presencia de plomo en la biosorción de cobre con cáscara de piña a varias concentraciones iniciales ambos metales.

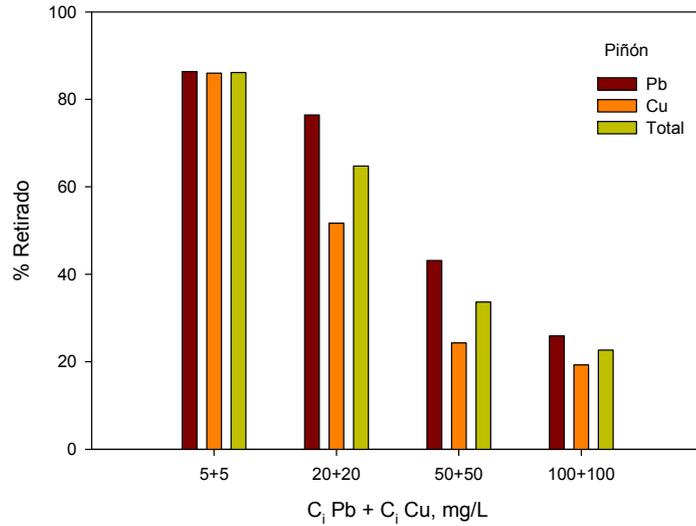


Figura 4.52. Efecto de la presencia de plomo en la biosorción de cobre con cáscara de piñón a varias concentraciones iniciales ambos metales.

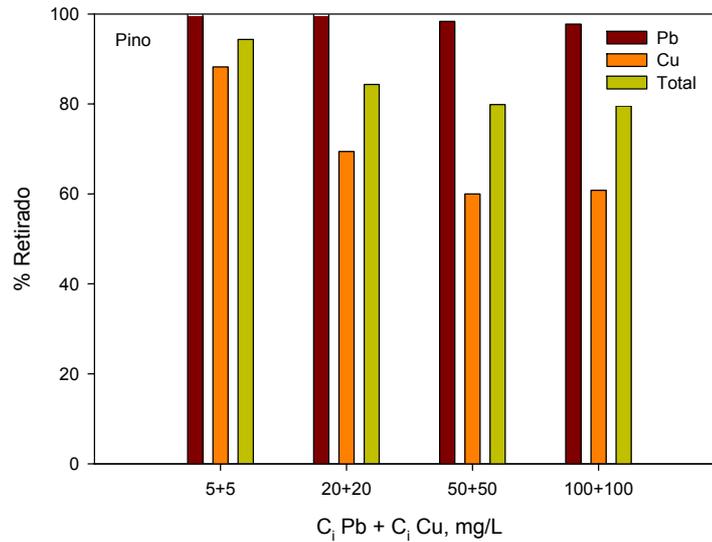


Figura 4.53. Efecto de la presencia de plomo en la biosorción de cobre con corteza de pino a varias concentraciones iniciales ambos metales.

Los resultados muestran que a medida que aumenta la concentración inicial total de metales en el medio, disminuye el porcentaje retenido tanto de cada uno de los metales como del total, lo que se pone de manifiesto más significativamente en el hueso de aceituna y en la cáscara de piñón. También se observa, que todos los biosorbentes tienen más afinidad por el plomo que por el cobre, ya que el porcentaje de plomo retirado es siempre mayor en todas las mezclas y el porcentaje de cobre retirado disminuye en mayor proporción que el de plomo al aumentar la concentración inicial total de metales. Por otra parte, si se comparan todos los biosorbentes, se pone de manifiesto de nuevo que el hueso de aceituna es el sólido que menor capacidad de retención de cobre presenta, mientras que la corteza de pino es el biosorbente que tiene más capacidad para retener cobre, lo que coincide con los resultados ya obtenidos en el estudio de la biosorción de cobre (Apartado 4.2.5.).

Para poner de manifiesto con mayor claridad estos resultados, en las Figuras 4.54. a 4.58. se ha representado la capacidad de retención de Pb^{2+} y Cu^{2+} frente a la concentración inicial total de ambos metales. Así mismo, con objeto de comparar mejor todos los biosorbentes, en la Figura 4.59. se han representado las capacidades de retención de Cu^{2+} y Pb^{2+} respectivamente de los cinco biosorbentes. Se observa que la capacidad de biosorción de Cu^{2+} para todos los biosorbentes es considerablemente inferior que la de Pb^{2+} . Así, por ejemplo, el hueso de aceituna presenta valores de q_e de 1,34 mg/g y 2,12 mg/g para Cu^{2+} y Pb^{2+} respectivamente; igualmente, la cáscara de piña presenta valores de q_e de 4,26 y 6,78 mg/g para Cu^{2+} y Pb^{2+} respectivamente. Esto pone de manifiesto por un lado la mayor capacidad de retención de plomo de todos los biosorbentes y, por otro, la diferencia en dicha capacidad entre ellos, encontrándose que la capacidad de biosorción de Cu^{2+} aumenta en el sentido hueso<piñón<almendra<piña<pino.

En este sentido, en la mayoría de los estudios de biosorción en sistemas con mezclas de metales se ha encontrado que los grupos funcionales presentan mayor afinidad por unos iones que por otros, lo que parece estar relacionado, entre otros factores, con determinadas características iónicas del metal como el radio iónico, la electronegatividad o el índice covalente que relaciona ambos parámetros. En general, los biosorbentes suelen presentar una mayor afinidad por los iones que tienen un mayor radio iónico o índice covalente y se producen una mayor competitividad entre iones con características semejantes (Puranik y

Paknikar, 1999; Iqbal y Edyvean, 2004; Han et al., 2006c; Chen y Wang, 2007; Fangundes-Klen, 2007; Shoaib et al., 2011; Sengil y Ozacar, 2009).

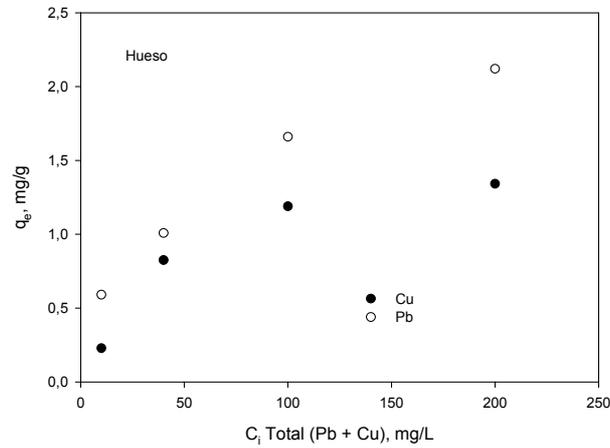


Figura 4.54. Capacidad de retención de plomo y cobre del hueso de aceituna frente a la concentración inicial total de ambos metales.

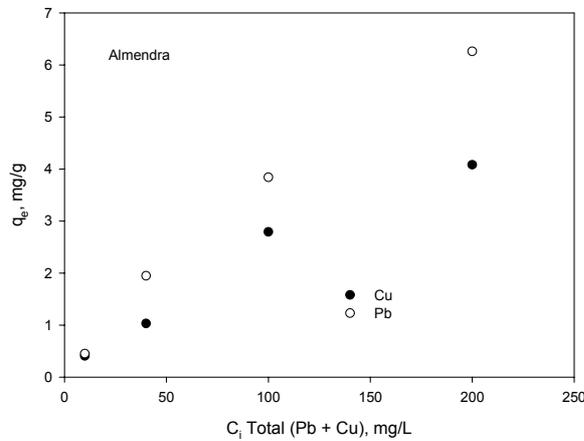


Figura 4.55. Capacidad de retención de plomo y cobre de la cáscara de almendra frente a la concentración inicial total de ambos metales.

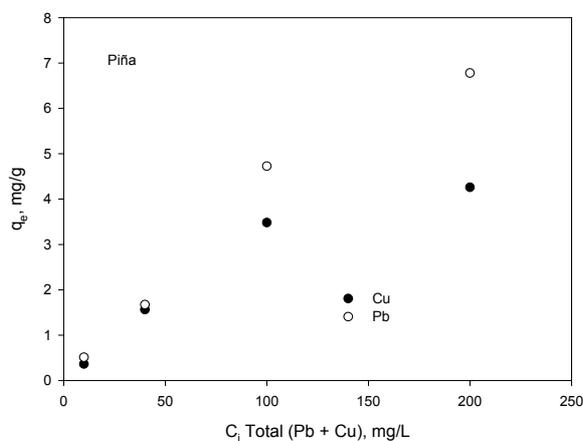


Figura 4.56. Capacidad de retención de plomo y cobre de la cáscara de piña frente a la concentración inicial total de ambos metales.

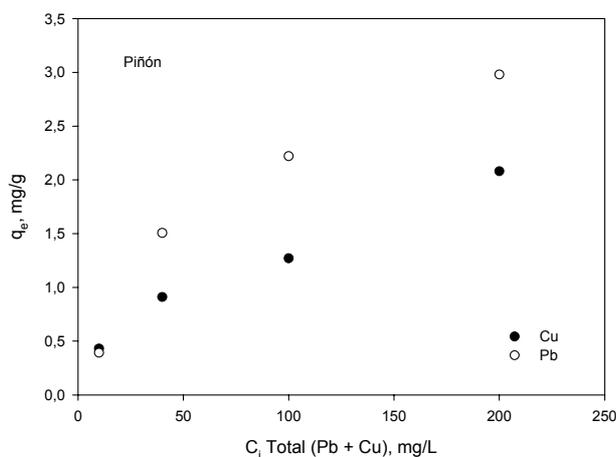


Figura 4.57. Capacidad de retención de plomo y cobre de la cáscara de piñón frente a la concentración inicial total de ambos metales.

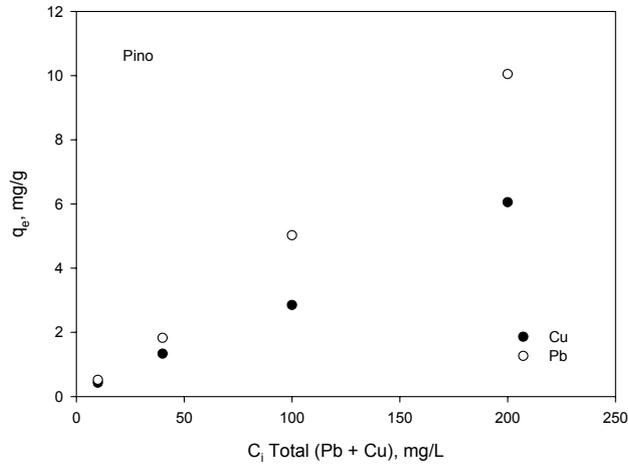


Figura 4.58. Capacidad de retención de plomo y cobre de la corteza de pino frente a la concentración inicial total de ambos metales.

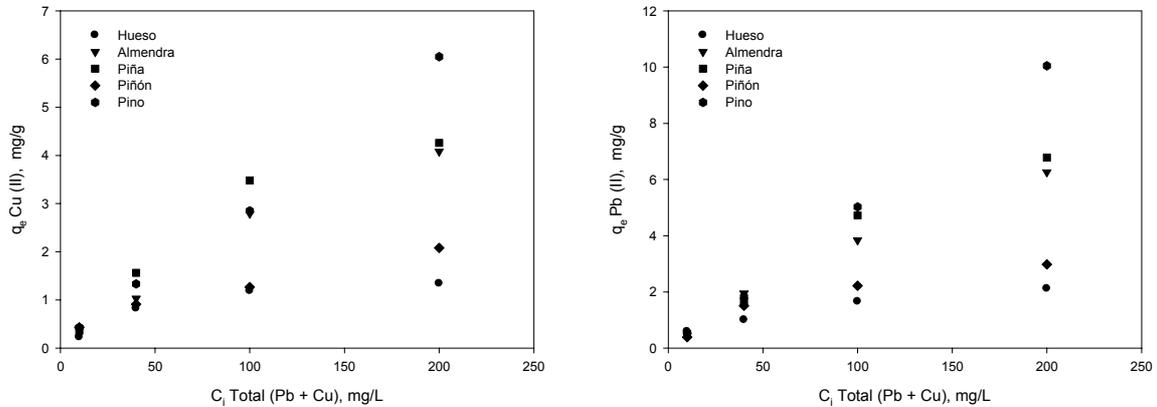


Figura 4.59. Capacidad de retención de plomo y cobre de los cinco biosorbentes frente a la concentración inicial total de ambos metales.

En la Tabla 4.39. se indican los valores del radio iónico, electronegatividad e índice covalente de los dos metales presentes en el sistema binario analizado. Se observa que tanto el radio iónico como el índice covalente del plomo son bastante superiores a los del cobre, lo que podría justificar los resultados anteriores.

Tabla 4.39. Valores de radio iónico (\AA), electronegatividad e índice covalente de los dos metales presentes en el sistema binario analizado.

Propiedad	Plomo	Cobre
Electronegatividad, X_m	2,33	1,90
Radio iónico, r	1,20	0,69
Índice covalente, $IC = X_m^2(r + 0,85)$	11,1	5,56

Para analizar el equilibrio de biosorción de cobre en las mezclas Cu-Pb, se realizaron experimentos modificando la concentración inicial de cobre desde 10 a 300 mg/L y para tres concentraciones iniciales de plomo (20, 50, y 100 mg/L). Se seleccionó un pH=5 y el resto de los parámetros operacionales se han mantenido en los mismos valores indicados anteriormente. En las Figuras 4.60. a 4.64. se han representado los valores de la capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución para cada una de las concentraciones iniciales de plomo ensayadas.

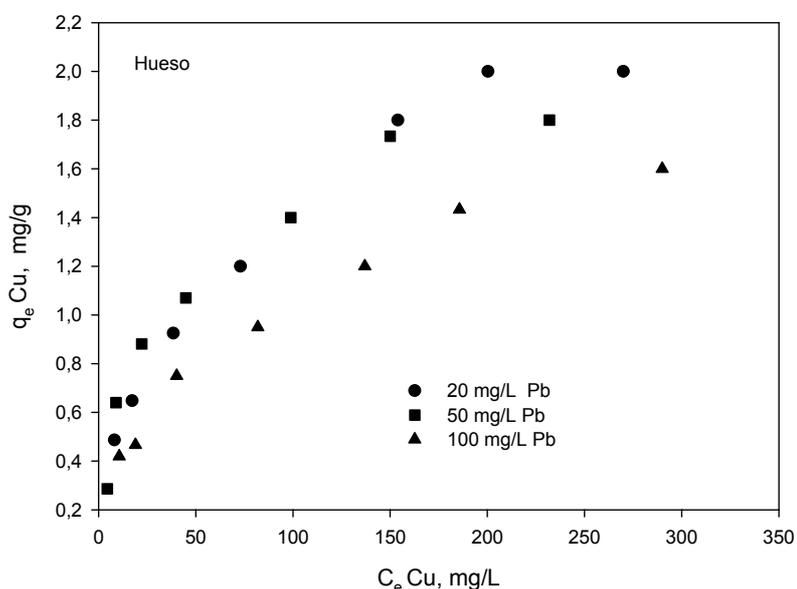


Figura 4.60. Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente hueso de aceituna.

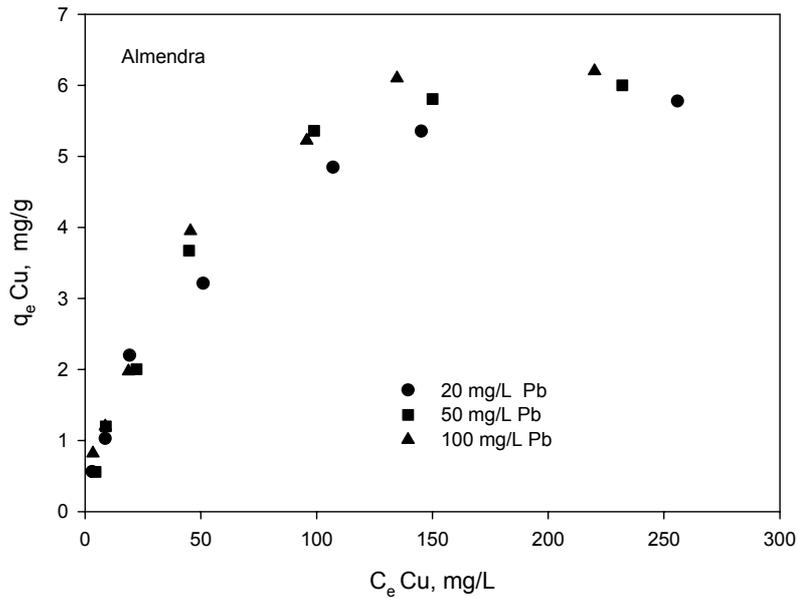


Figura 4.61. Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente cáscara de almendra.

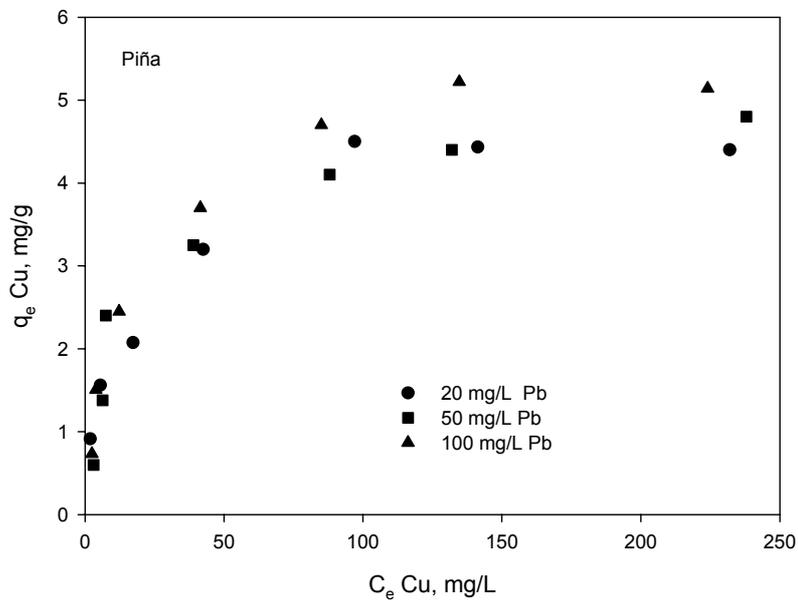


Figura 4.62. Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente cáscara de piña.

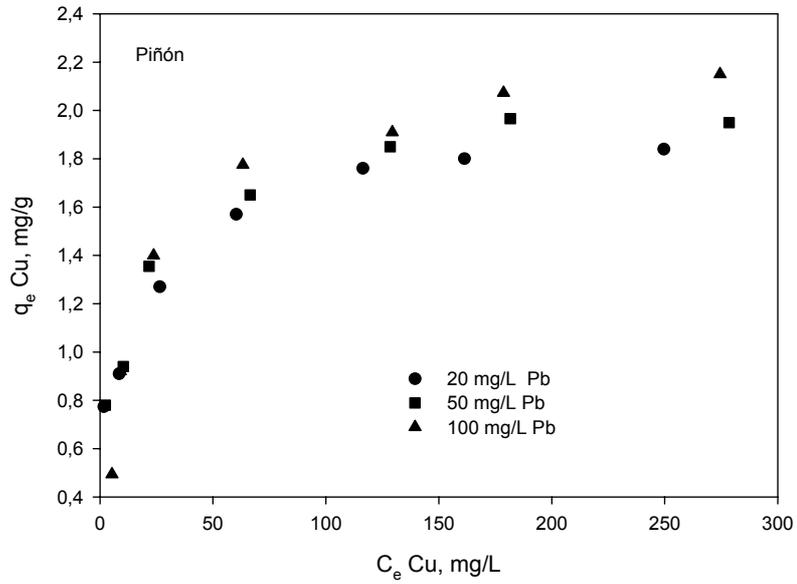


Figura 4.63. Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente cáscara de piñón.

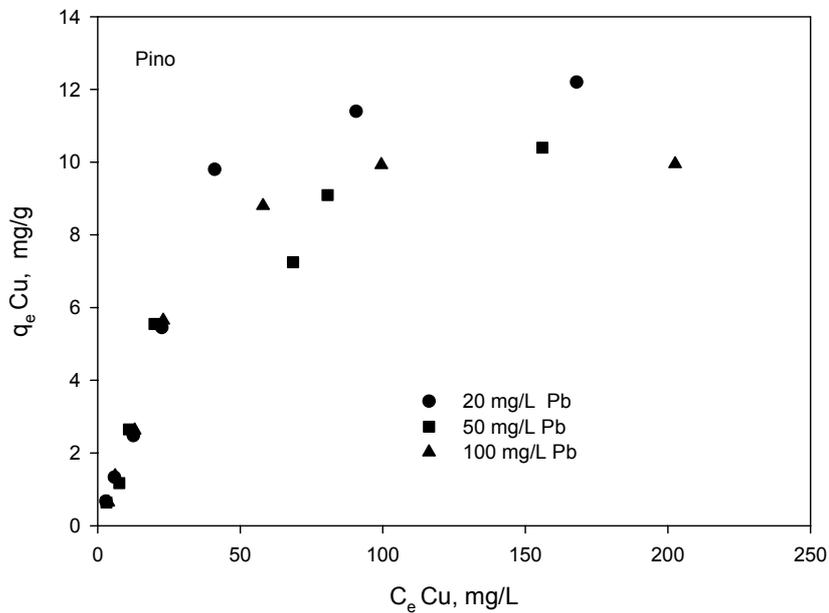


Figura 4.64. Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente corteza de pino.

Se observa que el efecto de la concentración inicial de plomo en la capacidad de biosorción de cobre es diferente en los cinco sólidos biosorbentes. Así, para la cáscara de almendra, la cáscara de piña y la cáscara de piñón, la capacidad de biosorción de cobre varía muy poco con la modificación en la concentración inicial de plomo. Sin embargo, para el hueso de aceituna y la corteza de pino, a medida que aumenta la concentración inicial de plomo disminuye la capacidad de biosorción de cobre.

Estos resultados se han ajustado a los dos modelos seleccionados: isoterma de Langmuir extendida e isoterma de Sips extendida. En la Tabla 4.40. se recogen los valores de las constantes y los parámetros de cada modelo para todos los biosorbentes.

Se observa que, en general, el modelo de Sips Extendido reproduce mejor los resultados experimentales, aunque las diferencias entre ambos modelos son poco significativas. El hecho de que el modelo de Langmuir Extendido también reproduzca los resultados concuerda con lo obtenido en el estudio del equilibrio de biosorción de cobre (Apartado 4.2.5.).

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

Tabla 4.40. Valores de las constantes y los parámetros de ajuste de los dos modelos propuestos.

	Langmuir Extendido							
	q_{max} mg/g	b_{Cu}	b_{Pb} L/mg	MPSD	SSR			
Hueso	3,102	0,033	0,088	37,56	16,58			
	Sips Extendido							
	q_{mCu} mg/g	q_{mPb}	n_{Cu}	n_{Pb}	b_{Cu} (L/mg) ^{1/n}	b_{Pb}	MPSD	SSR
	2,185	6,586	1,009	0,986	0,035	0,032	28,70	5,18
Almendra	Langmuir Extendido							
	q_{max} mg/g	b_{Cu}	b_{Pb} L/mg	MPSD	SSR			
	10,214	0,0220	0,108	46,80	85,03			
	Sips Extendido							
	q_{mCu} mg/g	q_{mPb}	n_{Cu}	n_{Pb}	b_{Cu} (L/mg) ^{1/n}	b_{Pb}	MPSD	SSR
	8,952	13,712	1,018	1,362	0,025	0,138	41,44	57,58
Piña	Langmuir Extendido							
	q_{max} mg/g	b_{Cu}	b_{Pb} L/mg	MPSD	SSR			
	8,313	0,038	0,152	64,62	379,36			
	Sips Extendido							
	q_{mCu} mg/g	q_{mPb}	n_{Cu}	n_{Pb}	b_{Cu} (L/mg) ^{1/n}	b_{Pb}	MPSD	SSR
	6,522	17,407	1,049	0,997	0,053	0,069	63,59	149,47
Piñón	Langmuir Extendido							
	q_{max} mg/g	b_{Cu}	b_{Pb} L/mg	MPSD	SSR			
	3,067	0,512	1,551	56,88	49,39			
	Sips Extendido							
	q_{mCu} mg/g	q_{mPb}	n_{Cu}	n_{Pb}	b_{Cu} (L/mg) ^{1/n}	b_{Pb}	MPSD	SSR
	2,224	7,142	1,312	1,930	0,485	0,703	34,94	21,24
Pino	Langmuir Extendido							
	q_{max} mg/g	b_{Cu}	b_{Pb} L/mg	MPSD	SSR			
	19,935	0,015	0,519	75,65	144,99			
	Sips Extendido							
	q_{mCu} mg/g	q_{mPb}	n_{Cu}	n_{Pb}	b_{Cu} (L/mg) ^{1/n}	b_{Pb}	MPSD	SSR
	12,656	26,012	0,917	1,495	0,020	0,517	77,88	72,01

Con objeto de comentar mejor los resultados obtenidos, en la Tabla 4.41. se recogen los valores de las capacidades de biosorción de Cu y Pb obtenidas con las isotermas individuales ajustadas con el modelo de Langmuir (para un solo metal) y las obtenidas con el modelo de Sips Extendido (sistema binario).

Tabla 4.41. Valores de las capacidades de biosorción de equilibrio de cobre y plomo en sistemas de un solo metal y en sistemas binarios.

	Isotherma Individual		Isotherma Sistema		Q_{mez}/Q_{ind}	
	q_e , mg/g		Binario q_e ,mg/g		Cu	Pb
	Cu	Pb	Cu	Pb		
Hueso	1,966	6,855	2,185	6,586	1,11	0,961
Almendra	9,438	26,546	8,952	13,712	0,948	0,516
Piña	6,808	25,240	6,522	17,407	0,958	0,690
Piñón	4,293	11,261	2,224	7,142	0,518	0,634
Pino	11,935	28,675	12,656	26,012	1,060	0,907

Una forma de analizar estos datos (Ofomaja et al., 2010) es determinar la relación entre la capacidad de biosorción de un metal en presencia de otro metal (sistema binario), Q_{mez} , y la capacidad de biosorción para el mismo metal cuando está sólo en la disolución, Q_{ind} , de forma que se pueden encontrar tres situaciones:

$$\frac{Q_{mez}}{Q_{ind}} > 1 \quad \text{La biosorción es promovida por la presencia del otro metal.}$$

$$\frac{Q_{mez}}{Q_{ind}} = 1 \quad \text{No hay interacción apreciable entre los dos metales.}$$

$$\frac{Q_{mez}}{Q_{ind}} < 1 \quad \text{La biosorción es reducida por la presencia de otro metal.}$$

En este caso, los valores obtenidos de este parámetro para la biosorción de cobre (Tabla 4.41.) son muy próximos a la unidad, salvo para la cáscara de piñón que se obtiene un valor de 0,518. Esto indica que para el cobre no hay interacción apreciable entre los dos metales para todos los biosorbentes menos con la cáscara de piñón para la que se ha encontrado que la biosorción de cobre es reducida por la presencia de plomo.

Sin embargo, los valores obtenidos de este parámetro para el plomo indican que, salvo para el hueso que no se produce interacción apreciable entre los dos metales, para el resto de los biosorbentes se ha encontrado que la biosorción de plomo es reducida por la presencia de cobre.

Una de las formas más usuales de representar los datos de equilibrio en sistemas con más de un metal presente en la disolución, es mediante la utilización de superficies tridimensionales. Para mezclas binarias, estos diagramas son obtenidos representando la concentración final en disolución de cada una de las especies cuando se alcanza el equilibrio, frente a la capacidad de biosorción de la especie que se analiza. En las Figuras 4.65. a 4.69. se muestran los valores experimentales de la capacidad de biosorción de cobre y las superficies de biosorción obtenidas mediante el modelo de Sips extendido para cada uno de los biosorbentes. En estas figuras se representa la concentración de cobre y plomo en el equilibrio en los ejes X e Y, respectivamente, y la capacidad de sorción de plomo en el eje Z. Se observa que los modelos utilizados reproducen de forma aceptable los resultados experimentales, como ya se había puesto de manifiesto con los parámetros obtenidos en el ajuste (Tabla 4.40.).

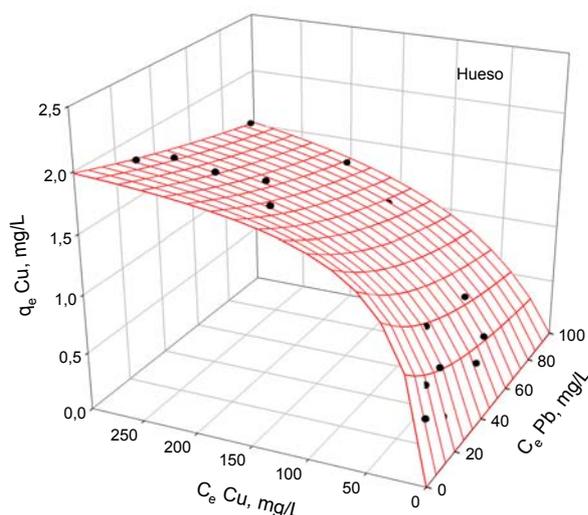


Figura 4.65. Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de cobre y la superficie de biosorción obtenida con el modelo de Sips extendido para el hueso de aceituna.

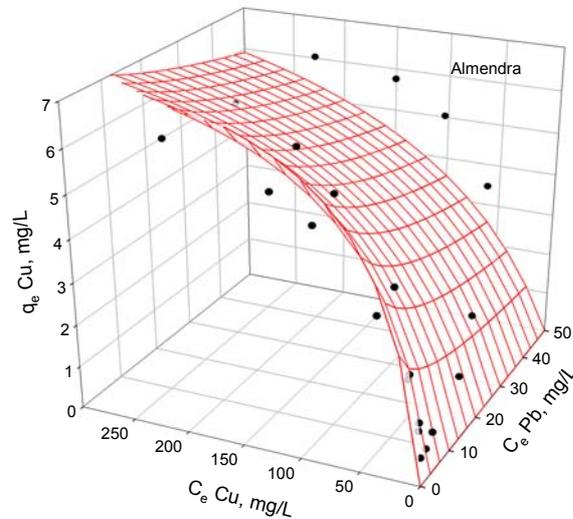


Figura 4.66. Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de cobre y la superficie de biosorción obtenida con el modelo de Sips extendido para la cáscara de almendra.

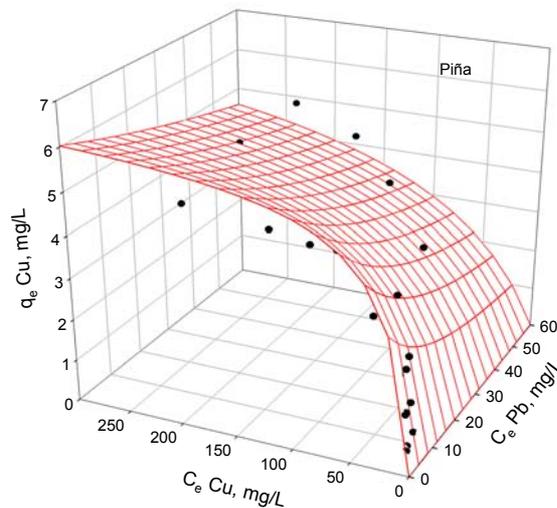


Figura 4.67. Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de cobre y la superficie de biosorción obtenida con el modelo de Sips extendido para la cáscara de piña.

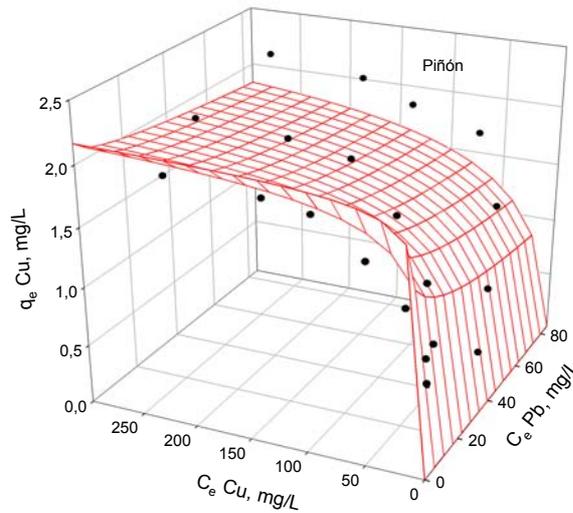


Figura 4.68. Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de cobre y la superficie de biosorción obtenida con el modelo de Sips extendido para la cáscara de piñón.

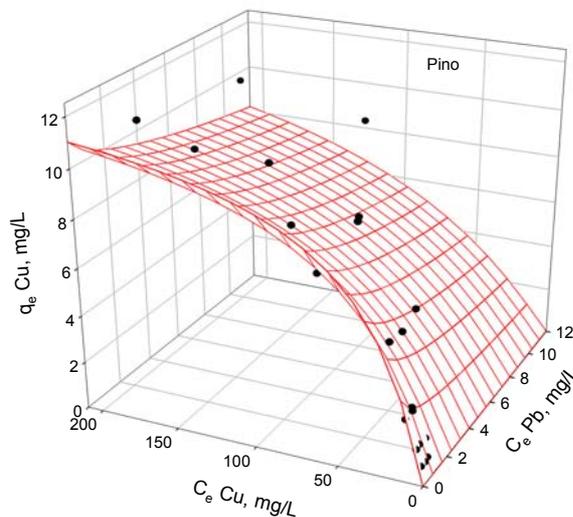


Figura 4.69. Representación de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de cobre y la superficie de biosorción obtenida con el modelo de Sips extendido para la corteza de pino.

Estos resultados están de acuerdo con lo encontrado en bibliografía sobre el estudio de la biosorción de mezclas multicomponente de metales con diferentes materiales biosorbentes y más concretamente con mezclas Pb-Cu. La mayoría de los investigadores coinciden en que el estudio de sistemas multicomponente es complejo debido fundamentalmente a los fenómenos de interacción y competición que pueden tener lugar entre los diferentes metales presentes en el medio, así como, requieren un procedimiento mucho más tedioso para la determinación experimental de las isothermas de sorción. Además, algunos de los modelos propuestos son, en algunas ocasiones, demasiado simples para describir la complejidad de los sistemas multicomponente y, en otras, demasiado complicados para ser utilizados en la práctica. No obstante, existen numerosos modelos (algunos de ellos recogidos en la Tabla 4.38.), que han sido aplicados, con buen resultado, al estudio de la biosorción de sistemas en los que se encuentran presentes más de una especie que, por otra parte, resulta ser lo más frecuente en los efluentes industriales (McKay y Al Duri, 1989; Sag y Kutsal, 1996a; Puranik y Paknikar, 1999; Ho y McKay, 2000b; Aksu et al., 2002; Hammami et al., 2002; Ma y Tobin, 2003; Apiratikul y Pavasant, 2006; Srivastava et al., 2006b).

4.4.2. Biosorción en continuo de mezclas Cu^{2+} - Pb^{2+}

Después del estudio de biosorción en discontinuo de mezclas Cu^{2+} - Pb^{2+} , se han realizado experimentos para analizar el efecto de la presencia de los dos metales en el medio en la biosorción en continuo, utilizando una columna de relleno. Para ello se ha utilizado el dispositivo experimental descrito en el apartado 3.4.3. De acuerdo con los resultados obtenidos en el diseño de experimentos y en la obtención y modelización de las curvas de ruptura en disoluciones de un solo metal (Cu^{2+}) (Apartado 4.3.2.4.), se han elegido las condiciones experimentales que hacen óptimo el valor del porcentaje de cobre retenido ($Q = 2$ mL/min, C_i total = 40 mg/L (Cu/Pb=20/20 mg/L) y masa de biosorbente = 15 g (7,5 g para la corteza de pino) (13,4 cm de altura de relleno)) y las que hacen óptima la capacidad de retención de cobre ($Q = 6$ mL/min, C_i total = 100 mg/L (Cu/Pb=50/50 mg/L) y masa de biosorbente = 5 g (2,5 g para la corteza de pino) (4,4 cm de altura de relleno)), con objeto de poder comparar los resultados obtenidos con un solo metal y con las mezclas de los dos

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

metales. En las Figuras 4.70. a 4.79. se muestran las curvas de ruptura obtenidas para cobre, plomo y total en ambos casos y para todos los biosorbentes.

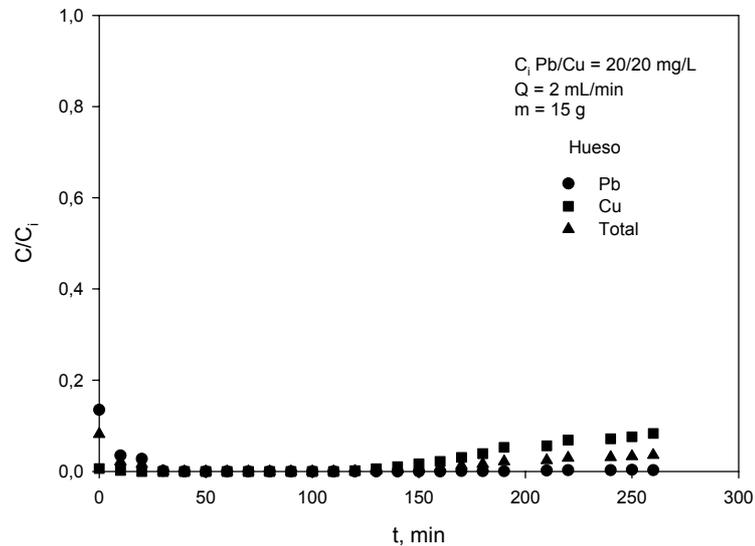


Figura 4.70. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando hueso de aceituna como biosorbente.*

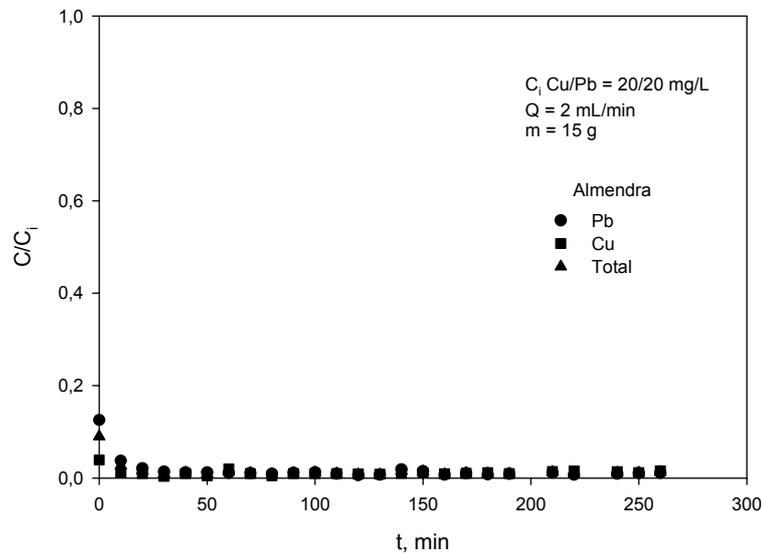


Figura 4.71. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de almendra como biosorbente.*

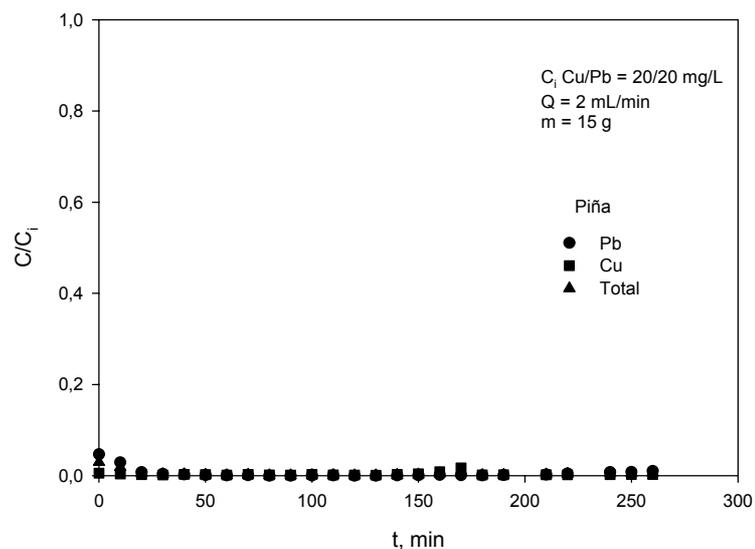


Figura 4.72. Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de piña como biosorbente.

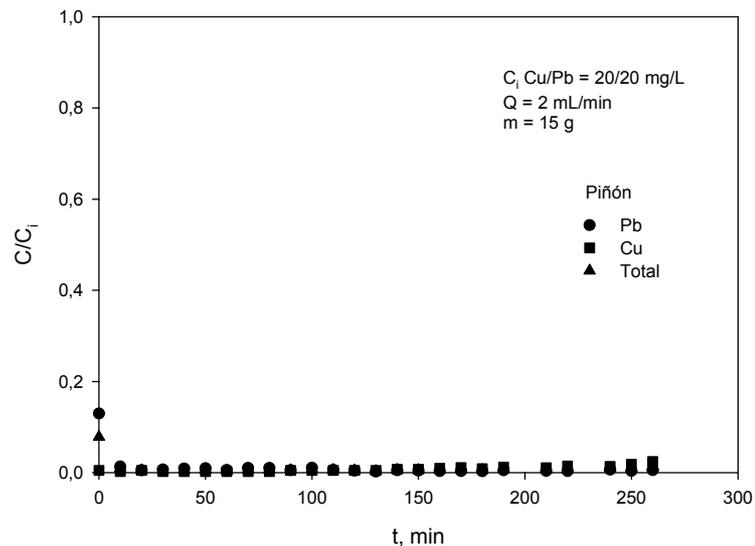


Figura 4.73. Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de piñón como biosorbente.

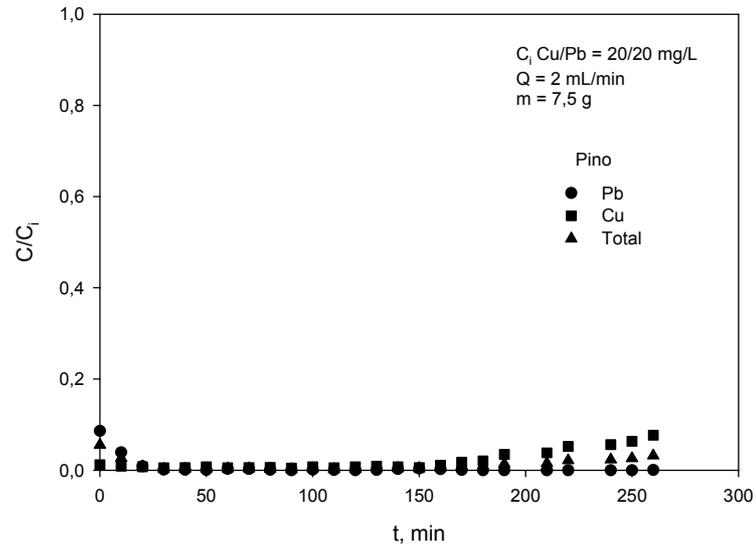


Figura 4.74. Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando corteza de pino como biosorbente.

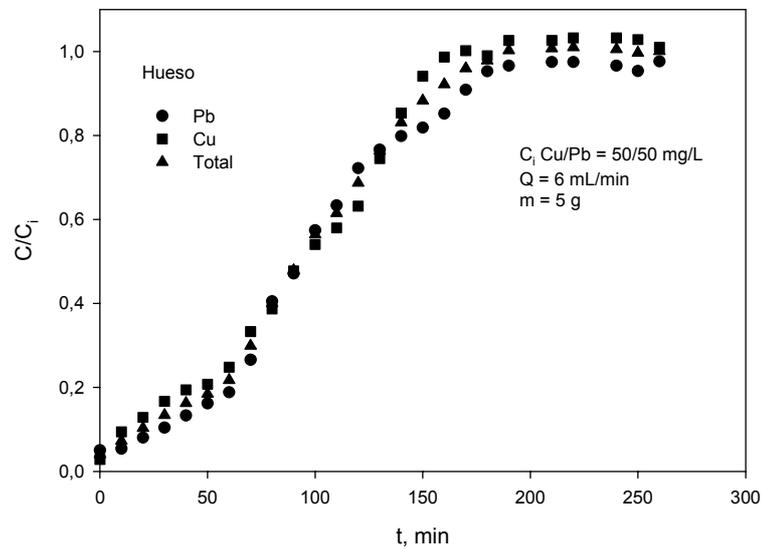


Figura 4.75. Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando hueso como biosorbente.

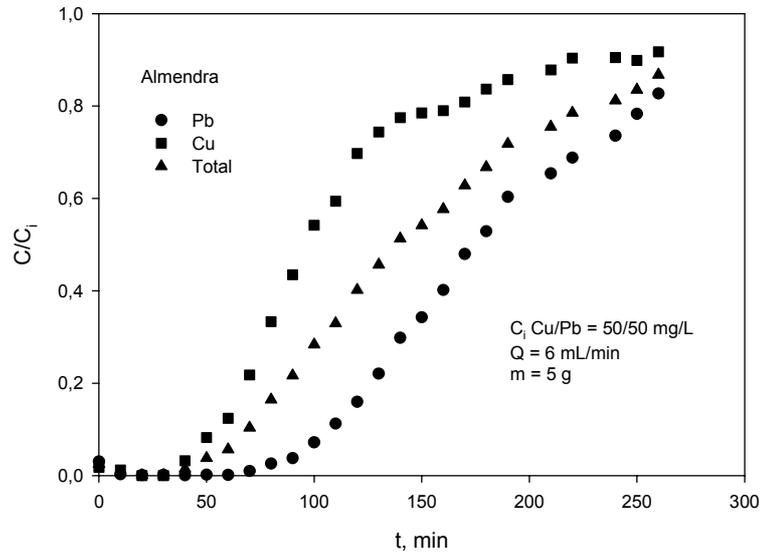


Figura 4.76. Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de almendra como biosorbente.

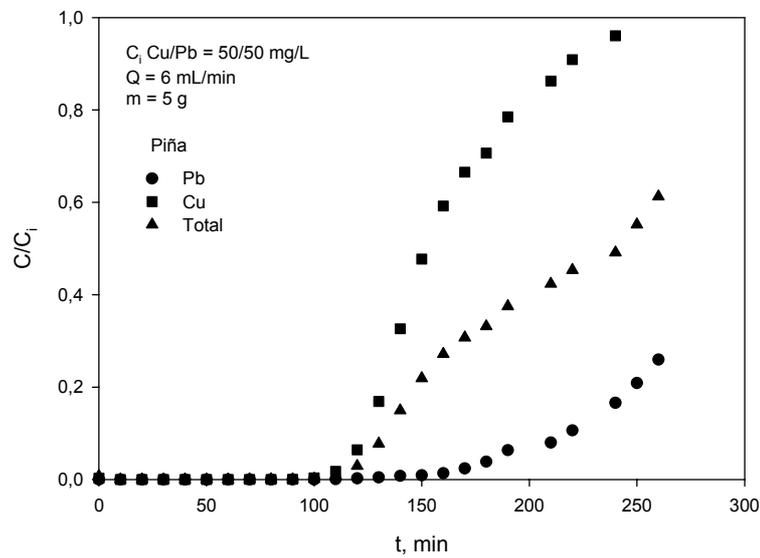


Figura 4.77. Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara piña como biosorbente.

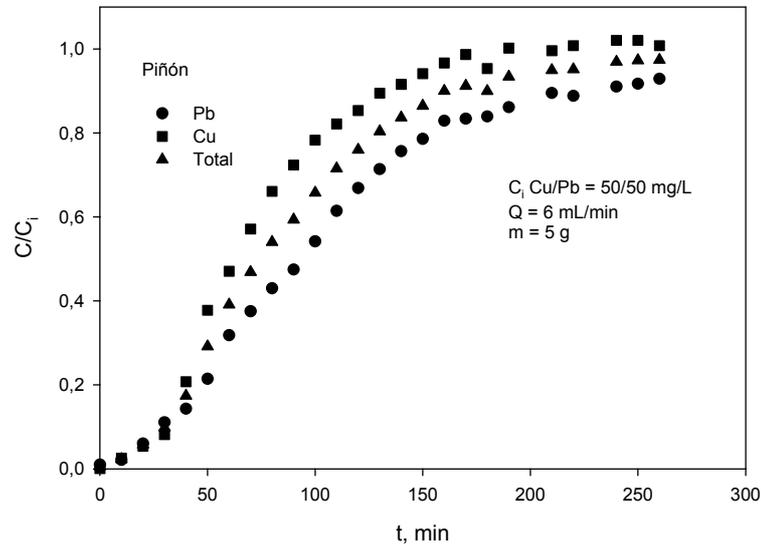


Figura 4.78. Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de piñón como biosorbente.

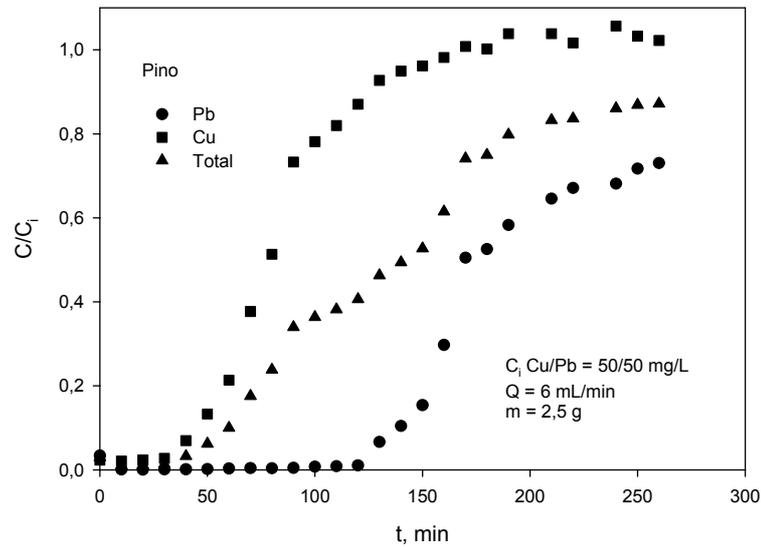


Figura 4.79. Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando corteza de pino como biosorbente.

A partir de estos resultados se han obtenido los parámetros más significativos de las curvas de ruptura de acuerdo con las ecuaciones 4.30. a 4.35. para cada uno de los biosorbentes y que se muestran en las Tablas 4.42. y 4.43. para el cobre, en las Tablas 4.44. y 4.45. para el plomo y en las Tablas 4.46. y 4.47. para los dos metales conjuntamente.

Tabla 4.42. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para el cobre correspondientes a la Figuras 4.70 a 4.74.*

Biosorbente	V_{eff} , mL	q_{total} , mg	m_{total} , mg	R, %	q_e , mg/g	C_e , mg/L	t_r , min	t_s , min
Hueso	520	10,35	10,61	97,55	0,690	0,490	250	-
Almendra	520	10,49	10,61	98,87	0,699	0,229	-	-
Piña	520	10,57	10,61	99,62	0,705	0,0656	-	-
Piñón	520	10,53	10,61	99,24	0,702	0,158	-	-
Pino	520	10,39	10,61	97,93	1,386	0,417	260	-

Tabla 4.43. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para el cobre correspondientes a la Figuras 4.75 a 4.79.*

Biosorbente	V_{eff} , mL	q_{total} , mg	m_{total} , mg	R, %	q_e , mg/g	C_e , mg/L	t_r , min	t_s , min
Hueso	1560	25,47	75,50	33,74	5,094	32,08	0	150
Almendra	1560	33,42	75,50	44,26	6,684	26,98	40	250
Piña	1560	46,92	75,50	62,14	9,380	18,33	140	220
Piñón	1560	20,76	75,50	27,50	4,152	35,09	50	140
Pino	1560	23,48	75,50	31,10	9,392	33,35	35	130

Tabla 4.44. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para el plomo correspondientes a la Figuras 4.70 a 4.74.*

Biosorbente	V_{eff} , mL	q_{total} , mg	m_{total} , mg	R, %	q_e , mg/g	C_e , mg/L	t_r , min	t_s , min
Hueso	520	15,10	15,18	99,47	1,006	0,168	-	-
Almendra	520	14,97	15,18	98,62	0,998	0,410	-	-
Piña	520	15,12	15,18	99,60	1,008	0,129	-	-
Piñón	520	15,06	15,18	99,20	1,004	0,245	-	-
Pino	520	15,12	15,18	99,60	2,016	0,127	-	-

Tabla 4.45. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para el plomo correspondientes a la Figuras 4.75 a 4.79.*

Biosorbente	V_{eff} , mL	q_{total} , mg	m_{total} , mg	R, %	q_e , mg/g	C_e , mg/L	t_r , min	t_s , min
Hueso	1560	34,77	92,04	37,78	6,954	36,71	0	170
Almendra	1560	63,96	92,04	69,49	12,792	17,00	90	-
Piña	1560	89,23	92,04	96,95	17,846	1,80	180	-
Piñón	1560	37,36	92,04	40,59	7,472	35,05	60	240
Pino	1560	68,42	92,04	74,34	27,368	15,14	160	-

Tabla 4.46. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para los dos metales conjuntamente correspondientes a la Figuras 4.70 a 4.74.*

Biosorbente	V_{eff} , mL	q_{total} , mg	m_{total} , mg	R, %	q_e , mg/g	C_e , mg/L	t_r , min	t_s , min
Hueso	520	25,45	25,79	98,26	1,697	0,654	260	-
Almendra	520	25,46	25,79	98,72	1,797	0,635	-	-
Piña	520	25,69	25,79	99,61	1,713	0,192	-	-
Piñón	520	25,59	25,79	99,22	1,706	0,385	-	-
Pino	520	25,51	25,79	98,91	3,401	0,538	-	-

Tabla 4.47. *Parámetros característicos de las curvas de ruptura para los dos metales juntos correspondientes a la Figuras 4.75 a 4.79.*

Biosorbente	V_{eff} , mL	q_{total} , mg	m_{total} , mg	R, %	q_e , mg/g	$C_{e,}$ mg/L	t_r , min	t_s , min
Hueso	1560	60,24	167,54	35,95	12,048	68,78	0	160
Almendra	1560	97,38	167,54	58,12	19,476	44,97	50	260
Piña	1560	136,15	167,54	81,26	27,23	20,12	120	-
Piñón	1560	58,12	167,54	34,69	11,62	70,14	50	170
Pino	1560	91,90	167,54	54,85	36,76	48,49	85	260

Se observa que, para el primer grupo de experimentos (Figuras 4.70. a 4.74. y Tablas 4.42., 4.44. y 4.46.), tanto el cobre como el plomo son retirados del medio prácticamente en su totalidad en el tiempo de operación de la columna con los cinco biosorbentes, obteniéndose valores del porcentaje de metal retenido, tanto para los metales individuales (cobre y plomo) como para el total, próximos al 100 %. También se puede observar que la capacidad de retención de plomo es superior en todos los casos a la de cobre, lo que confirma que los biosorbentes presentan una mayor afinidad por el plomo, como ya se había puesto de manifiesto en los ensayos en discontinuo.

Con respecto al segundo grupo de experimentos (Figuras 4.75. a 4.79. y Tablas 4.43., 4.45. y 4.47.), se observan diferencias en cuanto al comportamiento de cada uno de los biosorbentes y a los porcentajes de metal retenido y las capacidades de biosorción. Así, para hueso de aceituna y la cáscara de piñón, se obtienen prácticamente completas las curvas de ruptura para los dos metales y las capacidades de retención de cobre y de plomo son muy similares; para la cáscara de almendra, la cáscara de piña y la corteza de pino, se obtiene la curva de ruptura completa para el cobre mientras que para el plomo no se llega a la saturación de la columna, siendo las diferencias más acentuadas entre ambos metales en el caso de la utilización de cáscara de piña como biosorbente. Por otra parte, se observa que los porcentajes de metal retenido (cobre o plomo) son muy inferiores a los obtenidos en el primer grupo de experimentos, mientras que las capacidades de biosorción son bastante superiores, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en el diseño de experimentos (Apartado 4.3.2.3.) y con el estudio de la biosorción de cobre en columna de relleno (Apartado 4.3.2.4.).

Si se comparan los cinco sólidos biosorbentes se pone de manifiesto que el hueso de aceituna y la cáscara de piñón son los que presentan una menor capacidad de biosorción, mientras que la cáscara de piña y la corteza de pino son los sólidos con mayor capacidad de biosorción, lo que ya se había puesto de manifiesto anteriormente. También se observa que, en todos los casos, la capacidad de retención de plomo es mayor que la de cobre para unas mismas condiciones experimentales.

Así mismo, si se comparan los porcentajes de metal retirado y las capacidades de biosorción totales (Tablas 4.46. y 4.47.) con los valores obtenidos cuando en el medio sólo hay cobre (Tablas 4.30. y 4.31.), se observa que la presencia de ambos metales mejora tanto el porcentaje total de metal retirado como la capacidad de biosorción, lo que podría justificarse si se tiene en cuenta que todos los biosorbentes presentan una mayor afinidad por el plomo por lo que la presencia de este metal podría aumentar ambos parámetros. Así mismo, como se ha mostrado en el estudio en discontinuo de mezclas Pb-Cu, no está clara la interacción entre ambos metales cuando están presentes en disolución y el comportamiento de los cinco sólidos analizados es diferente.

El análisis de la biosorción en mezclas multimetálicas en columnas de relleno es complejo y los resultados encontrados por diversos autores utilizando mezclas de diferentes metales y con distintos sólidos biosorbentes son muy dispares. No obstante, en la mayoría de los casos se determina que el sólido presenta siempre una mayor afinidad por uno de los metales y que frecuentemente se produce una competición entre los distintos metales presentes en el medio por los lugares de unión, lo que la mayoría de los autores atribuyen a las propias características de los iones (radio iónico, formación de especies hidratadas, electronegatividad, etc.) y a los diferentes mecanismos de unión de éstos con la superficie del sólido (Aksu y Gönen, 2006; Ghimire et al., 2007; Hawari y Mulligan, 2007; Ghimire et al., 2008; Vilar et al., 2008; Vilar et al., 2009).

4.5. Resumen comparativo de los cinco sólidos biosorbentes

Los cinco sólidos que se han analizado en este trabajo, presentan características y comportamientos como biosorbentes, en algunos casos muy similares, pero en otros bastante diferenciadas. En primer lugar, el análisis elemental y la determinación del contenido en humedad es muy similar para todos los sólidos, mientras que el estudio granulométrico ha mostrado diferencias entre la corteza de pino y el resto de biosorbentes ya que, en éste sólido, las partículas con tamaños más grandes ($>0,710$ mm) representan sólo un 5,6 %, mientras que en el resto de sólidos oscila entre un 15 y un 27 %. Por otra parte, el estudio mediante titulaciones potenciométricas efectuado con los cinco biosorbentes, ha determinado que el número total de grupos activos es más elevado para la corteza de pino (0,907 mmol/g), mientras que el hueso de aceituna presenta el valor más bajo (0,079 mmol/g). El resto de sólidos presentan valores intermedios, 0,592 mmol/g para la cáscara de almendra, 0,428 mmol/g para la cáscara de piñón y 0,314 mmol/g para la cáscara de piña. Por tanto, el orden en cuando a contenido de grupos activos varía en el sentido corteza de pino > cáscara de almendra > cáscara de piñón > cáscara de piña > hueso de aceituna. Finalmente, dentro de la caracterización que se ha realizado de los biosorbentes, el estudio de IR ha mostrado que la corteza de pino presenta una mayor intensidad de vibración, lo que podría estar relacionado con una mayor disponibilidad de determinados grupos que, si intervienen en el proceso de biosorción, justificaría una mayor capacidad de retención para este sólido. En este sentido, se ha determinado que los principales grupos que podrían participar en el proceso de biosorción son los grupos hidroxilo y carboxilo.

El estudio de la cinética del proceso de biosorción de cobre en discontinuo con los cinco sólidos ha mostrado que la retención del metal se produce de forma rápida ya que antes de los 20 minutos de tiempo de contacto se ha alcanzado más del 80 % de la capacidad máxima de retención. No obstante, en el caso de la cáscara de piña y la cáscara de piñón, el proceso de biosorción es más lento, produciéndose un aumento progresivo de la capacidad de biosorción conforme aumenta el tiempo de contacto. Sin embargo, en el resto de los sólidos, el proceso inicial es mucho más rápido, destacando la corteza de pino, que alcanza el valor máximo para la capacidad de biosorción a los diez minutos de tiempo de contacto. Por otra parte, los valores de la capacidad máxima de biosorción obtenidos a partir de la isoterma de

Langmuir (11,935 mg/g para la corteza de pino, 9,438 mg/g para la cáscara de almendra, 6,808 mg/g para la cáscara de piña, 4,293 mg/g para la cáscara de piñón y 1,965 mg/g para el hueso de aceituna), muestra diferencias significativas entre los cinco sólidos. Así, la corteza de pino es el biosorbente que presenta un valor más alto de dicha capacidad, siendo casi seis veces superior a la del hueso de aceituna que es el sólido que menor valor de capacidad de biosorción presenta. El orden por tanto de capacidad de biosorción, corteza de pino>cáscara de almendra>cáscara de piña>cáscara de piñón>hueso de aceituna, está de acuerdo con lo obtenido en la determinación del número total de grupos activos, salvo para la cáscara de piña y la cáscara de piñón, aunque para estos sólidos los resultados son muy similares.

Así mismo, los valores de capacidad máxima de retención de cobre obtenidos en el estudio realizado en continuo, utilizando una columna de relleno, corroboran lo encontrado en el estudio en discontinuo. Es decir, la capacidad de biosorción varía en el orden corteza de pino>cáscara de almendra>cáscara de piña>cáscara de piñón>hueso de aceituna, siendo de nuevo el mayor valor obtenido, 17,46 mg/g, para la corteza de pino y el menor valor, 5,06 mg/g para el hueso de aceituna. Además hay que tener en cuenta que la corteza de pino presenta un valor de densidad bastante inferior al resto de los sólidos, por lo que para una misma altura de relleno, se precisan aproximadamente la mitad de la masa que para el resto de los biosorbentes.

Por tanto, desde el punto de vista de su utilización como biosorbente, la corteza de pino parece ser el sólido que presenta un mayor potencial. No obstante, en la selección del biosorbente más apropiado para una aplicación a escala industrial, hay que tener en cuenta otros factores, tales como la necesidad o no de un tratamiento previo (secado, trituración, lavado, etc.), la disponibilidad del biosorbente en cuanto a cantidad, proximidad y época en la que se genera, capacidad de almacenamiento sin deterioro, la facilidad de manejo y transporte, su precio, etc.

Finalmente, indicar que para la aplicación de la biosorción a escala real, es preciso realizar una mayor investigación, especialmente en algunos aspectos que se encuentran aún poco desarrollados, cómo son: una mejor modelización del proceso de biosorción en continuo, utilizando modelos que permitan no sólo describir el comportamiento de la columna, sino poder aplicarlos a otras condiciones de funcionamiento; la realización de un escalado del proceso como paso previo a su aplicación a escala industrial, el estudio de la posible

regeneración del biosorbente y, en todo caso, su destino una vez agotada su capacidad de retención.

4.6. Bibliografía

Abu Al-Rub, F.A.; Kandah, M. y Al-Dabaybeh, N.; Competitive adsorption of nickel and cadmium on sheep manure wastes: experimental and prediction studies, *Separation Science and Technology*, **38** (2), pp. 483–497 (2003).

Akar, S.T.; Akar, T.; Kaynak, Z.; Anilan, B.; Cabuk, A.; Tabak, Ö.; Demir, T.A. y Gedikbey, T.; Removal of copper(II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite, *Hydrometallurgy*, **97** (1–2), pp. 98–104 (2009).

Aksu, Z.; Acikel, Ü. y Kutsal, T.; Application of multicomponent adsorption isotherms to simultaneous biosorption of iron(III) and chromium(VI) on *C. vulgaris*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **70** (4), pp. 368–378 (1997).

Aksu, Z.; Acikel, Ü.; Kabasakal, E y Tezer, S.; Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge, *Water Research*, **36** (12), pp. 3063–3073 (2002).

Aksu, Z. y Akpınar, D.; Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge, *Biochemical Engineering Journal*, **7** (3), pp. 183–193 (2001).

Aksu, Z. y Gönen, F.; Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, **39** (5), pp. 599–613 (2004).

Aksu, A. y Gönen, F.; Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: prediction of kinetic parameters and breakthrough curves, *Separation and Purification Technology*, **49** (3), pp. 205–216 (2006).

Aksu, Z. y Isoglu, I.A.; Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, **40** (9), pp. 3031–3044 (2005).

Al-Asheh, S.; Sorption of heavy metals by biological materials, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa, Ottawa, Canada (1997).

Al-Qahtani, K.M.; Biosorption of binary mixtures of heavy metals by *Medicago Sativa*, *World Applied Sciences Journal*, **16** (3), pp. 465–473 (2012).

Alimohamadi, M.; Abolhamd, G. y Keshtkar, A.; Pb(II) and Cu(II) biosorption on *Rhizopus arrhizus*. Modeling mono and multi-component systems, *Minerals Engineering*, **18** (13–14), pp. 1325–1330 (2005).

Allaboun, H. y Abu Al-Rub, F.A.; Dynamics, mechanistic and equilibrium studies for the biosorption of nickel on palm tree leaves. *Jordan Journal of Civil Engineering*, **2** (2) pp. 124–138 (2008).

Altun, T. y Pehlivan, E.; Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by walnut-, hazelnut- and almond-shells, *Clean*, **35** (6), pp. 601–606 (2007).

Amini, M. y Younesi, H.; Biosorption of Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from aqueous solution by dried biomass of *Aspergillus niger*: Application of response surface methodology to the optimization of process parameters, *Clean*, **37** (10), pp. 776 – 786 (2009).

Andrade, A.D.; Rollemberg, M.C.E. y Nóbrega, J.A.; Proton and metal binding capacity of the green freshwater alga *Chaetophora elegans*, *Process Biochemistry*, **40** (5), pp. 1931–1936 (2005).

Apiratikul, R. y Pavasant, P.; Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium and lead ions using dried green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Chemical Engineering Journal*, **119** (2–3), pp. 135–145 (2006).

Aravindhana, R.; Madhan, B.; Rao, J.R. y Nair, B.U.; Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79** (11), pp. 1251–1258 (2004).

Babic, B.M.; Milonjic, S.K.; Polovina, M.J. y Kaludierovic, B.V.; Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth, *Carbon*, **37** (3), pp. 477–481 (1999).

Basci, N.; Kocadagistan, E. y Kocadagistan, B.; Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by wheat shell, *Desalination*, **164** (2), pp. 135–140 (2004).

Baytak, S. y Turker, A.R.; The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III), *Talanta*, **64** (4), pp. 938–945 (2005).

Belala, Z.; Jeguirim, M.; Belhachemi, M.; Addoun, F. y Gwenaëlle, T.; Biosorption of copper from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste, *Environmental Chemistry Letters*, **9** (1), pp. 65–69 (2009).

Bellot, J.C. y Condoret, J.S.; Modelling of liquid chromatography equilibria, *Process Biochemistry*, **28** (6), pp. 365–376 (1993).

Benedetti M.F.; Milne C.J. y Koopal L.K.; Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model, *Environmental Science and Technology*, **29** (2), pp. 446–457 (1995).

Benguella, B. y Benaissa, H.; Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Research*, **36** (10), pp. 2463–2474 (2002).

Bohart, G.S. y Adams, E.Q.; Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine, *Journal of the American Chemical Society*, **42** (3), pp. 523–544 (1920).

Brady, J.M.; Tobin, J.M. y Roux, J.-C.; Continuous fixed bed biosorption of Cu²⁺ ions: application of a simple two parameters mathematical model, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **1999** (74), pp. 71-77 (1999).

Cabuk, A.; Akar, T.; Tunali, S. y Gedikli, S.; Biosorption of Pb(II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: equilibrium and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal*, **131** (1–3), pp. 293–300 (2007).

Celekli, A.; Yavuzatmaca, M. y Bozkurt, H.; An eco-friendly process: Predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*, *Journal of Hazardous Materials*, **173** (1–3), pp. 123–129 (2010).

Cay S.; Uyanik A. y Ozasik A.; Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology*, **38** (3), pp. 273–280 (2004).

Chen, J.P.; Wang, L. y Zou, S.-W.; Determination of lead biosorption properties by experimental and modelling simulation study, *Chemical Engineering Journal*, **131** (1–3), pp. 209–215 (2007).

Chen, S.Y.; Shen, W.; Yu, F.; Hu, W. y Wang, H.; Preparation of amidoximated bacterial cellulose and its adsorption mechanism for Cu^{2+} and Pb^{2+} , *Journal of Applied Polymer Science*, **117** (1), pp. 8–15 (2010).

Cheng, Z.H.; Liu, X.S.A.; Han, M. y Ma, W.; Adsorption kinetic character of copper ions onto a modified chitosan transparent thin membrane from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, **182** (1–3), pp. 408–415 (2010).

Chong, K.H. y Volesky, B.; Metal biosorption equilibria in a ternary system, *Biotechnology and Bioengineering*, **49** (6), pp. 629–638 (1996).

Choudhary, S. y Sar, P.; Characterization of a metal resistant *Pseudomonas* sp. isolated from uranium mine for its potential in heavy metal (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+}) sequestration, *Bioresource Technology*, **100** (9), pp. 2482–2492 (2009).

Choy, K.K.H.; Porter, J.F. y McKay, G.; Single and multicomponent equilibrium studies for the adsorption of acidic dyes on carbon from effluents, *Langmuir*, **20** (22), pp. 9646–9656 (2004).

Chu, K.H.; Prediction of two-metal biosorption equilibria using a neural network, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, **3** (1), pp. 119–127 (2003).

Cooney, D.O.; Adsorption Design for Wastewater Treatment, CRC Pres, INC., Boca Raton (Florida), USA (1999).

Daughney, C.J.; Fein, J.B. y Yee, N.; A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria, *Chemical Geology*, **144** (3-4), pp. 161–176 (1998).

Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, **37** (18), pp. 4311–4330 (2003).

De Wit, J.C.M.; van Riemsdijk, W.H. y Koopal, L.K.; Proton binding to humic substances. 2. Chemical heterogeneity and adsorption models, *Environmental Science and Technology*, **27** (10), pp. 2015–2022 (1993).

Deng, S. y Ting, Y.P.; Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II), *Water Research*, **39** (10), pp. 2167–2177 (2005).

Dundar, M.; Nuhoglu, C. y Nuhoglu, Y.; Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest, *Journal of Hazardous Materials*, **151** (1), pp. 86–95 (2008).

El-Ashtoukhy E.S.Z.; Amin N.K. y Abdelwahab O.; Removal of lead(II) and copper(II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination*, **223** (1-3), pp. 162–173 (2008).

Fagundes-Klen, M.R.; Ferri, P.; Martins, T.D.; Tavares, C.R.G. y Silva, E.A.; Equilibrium study of the binary mixture of cadmium-zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network, *Biochemical Engineering Journal*, **34** (2), pp. 136–146 (2007).

Fagundes-Klen, M.R.; Vaz, L.G.L.; Veit, M.T.; Borba, C.E. y Silva, E.A. y Kroumov, A.D.; Biosorption of the copper and cadmium ions-a study through adsorption isotherms analysis, *Bioautomation*, **7**, pp. 23–33 (2007).

Fein, J.B.; Daughney, C.J.; Yee, N. y Davis, T.A.; A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (16), pp. 3319–3328 (1997).

Feng N.C.; Guo X.Y. y Liang S.; Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, **164** (2–3), pp. 1286–1292 (2009).

Fereidouni. M.; Daneshi. A. y Younesi. H.; Biosorption equilibria of binary Cd(II) and Ni(II) systems onto *Saccharomyces cerevisiae* and *Ralstonia eutropha* cells: Application of response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2–3), pp. 1437–1448 (2009).

Figueira. M.M.; Volesky. B. y Mathieu. H.J.; Instrumental analysis study of iron species biosorption by *Sargassum* biomass, *Environmental Science & Technology*, **33** (11), pp. 1840–1846 (1999).

Freitas. O.; Delerue-Matos. C. y Boaventura. R.; Optimization of Cu(II) biosorption onto *Ascomyces nodosum* by factorial design methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **167** (1–3), pp. 449–454 (2009).

Freundlich. H.; Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, UK (1926).

Fritz. W. y Schluender. E.U.; Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon, *Chemical Engineering Science*, **29** (5), pp. 1279–1282 (1974).

Ghasemi. M.; Keshtkar. A.R.; Dabbagh. R. y Safdari. S.J.; Biosorption of uranium(VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: Breakthrough curves studies and modeling, *Journal of Hazardous Materials*, **189** (1–2), pp. 141–149 (2011).

Ghimire. K.N.; Inoue. K.; Ohto. K. y Hayashida. T.; Adsorption study of metal ions onto crosslinked seaweed *Laminaria japonica*, *Bioresource Technology*, **99** (1), pp. 32–37 (2008).

Ghimire, K.N.; Inoue, K.; Ohto, K. y Hayashida, T.; Adsorptive separation of metallic pollutants onto waste seaweeds, *Porphira Yezoensis* and *Ulva Japonica*, *Separation Science & Technology*, **42** (9), pp. 2003–2018 (2007).

Gong, R.; Ding, Y.; Liu, H.; Chen, Q. y Liu, Z.; Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass, *Chemosphere*, **58** (1), pp. 125–130 (2005).

Gupta, V.K. y Rastogi, A.; Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by non-living algal biomass *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp. - A comparative study, *Colloids and Surfaces: Biointerfaces*, **64** (2), pp. 170–178 (2008).

Hammaini, A.; Ballester, A.; Blázquez, M.L.; González, F. y Muñoz, J.; Effect of the presence of lead on the biosorption of copper, cadmium and zinc by activated sludge, *Hydrometallurgy*, **67** (1–3), pp. 109–116 (2002).

Han, R.; Lu, Z.; Zou, W.; Daotong, W.; Shi, J. y Jiujun, Y.; Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand. II. Equilibrium study and competitive adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (1), pp. 480–488 (2006).

Han, R.P.; Zou, L.N.; Zhao, X.; Xu, Y.F.; Xu, F.; Li, Y.L. y Wang, Y.; Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column, *Chemical Engineering Journal*, **149** (1–3), pp. 123–131 (2009).

Hanif, A.; Bhatti, H.N. y Hanif, M.A.; Removal and recovery of Cu(II) and Zn(II) using immobilized *Mentha arvensis* distillation waste biomass, *Ecological Engineering*, **35** (10), pp. 1427–1434 (2009).

Hasan, S.H.; Srivastava, P.; Ranjan, D. y Talat, M.; Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution using *A. hydrophila* in up-flow column: optimization of process variables. *Application Microbiology Biotechnology*, **83** (3), pp. 567–577 (2009).

Hasan, S.H.; Srivastava, O. y Talat, M.; Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization, *Journal of Hazardous Materials*, **177** (1–3), pp. 312–322 (2010).

Hawari, A.H. y Mulligan, C.N.; Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass, *Process Biochemistry*, **41** (1), pp. 187–198 (2006).

Hawari, A.H. y Mulligan, C.N.; Effect of the presence of lead on the biosorption of copper, cadmium and nickel by anaerobic biomass. *Process Biochemistry*, **42** (11), pp. 1546–1552 (2007).

Ho, Y.; Removal of copper ions from aqueous solutions by tree fern, *Water Research*, **37** (10), pp. 2323–2330 (2003).

Ho, Y.S.; Huang, C.T. y Huang, H.W.; Equilibrium sorption isotherm for metals ions on tree fern, *Process Biochemistry*, **37** (12), pp. 1421–1430 (2002).

Ho, Y.S. y Mckay, G.; The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, **34** (3), pp. 735–742 (2000).

Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y. y Mckay, G.; Removal of lead(II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics, *Separation Science & Technology*, **36** (2), pp. 241–261 (2001).

Huang, L.Y.; Ou Z.Y.; Boving, T.B.; Tyson, J. y Xing, B.; Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers, *Chemosphere*, **76** (8), pp. 1056–1061 (2009).

Iqbal, M. y Edyvean, R.G.J.; Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Minerals Engineering*, **17** (2), 217–223 (2004).

Iqbal, M.; Schiewer, S. y Cameron, R.; Mechanistic elucidation and evaluation of biosorption of metal ions by grapefruit peel using FTIR spectroscopy, kinetics and isotherms modeling, cations displacement and EDX analysis, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **84** (10), pp. 1516–1526 (2009).

Jing, X.; Cao, Y.; Zhang, X.; Wang, D.; Wu, X. y Xu, H.; Biosorption of Cr(VI) from simulated wastewater using a cationic surfactant modified spent mushroom, *Desalination*, **269** (1–3), pp. 120–127 (2011).

Kang J., Liu, H.J.; Zheng, Y.M.; Ou, J. y Chen, J.P.; Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan, *Journal Of Colloid and Interface Science*, **344** (1), pp. 117–125 (2010).

Karaca H.; Tavb T. y Kivanc M.; Kinetics of lead ion biosorption from aqueous solution onto lyophilized *Aspergillus niveus*, *Water Practice & Technology*, **5** (1), pp. 1–10 (2010).

Kazemipour, M.; Ansari, M.; Tajrobehkar, S.; Majdazadeh, M. y Kermani, H.R.; Removal of lead, cadmium, zinc and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell and apricot stone, *Journal of Hazardous Materials*, **150** (2), pp. 323–327 (2008).

Khan, M.N. y Wahab, M.F.; Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, **141** (1), pp. 237–244 (2007).

Khormaei M.; Nasernejad B.; Edrisi, M. y Eslamzadeh T.; Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue, *Journal of Hazardous Materials*, **149** (2), pp. 269–274 (2007).

King, P.; Rakesh, N.; Beenalahari, S.; Prasanna Kumar, Y. y Prasad V.S.R.K.; Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, **142** (1–2), pp. 340–347 (2007).

Kiran, I.; Akar, T. y Tunali, S.; Biosorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions by pretreated biomass of *Neurospora crassa*, *Process Biochemistry*, **40** (11), pp. 3550–3558 (2005).

Kosasih, A.N.; Febrianto, J.; Sunarso, J.; Ju, Y.H.; Indraswati, N. y Ismadji, S.; Sequestering of Cu(II) from aqueous solution using cassava peel (*Manihot esculenta*), *Journal Of Hazardous Materials*, **180** (1–3), pp. 366–374 (2010).

Lagergren, S.; Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien Handlingar*, **24** (4), pp. 1–39 (1898).

Langmuir, I.; The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemistry Society*, **40** (9), pp. 1361–1403 (1918).

Li, O.Z.; Chai, L.Y.; Wang, O.W.; Yang, Z.; Yan, H. y Wang, Y.; Fast esterification of spent grain for enhanced heavy metal ions adsorption, *Bioresource Technology*, **101** (10), pp. 3796–3799 (2010).

Li, Q.; Wu, S.; Liu, G.; Liao, X.; Deng, X.; Sun, D.; Hu, Y. y Huang, Y.; Simultaneous biosorption of cadmium(II) and lead(II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Separation and Purification Technology*, **34** (1–3), pp. 135–142 (2004).

Liang, S.; Guo, X.Y.; Feng, N.C. y Tian, O.; Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **174** (1–3), pp. 756–762 (2010).

Lodeiro, P.; Barriada, J.L.; Herrero, R. y Sastre de Vicente, M.E.; The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies, *Environmental Pollution*, **142** (2), pp. 264–273 (2006).

Lu, D.D.; Cao, O.L.; Li, X.M.; Cao, X.; Luo, F. y Shao, W.; Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents, *Hydrometallurgy*, **95** (1–2), pp. 145–152 (2009).

Lyubchik, S.I.; Lyubchik, A.I.; Galushko, O.L.; Tikhonova, L.P.; Vital, J.; Fonseca, I.M. y Lyubchik, S.B.; Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **242** (1–3), pp. 151–158 (2004).

Machado, R.; Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N.; Removal of trivalent chromium(III) from solution by biosorption in cork powder, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77** (12), pp. 1340–1348 (2002).

McKay, G. y Al-Duri, B.; Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations, *Chemical Engineering Journal*, **41** (1), pp. 9–23 (1989).

McKay, G.; Blair, H.S. y Gardner, J.K.; Adsorption of dyes on chitin 1. Equilibrium studies, *Journal of Applied Polymer Science*, **27** (8), pp. 3043–3057 (1982).

Madhavi G. M.; Seema P. D.; Sneha D.; Vivek M. y Bhushan J.; Equilibrium uptake and column studies of Pb^{+2} , Cu^{+2} and Cd^{+2} using waste eucalyptus charcoal, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5** (4), pp. 135–142 (2011).

Marquardt, D.W.; An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **11** (2), pp. 431–441 (1963).

Mata Y.N.; Blázquez M.L.; Ballester A.; González E. y Muñoz JA.; Optimization of the continuous biosorption of copper with sugar-beet pectin gels, *Journal of Environmental Management*, **90** (5), pp. 1737–1743 (2009).

Miranda M.A.; Dhandapani P.; Kalavathy M.H. y Miranda L.R.; Chemically activated *Ipomoea carnea* as an adsorbent for the copper sorption from synthetic solutions, *Adsorption*, **16** (1–2), pp. 74–84 (2010).

Namasivayam, C. y Höll, W.H.; Chromium(III) removal in tannery waste waters using chinese reed (*Miscanthus sinensis*), a fast growing plant, *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, **62** (1), pp. 74–80 (2004).

Marquardt, D.W.; An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **11** (2), pp. 431–441 (1963).

Martínez, M.; Miralles, N.; Hidalgo, S.; Fiol, N.; Villaescusa, I. y Poch, J.; Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*, **133** (1–3), pp. 203–211 (2006).

Mashitah, M.D.; Sulfadhly, Z. y Bhatia, S.; Binding mechanism of heavy metals biosorption by *Pycnoporus sanguineus*, *Artificial Cells Blood Substitutes and Biotechnology*, **27** (5–6), pp. 441–445 (1999).

Mckay, G.; Blair, H.S. y Gardner, J.K.; Adsorption of dyes on chitin 1. Equilibrium studies, *Journal of Applied Polymer Science*, **27** (8), pp. 3043–3057 (1982).

Menéndez, J.A.; Illán-Gómez, M.J.; León y León C.A. y Radovic, L.R.; On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons, *Carbon*, **33** (11), pp. 1655–1657 (1995).

Mukhopadhyay, M.; Role of surface properties during biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **329** (1–2), pp. 95–99 (2008).

Munagapati, V.S.; Yarramuthi, V.; Nadavala, S.K.; Alla, S.R. y Abburi, K.; Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, **157** (2–3), pp. 357–365 (2010).

Namasivayam, C. y Höll, W.H.; Chromium(III) removal in tannery waste waters using chinese reed (*Miscanthus sinensis*), a fast growing plant, *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, **62** (1), pp. 74–80 (2004).

Naiva, T.K.; Bhattacharva, A.K. y Das, S.K.; Adsorption of Pb(II) by sawdust and neem bark from aqueous solutions, *Environmental Progress*, **27** (3), pp. 313–328 (2008).

Naja, G.; Mustin, C.; Volesky, B. y Berthelin, J.; A high-resolution titrator: a new approach to studying binding sites of microbial biosorbents, *Water Research*, **39** (4), pp. 579–588 (2005).

Nasernejad B.; Zadeh T.E.; Pour B.B.; Bygi, M.E. y Zamani, A.; Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process Biochemistry*, **40** (3–4), pp. 1319–1322 (2005).

Nasruddin, A.; Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using tempe, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Sains Malaysia, Malaysia (2002).

Ngah, W.S.W. y Hanafiah, M.A.K.M.; Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochemical Engineering Journal*, **39** (3), pp. 521–530 (2008).

O’Connell, D.W.; Aszalos, B.; Birkinshaw, C. y O’Dwyer, T.E.; A study of the mechanisms of divalent copper binding to a modified cellulose adsorbent, *Journal of Applied Polymer Science*, **116** (5), pp. 2496–2503 (2010).

Oo, C.W.; Kassim, M.J. y Pizzi, A.; Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper(II) and lead(II), *Industrial Crops and Products*, **30** (1), pp. 152–161 (2009).

Ofomaja, A.E.; Naidoo, E.B. y Modise, S.J.; Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2–3), pp. 909–917 (2009).

Ofomaja, A.E.; Naidoo, E.B. y Modise, S.J.; Dynamic studies and pseudo-second order modelling of copper(II) biosorption onto pine cone powder, *Journal of Hazardous Materials*, **251** (1–3), pp. 112–122 (2010).

Ofomaja, A.E.; Unuabonah, E.I. y Oladoja, N.A.; Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia wood* sawdust, *Bioresource Technology*, **101** (11), pp. 3844–3852 (2010).

Oliveira, E.A.; Montanher, S.F.; Andrade, A.D.; Nobrega, J.A. y Rollemberg, M.C.; Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran, *Process Biochemistry*, **40** (11), pp. 3485–3490 (2005).

Oliveira F.D.; Soares A.C.; Freitas O.M. y Figueiredo, S.A.; Copper, nickel and zinc removal by peanut hulls: batch and column studies in mono, tri-component systems and with real effluent, *Global NEST Journal*, **12** (2), pp. 206–214, (2010).

Ozsoy H.D. y Kumbur H.; Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll, *Journal of Hazardous Materials*, **136** (3), pp. 911–916 (2006).

Pagnanelli, F.; Esposito, A. y Vegliò, F.; Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems, *Water Research*, **36** (16), pp. 4095–4105 (2002).

Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Veglio, F. y Toro, L.; Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chemical Engineering Science*, **58** (20), pp. 4709–4717 (2003).

Pagnanelli, F.; Papini, M.P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Veglio, F.; Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.: biomass characterization and biosorption modeling, *Environmental Science & Technology*, **34** (13), pp. 2773–2778 (2000).

Pagnanelli, F.; Vegliò, F. y Toro, L.; Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent materials used for heavy metal removal from aqueous solutions, *Chemosphere*, **54** (7), pp. 905–915 (2004).

Pakshirajan, K. y Swaminathan T.; Biosorption of copper and cadmium in packed bed columns with live immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **157** (2), pp. 159–173 (2009).

Park, D.; Yun, Y.-S.; Lee, D.S. y Park, J.M.; Optimum condition for the removal of Cr(VI) or total Cr using dried leaves of *Pinus densiflora*, *Desalination*, **271** (1–3), pp. 309–314 (2011).

Peng, O.O.; Liu, Y.G.; Zeng, G.M.; Xua, W.; Yang, C. y Zhang, J.; Biosorption of copper(II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, **177** (1–3), pp. 676–682 (2010).

Puranik, P.R. y Paknikar, K.M.; Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc: a comparative evaluation in binary and multimetal systems, *Bioresource Technology*, **70** (3), 269–276 (1999).

Ranian, D. y Hasan, S.H.; Parametric optimization of selenite and selenate biosorption using wheat bran in batch and continuous modeling, *Journal Chemical Engineering Data*, **55** (11), pp. 4808–4816 (2010).

Rathnakumar, S.; Sheeja, R.Y. y Murugesan, T.; Removal of copper(II) from aqueous solutions using teak (*Tectona grandis L.f.*) leaves, *World Academic of Sciences, Engineering and Technology*, **56**, pp. 880–884 (2009).

Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrès, Y.; Ralet, M.C.; Thibault, J.F. y LeCloirec, P.; Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, **49** (1), pp. 23–31 (2002).

Redlich, O. y Peterson, D.L.; A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, **63** (6), pp. 1024–1024 (1959).

Rivera-Utrilla, J.; Bautista-Toledo, I.; Ferro-García, M.A. y Moreno-Castilla, C.; Bioadsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions, *Carbon*, **41** (2), pp. 323–330 (2003).

Ruiz-Núñez, L.F.; Estudio preliminar de aprovechamiento de hueso de aceituna para biosorción de cadmio, Trabajo de investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2004).

Ruthven, D.M.; Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, New York, USA (1984).

Safa, Y. y Bhatti, H.N.; Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of factorial design analysis, *Chemical Engineering Journal*, **167** (1), pp. 35–41 (2011).

Sag, Y. y Kutsal, T.; Fully competitive biosorption of Cr(VI) and Fe(III) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*: use of competitive langmuir model, *Process Biochemistry*, **31** (6), pp. 573–585 (1996a).

Sag, Y. y Kutsal, T.; The selective biosorption of chromium(VI) and copper(II) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*, *Process Biochemistry*, **31** (6), pp. 561–572 (1996b).

Sag, Y.; Kaya, A. y Kutsal, T.; The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn(II) on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models, *Hydrometallurgy*, **50** (3), pp. 297–314 (1998).

Saha P.; Datta S. y Sanyal S.K.; Application of natural clayey soil as adsorbent for the removal of copper from wastewater, *Journal of Environmental Engineering*, **136** (12), pp. 1409–1417 (2010).

Schiewer, S. y Volesky, B.; Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption, *Environmental Science and Technology*, **29** (12), pp. 3049–3058 (1995).

Seki, H. y Suzuki, A.; Biosorption of heavy metal ions to brown algae, *Macrocystis pyrifera*, *Kjellmaniella crassifolia* and *Undaria pinnatifida*, *Journal of Colloid Interface and Science*, **206** (1), pp. 297–301 (1998).

Sengil, I.A. y Özacar, M.; Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin, *Journal of Hazardous Materials*, **166** (2-3), pp. 1488–1494 (2009).

Senthilkumar, R.; Vijayaraghavan, K.; Thilakavathi, M.; Iyer, P.V.R. y Velan, M.; Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, **136** (3), pp. 791–799 (2006).

Senthilkumar, R.; Vijayaraghavan, K.; Jegan, J. y Velan, M.; Batch and column removal of total chromium from aqueous solution using *Sargassum polycystum*, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **29** (3), pp. 334–341 (2010).

Sheindorf, C.; Rebhum, M. y Sheintuch, M.; Organic pollutants adsorption from multicomponent systems modeled by Freundlich type isotherm, *Water Research*, **16** (16), pp. 357–362 (1982).

Shoib, A.; Badar, T. y Aslam, N.; Removal of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by some fungi and natural adsorbents in single and multiple metal systems, *Pakistan Journal of Botany*, **43** (6), 2997–3000 (2011).

Singh, R.; Chadetrik, R.; Kumar, R.; Bishnoia, K.; Bhatia, D.; Kumar, A.; Bishnoi, N.R. y Singh, N.; Biosorption optimization of lead(II), cadmium(II) and copper(II) using response surface methodology and applicability in isotherms and

thermodynamics modeling, *Journal of Hazardous Materials*, **174** (1–3), pp. 623–634 (2010).

Sips, R.; Structure of a catalyst surface, *Journal of Chemical Physics*, **16** (5), pp. 490–495 (1948).

Skoog, D.A. y West, D.M.; Análisis Instrumental (2ª ed.), Nueva Editorial Interamericana, México (1987).

Smith, B.; Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach, CRC Press LLC, Boca Raton, USA (1999).

Srivastava, V.C.; Mall, I.D. y Mishra, I.M.; Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA, *Journal of Hazardous Materials*, **134** (1–3), pp. 257–267 (2006a).

Srivastava, V.C.; Mall, I.D. y Mishra, I.M.; Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash, *Chemical Engineering Journal*, **117** (1), 79–91 (2006b).

Subbaiah, M.V.; Vijaya, Y.; Kumar, N.S.; Reddy, A.S. y Krishnaiah, A.; Biosorption of nickel from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark: Kinetics and equilibrium studies, *Colloids and Surfaces B; Biointerfaces*, **74** (1), 260–265 (2009).

Sun, S.; Wang, L. y Wang, A.; Adsorption properties of crosslinked carboxymethyl-chitosan resin with Pb(II) as template ions, *Journal of Hazardous Materials*, **136** (3), pp. 930–937 (2006).

Suteu, D.; Malutan, T. y Bilba, D.; Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modeling, *Desalination*, **255** (1-3), pp. 84–90 (2010).

Sutherland, C. y Venkobachar, C.; A diffusion-chemisorption kinetic model for simulating biosorption using forest macro-fungus, *fomes fasciatus*, *International Research Journal of Plant Science*, **1** (4), pp. 107–117 (2010).

Texeira Tarley, C.R. y Zezzi Arruda, M.A.; Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents, *Chemosphere*, **54** (7), pp. 987–995 (2004).

Thomas, H.C.; Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society*, **66** (10), pp. 1664–1666 (1944).

Tiwari, A.; Tiwari, R. y Bajpai, A.K.; Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cu(II) ions onto biopolymeric cross-linked pectin and alginate beads, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **30** (8), pp. 1208–1215 (2009).

Tunali, S.; Cabuk, A. y Akar, T.; Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil, *Chemical Engineering Journal*, **115** (3), pp. 203–211 (2006).

Vázquez, G.; Calvo, M.; Freire, M.S.; González-Alvarez, J. y Antorrena, G.; Chestnut shell as heavy metal adsorbent: Optimization study of lead, copper and zinc cations removal, *Journal of Hazardous Materials*, **172** (2–3), pp. 1402–1414 (2009).

Vijayaraghavana, K.; Biosorption of nickel from synthetic and electroplating industrial solutions using a green marine *Algae Ulva reticulata*, *Clean*, **36** (3), pp. 299–305 (2008).

Vijayaraghavan, K.; Jegan, J.; Palanivelu, K. y Velan, M.; Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*, *Chemical Engineering Journal*, **106** (2), pp. 177–184 (2005).

Vijayaraghavana, K. y Prabub, D.; Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (1), pp. 558–564 (2006).

Vijayaraghavan, K. y Yun, Y.-S.; Polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: A biosorbent for Reactive black 5 from aqueous solution in an up-flow packed column, *Chemical Engineering Journal*, **145** (1), pp. 44–49 (2008).

Vilar V.J.P.; Loureiro, J.M.; Botelho, C.M.S. y Boaventura, R.A.R.; Continuous biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in fixed-bed column using algae *Gelidium* and granulated agar extraction algal waste. *Journal of Hazardous Materials*, **154** (1–3), pp. 1173–1182 (2008).

Vilar V.J.P.; Martins, R.J.E.; Botelho, C.M.S. y Boaventura, R.A.R.; Removal of Cu and Cr from an industrial effluent using a packed-bed column with algae *Gelidium*-derived material, *Hydrometallurgy*, **96** (1–2), pp. 42–46 (2009).

Volesky, B.; Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., Montreal-St Lambert, Quebec, Canada (2003).

Wang X.S. y Qin Y.; Equilibrium sorption isotherms for of Cu²⁺ on rice bran, *Process Biochemistry*, **40** (2), pp. 677–680 (2005).

Weber W.I. y Morris J.C.; Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal Sanitary Engineering Division American Society Civil Engineering, Journal of the Sanitary Engineering Division*, **89** (2), pp. 31–60 (1963).

Won, S.W.; Mao, J.; Kwak, I.S.; Sathishkumar, M. y Yun, Y.S.; Platinum recovery from ICP wastewater by a combined method of biosorption and incineration, *Bioresource Technology*, **101** (4), pp. 1135–1140 (2010).

Wu, C.-H.; Kuo, C.-Y.; Lin, C.-F. y Lo, S.-L.; Modeling competitive adsorption of molybdate sulfate, selenate and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm, *Chemosphere*, **47** (3), pp. 283–292 (2002).

Xu, H. y Liu, Y.; Mechanisms of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} biosorption by aerobic granules, *Separation and Purification Technology*, **58** (3), pp. 400–411 (2008).

Yahaya, Y.A.; Don, M.M. y Bhatia, S.; Biosorption of copper(II) onto immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, **161** (1), pp. 189–195 (2009).

Yao Z.Y.; Oi J.H. y Wang L.H.; Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell, *Journal of Hazardous Materials*, **174** (1–3), pp. 137–143 (2010).

Yan, G.Y.; Viraraghavan, T. y Chem, M.; A new model for heavy metal removal in a biosorption column, *Adsorption Science and Technology*, **19** (1), pp. 25–43 (2001).

Yee, N.; Benning, L.G.; Phoenix, V.R. y Ferris, F.G.; Characterization of metal-cyanobacteria sorption reactions: a combined macroscopic and infrared spectroscopic investigation, *Environmental Science and Technology*, **38** (3), pp. 775–782 (2004).

Yoon, Y.H. y Nelson, J.H.; Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **45** (8), pp. 509–516 (1984).

Yun, Y.-S.; Park, D.; Park, J.M. y Volesky, B.; Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass, *Environmental Science and Technology*, **35** (21), pp. 4353–4358 (2001).

Zein, R.; Subaili, R.; Earnestly, E.; Indrawati y Munafy, E.; Removal of Pb(II), Cd(II) and Co(II) from aqueous solution using *Garcinia mangostana* L. fruit shell, *Journal of Hazardous Materials*, **181** (1–3), pp. 52–56 (2010).

Zhang, Y.S.; Liu, W.G.; Xu, M.; Zheng, F. y Zhao, M.; Study of the mechanisms of Cu²⁺ biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass, *Journal of Hazardous Materials*, **178** (1–3), pp. 1085–1093 (2010).

Zhou, D.; Zhang, L. y Guo, S.; Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads, *Water Research*, **39** (16), pp. 3755–3762 (2005).

Zolgharnein, J. y Shahmoradi, A.; Characterization of sorption isotherms, kinetic models, and multivariate approach for optimization of Hg(II) adsorption onto *Fraxinus* tree leaves. *Journal Chemical Engineering Data*, **55** (11), pp. 5040–5049 (2010).

Zulkali, M.M.D.; Ahmad, A.L. y Norulakmal, N.H.; *Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution. *Bioresource Technology*, **97** (1), pp. 21–25 (2006).

5. CONCLUSIONES

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

5. CONCLUSIONES

1. La distribución de tamaños obtenida para los sólidos después de su trituración es similar para la cáscara de almendra, cáscara de piña, cáscara de piñón y hueso de aceituna. No obstante, en todos los sólidos, los tamaños comprendidos entre 0,500 y 1,00 mm representan entre el 50 y el 60 % de la masa total. Los tamaños >0,710 mm representan un porcentaje menor en la corteza de pino, mientras que el porcentaje de finos (<0,250 mm) es similar para todos los sólidos, aunque ligeramente superior para la corteza de pino.
2. Todos los sólidos tienen una composición elemental similar, estando constituidos principalmente de carbono y oxígeno y en menor proporción hidrógeno y nitrógeno. Además, destaca la ausencia prácticamente de azufre en todos ellos y un contenido muy bajo de nitrógeno en el hueso. En cuanto al contenido en humedad, en ningún caso supera el 10 %, aunque es ligeramente superior en la cáscara de almendra y en la cáscara de piña. Así mismo, la determinación del carbono orgánico total en disolución muestra que los cinco sólidos poseen componentes orgánicos que se disuelven en agua, aunque la cantidad de carbono orgánico disuelto es baja, especialmente para el hueso de aceituna.
3. Los valores del punto de carga cero obtenidos por titulaciones potenciométricas para los cinco sólidos son muy similares e indican que sería conveniente trabajar a valores de pH igual o superiores a 5 en la biosorción, aunque habría que considerar también que la especiación del metal en solución depende del pH y a determinados valores puede ocurrir la combinación de los procesos precipitación y biosorción.
4. La titulación potenciométrica se ha usado como método físico-químico para caracterizar las propiedades ácido-base de los sólidos, con objeto de cuantificar los grupos funcionales presentes que pueden estar involucrados en la biosorción. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que los valores obtenidos de pK_A y de pK_B para los cinco sólidos son similares, indicando que el grupo carboxílico es el

predominante. Por otro lado, se observa una mayor concentración de grupos con propiedades ácido-base en la corteza de pino (0,907 mmol/g), seguido de la cáscara de almendra (0,592 mmol/g) y siendo el hueso de aceituna el biosorbente con menor concentración de grupos (0,0788 mmol/g).

5. Los espectros de infrarrojos de los cinco biosorbentes analizados muestran una naturaleza altamente compleja de los mismos, debido a la gran cantidad de grupos funcionales superficiales presentes que, por otra parte, es muy similar entre ellos, aunque destaca la diferencia en cuanto a intensidad de vibración del espectro correspondiente a la corteza de pino y los de los restantes sólidos. Así mismo, se confirma la presencia del grupo carboxílico que ya había sido determinado mediante las titulaciones potenciométricas y, mediante el estudio de los espectros de IR antes y después del proceso de biosorción, se pone de manifiesto la implicación de los grupos superficiales hidroxilo y carboxilo y, en menor medida, los grupos amino ya que el porcentaje de nitrógeno en todos los residuos es bajo.
6. Experimentos en discontinuo muestran que el porcentaje de cobre retirado es inferior para las fracciones de tamaño de partícula mas grande, especialmente la fracción 0,710-1,00 mm, excepto para la cáscara de piña en la que el porcentaje de cobre retirado permanece prácticamente constante para todos los tamaños utilizados. Si se tienen en cuenta además los resultados obtenidos en el análisis granulométrico (después de la trituración los tamaños comprendidos entre 0,500 y 1,00 mm representan entre el 50 y el 60 % de la masa total), se puede concluir que, desde el punto de vista de su aplicación industrial, la separación por tamaños no representa un beneficio importante para el proceso de biosorción y sí un coste adicional en la utilización de estos residuos como biosorbentes.
7. El porcentaje de cobre retirado en discontinuo aumenta a medida que se eleva el pH del medio para todos los biosorbentes utilizados, hasta un valor de 5, siendo especialmente significativo este aumento en la cáscara de piñón y en la cáscara de

piña. Posteriormente, se produce una ligera disminución en el porcentaje retirado cuando el pH se eleva a 6, excepto para la cáscara de piña y la corteza de pino. Además, si se compara el porcentaje retenido por los cinco biosorbentes, se observa que la cáscara de piña y la corteza de pino son los que presentan una mayor capacidad de retención de cobre en las condiciones experimentales usadas.

8. A medida que aumenta la concentración de biosorbente utilizada, se eleva el porcentaje de cobre retirado para todos los sólidos, alcanzando un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 5 g/L para la cáscara de piña y la cáscara de almendra y para concentraciones superiores a 10 g/L para hueso de aceituna y cáscara de piñón. Para la corteza de pino, el porcentaje de cobre retirado aumenta ligeramente conforme aumenta la concentración de biosorbente en todo el rango ensayado.
9. El estudio cinético del proceso revela que la biosorción se produce de forma rápida para todos los sólidos, ya que aproximadamente antes de los 20 minutos de tiempo de contacto se ha alcanzado más del 80 % de la capacidad máxima de retención. No obstante, existen diferencias significativas en los primeros minutos de contacto. Así, en el caso de la cáscara de piña y la cáscara de piñón, el proceso de biosorción es más lento, produciéndose un aumento progresivo de la capacidad de biosorción conforme aumenta el tiempo de contacto. Sin embargo, en el resto de los sólidos, el proceso inicial es mucho más rápido, ya que, en algunos casos, en los primeros cinco minutos de contacto se ha alcanzado el 60 % de la capacidad máxima, e incluso en el caso de la corteza de pino, a los diez minutos se alcanza la capacidad máxima de biosorción. Por otra parte, el modelo de pseudo-segundo orden reproduce de forma aceptable la cinética de biosorción en discontinuo para los cinco sólidos. La capacidad de biosorción obtenida con este modelo presenta un valor máximo próximo a 1,00 mg/g para la cáscara de piñón y la corteza de pino y un valor mínimo de 0,459 mg/g para la cáscara de almendra.

10. En el estudio de equilibrio realizado se ha encontrado que, a medida que aumenta la concentración inicial de cobre en disolución, se eleva la capacidad de retención de los biosorbentes hasta alcanzar un valor prácticamente constante a concentraciones superiores a 100 mg/L, excepto para la corteza de pino que aumenta su capacidad de biosorción en todo el rango de concentraciones ensayado. El hueso de aceituna presenta la capacidad máxima de biosorción de cobre más baja, con un valor próximo a 1,5 mg/g, mientras que la corteza de pino es el sólido que mayor capacidad de biosorción de cobre presenta, alcanzado un valor de 9,8 mg/g. El modelo de Langmuir es el que mejor reproduce el equilibrio de biosorción de cobre en discontinuo con los cinco sólidos analizados. Además, el modelo de Redlich-Peterson resulta prácticamente coincidente con el modelo de Langmuir para todos los sólidos por lo que, si se tiene en cuenta los límites que presenta este modelo, se podría concluir que los resultados experimentales quedan bien representados por la isoterma de Langmuir.
11. Los ensayos realizados en continuo muestran que, a medida que disminuye el caudal de disolución que se alimenta a la columna, aumenta la retención de cobre para todos los sólidos, alcanzándose la saturación en todos los casos cuando el caudal es de 6 mL/min, en las condiciones experimentales utilizadas. Por su parte, el tiempo de ruptura también aumenta a medida que disminuye el caudal, encontrándose valores muy distintos para cada uno de los biosorbentes ensayados. Así mismo, a medida que aumenta la altura de lecho se incrementa la cantidad de cobre retirado, lo que también se pone de manifiesto si se observa la variación en el tiempo de servicio, el cual disminuye de forma importante para una altura de relleno de 4,4 cm, mientras que, en algunos casos, ni siquiera se alcanza este tiempo para una altura de relleno de 13,4 cm.
12. El diseño de experimentos realizado ha permitido determinar las condiciones experimentales que hacen óptima la capacidad de biosorción de cobre y el porcentaje retenido. Así, la capacidad de biosorción de cobre aumenta a medida que se eleva la concentración de cobre en la disolución que alimenta a la columna y el caudal de la misma, mientras que disminuye con la cantidad de biosorbente utilizada. Sin embargo,

el valor óptimo del porcentaje de cobre retenido se obtiene a la concentración inicial de cobre y el caudal de alimentación más bajos y el mayor valor de la altura de lecho.

13. Los parámetros característicos obtenidos a partir de las curvas de ruptura en las condiciones seleccionadas de acuerdo a los resultados obtenidos en el diseño de experimentos, confirman los resultados obtenidos con el mismo, es decir, los valores del porcentaje de metal retenido se acercan al 100 % para un caudal de 2 mL/min, una concentración inicial de cobre de 40 mg/L y una altura de relleno de 13,4, mientras que los valores máximos de la capacidad de biosorción para todos los sólidos se obtienen para un caudal de 6 mL/min, una concentración inicial de 100 mg/L y una altura de relleno de 4,4 cm.
14. La modelización de las curvas de ruptura ha mostrado que el modelo de Adams-Bohart reproduce de forma aceptable la parte inicial de la curva, obteniéndose que la capacidad de sorción volumétrica disminuye al aumentar la altura de relleno, mientras que la constante cinética aumenta, lo que indica que el proceso de biosorción se produce de forma más rápida. El modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce las curvas de ruptura completas aunque, los valores de la capacidad de retención no coinciden con los resultados experimentales, resultando, en algunos casos, bastantes inferiores. Sin embargo, los valores de la cantidad total de cobre retenida determinados experimentalmente y a partir del ajuste del modelo, son prácticamente coincidentes, lo que confirma la reproducibilidad del modelo.
15. La biosorción de mezclas binarias equimásicas de cobre y plomo en discontinuo muestra que, a medida que aumenta la concentración inicial total de metales, disminuye el porcentaje retenido tanto de cada uno de los metales como del total, lo que se pone de manifiesto más significativamente en el hueso de aceituna y en la cáscara de piñón. También se observa que todos los biosorbentes tienen más afinidad por el plomo, ya que el porcentaje retirado de este metal es siempre mayor en todas las mezclas y, el porcentaje de cobre retirado, disminuye en mayor proporción que el de plomo al aumentar la concentración inicial total de metales.

16. El equilibrio de biosorción de cobre en discontinuo en un sistema binario Cu-Pb muestra que, para la cáscara de almendra, piña y piñón, la capacidad de biosorción de cobre varía muy poco con la modificación en la concentración inicial de plomo. Sin embargo, para el hueso de aceituna y la corteza de pino, a medida que aumenta la concentración inicial de plomo disminuye la capacidad de biosorción de cobre. El equilibrio de biosorción de cobre en mezclas Cu-Pb es representado por el modelo de Sips Extendido. Comparando los valores de las capacidades de biosorción de equilibrio de cobre y plomo en sistemas de un solo metal y en sistemas binarios se obtiene que, para el cobre, no hay interacción apreciable entre los dos metales, salvo con cáscara de piñón para la que ha encontrado que la biosorción de cobre es reducida por la presencia de plomo. Sin embargo, los valores obtenidos para el plomo indican que, salvo para el hueso de aceituna, con el resto de los biosorbentes se han encontrado que la biosorción de plomo es reducida por la presencia de cobre.
17. La biosorción en continuo de mezclas binarias Cu-Pb utilizando las mismas condiciones experimentales que las usadas con disoluciones de un solo metal, Cu, muestra que los resultados presentan la misma tendencia, confirmándose de nuevo lo obtenido en el diseño de experimentos y en el estudio de la biosorción de un solo metal. Así mismo, se pone de manifiesto la mayor afinidad de todos los biosorbentes por el plomo, al igual que en los ensayos en discontinuo. Comparando los porcentajes de metal retirado y las capacidades de biosorción totales se concluye que, la presencia de ambos metales mejora tanto el porcentaje total de metal retirado, como la capacidad de biosorción, lo que podría justificarse si se tiene en cuenta que todos los biosorbentes presentan una mayor afinidad por el plomo, por lo que la presencia de este metal podría aumentar ambos parámetros.

ANEXO I: NOMENCLATURA

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

ANEXO I: NOMENCLATURA

A:	Absorbancia de los picos en los espectros infrarrojos.
A	Constante en la isoterma de Redlich-Peterson, L/g.
A _j :	Representación del grupo superficial ácido genérico.
A _j ⁻ :	Representación de la forma inonizada del grupo ácido genérico.
A _j H:	Representación de la forma protonada del grupo ácido genérico.
[A _j] _T :	Concentración total del grupo ácido.
B:	Constante en la isoterma de Redlich-Peterson (L/mg) ^g .
B _j :	Representación del grupo superficial básico genérico.
B _j H ⁺ :	Representación de la forma protonada (ionizada) del grupo básico genérico.
b:	Constante de Langmuir que indica la afinidad entre el sorbente y el sorbato, L/mg.
b ₀ :	Respuesta esperada cuando se alcanza la saturación.
b ₁	Representa la pendiente de la función
b ₂ :	Indica la concentración a la cual se produce la mitad de la respuesta máxima.
C:	Constante relacionada con el espesor de la capa límite.
C:	Concentración de soluto en la fase líquida, mg/L.
C _a :	Concentración de ácido en la titulación potenciométrica, M.
C _b :	Concentración de base en la titulación potenciométrica, M.
C _e :	Concentración final de metal en disolución, mg/L.
C _f :	Concentración final de metal en disolución, mg/L.
C _i :	Concentración inicial de metal en disolución, mg/L.
C _R :	Concentración de metal retenido, mg/L.
G:	En la isoterma de Redlich-Peterson, es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1.
h:	Velocidad de sorción inicial, g/mg.min.
IC:	Índice covalente.
IR:	Infrarrojo.
K _{A_j} :	Constante de equilibrio para un grupo funcional ácido genérico, M.
K _{B_j} :	Constante de equilibrio para un grupo funcional básico genérico, M-1.

K_F :	Constante de equilibrio de Freundlich, $(\text{mg/g}) \cdot (\text{mg})^{1/n}$.
k_1 :	Constante de velocidad de pseudo-primer orden orden, min^{-1} .
k_{AB} :	Constante cinética, $\text{L/mg} \cdot \text{min}$.
k_i :	Constante de velocidad de difusión intraparticular, $(\text{mg} \cdot \text{g} \cdot \text{min})^{0.5}$.
k_{Th} :	Constante de velocidad de Thomas, $\text{ml/min} \cdot \text{mg}$.
k_{YN} :	Constante de proporcionalidad, (min^{-1}) .
k_{s2} :	Constante de velocidad de pseudo-segundo orden, $\text{g/mg} \cdot \text{min}$.
m :	Masa de biosorbente, g.
$m_{i,j}$:	Parámetro relativo a la forma de la función de distribución que define la mayor o menor homogeneidad del grupo activo genérico j. (el subíndice i hace referencia al tipo de grupo activos, esto es, si es ácido o básico).
m_{total} :	Cantidad total de metal que pasa por la columna, mg.
N :	Capacidad de sorción volumétrica, mg/L .
n :	Constante de Freundlich relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato.
P :	En el modelo de Yoon y Nelson, probabilidad de que no se adsorba el adsorbato por el adsorbente.
pzc :	Punto de carga cero.
Q :	En titilaciones concentración de carga neta (negativa menos carga positiva), en el sólido, mol/g .
Q :	Caudal que circula por la columna, ml/min .
Q :	En el modelo de Yoon y Nelson, probabilidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.
Q_{mez} :	Capacidad de sorción de la mezcla, en un sistema binario.
Q_{ind} :	Capacidad de sorción de un componente, en un sistema binario.
q_0 :	Máxima concentración de soluto en la fase sólida, mg/g .
q_e :	Capacidad de sorción del biosorbente en el equilibrio, mg/g .
q_m :	Constante de Lagmuir, relacionada con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g .
q_t :	Capacidad de sorción del biosorbente a cualquier valor de tiempo, mg/g .
q_{total} :	Cantidad total de metal retenido o capacidad máxima de la columna, mg.

R_L :	Constante adimensional llamada factor de separación o parámetro de equilibrio.
r :	Radio iónico.
SSR:	Sumatoria de los valores residuales al cuadrado.
T :	Temperatura, K.
TCD:	Detector de conductividad térmica.
TIC:	Carbono inorgánico total, mg/L.
TOC:	Carbono orgánico total, mg/L.
t :	Tiempo, min.
t_r :	Tiempo de ruptura, min.
t_s :	Tiempo de saturación, min.
t_{total} :	Tiempo total, min
V_a :	Volumen de ácido, L.
V_b :	Volumen de base, L.
V_{ef} :	Volumen de efluente, mL.
V_t :	Volumen de titulante añadido, L.
V_T :	Volumen total de la suspensión después de cada adición de titulante, L.
ν :	Posición de los picos en los espectros de infrarrojo, cm^{-1} .
v :	Velocidad de flujo lineal, cm/min.
X :	Representa la dosis en términos de porcentaje de la máxima respuesta posible.
X_m :	Electronegatividad.
X_1 :	Caudal de alimentación, mL/min.
X_2 :	Concentración inicial de metal, mg/L.
X_3 :	Altura del lecho, cm.
Y :	Representa la respuesta en términos de porcentaje de la máxima respuesta posible.
Y :	En el diseño experimental, es una combinación lineal de términos que representan las principales fuentes de variación planificada más un término residual debido a las fuentes de variación no planificada.
Z :	Altura de relleno en la columna, cm.

- η : Parámetro de ajuste de la ecuación de Langmuir modificada para su aplicación en sistemas multicomponentes.
- $\theta_{i,j}$: Fracción total de grupos activos protonados representada por un grupo concreto j (el subíndice i hace referencia al tipo de grupo activo, esto es, si es ácido o básico).
- $\phi_{i,j}$: Isotherma local para la biosorción del protón en el grupo activo genérico j (el subíndice i hace referencia al tipo de grupo activo, esto es, si es ácido o básico).
- τ : Tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial.

ANEXO II: DATOS EXPERIMENTALES

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción

ANEXO II: RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este anexo se muestran las tablas con los resultados obtenidos en la presente investigación.

1. Caracterización de los biosorbentes

Tabla AII.1. *Distribución por fracciones de tamaño de los sólidos biosorbentes.*

Condiciones de trabajo:
Masa de sólido: 100 g

Fracción de tamaño, mm	Hueso de aceituna, g	Cáscara de piña, g	Cáscara de piñón, g	Cáscara de almendra, g	Corteza de pino, g
X > 1,00	17,32	15,51	26,54	14,95	5,58
0,710 < X ≤ 1,00	42,13	41,11	41,94	41,20	28,21
0,500 < X ≤ 0,710	18,04	13,92	11,79	16,96	20,43
0,355 < X ≤ 0,500	5,09	7,22	4,03	8,20	13,26
0,250 < X ≤ 0,355	5,40	5,07	2,63	5,52	8,27
X < 0,250	12,01	15,11	11,67	11,88	19,54

2. **Titulaciones potenciométricas**Tabla AII.2. *Titulación potenciométrica del hueso de la aceituna.*

Condiciones de trabajo:
 [Hueso]: 40 g/L
 Temp. de trabajo: 25°C
 Burbujeo de nitrógeno

[NaOH]: 0,1 M
 [HCl]: 0,1 M
 Tiempo entre adiciones de titulante: 2 min

Rama básica		Rama ácida	
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,0000	5,28	0,0000	5,13
0,0380	6,77	0,0380	4,64
0,0760	7,58	0,0760	4,37
0,0114	8,57	0,0114	4,16
0,0152	9,17	0,0152	3,98
0,0190	9,56	0,0190	3,82
0,0228	9,69	0,0228	3,68
0,0266	9,90	0,0266	3,55
0,0305	10,07	0,0305	3,45
0,0343	10,20	0,0343	3,35
0,0381	10,31	0,0381	3,26
0,0419	10,42	0,0419	3,18
0,0457	10,54	0,0457	3,11
		0,0495	3,05
		0,0533	2,99
		0,0571	2,94
		0,0609	2,89
		0,0647	2,85
		0,0685	2,82
		0,0723	2,78
		0,0761	2,75
		0,0799	2,72
		0,0837	2,70
		0,0875	2,67
		0,0914	2,64
		0,0952	2,62
		0,0990	2,60
		0,1028	2,57
		0,1066	2,56
		0,1104	2,54
		0,1142	2,52
		0,1180	2,50

Tabla AII.3. *Titulación potenciométrica de la cáscara de piña.*

Condiciones de trabajo:
 [Piña]: 40 g/L
 Temp. de trabajo: 25°C
 Burbujeo de nitrógeno

[NaOH]: 0,1 M
 [HCl]: 0,1 M
 Tiempo entre adiciones de titulante: 2 min

Rama básica		Rama ácida	
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0	5,697	0	5,57
0,076	5,903	0,076	5,298
0,152	6,082	0,152	5,133
0,228	6,27	0,228	5,011
0,304	6,457	0,304	4,895
0,38	6,653	0,38	4,745
0,456	6,829	0,456	4,626
0,532	7,03	0,532	4,55
0,608	7,209	0,608	4,454
0,684	7,397	0,684	4,361
0,76	7,597	0,76	4,273
0,836	7,8	0,836	4,178
0,912	8,005	0,912	4,122
0,988	8,204	0,988	4,027
1,064	8,422	1,064	3,939
1,140	8,613	1,14	3,861
1,216	8,772	1,216	3,772
1,292	8,923	1,292	3,698
1,368	9,038	1,368	3,619
1,444	9,161	1,444	3,541
1,520	9,287	1,52	3,463
1,596	9,369	1,596	3,388
1,672	9,449	1,672	3,309
1,748	9,558	1,748	3,239
1,824	9,615	1,824	3,165
1,900	9,702	1,9	3,097
1,976	9,779	1,976	3,028
2,052	9,839	2,052	2,975
2,128	9,896	2,128	2,901
2,204	9,957	2,204	2,846
2,280	10,029	2,28	2,786
2,356	10,096	2,356	2,74
2,432	10,131	2,432	2,691
2,508	10,169	2,508	2,642
2,584	10,241	2,584	2,6

Tabla AII.3. *Titulación potenciométrica de la cáscara de piña (continuación).*

Rama básica		Rama ácida	
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
2,660	10,294	2,66	2,557
2,736	10,319	2,736	2,514
2,812	10,355	2,812	2,475
2,888	10,415		
2,964	10,451		
3,040	10,493		
3,116	10,545		

Tabla AII.4. *Titulación potenciométrica de la cáscara de piñón.*

Condiciones de trabajo:
 [Piñón]: 40 g/L
 Temp. de trabajo: 25°C
 Burbujeo de nitrógeno

[NaOH]: 0,1 M
 [HCl]: 0,1 M
 Tiempo entre adiciones de titulante: 2 min

Rama básica		Rama ácida	
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0,000	6,150	0,000	6,066
0,076	6,240	0,076	5,877
0,152	6,544	0,152	5,659
0,228	6,750	0,228	5,487
0,304	6,982	0,304	5,331
0,380	7,205	0,380	5,178
0,456	7,401	0,456	5,031
0,532	7,600	0,532	4,902
0,608	7,811	0,608	4,766
0,684	8,035	0,684	4,648
0,760	8,269	0,76	4,538
0,836	8,535	0,836	4,444
0,912	8,749	0,912	4,335
0,988	8,943	0,988	4,227
1,064	9,136	1,064	4,123
1,140	9,287	1,140	4,030
1,216	9,429	1,216	3,926
1,292	9,541	1,292	3,843
1,368	9,667	1,368	3,749
1,444	9,775	1,444	3,654
1,520	9,886	1,52	3,566
1,596	9,984	1,596	3,482
1,672	10,075	1,672	3,389
1,748	10,169	1,748	3,306
1,824	10,260	1,824	3,224
1,900	10,342	1,900	3,143
1,976	10,419	1,976	3,064
2,052	10,495	2,052	2,986
2,128	10,565	2,128	2,920
		2,204	2,857
		2,280	2,797
		2,356	2,743
		2,432	2,690
		2,508	2,641
		2,584	2,597

Tabla AII.5. *Titulación potenciométrica de la cáscara de almendra.*

Condiciones de trabajo:
 [Almendra]: 40 g/L
 Temp. de trabajo: 25°C
 Burbujeo de nitrógeno

[NaOH]: 0,1 M
 [HCl]: 0,1 M
 Tiempo entre adiciones de titulante: 2 min

Rama básica		Rama ácida	
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, ml	pH tras cada adición
0,000	6,104	0,000	6,021
0,076	6,296	0,076	5,892
0,152	6,469	0,152	5,817
0,228	6,649	0,228	5,758
0,304	6,818	0,304	5,683
0,380	7,005	0,380	5,638
0,456	7,198	0,456	5,562
0,532	7,401	0,532	5,514
0,608	7,616	0,608	5,449
0,684	7,828	0,684	5,388
0,760	8,047	0,760	5,360
0,836	8,275	0,836	5,305
0,912	8,486	0,912	5,249
0,988	8,687	0,988	5,204
1,064	8,874	1,064	5,159
1,140	9,042	1,140	5,114
1,216	9,190	1,216	5,068
1,292	9,322	1,292	5,043
1,368	9,439	1,368	4,998
1,444	9,546	1,444	4,957
1,520	9,656	1,520	4,914
1,596	9,739	1,596	4,873
1,672	9,825	1,672	4,829
1,748	9,906	1,748	4,781
1,824	9,982	1,824	4,730
1,900	10,049	1,900	4,679
1,976	10,109	1,976	4,635
2,052	10,173	2,052	4,579
2,128	10,230	2,128	4,532
2,204	10,288	2,204	4,474
2,280	10,343	2,280	4,430
2,356	10,386	2,356	4,385
2,432	10,430	2,432	4,326
2,508	10,480	2,508	4,282
2,584	10,528	2,584	4,236
		2,660	4,189

Tabla AII.5. *Titulación potenciométrica de la cáscara de almendra (continuación).*

Rama básica		Rama ácida	
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
		2,736	4,147
		2,812	4,102
		2,888	4,063
		2,964	4,015
		3,040	3,972
		3,116	3,930
		3,192	3,891
		3,268	3,848
		3,344	3,807
		3,420	3,769
		3,496	3,733
		3,572	3,690
		3,648	3,656
		3,724	3,622
		3,800	3,586
		3,876	3,552
		3,952	3,520
		4,028	3,485
		4,104	3,451

Tabla AII.6. *Titulación potenciométrica de la corteza de pino.*

Condiciones de trabajo:
 [Pino]: 40 g/L
 Temp. de trabajo: 25°C
 Burbujeo de nitrógeno

[NaOH]: 0,1 M
 [HCl]: 0,1 M
 Tiempo entre adiciones de titulante: 2 min

Rama básica		Rama ácida	
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
0	4,97	0	4,712
0,076	5,125	0,076	4,603
0,152	5,287	0,152	4,578
0,228	5,387	0,228	4,484
0,304	5,53	0,304	4,382
0,38	5,657	0,38	4,303
0,456	5,786	0,456	4,23
0,532	5,936	0,532	4,165
0,608	6,041	0,608	4,096
0,684	6,211	0,684	4,039
0,76	6,312	0,76	3,979
0,836	6,446	0,836	3,926
0,912	6,572	0,912	3,873
0,988	6,677	0,988	3,826
1,064	6,785	1,064	3,781
1,140	6,919	1,14	3,731
1,216	7,046	1,216	3,687
1,292	7,155	1,292	3,65
1,368	7,259	1,368	3,611
1,444	7,377	1,444	3,565
1,520	7,468	1,52	3,531
1,596	7,567	1,596	3,487
1,672	7,661	1,672	3,453
1,748	7,734	1,748	3,414
1,824	7,833	1,824	3,379
1,900	7,922	1,9	3,342
1,976	8,006	1,976	3,309
2,052	8,089	2,052	3,274
2,128	8,133	2,128	3,24
2,204	8,219	2,204	3,208
2,280	8,302	2,28	3,179
2,356	8,365	2,356	3,148
2,432	8,417	2,432	3,114
2,508	8,491	2,508	3,084
2,584	8,559	2,584	3,06

Tabla AII.6. *Titulación potenciométrica de la corteza de pino (continuación).*

Rama básica		Rama ácida	
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
2,660	8,595	2,66	3,03
2,736	8,651	2,736	3,005
2,812	8,678	2,812	2,978
2,888	8,739	2,888	2,953
2,964	8,786	2,964	2,929
3,040	8,828	3,04	2,902
3,116	8,866	3,116	2,878
3,192	8,909	3,192	2,854
3,268	8,96	3,268	2,834
3,344	9,005	3,344	2,809
3,420	9,022	3,42	2,79
3,496	9,071	3,496	2,766
3,572	9,081	3,572	2,747
3,648	9,13	3,648	2,724
3,724	9,173	3,724	2,703
3,800	9,189	3,8	2,681
3,876	9,204	3,876	2,663
3,952	9,232	3,952	2,642
4,028	9,257	4,028	2,623
4,104	9,3	4,104	2,603
4,180	9,322	4,18	2,584
4,256	9,356	4,256	2,566
4,332	9,384	4,332	2,549
4,408	9,412	4,408	2,53
4,484	9,487	4,484	2,513
4,560	9,482	4,56	2,493
4,636	9,511		
4,712	9,528		
4,788	9,554		
4,864	9,563		
4,940	9,592		
5,016	9,625		
5,092	9,644		
5,168	9,665		
5,244	9,682		
5,320	9,708		
5,396	9,728		

Tabla AII.6. *Titulación potenciométrica de la corteza de pino (continuación).*

Rama básica		Rama ácida	
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
5,472	9,753		
5,548	9,771		
5,624	9,802		
5,700	9,824		
5,776	9,845		
5,852	9,859		
5,928	9,877		
6,004	9,899		
6,080	9,912		
6,156	9,931		
6,232	9,962		
6,308	9,968		
6,384	10,001		
6,460	9,991		
6,536	10,025		
6,612	10,037		
6,688	10,05		
6,764	10,094		
6,840	10,1		
6,916	10,109		
6,992	10,126		
7,068	10,136		
7,144	10,173		
7,220	10,166		
7,296	10,18		
7,372	10,203		
7,448	10,208		
7,524	10,222		
7,600	10,24		
7,676	10,252		
7,752	10,256		
7,828	10,278		
7,904	10,304		
7,980	10,315		
8,056	10,295		
8,132	10,34		
8,208	10,347		
8,284	10,361		

Tabla AII.6. *Titulación potenciométrica de la corteza de pino (continuación).*

Rama básica		Rama ácida	
Vol. NaOH, mL	pH tras cada adición	Vol. HCl, mL	pH tras cada adición
8,360	10,362		
8,436	10,397		
8,512	10,403		
8,588	10,409		
8,664	10,42		
8,740	10,419		
8,816	10,447		
8,892	10,454		
8,968	10,473		
9,044	10,48		
9,120	10,496		
9,196	10,512		

3. Estudio de biosorción en discontinuoTabla AII.7. *Influencia del tamaño de partícula en la biosorción de Cu^{2+} .*

Fracción de tamaño, mm	Hueso de aceituna		Cáscara de piña		Cáscara de piñón		Cáscara de almendra		Corteza de pino	
	$C_{inicial}$	C_{final}	$C_{inicial}$	C_{final}	$C_{inicial}$	C_{final}	$C_{inicial}$	C_{final}	$C_{inicial}$	C_{final}
0,710 < X ≤ 1,00	9,30	6,95	10,14	2,22	9,30	3,60	9,30	4,74	9,30	4,20
0,500 < X ≤ 0,710	9,35	6,55	9,30	2,04	9,54	2,22	9,30	4,62	9,48	3,90
0,355 < X ≤ 0,500	9,55	5,50	10,20	2,04	10,20	2,22	9,30	3,72	9,80	3,30
0,250 < X ≤ 0,355	9,55	5,45	9,90	2,04	9,84	2,28	9,60	3,45	9,64	3,66
X < 0,250	9,55	5,40	9,40	1,85	9,94	2,06	9,63	3,37	9,75	3,48

Condiciones de trabajo:

[Cu^{2+}] inicial: 10 mg/L

Vol. disolución utilizado: 100 mL

Temp. de trabajo: 25°C

Velocidad de agitación: 300 r.p.m.

Duración del experimento: 100 min.

Tamaño del biosorbente < 1mm

[biosorbente]: 10 g/L

Tabla AII.8. *Influencia del pH en una disolución de Cu^{2+} .*

Condiciones de trabajo:

[Cu^{2+}] inicial: 10 mg/L

Vol. disolución utilizado: 100 mL

Temp. de trabajo: 25°C

Velocidad de agitación: 300 r.p.m.

Duración del experimento: 100 min.

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

pH de trabajo	[Cu^{2+}] _{final} , mg/L
3	9,7
4	9,8
5	10
6	10
7	7,7
8	6,9
9	5,9
10	3,8

Tabla AII.9. Influencia del pH en la biosorción de Cu^{2+} .

Condiciones de trabajo:

[Cu^{2+}] inicial: 10 mg/L

Vol. disolución utilizado: 100 mL

Temp. de trabajo: 25°C

Velocidad de agitación: 300 r.p.m.

Duración del experimento: 100 min.

Tamaño del biosorbente < 1mm

[biosorbente]: 10 g/L

pH de trabajo	Hueso de aceituna		Cáscara de piña		Cáscara de piñón		Cáscara de almendra		Corteza de pino	
	C_{inicial}	C_{final}								
3	10,00	7,80	9,00	6,84	9,30	8,46	8,64	5,10	8,88	4,56
4	10,00	5,97	9,18	3,18	9,78	5,34	9,00	4,20	10,50	4,08
5	10,00	3,66	10,86	2,94	14,22	4,38	8,58	4,08	10,26	2,40
6	10,00	3,57	9,66	2,58	9,90	5,10	8,22	4,80	9,84	1,15

 C_{inicial} : Concentración inicial de Cu^{2+} en la disolución, mg/L C_{final} : Concentración final de Cu^{2+} en la disolución, mg/L

Tabla AII.10. Influencia de la concentración del biosorbente en la biosorción de Cu^{2+} .

Condiciones de trabajo:
 $[Cu^{2+}]$ inicial: 10 mg/L
 Vol. disolución utilizado: 100 mL
 Temp. de trabajo: 25°C

Velocidad de agitación: 300 r.p.m.
 Duración del experimento: 100 min.
 Tamaño del biosorbente < 1mm

[biosorbente], g/l	Hueso de aceituna		Cáscara de piña		Cáscara de piñón		Cáscara de almendra		Corteza de pino	
	$C_{inicial}$	C_{final}	$C_{inicial}$	C_{final}	$C_{inicial}$	C_{final}	$C_{inicial}$	C_{final}	$C_{inicial}$	C_{final}
1	10,02	6,25	10,68	7,68	9,60	9,00	9,66	7,14	10,08	6,48
5	10,00	6,15	9,90	2,76	9,00	4,02	9,72	4,26	10,14	4,22
10	9,60	5,90	10,86	2,94	14,22	4,20	9,28	4,08	10,26	2,60
20	9,85	5,25	10,44	2,64	9,90	3,00	9,60	4,14	10,26	2,70
40	10,90	5,20	9,90	2,28	10,08	2,82	9,90	3,78	10,26	1,98

$C_{inicial}$: Concentración inicial de Cu^{2+} en la disolución, mg/L

C_{final} : Concentración final de Cu^{2+} en la disolución, mg/L

Tabla AII.11. Influencia del tiempo de contacto en la biosorción de Cu^{2+} .

Tiempo, min	Hueso de aceituna $C_{\text{inicial}} = 8,91$	Cáscara de piña $C_{\text{inicial}} = 10,86$	Cáscara de piñón $C_{\text{inicial}} = 14,22$	Cáscara de almendra $C_{\text{inicial}} = 8,58$	Corteza de pino $C_{\text{inicial}} = 10,26$
	C_{final}	C_{final}	C_{final}	C_{final}	C_{final}
5	4,68	9,60	7,56	6,54	3,40
10	4,23	6,88	6,78	6,30	2,60
15	4,17	4,44	5,70	6,06	2,55
20	4,11	3,78	5,28	5,88	2,50
30	3,99	3,54	5,04	5,76	2,45
40	3,96	3,00	4,92	5,34	2,40
50	3,66	3,12	5,28	5,16	2,25
60	3,66	2,88	4,56	5,04	2,45
70	3,45	3,18	4,98	4,92	2,50
80	3,27	2,88	4,74	4,62	2,45
90	3,24	2,70	4,20	4,50	2,35
100	3,21	2,94	4,38	4,08	2,40

 C_{inicial} : Concentración inicial de Cu^{2+} en la disolución, mg/L C_{final} : Concentración final de Cu^{2+} en la disolución, mg/L

Tabla AII.12. *Influencia de la concentración inicial de Cu^{2+} .*

$C_{inicial}$	Hueso de aceituna C_{final}	Cáscara de piña C_{final}	Cáscara de piñón C_{final}	Cáscara de almendra C_{final}	Corteza de pino C_{final}
10	15,73	2,94	4,38	4,08	2,40
20	32,50	2,53	2,93	7,87	6,40
40	48,40	6,13	7,73	15,20	10,93
60	63,50	16,40	21,20	20,80	14,8
80	81,33	23,47	47,12	31,47	26,67
100	126,00	48,80	58,67	42,67	34,00
150	171,60	72,00	110,00	74,00	66,00
200	211,67	126,00	152,00	116,67	102,00
250		180,00	188,33	179,33	126,67
300		220,30	244,00	211,00	180,00

 $C_{inicial}$: Concentración final de Cu^{2+} en la disolución, mg/L C_{final} : Concentración final de Cu^{2+} en la disolución, mg/L

Condiciones de trabajo:
 Tiempo: 100 min.
 Vol. disolución utilizado: 100 mL
 Temp. de trabajo: 25°C
 Velocidad de agitación: 300 r.p.m.

Duración del experimento: 100 min.
 pH inicial: 5
 Tamaño del biosorbente < 1mm
 [biosorbente]: 10 g/L

4. **Estudio de biosorción en continuo**

Tabla AII. 13. Influencia del caudal de alimentación a la columna

Condiciones de trabajo: $[Cu^{2+}] = 40 \text{ mg/L}$; $pH=5$; Tiempo de contacto=225 min; Masa de biosorbente=5g

Tiempo	C/Ci Hueso de Aceituna			C/Ci Cáscara de almendra			C/Ci Cáscara de Piña			C/Ci Cáscara de Piñón			C/Ci Corteza de Pino		
	Q=2 mL/min	Q=4 mL/min	Q=6 mL/min	Q=2 mL/min	Q=4 mL/min	Q=6 mL/min	Q=2 mL/min	Q=4 mL/min	Q=6 mL/min	Q=2 mL/min	Q=4 mL/min	Q=6 mL/min	Q=2 mL/min	Q=4 mL/min	Q=6 mL/min
0	0,11	0,12	0,28	0,00	0,04	0,07	0,05	0,05	0,05	0,01	0,01	0,12	0,03	0,05	0,10
10	0,19	0,39	0,42	0,00	0,02	0,12	0,02	0,03	0,11	0,02	0,02	0,29	0,03	0,07	0,17
20	0,33	0,59	0,55	0,00	0,01	0,14	0,02	0,07	0,17	0,01	0,22	0,62	0,06	0,11	0,25
30	0,40	0,69	0,72	0,00	0,03	0,24	0,03	0,20	0,31	0,01	0,39	0,71	0,07	0,18	0,37
40	0,46	0,76	0,77	0,00	0,03	0,39	0,05	0,35	0,40	0,20	0,53	0,75	0,11	0,21	0,52
50	0,50	0,79	0,81	0,01	0,12	0,48	0,03	0,43	0,57	0,38	0,58	0,82	0,14	0,27	0,64
60	0,52	0,82	0,86	0,03	0,20	0,57	0,02	0,46	0,58	0,41	0,64	0,85	0,16	0,34	0,71
70	0,57	0,83	0,92	0,05	0,27	0,62	0,03	0,50	0,65	0,47	0,69	0,94	0,19	0,38	0,79
80	0,59	0,84	0,93	0,06	0,37	0,66	0,05	0,56	0,78	0,49	0,81	0,99	0,21	0,48	0,85
90	0,61	0,85	0,94	0,07	0,46	0,70	0,12	0,59	0,79	0,54	0,86	0,99	0,24	0,57	0,87
100	0,64	0,86	0,95	0,10	0,51	0,73	0,17	0,63	0,83	0,58	0,89	1,00	0,28	0,63	0,98
110	0,65	0,88	0,95	0,13	0,57	0,78	0,24	0,66	0,84	0,62	0,87	1,00	0,32	0,69	0,99
120	0,66	0,92	0,96	0,15	0,58	0,81	0,29	0,67	0,88	0,63	0,88	0,99	0,36	0,72	1,00
130	0,67	0,93	0,96	0,22	0,63	0,84	0,32	0,68	0,91	0,64	0,91	1,00	0,39	0,76	1,00
140	0,67	0,94	0,96	0,26	0,63	0,90	0,42	0,72	0,95	0,67	0,91	0,99	0,43	0,79	1,00
150	0,68	0,95	0,98	0,31	0,64	0,93	0,45	0,74	1,00	0,68	0,90	1,00	0,44	0,79	0,98
160	0,70	0,95	0,98	0,36	0,66	0,94	0,49	0,75	0,99	0,72	0,94	0,99	0,47	0,81	0,99
170	0,75	0,94	0,97	0,38	0,67	0,96	0,56	0,76	0,97	0,74	0,94	1,00	0,49	0,82	1,00
180	0,78	0,95	0,96	0,40	0,70	0,97	0,62	0,77	1,00	0,78	0,93	0,99	0,51	0,82	0,99
190	0,80	0,96	1,00	0,42	0,72	0,98	0,66	0,78	1,00	0,80	0,93	0,98	0,57	0,82	0,98
200	0,82	0,97	0,98	0,43	0,72	1,00	0,68	0,80	0,99	0,82	0,96	0,99	0,58	0,85	1,00
210	0,83	0,98	0,99	0,45	0,74	1,00	0,69	0,81	1,00	0,84	0,93	1,00	0,61	0,86	1,00
220	0,84	0,99	0,97	0,46	0,77	1,00	0,71	0,82	1,00	0,85	0,93	0,98	0,62	0,87	0,99
230	0,85	0,98	0,98	0,48	0,78	1,00	0,73	0,84	1,00	0,88	0,95	1,00	0,63	0,88	0,99
240	0,86	0,99	1,00	0,50	0,79	1,00	0,75	0,85	1,00	0,89	0,96	0,99	0,64	0,90	1,00
250	0,88	0,99	0,99	0,52	0,81	1,00	0,77	0,86	1,00	0,91	0,99	0,99	0,66	0,91	1,00
260	0,89	1,00	1,00	0,54	0,82	1,00	0,79	0,87	1,00	0,93	0,99	1,00	0,67	0,93	0,99

Tabla AII.14. Influencia del caudal de alimentación a la columna para $Cu_i^{2+} = 100 \text{ mg/L}$.

Condiciones de trabajo: $[Cu^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$; pH=5; Tiempo de contacto=225 min; Masa de biosorbente=5g

Tiempo	C/Ci Hueso de Aceituna		C/Ci Cáscara de almendra		C/Ci Cáscara de Piña		C/Ci Cáscara de Piñón		C/Ci Corteza de Pino				
	Q=2 mL/min	Q=4 mL/min	Q=2 mL/min	Q=4 mL/min	Q=2 mL/min	Q=4 mL/min	Q=2 mL/min	Q=4 mL/min	Q=2 mL/min	Q=4 mL/min			
0	0,14	0,25	0,04	0,07	0,03	0,03	0,01	0,03	0,07	0,10	0,05	0,25	0,12
10	0,35	0,68	0,02	0,10	0,06	0,05	0,01	0,05	0,21	0,55	0,08	0,28	0,38
20	0,45	0,72	0,02	0,19	0,15	0,18	0,01	0,18	0,53	0,65	0,11	0,45	0,53
30	0,58	0,74	0,06	0,35	0,42	0,37	0,02	0,37	0,68	0,66	0,17	0,55	0,62
40	0,61	0,77	0,11	0,47	0,52	0,56	0,07	0,56	0,72	0,68	0,21	0,58	0,65
50	0,65	0,79	0,18	0,54	0,58	0,65	0,18	0,65	0,77	0,74	0,26	0,62	0,74
60	0,68	0,80	0,25	0,62	0,65	0,66	0,25	0,66	0,78	0,75	0,31	0,66	0,77
70	0,71	0,81	0,35	0,64	0,70	0,70	0,31	0,70	0,78	0,78	0,37	0,69	0,80
80	0,72	0,82	0,36	0,67	0,76	0,71	0,35	0,71	0,78	0,79	0,44	0,72	0,78
90	0,73	0,83	0,45	0,69	0,78	0,73	0,40	0,73	0,77	0,84	0,51	0,74	0,80
100	0,73	0,86	0,47	0,71	0,79	0,73	0,41	0,73	0,78	0,84	0,58	0,75	0,78
110	0,74	0,88	0,52	0,74	0,80	0,75	0,43	0,75	0,79	0,85	0,62	0,77	0,78
120	0,74	0,89	0,54	0,76	0,81	0,75	0,44	0,75	0,80	0,86	0,66	0,77	0,79
130	0,74	0,90	0,57	0,79	0,83	0,77	0,47	0,77	0,80	0,86	0,69	0,81	0,81
140	0,74	0,89	0,61	0,78	0,84	0,80	0,48	0,80	0,82	0,86	0,73	0,82	0,83
150	0,76	0,91	0,61	0,80	0,81	0,82	0,50	0,82	0,84	0,86	0,75	0,81	0,81
160	0,78	0,91	0,62	0,81	0,84	0,84	0,50	0,84	0,85	0,86	0,76	0,82	0,82
170	0,78	0,93	0,64	0,82	0,83	0,84	0,50	0,84	0,86	0,85	0,77	0,83	0,82
180	0,77	0,91	0,65	0,82	0,83	0,86	0,50	0,86	0,87	0,87	0,80	0,82	0,81
190	0,78	0,92	0,66	0,82	0,84	0,86	0,51	0,86	0,88	0,88	0,81	0,83	0,82
200	0,79	0,92	0,66	0,83	0,84	0,87	0,51	0,87	0,88	0,88	0,81	0,83	0,83
210	0,79	0,93	0,67	0,83	0,85	0,88	0,52	0,88	0,88	0,88	0,81	0,84	0,83
220	0,79	0,93	0,67	0,84	0,85	0,88	0,53	0,88	0,89	0,89	0,82	0,84	0,83
230	0,80	0,94	0,68	0,84	0,85	0,89	0,53	0,89	0,89	0,89	0,83	0,85	0,85
240	0,80	0,94	0,68	0,85	0,86	0,89	0,54	0,89	0,90	0,89	0,83	0,86	0,85
250	0,81	0,94	0,68	0,85	0,86	0,90	0,54	0,90	0,90	0,91	0,84	0,86	0,85
260	0,81	0,95	0,69	0,85	0,86	0,90	0,54	0,90	0,90	0,91	0,84	0,87	0,86

Tabla AII.15. Resultados de las dos cantidades de relleno para el hueso de aceituna.

Hueso de aceituna 40 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5				Hueso de aceituna 100 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5			
5 g		15 g		5 g		15 g	
Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci
0	0,11	0	0,02	0	0,14	0	0,02
10	0,19	1	0,01	10	0,35	10	0,05
20	0,33	3	0,01	20	0,45	20	0,11
30	0,40	5	0,01	30	0,58	30	0,17
40	0,46	7	0,01	40	0,61	40	0,24
50	0,50	8	0,01	50	0,65	50	0,46
60	0,52	9	0,01	60	0,68	60	0,56
70	0,57	12	0,01	70	0,71	70	0,68
80	0,59	14	0,01	80	0,72	80	0,69
90	0,61	16	0,01	90	0,73	90	0,73
100	0,64	18	0,01	100	0,73	100	0,77
110	0,65	20	0,01	110	0,74	110	0,80
120	0,66	22	0,01	120	0,74	120	0,84
130	0,67	24	0,01	130	0,74	130	0,83
140	0,67	26	0,01	140	0,74	140	0,87
150	0,68	28	0,01	150	0,76	150	0,90
160	0,70	30	0,01	160	0,78	160	0,91
170	0,75	35	0,01	170	0,78	170	0,90
180	0,78	40	0,02	180	0,77	180	0,91
190	0,80	45	0,03	190	0,78	190	0,92
200	0,82	50	0,04	200	0,79	200	0,95
210	0,83	55	0,06	210	0,79	210	0,93
220	0,84	60	0,08	220	0,79	220	0,95
230	0,85	65	0,10	230	0,80	230	0,94
240	0,86	70	0,11	240	0,80	240	0,96
250	0,88	75	0,12	250	0,81	250	0,95
260	0,89	80	0,14	260	0,81	260	0,97

Tabla AII.15. *Resultados de las dos cantidades de relleno para el hueso de aceituna. (continuación).*

Hueso de aceituna 40 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5				Hueso de aceituna 100 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5			
5 g		15 g		5 g		15 g	
Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci
		85	0,15				
		90	0,15				
		95	0,16				
		100	0,17				
		105	0,17				
		110	0,18				
		115	0,18				
		120	0,19				
		135	0,21				
		150	0,25				
		165	0,33				
		180	0,41				
		195	0,53				
		210	0,63				
		225	0,70				

Tabla AII.16. *Resultados de las dos cantidades de relleno para la cáscara de almendra.*

Cáscara de almendra 40 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5				Cáscara de almendra 100 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5			
5 g		15 g		5 g		15 g	
Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci
0	0,00	0	0,01	0	0,04	0	0,01
10	0,00	10	0,01	10	0,02	10	0,00
20	0,00	20	0,00	20	0,02	20	0,00
30	0,00	30	0,00	30	0,06	30	0,00
40	0,00	40	0,00	40	0,11	40	0,01
50	0,01	50	0,00	50	0,18	50	0,02
60	0,03	60	0,00	60	0,25	60	0,02
70	0,05	70	0,00	70	0,35	70	0,03
80	0,06	80	0,00	80	0,36	80	0,05
90	0,07	90	0,00	90	0,45	90	0,06
100	0,10	100	0,00	100	0,47	100	0,09
110	0,13	110	0,00	110	0,52	110	0,15
120	0,15	120	0,00	120	0,54	120	0,21
130	0,22	130	0,00	130	0,57	130	0,26
140	0,26	140	0,00	140	0,61	140	0,31
150	0,31	150	0,01	150	0,61	150	0,33
160	0,36	160	0,01	160	0,62	160	0,34
170	0,38	170	0,01	170	0,64	170	0,36
180	0,40	180	0,02	180	0,65	180	0,38
190	0,42	190	0,02	190	0,66	190	0,41
200	0,43	200	0,03	200	0,66	200	0,43
210	0,45	210	0,03	210	0,67	210	0,46
220	0,46	220	0,03	220	0,67	220	0,52
230	0,48	230	0,04	230	0,68	230	0,54
240	0,50	240	0,05	240	0,68	240	0,55
250	0,52	250	0,05	250	0,68	250	0,56
260	0,54	260	0,06	260	0,69	260	0,59

Tabla AII.17. Resultados de las dos cantidades de relleno para la cáscara de piña.

Cáscara de piña 40 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5				Cáscara de piña 100 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5			
5 g		15 g		5 g		15 g	
Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci
0	0,05	0	0,01	0	0,01	0	0,01
10	0,02	10	0,01	10	0,01	10	0,00
20	0,02	20	0,00	20	0,01	20	0,01
30	0,03	30	0,00	30	0,02	30	0,02
40	0,05	40	0,00	40	0,07	40	0,03
50	0,03	50	0,00	50	0,18	50	0,03
60	0,02	60	0,00	60	0,25	60	0,03
70	0,03	70	0,00	70	0,31	70	0,04
80	0,05	80	0,00	80	0,35	80	0,04
90	0,12	90	0,00	90	0,40	90	0,04
100	0,17	100	0,00	100	0,41	100	0,06
110	0,24	110	0,00	110	0,43	110	0,08
120	0,29	120	0,00	120	0,44	120	0,09
130	0,32	130	0,00	130	0,47	130	0,11
140	0,42	140	0,00	140	0,48	140	0,13
150	0,45	150	0,00	150	0,50	150	0,15
160	0,49	160	0,00	160	0,51	160	0,17
170	0,56	170	0,00	170	0,52	170	0,20
180	0,62	180	0,00	180	0,52	180	0,22
190	0,66	190	0,00	190	0,53	190	0,24
200	0,68	200	0,00	200	0,55	200	0,30
210	0,69	210	0,00	210	0,55	210	0,32
220	0,71	220	0,00	220	0,56	220	0,33
230	0,73	230	0,00	230	0,57	230	0,39
240	0,75	240	0,00	240	0,57	240	0,40
250	0,77	250	0,00	250	0,58	250	0,43
260	0,79	260	0,00	260	0,59	260	0,47

Tabla AII.18. *Resultados de las dos cantidades de relleno para la cáscara de piñón.*

Cáscara de piñón 40 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5				Cáscara de piñón 100 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5			
5 g		15 g		5 g		15 g	
Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci
0	0,01	0	0,01	0	0,11	0	0,01
10	0,02	10	0,00	10	0,30	10	0,00
20	0,01	20	0,00	20	0,47	20	0,00
30	0,04	30	0,00	30	0,55	30	0,00
40	0,20	40	0,00	40	0,60	40	0,00
50	0,38	50	0,00	50	0,62	50	0,06
60	0,41	60	0,00	60	0,67	60	0,19
70	0,47	70	0,00	70	0,70	70	0,28
80	0,49	80	0,00	80	0,71	80	0,37
90	0,54	90	0,00	90	0,73	90	0,38
100	0,58	100	0,00	100	0,73	100	0,40
110	0,62	110	0,00	110	0,75	110	0,43
120	0,63	120	0,00	120	0,75	120	0,44
130	0,64	130	0,00	130	0,73	130	0,47
140	0,67	140	0,00	140	0,77	140	0,49
150	0,68	150	0,00	150	0,79	150	0,50
160	0,72	160	0,00	160	0,77	160	0,50
170	0,74	170	0,00	170	0,78	170	0,51
180	0,78	180	0,03	180	0,80	180	0,51
190	0,80	190	0,04	190	0,80	190	0,52
200	0,82	200	0,07	200	0,81	200	0,54
210	0,84	210	0,12	210	0,81	210	0,56
220	0,85	220	0,14	220	0,82	220	0,56
230	0,88	230	0,20	230	0,83	230	0,56
240	0,89	240	0,22	240	0,83	240	0,56
250	0,88	250	0,24	250	0,84	250	0,59
260	0,90	260	0,29	260	0,84	260	0,60

Tabla AII.19. Resultados de las dos cantidades de relleno para la corteza de pino.

Corteza de pino 40 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5				Corteza de pino 100 mg/L Cu, Q=2 mL/min, pH=5			
5 g		15 g		5 g		15 g	
Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci	Tiempo	C/Ci
0	0,03	0	0,00	0	0,05	0	0,06
10	0,03	10	0,00	10	0,08	10	0,06
20	0,06	20	0,00	20	0,11	20	0,03
30	0,07	30	0,00	30	0,17	30	0,04
40	0,11	40	0,00	40	0,21	40	0,06
50	0,14	50	0,00	50	0,26	50	0,07
60	0,16	60	0,00	60	0,31	60	0,08
70	0,19	70	0,00	70	0,37	70	0,10
80	0,21	80	0,00	80	0,44	80	0,14
90	0,24	90	0,00	90	0,51	90	0,13
100	0,28	100	0,00	100	0,58	100	0,16
110	0,32	110	0,00	110	0,62	110	0,18
120	0,36	120	0,00	120	0,66	120	0,20
130	0,39	130	0,00	130	0,69	130	0,22
140	0,43	140	0,00	140	0,73	140	0,24
150	0,44	150	0,00	150	0,75	150	0,26
160	0,47	160	0,00	160	0,76	160	0,28
170	0,49	170	0,00	170	0,77	170	0,30
180	0,51	180	0,00	180	0,80	180	0,33
190	0,57	190	0,00	190	0,81	190	0,35
200	0,58	200	0,00	200	0,81	200	0,36
210	0,61	210	0,00	210	0,81	210	0,38
220	0,62	220	0,00	220	0,82	220	0,39
230	0,63	230	0,00	230	0,82	230	0,42
240	0,64	240	0,00	240	0,83	240	0,47
250	0,66	250	0,00	250	0,83	250	0,50
260	0,67	260	0,00	260	0,83	260	0,52

Tabla AII.20. Resultados para la curva de ruptura de los biosorbentes con un $Q=2\text{mL}/\text{min}$.

Tiempo	Hueso C/Ci	Cáscara piña C/Ci	Cáscara de Almendra C/Ci	Cáscara de Piñón C/Ci	Corteza de Pino C/Ci
0	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00
10	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
20	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
30	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
40	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
50	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
60	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
70	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
80	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00
90	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00
100	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00
110	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00
120	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00
130	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00
140	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00
150	0,25	0,00	0,01	0,00	0,00
160	0,29	0,00	0,01	0,00	0,00
170	0,33	0,00	0,01	0,00	0,00
180	0,41	0,00	0,02	0,00	0,00
190	0,53	0,00	0,02	0,00	0,00
200	0,59	0,00	0,03	0,00	0,00
210	0,63	0,00	0,03	0,00	0,00
220	0,66	0,00	0,03	0,00	0,00
230	0,70	0,00	0,04	0,00	0,00
240	0,74	0,00	0,05	0,00	0,00
250	0,79	0,00	0,05	0,00	0,00
260	0,81	0,00	0,06	0,00	0,00

Tabla AII.21. Resultados para la curva de ruptura de los biosorbentes con un $Q=4\text{mL/min}$.

Tiempo	Hueso C/Ci	Cáscara piña C/Ci	Cáscara de Almendra C/Ci	Cáscara de Piñón C/Ci	Corteza de Pino C/Ci
0	0,15	0,07	0,03	0,12	0,10
10	0,63	0,21	0,06	0,38	0,55
20	0,76	0,53	0,15	0,53	0,65
30	0,83	0,68	0,42	0,62	0,66
40	0,85	0,72	0,52	0,65	0,68
50	0,86	0,77	0,58	0,74	0,74
60	0,87	0,78	0,65	0,77	0,75
70	0,88	0,78	0,70	0,80	0,78
80	0,86	0,78	0,76	0,78	0,79
90	0,86	0,77	0,78	0,80	0,81
100	0,88	0,78	0,79	0,78	0,83
110	0,89	0,79	0,80	0,78	0,85
120	0,88	0,80	0,81	0,79	0,86
130	0,90	0,80	0,83	0,81	0,86
140	0,90	0,82	0,84	0,83	0,86
150	0,87	0,84	0,81	0,81	0,86
160	0,90	0,85	0,84	0,82	0,86
170	0,89	0,86	0,82	0,82	0,85
180	0,90	0,87	0,83	0,81	0,87
190	0,90	0,88	0,84	0,82	0,88
200	0,90	0,88	0,84	0,83	0,88
210	0,91	0,88	0,85	0,83	0,88
220	0,91	0,89	0,85	0,83	0,89
230	0,92	0,89	0,85	0,85	0,89
240	0,92	0,90	0,86	0,85	0,89
250	0,92	0,90	0,86	0,85	0,90
260	0,93	0,90	0,86	0,86	0,90

Tabla AII.22. Resultados para la curva de ruptura de los biosorbentes con un $Q=6\text{mL/min}$.

Tiempo	Hueso C/Ci	Cáscara piña C/Ci	Cáscara de Almendra C/Ci	Cáscara de Piñón C/Ci	Corteza de Pino C/Ci
0	0,04	0,02	0,00	0,03	0,01
10	0,19	0,01	0,01	0,08	0,18
20	0,49	0,02	0,02	0,14	0,41
30	0,65	0,02	0,06	0,23	0,58
40	0,72	0,03	0,13	0,34	0,60
50	0,72	0,16	0,24	0,43	0,65
60	0,78	0,23	0,33	0,49	0,70
70	0,79	0,25	0,41	0,55	0,73
80	0,80	0,34	0,47	0,58	0,74
90	0,82	0,47	0,53	0,60	0,77
100	0,83	0,50	0,57	0,67	0,79
110	0,84	0,57	0,62	0,68	0,80
120	0,87	0,57	0,63	0,70	0,81
130	0,87	0,58	0,64	0,73	0,83
140	0,87	0,60	0,65	0,74	0,85
150	0,87	0,63	0,66	0,75	0,85
160	0,87	0,64	0,67	0,80	0,85
170	0,87	0,65	0,68	0,80	0,86
180	0,87	0,65	0,69	0,82	0,85
190	0,87	0,66	0,71	0,84	0,86
200	0,87	0,67	0,72	0,84	0,86
210	0,88	0,67	0,73	0,84	0,87
220	0,90	0,68	0,73	0,84	0,87
230	0,91	0,69	0,74	0,85	0,87
240	0,91	0,69	0,75	0,86	0,88
250	0,90	0,70	0,76	0,86	0,88
260	0,91	0,70	0,76	0,87	0,88

5. Estudio de biosorción en discontinuo de mezclas Cu²⁺-Pb²⁺Tabla AII.23. *Efecto de presencia de plomo en la biosorción de cobre con hueso de aceituna a varias concentraciones iniciales ambos metales.*

Mezcla (Pb+Cu) mg/L	% Pb	% Cu	Total
5+5	100,00	56,30	82,21
20+20	45,84	33,19	39,12
50+50	29,78	20,62	25,12
100+100	18,12	10,14	13,88

Tabla AII.24. *Efecto de presencia de plomo en la biosorción de cobre con cáscara de almendra a varias concentraciones iniciales ambos metales.*

Mezcla (Pb+Cu) mg/L	% Pb	% Cu	Total
5+5	97,20	79,80	88,09
20+20	88,78	54,21	72,73
50+50	79,59	47,62	62,06
100+100	55,89	37,99	47,13

Tabla AII.25. *Efecto de presencia de plomo en la biosorción de cobre con cáscara de piña a varias concentraciones iniciales ambos metales.*

Mezcla (Pb+Cu) mg/L	% Pb	% Cu	Total
5+5	88,06	73,47	81,37
20+20	85,30	73,91	79,39
50+50	88,98	66,67	77,92
100+100	67,73	40,57	53,83

Tabla AII.26. *Efecto de presencia de plomo en la biosorción de cobre con cáscara de piñón a varias concentraciones iniciales ambos metales.*

Mezcla (Pb+Cu) mg/L	% Pb	% Cu	Total
5+5	86,34	86,00	86,16
20+20	76,41	51,70	64,75
50+50	43,15	24,33	33,67
100+100	25,91	19,26	22,69

Tabla AII.27. *Efecto de presencia de plomo en la biosorción de cobre con corteza de pino a varias concentraciones iniciales ambos metales.*

Mezcla (Pb+Cu) mg/L	% Pb	% Cu	Total
5+5	100,00	88,25	94,33
20+20	100,00	69,43	84,32
50+50	98,34	60,00	79,87
100+100	97,72	60,80	79,57

Figura AII.28. *Capacidad de retención de plomo y cobre del hueso de aceituna frente a la concentración inicial total de ambos metales.*

C_i , (Pb+Cu) mg/L total	q_e , Cu mg/g	q_e , Pb mg/g
10	0,23	0,59
40	0,83	1,01
100	1,19	1,66
200	1,34	2,12

Tabla AII.29. *Capacidad de retención de plomo y cobre de la cáscara de almendra frente a la concentración inicial total de ambos metales.*

C_i, (Pb+Cu) mg/L total	q_e, Cu mg/g	q_e, Pb mg/g
10	0,41	0,45
40	1,03	1,95
100	2,79	3,84
200	4,08	6,26

Tabla AII.30. *Capacidad de retención de plomo y cobre de la cáscara de piña frente a la concentración inicial total de ambos metales.*

C_i, (Pb+Cu) mg/L total	q_e, Cu mg/g	q_e, Pb mg/g
10	0,36	0,51
40	1,56	1,67
100	3,48	4,73
200	4,26	6,78

Tabla AII.31. *Capacidad de retención de plomo y cobre de la cáscara de piñón frente a la concentración inicial total de ambos metales.*

C_i, (Pb+Cu) mg/L total	q_e, Cu mg/g	q_e, Pb mg/g
10	0,43	0,39
40	0,91	1,51
100	1,27	2,22
200	2,08	2,98

Tabla AII.32. *Capacidad de retención de plomo y cobre de la corteza de pino frente a la concentración inicial total de ambos metales.*

C_i, (Pb+Cu) mg/L total	q_e, Cu mg/g	q_e, Pb mg/g
10	0,43	0,52
40	1,33	1,82
100	2,85	5,03
200	6,05	10,05

Tabla AII.33. *Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente hueso de aceituna.*

C_e, mg/L 20 mg/L Pb	q_e, mg/g 20 mg/L Pb	C_e, mg/L 50 mg/L Pb	q_e, mg/g 50 mg/L Pb	C_e, mg/L 100 mg/L Pb	q_e, mg/g 100 mg/L Pb
8,13	0,49	4,55	0,29	10,60	0,42
17,27	0,65	9,00	0,64	19,06	0,47
38,50	0,93	22,20	0,88	40,25	0,75
73,00	1,20	44,88	1,07	82,00	0,95
154,00	1,80	98,91	1,40	137,00	1,20
200,33	2,00	150,04	1,73	185,67	1,43
270,00	2,00	232,00	1,80	290,00	1,60

Tabla AII.34. *Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente cáscara de almendra.*

C_e, mg/L 20 mg/L Pb	q_e, mg/g 20 mg/L Pb	C_e, mg/L 50 mg/L Pb	q_e, mg/g 50 mg/L Pb	C_e, mg/L 100 mg/L Pb	q_e, mg/g 100 mg/L Pb
3,00	0,57	4,55	0,56	3,40	0,82
8,70	1,03	9,00	1,20	8,75	1,20
19,25	2,20	22,20	2,01	18,75	1,98
51,00	3,21	44,88	3,67	45,50	3,95
107,06	4,85	98,91	5,36	95,75	5,23
145,20	5,36	150,04	5,81	134,67	6,10
255,82	5,78	232,00	6,00	220,00	6,20

Tabla AII.35. *Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente cáscara de piña.*

C_e , mg/L 20 mg/L Pb	q_e , mg/g 20 mg/L Pb	C_e , mg/L 50 mg/L Pb	q_e , mg/g 50 mg/L Pb	C_e , mg/L 100 mg/L Pb	q_e , mg/g 100 mg/L Pb
1,87	0,91	3,07	0,60	2,47	0,73
5,51	1,56	6,30	1,38	3,87	1,51
17,25	2,08	7,50	2,40	12,25	2,45
42,50	3,20	39,00	3,25	41,50	3,70
97,00	4,50	88,00	4,10	85,00	4,70
141,33	4,43	132,00	4,40	134,67	5,22
232,00	4,40	238,00	4,80	224,00	5,14

Tabla AII.36. *Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente cáscara de piñón.*

C_e , mg/L 20 mg/L Pb	q_e , mg/g 20 mg/L Pb	C_e , mg/L 50 mg/L Pb	q_e , mg/g 50 mg/L Pb	C_e , mg/L 100 mg/L Pb	q_e , mg/g 100 mg/L Pb
1,73	0,77	2,33	0,78	5,33	0,49
8,50	0,91	10,33	0,94	9,06	0,92
26,50	1,27	21,75	1,36	23,75	1,40
60,30	1,57	66,50	1,65	63,25	1,78
116,40	1,76	128,50	1,85	129,40	1,91
161,33	1,80	181,67	1,97	178,67	2,07
249,60	1,84	278,50	1,95	274,50	2,15

Tabla AII.37. *Capacidad de biosorción de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en disolución en función de la concentración inicial de plomo usando como biosorbente corteza de pino.*

C_e , mg/L 20 mg/L Pb	q_e , mg/g 20 mg/L Pb	C_e , mg/L 50 mg/L Pb	q_e , mg/g 50 mg/L Pb	C_e , mg/L 100 mg/L Pb	q_e , mg/g 100 mg/L Pb
2,87	0,67	3,07	0,64	3,73	0,65
5,87	1,33	7,60	1,17	6,13	1,37
12,50	2,48	11,00	2,65	13,00	2,63
22,50	5,45	20,00	5,55	23,00	5,65
41,00	9,80	68,50	7,25	58,00	8,80
90,67	11,40	80,67	9,09	99,50	9,93
168,00	12,20	156,00	10,40	202,50	9,95

6. Estudio de biosorción en continuo de mezclas Cu^{2+} - Pb^{2+} Tabla AII.38. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando hueso de aceituna como biosorbente.*

Condiciones de trabajo:		C_i Pb/Cu = 20/20 mg/L	Q=2 mL/min	m=15 g
Tiempo	Pb C/ C_i mg/L	Cu C/ C_i mg/L	Total C/ C_i mg/L	
0	0,13	0,01	0,08	
10	0,03	0,00	0,02	
20	0,03	0,00	0,02	
30	0,00	0,00	0,00	
40	0,00	0,00	0,00	
50	0,00	0,00	0,00	
60	0,00	0,00	0,00	
70	0,00	0,00	0,00	
80	0,00	0,00	0,00	
90	0,00	0,00	0,00	
100	0,00	0,00	0,00	
110	0,00	0,00	0,00	
120	0,00	0,00	0,00	
130	0,00	0,01	0,00	
140	0,00	0,01	0,00	
150	0,00	0,02	0,01	
160	0,00	0,02	0,01	
170	0,00	0,03	0,01	
180	0,00	0,04	0,02	
190	0,00	0,05	0,02	
210	0,00	0,06	0,02	
220	0,00	0,07	0,03	
240	0,00	0,07	0,03	
250	0,00	0,08	0,03	
260	0,00	0,08	0,04	

Tabla AII.39. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de almendra como biosorbente.*

Condiciones de trabajo:	C_i Pb/Cu = 20/20 mg/L	Q=2 mL/min	m=15 g
Tiempo	Pb C/C _i mg/L	Cu C/C _i mg/L	Total C/C _i mg/L
0	0,13	0,04	0,09
10	0,04	0,01	0,03
20	0,02	0,01	0,02
30	0,01	0,00	0,01
40	0,01	0,01	0,01
50	0,01	0,00	0,01
60	0,01	0,02	0,01
70	0,01	0,01	0,01
80	0,01	0,00	0,01
90	0,01	0,01	0,01
100	0,01	0,01	0,01
110	0,01	0,01	0,01
120	0,01	0,01	0,01
130	0,01	0,01	0,01
140	0,02	0,01	0,02
150	0,01	0,01	0,01
160	0,01	0,01	0,01
170	0,01	0,01	0,01
180	0,01	0,01	0,01
190	0,01	0,01	0,01
210	0,01	0,01	0,01
220	0,01	0,02	0,01
240	0,01	0,01	0,01
250	0,01	0,01	0,01
260	0,01	0,02	0,01

Tabla AII.40. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de piña como biosorbente.*

Condiciones de trabajo:	C_i Pb/Cu = 20/20 mg/L	Q=2 mL/min	m=15 g
Tiempo	Pb C/C _i mg/L	Cu C/C _i mg/L	Total C/C _i mg/L
0	0,05	0,01	0,03
10	0,03	0,00	0,02
20	0,01	0,00	0,01
30	0,00	0,00	0,00
40	0,00	0,00	0,00
50	0,00	0,00	0,00
60	0,00	0,00	0,00
70	0,00	0,00	0,00
80	0,00	0,00	0,00
90	0,00	0,00	0,00
100	0,00	0,00	0,00
110	0,00	0,00	0,00
120	0,00	0,00	0,00
130	0,00	0,00	0,00
140	0,00	0,00	0,00
150	0,00	0,00	0,00
160	0,00	0,01	0,00
170	0,00	0,02	0,01
180	0,00	0,00	0,00
190	0,00	0,00	0,00
210	0,00	0,00	0,00
220	0,00	0,00	0,00
240	0,01	0,00	0,01
250	0,01	0,00	0,01
260	0,01	0,00	0,01

Tabla AII.41. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de piñón como biosorbente.*

Condiciones de trabajo:	C_i Pb/Cu = 20/20 mg/L	Q=2 mL/min	m=15 g
Tiempo	Pb C/C _i mg/L	Cu C/C _i mg/L	Total C/C _i mg/L
0	0,13	0,00	0,08
10	0,01	0,00	0,01
20	0,01	0,00	0,01
30	0,01	0,00	0,00
40	0,01	0,00	0,01
50	0,01	0,00	0,01
60	0,01	0,00	0,00
70	0,01	0,00	0,01
80	0,01	0,00	0,01
90	0,01	0,00	0,01
100	0,01	0,00	0,01
110	0,01	0,00	0,01
120	0,00	0,00	0,00
130	0,00	0,00	0,00
140	0,01	0,01	0,01
150	0,00	0,01	0,01
160	0,00	0,01	0,01
170	0,00	0,01	0,01
180	0,00	0,01	0,01
190	0,01	0,01	0,01
210	0,00	0,01	0,01
220	0,00	0,01	0,01
240	0,01	0,01	0,01
250	0,00	0,02	0,01
260	0,01	0,02	0,01

Tabla AII.42. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando corteza de pino como biosorbente.*

Condiciones de trabajo:	C_i Pb/Cu = 20/20 mg/L	Q=2 mL/min	m=15 g
Tiempo	Pb C/C _i mg/L	Cu C/C _i mg/L	Total C/C _i mg/L
0	0,09	0,01	0,06
10	0,04	0,01	0,03
20	0,01	0,01	0,01
30	0,00	0,01	0,00
40	0,00	0,01	0,00
50	0,00	0,01	0,00
60	0,00	0,01	0,00
70	0,00	0,01	0,00
80	0,00	0,01	0,00
90	0,00	0,00	0,00
100	0,00	0,01	0,00
110	0,00	0,01	0,00
120	0,00	0,01	0,00
130	0,00	0,01	0,00
140	0,00	0,01	0,00
150	0,00	0,01	0,00
160	0,00	0,01	0,01
170	0,00	0,02	0,01
180	0,00	0,02	0,01
190	0,00	0,03	0,01
210	0,00	0,04	0,02
220	0,00	0,05	0,02
240	0,00	0,06	0,02
250	0,00	0,06	0,03
260	0,00	0,08	0,03

Tabla AII.43 *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando hueso como biosorbente.*

Condiciones de trabajo:	C_i Pb/Cu = 50/50 mg/L	Q=6 mL/min	m=5 g
Tiempo	Pb C/C _i mg/L	Cu C/C _i mg/L	Total C/C _i mg/L
0	0,05	0,03	0,04
10	0,05	0,09	0,07
20	0,08	0,13	0,10
30	0,10	0,17	0,13
40	0,13	0,19	0,16
50	0,16	0,21	0,18
60	0,19	0,25	0,22
70	0,27	0,33	0,30
80	0,40	0,39	0,40
90	0,47	0,48	0,48
100	0,57	0,54	0,56
110	0,63	0,58	0,61
120	0,72	0,63	0,69
130	0,77	0,74	0,76
140	0,80	0,85	0,83
150	0,82	0,94	0,88
160	0,85	0,99	0,92
170	0,91	1,00	0,96
180	0,95	0,99	0,98
190	0,97	1,03	1,00
210	0,97	1,03	1,01
220	0,97	1,03	1,01
240	0,97	1,03	1,01
250	0,95	1,03	1,00
260	0,98	1,01	1,00

Tabla AII.44. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de almendra como biosorbente.*

Condiciones de trabajo:	C_i Pb/Cu = 50/50 mg/L	Q=6 mL/min	m=5 g
Tiempo	Pb C/C _i mg/L	Cu C/C _i mg/L	Total C/C _i mg/L
0	0,03	0,02	0,02
10	0,00	0,01	0,01
20	0,00	0,00	0,00
30	0,00	0,00	0,00
40	0,00	0,03	0,01
50	0,00	0,08	0,04
60	0,00	0,12	0,06
70	0,01	0,22	0,10
80	0,03	0,33	0,16
90	0,04	0,43	0,22
100	0,07	0,54	0,28
110	0,11	0,59	0,33
120	0,16	0,70	0,40
130	0,22	0,74	0,46
140	0,30	0,77	0,51
150	0,34	0,79	0,54
160	0,40	0,79	0,58
170	0,48	0,81	0,63
180	0,53	0,84	0,67
190	0,60	0,86	0,72
210	0,65	0,88	0,76
220	0,69	0,90	0,79
240	0,74	0,90	0,81
250	0,78	0,90	0,84
260	0,83	0,92	0,87

Tabla AII.45. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara piña como biosorbente.*

Condiciones de trabajo:	C_i Pb/Cu = 50/50 mg/L	Q=6 mL/min	m=5 g
Tiempo	Pb C/C _i mg/L	Cu C/C _i mg/L	Total C/C _i mg/L
0	0,00	0,00	0,01
10	0,00	0,00	0,00
20	0,00	0,00	0,00
30	0,00	0,00	0,00
40	0,00	0,00	0,00
50	0,00	0,00	0,00
60	0,00	0,00	0,00
70	0,00	0,00	0,00
80	0,00	0,00	0,00
90	0,00	0,00	0,00
100	0,00	0,00	0,00
110	0,00	0,02	0,01
120	0,00	0,06	0,03
130	0,00	0,17	0,08
140	0,01	0,33	0,15
150	0,01	0,48	0,22
160	0,01	0,59	0,27
170	0,02	0,67	0,31
180	0,04	0,71	0,33
190	0,06	0,79	0,38
210	0,08	0,86	0,42
220	0,11	0,91	0,45
240	0,17	0,96	0,49
250	0,21	1,02	0,55
260	0,26	1,04	0,61

Tabla AII.46. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando cáscara de piñón como biosorbente.*

Condiciones de trabajo:	C_i Pb/Cu = 50/50 mg/L	Q=6 mL/min	m=5 g
Tiempo	Pb C/C _i mg/L	Cu C/C _i mg/L	Total C/C _i mg/L
0	0,01	0,00	0,01
10	0,02	0,03	0,02
20	0,06	0,05	0,06
30	0,11	0,08	0,10
40	0,14	0,21	0,17
50	0,21	0,38	0,29
60	0,32	0,47	0,39
70	0,38	0,57	0,47
80	0,43	0,66	0,54
90	0,47	0,72	0,59
100	0,54	0,78	0,66
110	0,61	0,82	0,72
120	0,67	0,85	0,76
130	0,71	0,89	0,80
140	0,76	0,92	0,84
150	0,79	0,94	0,86
160	0,83	0,97	0,90
170	0,83	0,99	0,91
180	0,84	0,95	0,90
190	0,86	1,00	0,93
210	0,89	1,00	0,95
220	0,89	1,01	0,95
240	0,91	1,02	0,97
250	0,92	1,02	0,97
260	0,93	1,01	0,97

Tabla AII.47. *Curvas de ruptura de cobre y plomo en presencia de ambos metales utilizando corteza de pino como biosorbente.*

Condiciones de trabajo:	C_i Pb/Cu = 50/50 mg/L	Q=6 mL/min	m=5 g
Tiempo	Pb C/C _i mg/L	Cu C/C _i mg/L	Total C/C _i mg/L
0	0,03	0,02	0,03
10	0,00	0,02	0,01
20	0,00	0,02	0,01
30	0,00	0,03	0,01
40	0,00	0,07	0,03
50	0,00	0,13	0,06
60	0,00	0,21	0,10
70	0,00	0,38	0,18
80	0,00	0,51	0,24
90	0,00	0,73	0,34
100	0,01	0,78	0,36
110	0,01	0,82	0,38
120	0,01	0,87	0,41
130	0,07	0,93	0,46
140	0,10	0,95	0,49
150	0,15	0,96	0,53
160	0,30	0,98	0,61
170	0,51	1,01	0,74
180	0,53	1,00	0,75
190	0,58	1,04	0,80
210	0,65	1,04	0,83
220	0,67	1,02	0,84
240	0,68	1,06	0,86
250	0,72	1,03	0,87
260	0,73	1,02	0,87

ANEXO III: ARTÍCULOS PUBLICADOS

Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción



Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark

G. Blázquez*, M.A. Martín-Lara¹, E. Dionisio-Ruiz¹, G. Tenorio¹, M. Calero¹

Department of Chemical Engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 July 2011

Accepted 6 August 2011

Available online 1 October 2011

Keywords:

Agroindustrial wastes

Biosorption

Copper

Equilibrium

Kinetics

Packed-bed column

ABSTRACT

Olive stone (OS) and pine bark (PB) were used as effective biosorbents for the removal of Cu(II) from aqueous solutions. The biosorbents were characterized by elemental analysis, potentiometric titrations, surface area and pore size distribution and FTIR analyses. Batch adsorption experiments were carried out as a function of pH, particle size, biosorbent dosage, contact time and initial copper concentration. Equilibrium data agreed well with Langmuir isotherm. The kinetics data fitted well into the pseudo-second-order model with correlation coefficient greater than 0.99. Finally, dynamic biosorption studies were carried out using a packed bed column and the main column parameters were determined.

© 2011 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Industrial effluents are the major sources for contamination of water resources by heavy metals. The presence of these heavy metals in the aquatic environment has been of great concern because of their toxicity and non-biodegradable nature. Copper is one of the most widely used heavy metals. Its waste sources include mining wastes, drainage discharge, plating baths, fertilizer industry, paints and pigments, etc. [1]. Intake of excessively large doses of copper by man leads to severe mucosal irritation and corrosion, widespread capillary damage, hepatic and renal damage, central nervous system irritation followed by depression, gastrointestinal irritation, and possible necrotic changes in the liver and kidney [1,2].

There are several methods available to achieve the reduction of heavy metals in wastewater [3]. The most common method is chemical precipitation. This method may be costly: it requires relatively large amounts of space for the clarifier; it typically produces a wet, bulky sludge; and it generally requires final filters for polishing if small residual levels of metals are desired. Other available processes include ion exchange, reverse osmosis, adsorption on activated carbon, and solvent extraction. These methods are relatively expensive, involving either elaborate and

costly equipment or high costs of operation and energy requirements. The ultimate disposal of the contaminants may also be a problem with some of these techniques. To achieve wide-spread removal of heavy metals from water sources, a more efficient and low-cost process is needed. Recently, biosorption has attracted growing interest. Using inexpensive sorbents, biosorption can achieve high purity in treated wastewater.

The major advantages of biosorption over conventional treatment methods include [4]:

- low cost;
- high efficiency of metal removal from dilute solutions;
- minimisation of chemical and/or biological sludge;
- no additional nutrient requirements;
- regeneration of biosorbent; and
- possibility of metal recovery.

In particular, pine bark and olive stone may constitute promising low-cost adsorbents among biomaterials, since these substance are produced in great quantities in the Mediterranean area, and is of no market value.

In the present work, Cu(II) was chosen as a model pollutant in aqueous solution to carry out an investigation on olive stone and pine bark biosorption action.

This study was carried out with the following objectives:

- To study the characterization of olive stone and pine bark for understand better the biosorption process using potentiometric titrations and Fourier Infrared Spectrophotometer (FTIR).

* Corresponding author. Tel.: +34 958 240770; fax: +34 958 248992.

E-mail addresses: gblazque@ugr.es (G. Blázquez), marianml@ugr.es (M.A. Martín-Lara), elenadionisioruiz@hotmail.com (E. Dionisio-Ruiz), gtenorio@feugr.ugr.es (G. Tenorio), mcalero@ugr.es (M. Calero).

¹ Tel.: +34 958 243311; fax: +34 958 248992.

- To study the effect of different parameters (solution pH, particle size, biosorbent dosage, contact time and initial copper concentration) on copper biosorption by olive stone and pine bark in batch system.
- To study and compare the equilibrium and kinetics of copper removal by olive stone and pine bark in batch system.
- To determine the main column parameters of copper biosorption by olive stone and pine bark in a packed bed column.

2. Materials and methods

2.1. Biosorbent preparation

Olive stone (OS) was provided by an oil extraction plant “Cooperativa Nuestra Señora del Castillo” located in Vilches, Province of Jaen (Spain). The stones were obtained from the separation process of the olive cake with an industrial pitting machine.

Pine bark (PB) was provided by Carsan Biocombustibles S.L. Factory from Granada (Spain).

The two solids were milled with an analytical mill (IKA MF-10) and <1.000 mm fraction was chosen for the characterization and biosorption tests without any pre-treatment.

2.2. Preparation of Cu(II) solutions

The aqueous solutions of Cu^{2+} were prepared using $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A stock solution (500 mg/L) of Cu^{2+} was prepared by dissolving the required quantity of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in distilled water. It was further diluted to obtain standard solutions. For all of the biosorption experiments, a Cu^{2+} solution containing 10–300 mg/L was prepared and used. The pH of the solution was adjusted using HCl and NaOH solutions.

2.3. Characterization

2.3.1. Organic elemental analysis

To obtain information about the elemental compositions of the biosorbents, the C, H, N, and S contents of each OS and PB were measured. The percentages of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur were determined using an EA 1108 CHNS elemental analyzer (Fison's Instruments). The oxygen content was obtained indirectly by difference.

2.3.2. Potentiometric titrations

Potentiometric titration measurements were carried out using an automated titrator (Metrohm 794 Basic Titrimo). Biosorbent suspensions of biosorbents (2 g in 50 mL of deionized water) were fluxed by N_2 to remove CO_2 , and titrated by standard solutions of NaOH 0.1 N (basic branch) and HCl 0.1 N (acid branch). After each addition of titrant (NaOH or HCl), the pH of suspension was allowed to reach equilibrium under magnetic stirring and then measured by a pH meter.

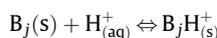
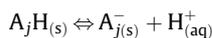
2.3.2.1. Titration modelling. Titration data were reported as charge concentration in the solid phase (Q , mol/g) versus solution pH:

$$Q = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \cdot V_T}{m} \quad (1)$$

where C_a (M) and C_b (M) are the acid and base concentrations for each titrant addition, respectively, and V_T (L) is the total suspension volume after each titrant addition ($V_T = V_o + V_t$), where V_o and V_t are the initial volume and the titrant volume, respectively.

Biosorbent charge can be both negative and positive, negative when active sites in the dissociated form are negatively charged (reaction A), and positive when the active sites in the dissociated

form are neutral and after proton binding become positive (reaction B):



Heterogeneity of acid–base groups in natural matrices can be represented by a continuous approach [5], introducing a probability density function for the logarithm of the reaction equilibrium constant $K_{i,j}$ of the active sites, such as the quasi-Gaussian distribution of Sips [6]:

$$f(\log K_{i,j}) = \frac{\ln(10) \cdot \sin(m\pi)}{\pi \cdot [(K_{i,j}/\tilde{K}_{i,j})^{-m_{i,j}} + 2 \cdot \cos(m\pi) + (K_{i,j}/\tilde{K}_{i,j})^{m_{i,j}}]} \quad (2)$$

where $K_{i,j}$ is the median value of the distribution and $m_{i,j}$ ($0 < m < 1$) is a parameter related to the shape of the distribution.

Dependence of charge concentration in the solid phase on solution pH can be then represented by the following model in which n -types of distributed acidic sites and m -types of basic sites were hypothesized [7,8]:

$$Q = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + ([\text{H}^+]/K_{A,j})^{m_{A,j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + (1/\tilde{K}_{B,j} \cdot [\text{H}^+])^{m_{B,j}}} \quad (3)$$

where $[A_j]_T$ (mol/g) is the maximum charge on solid for the j th acidic site type, characterized by a median value of reaction constant $K_{A,j}$ and a shape parameter $m_{A,j}$ and $[B_j]_T$ (mol/g) is the maximum charge on solid for the j th basic site type, characterized by a median value of protonation constant $K_{B,j}$ and a shape parameter $m_{B,j}$.

2.3.3. pH drift

This method is usually used to measure the pH at which the biosorbent surface carries no charge (i.e., the point of zero charge or PZC). For pH drift tests, a plot of initial pH vs. equilibrium pH following biosorbent addition is constructed, and the PZC is determined as the point at which no change in solution pH occurs.

Solution preparation and pH measurements were performed in a flask at constant temperature. OS and PB samples (2 g) were contacted with 50 mL of distilled water in 100 mL flasks. The pH of each solution was adjusted using NaOH and HCl such that initial pH values ranged from approximately 3 to 11 for each biosorbent. Blank samples without biosorbent were also prepared at the same initial pH values. The bottles were shaken, and allowed to equilibrate for 2 h. Following equilibration, a second pH reading was taken. A plot showing the initial pH versus the final pH was prepared for each sorbent. The pH_{PZC} was determined as the point at which no change in solution pH occurred during the equilibration period.

2.3.4. FTIR analysis

An IR analysis was performed with a Fourier Transform Infrared Spectrometer (PerkinElmer, Spectrum 65) to identify the chemical groups present in the biosorbent and complete the study of the functional groups.

2.3.5. Surface area and pore size distribution

Mercury intrusion porosimetry (MIP) was generated using a mercury porosimeter (Quantachrome, model Poremaster 60). An arbitrary mercury contact angle of 140° and a surface tension of 480 dyn/cm were used to calculate pore size distribution (PSD) data from the mercury intrusion–extrusion curves.

2.4. Batch biosorption experiments

2.4.1. Effect of pH solution

The effect of pH on the adsorption capacity of PB and OS was investigated using solutions of 10 mg/L of metal ion concentration at pH range of 3–10 at 25 °C. 0.5 g of biosorbent was added to 50 mL of Cu(II) solutions. Flasks were agitated on a shaker for 100 min to ensure that equilibrium was reached. Then the mixture was centrifuged and filtrated and finally, the Cu²⁺ in the remaining solution was analyzed in an Atomic Absorption Spectrometer (Perkin-Elmer, model AAnalyst 200).

The percentage of removal of Cu(II) was calculated using the following equation:

$$\text{Removal (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

The amount of metal uptake was obtained by the following equation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (5)$$

where q_e (mg/g) is the amount biosorbed at equilibrium, C_0 (mg/L) and C_e (mg/L) are the initial and the equilibrium concentration, respectively while m (g) is the mass of biosorbent and V (L) is the volume of solution.

Also blank tests were performed using the same conditions but without biosorbent.

2.4.2. Effect of particle size

To assess the effect of particle size on copper biosorption, a range of <0.250–1 mm was used at an initial pH of 5, at a temperature of 25 °C and at an initial concentration of copper of 10 mg/L.

2.4.3. Effect of biosorbent dosage

To study the effect of biosorbent dosage on copper biosorption, the mixture of copper solution and biomass was prepared as described in Section 2.4.1; but with varying biomass concentration, i.e., 1, 5, 10, 20 and 40 g/L. The samples were then subjected to the procedure described in Section 2.4.1.

2.4.4. Effect of contact time. Kinetic studies

Kinetic tests of Cu²⁺ biosorption were carried out in an encased reactor furnished with a thermostat jacket at 25 °C and agitated in a shaker for various contact times (from 1 to 100 min) with an initial metal ion concentration of 10 mg/L, a biosorbent concentration of 10 g/L and a pH of 5.

2.4.5. Effect of initial copper concentration. Equilibrium studies

Equilibrium isotherm studies were conducted at 25 °C with a constant amount of biosorbent (10 g/L), at a constant pH of 5 for over 100 min, and for an initial metal concentration between 10 and 300 mg/L to evaluate the copper biosorption capacity of PB and OS.

2.5. Dynamic biosorption

The column study was conducted using a jacket glass column having an internal diameter of 15 mm and a length of 230 mm. To enable a uniform inlet flow of the solution into the column, glass beads of 5 mm diameter were placed to attain a height of 13.4 cm (15 g of olive stone and 6.9 g of pine bark). The glass beads layer at the bottom of the column helped in even distribution of the copper solution through the top of the column and also prevented washing away of the sorbent at the bottom. The copper solution of 100 mg/L was pumped through the bottom of the column at a constant flow

rate of 6 mL/min by means of a peristaltic pump. The pH of the copper solution was maintained at 5. Column effluent samples were collected at frequent time interval and analyzed for effluent copper concentration until the column achieved breakthrough, (i.e., effluent to influent concentration of 0.90 or higher).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the biosorbents

3.1.1. Elemental analysis

Both two biosorbents were subjected to a CHNS elemental analysis, in order to quantify the amount of C, H, N, S and O (by difference). The elemental analyses and percent moisture content of OS and PB are presented in Table 1. Elemental analysis results showed that OS and PB have a similar elemental composition, being composed mainly of carbon (52.34% and 48.15% for OS and PB, respectively) and oxygen (40.47% and 45.91% for OS and PB, respectively). The H concentration was 7.11 and 5.51 for OS and PB, respectively. There is no sulfur on both OS and PB. The moisture content was lower than 6% for both biosorbents. This low moisture content facilitates the preparation of these solids as biosorbents, since they require no drying before to use.

3.1.2. Potentiometric titrations

Biosorbents of this work are characterized by a certain degree of surface chemical heterogeneity, which is related to the presence of different functional groups, such as carboxyl and phenolic. The content of these groups varies, depending on the nature of biosorbent. These functional groups are important in determining the acidity/basicity of biosorbent surfaces in aqueous dispersion.

In this work, acid–base properties of the active sites of OS and PB were determined by potentiometric titrations and represented by a continuous model accounting for two main kinds of active sites [7,8].

Fig. 1 shows an acid–base titration of a 40 g/L suspension of the OS and PB. The presence of biosorbent imparts a significant buffering capacity to the water. This buffering is due to the presence of active functional groups on the sorbent surface, which consume added acid or base by taking or losing their protons. However, the OS and PB suspension shows relatively weak inflection points. This behaviour has been attributed to the existence of several functional groups with an overlapping range of pH over which they protonate or deprotonate. In order to determine how many such sites were present on the biosorbent surface, data from each of several titrations was fitted successively with 2 sites (one acid and other basic). Reactions for these sites were included in the equilibrium model (see Section 2.3.2.1).

A non-linear regression of the experimental data was performed to determine the adjustable parameters that are characteristic of each site: site concentration ($[A]_T$ or $[B]_T$), position (K_H) and shape of the affinity distribution (m_A or m_B) (Table 2).

The concentrations of acid sites are higher than that of basic sites for the two sorbents. In particular the concentration of active sites is larger in PB than in OS. The parameter's values suggest both biosorbents are characterized by a concentration of carboxylic groups (the carboxylic hypothesis seems to be reasonable

Table 1
Elemental characteristics of OS and PB.

Biosorbent	% Moisture content	Elemental analysis				
		% C	% H	% N	% S	% O
OS	5.43	52.34	7.11	0.03	<0.1	40.47
PB	3.54	48.15	5.51	0.38	<0.1	45.91

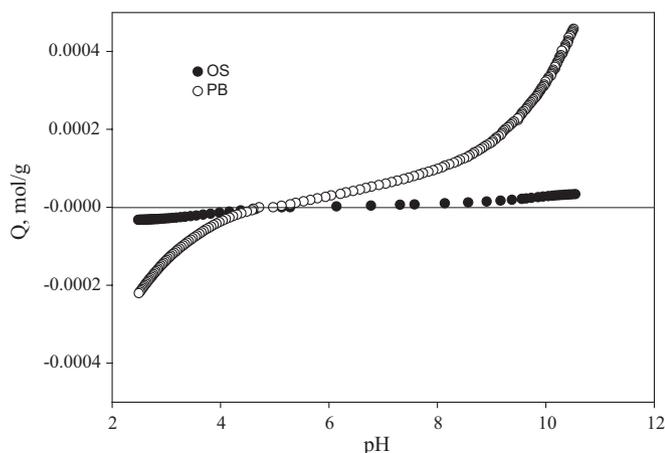


Fig. 1. Potentiometric titration data for olive stone (OS) and pine bark (PB) plotted as surface negative charge versus pH.

considering literature data of the acidic constants of carboxylic acids ($pK_H \approx 3\text{--}5$). This observation is consistent with results from previous studies on agricultural wastes [7–11].

3.1.3. pH_{PZC}

The point of zero charge of OS and PB surfaces was assessed by both pH drift and potentiometric titration methods. Table 3 summarizes the pH_{PZC} results. In general, the two titration methods provided similar results. The data for the OS and PB samples illustrate that their surfaces exhibited a slightly acidic character.

3.1.4. Infrared spectroscopy

IR has played an important part in the investigation of biosorbent surface chemistry. Direct information on the presence of surface functional groups can be obtained from IR studies. FTIR spectra before and after copper biosorption are presented in Fig. 2.

FTIR results revealed very similar spectra for OS and PB, which confirmed that both have similar functional groups. For both OS and PB, a broad adsorption band in the 3350–3330 cm^{-1} range can be assigned to O–H stretching vibration. The width of this band indicates the presence of strong hydrogen bonds [12,13]. The peak appearing in the two biosorbents at 2920 cm^{-1} and the peak appearing about 2850 cm^{-1} in PB spectra can correspond to an aliphatic C–H bond [12,14,15]. The peak at 1731 cm^{-1} on PB spectra can be assigned to the C=O bonds in carboxyl groups and their esters, since a strong peak at 1250 cm^{-1} corresponding to the extension vibration of these compounds is also presented in spectra of PB [12,16,17]. Also both samples exhibited peaks at 1630 cm^{-1} (strong and asymmetric) which can be assigned to the asymmetric stretching of the carboxylic C=O double bond and peaks around 1460–1420 cm^{-1} (weaker and symmetric) which can be attributed to the C–O bond in carboxylic groups [12–14]. The peak at about 1510 cm^{-1} may be due to the presence of aromatic rings or rings with C=C bonds [18,19]. Some peaks in the 1370–1320 cm^{-1} are difficult to be attributed but could be assigned to C–O stretching in O–C=O structures, the deformation vibration of surface hydroxyl groups, also to C–N of amides or even deformation of C–H bonds [12,20]. Peak at 1030 cm^{-1} can be

Table 3

pH_{PZC} values of OS and PB from pH drift and potentiometric titration experiments.

Biosorbent	pH_{PZC}	
	pH drift	Potentiometric titration
OS	4.4	5.2
PB	4.6	4.8

caused by alcoholic C–O bonds and C–N bonds [13,15,18]. Finally, peaks about 896–826 cm^{-1} can be assigned to C–H_n aliphatic or aromatic bonds [14,15].

On the other hand, changes in the FTIR spectra were observed after copper biosorption of the two biosorbents. The intensity clearly decreased after Cu^{2+} biosorption. It suggests that there may be an ion exchange process, and metal, more voluminous, somehow prevents the vibration of the bonds. Also, the FTIR spectra of copper loaded OS and PB indicated the possible formation of complexes between Cu(II) and hydroxyl and carboxylic groups as there was a shift in wavenumbers of the peaks representing these groups implying that the copper ions were biosorbed by the group through chemical interactions. The bands which are more modified for OS are 3346, 2921 and 1458 cm^{-1} and for PB the bands at 3328, 1731, 1510 and 1444 cm^{-1} . Therefore, it can be concluded that the two main biosorption mechanisms involved were ion exchange and complexation. However, the mechanism(s) involved in biosorption are often difficult to characterize. Biological material is complex and some other mechanisms may be operative under given conditions [21].

3.1.5. Surface area and pore size distribution

Table 4 summarizes the BET surface area, total pore volume and average pore width of OS and PB samples. The results show that the OS pores are mesopores while PB pores are macropores. Pores of OS have an average pore width of 136 Å while those of PB have an average pore width of 641 Å. On the other hand, although BET surface areas are very similar; total pore volumes differ significantly, 0.885 and 2.670 cm^3/g for OS and PB, respectively.

3.2. Batch biosorption

3.2.1. Effect of pH

The pH plays an important role in the adsorption process by affecting the surface charge of sorbent, the degree of ionization and speciation of the sorbate. Therefore, preliminary experiments have been performed to find out the optimum pH for maximizing the copper removal.

For discerning between biosorption and metal precipitation, blank tests (without biosorbent) were carried out. The results (Fig. 3a) showed that Cu^{2+} is the main specie presents at pH values lower than approximately 6. However, when the pH exceeds 6, concentration of Cu^{2+} in solution, C_f , decreases and precipitation was observed. In order to confirm these results, a chemical equilibrium program was used to calculate the speciation of copper in the aqueous solution, based on thermodynamic data, as a function of solution pH and for total salt concentration of 10 mg/L (Fig. 3b). The effect of pH in the solutions on the removal efficiency of Cu(II) was studied at different pH ranging from 3 to 6 and results are shown in Fig. 4. A sharp increase in the copper removal from 22.0% to 63.4% and from 43.3% to 86.9% occurred when the pH

Table 2

Average pK values and proton binding site concentrations for titrations of OS and PB performed at 25 °C.

Sample	$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	pK_A	ΔpK_A	pK_B	ΔpK_B	m_A	Δm_A	m_B	Δm_B	SSR, mol^2/g^2	r^2
OS	4.18×10^{-5}	6.17×10^{-7}	3.70×10^{-5}	5.03×10^{-7}	3.87	0.02	−9.64	0.04	0.66	0.02	0.61	0.02	1.22×10^{-11}	0.999
PB	5.22×10^{-4}	7.00×10^{-5}	3.85×10^{-4}	6.97×10^{-5}	3.40	0.04	−10.01	0.25	0.28	0.03	0.65	0.11	1.38×10^{-7}	0.986

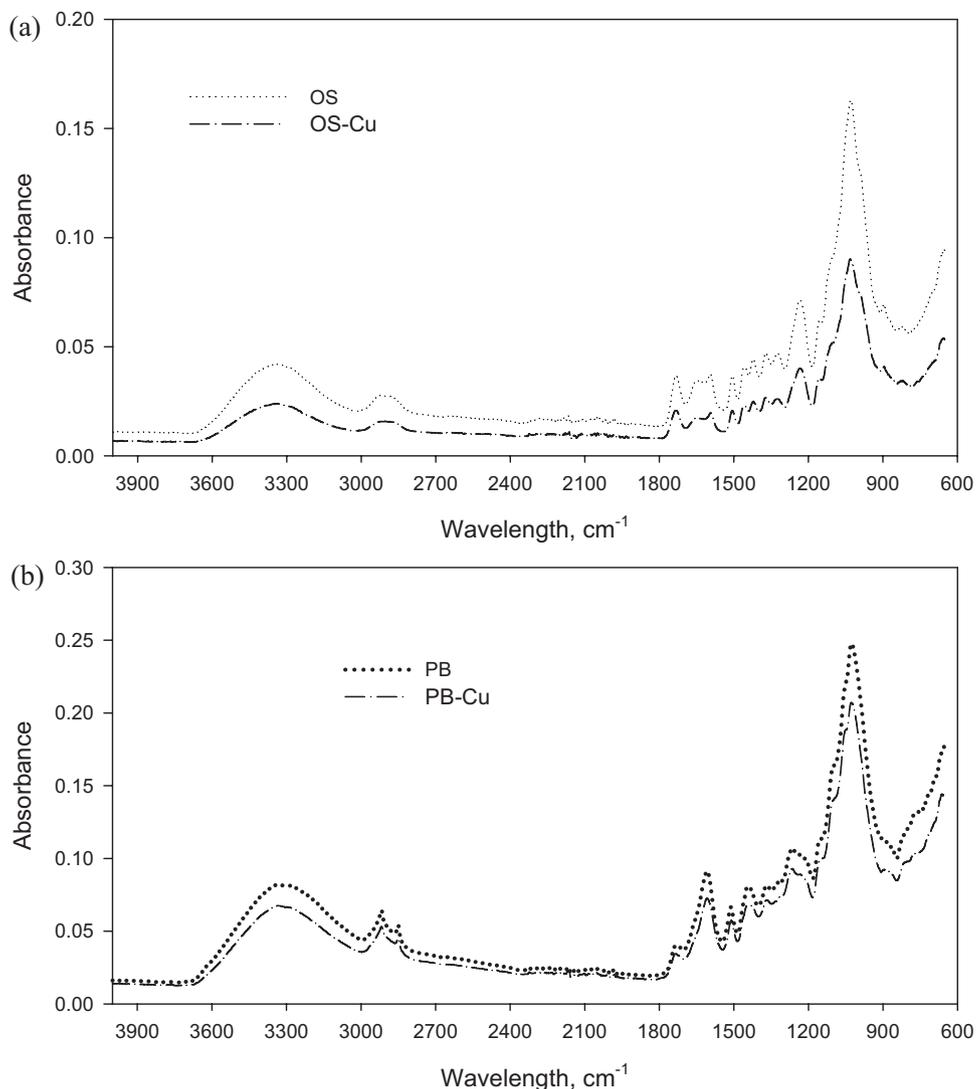


Fig. 2. The FTIR spectra of native OS and OS after copper biosorption (a) and native PB and PB after copper biosorption (b).

values of the solutions changed from 3 to 5 and after 5 a plateau is obtained for OS and PB, respectively. The low removal efficiency at low pH is apparently due to the presence of higher concentration of H⁺ in the solution which compete with the Cu(II) ions for the sorption sites of the biosorbents. With the pH increasing, the H⁺ concentration decreases leading to increased Cu(II) uptake. Another plausible explanation for these results can be provided on considering the point of zero charge of biosorbents. The pH dependence of metal uptake could be related also to the ionic states of the functional groups of the biomass. At a pH below p*H*_{pzc}, the surface of the biosorbents is positively charged due to protonation. This protonation effect is more pronounced at low pH values due to the presence of high concentration of H⁺ ions in the solution and results in more unfavorable for Cu(II) biosorption at a lower pH value owing to the electrostatic repulsion between both positively charged sorbent surface and the metal ions. So pH 5 was selected as optimum pH for Cu(II) biosorption.

Table 4

Main surface properties of olive stone (OS) and pine bark (PB).

Biosorbent	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (Å)
OS	0.418	0.885	136
PB	0.560	2.670	641

3.2.2. Effect of the sorbent particle size

The particle size range of the biosorbents was determined by passing 100 g of OS and PB through different sieves and shaken for 10 min with a bottom pan in place to collect samples finer than the meshes. Table 5 shows the particle size distribution against the biomass particle size of OS and PB. Percents of copper removal are also given in Table 5. Experimental results showed that OS and PB present efficiency of copper removal from aqueous solution, particularly PB with fine particle sizes. More than 50% of removal could be obtained for PB with particle sizes below 1 mm. Moreover, percentage of adsorption decreased also with the increase in sample sizes. Benguella and Benaissa [22] found a similar behaviour in cadmium biosorption using natural polymers as the biosorbent for sizes ranging between 0.20 and 6.00 mm. Ho et al. [23] reported similar behaviour in lead biosorption using peat for sizes ranging between 0.150 and 0.710 mm.

3.2.3. Effect of biosorbent dosage

To investigate the effect of biosorbent dosage on biosorption, the experiments were conducted with constant copper concentration (10 mg/L), and samples with different biosorbent dosages ranging from 1 to 40 g/L (solid/liquid) were used under the constant temperature 25 °C and pH 5. The results are given in Fig. 5 and show that the removal percentage of Cu(II) ions increases as

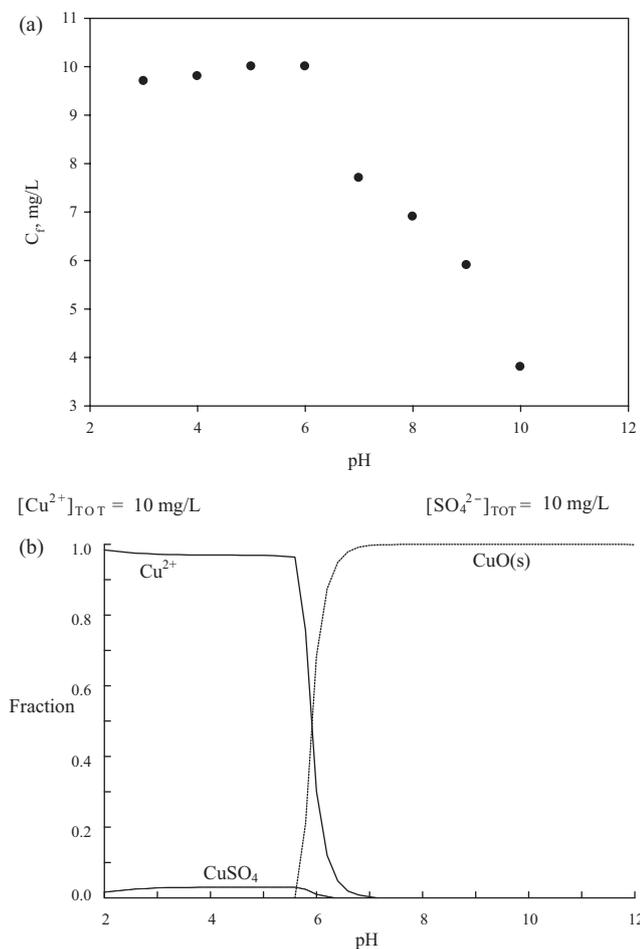


Fig. 3. Effect of pH on the speciation of copper in solution (metal ion solubility). (a) Experimental tests; (b) Medusa software.

the biosorbent amount increases and then becomes constant. This effect could be explained by the increase in the total functional groups present for biosorption of copper. But, because the values of 10, 20 and 40 g/L are close to each other (there was only a small change on the extent of copper biosorption by OS and PB when the biosorbent dosage was over 10 g/L), the adsorbent dosage was selected as 10 g/L in all the experiments. This fact at higher

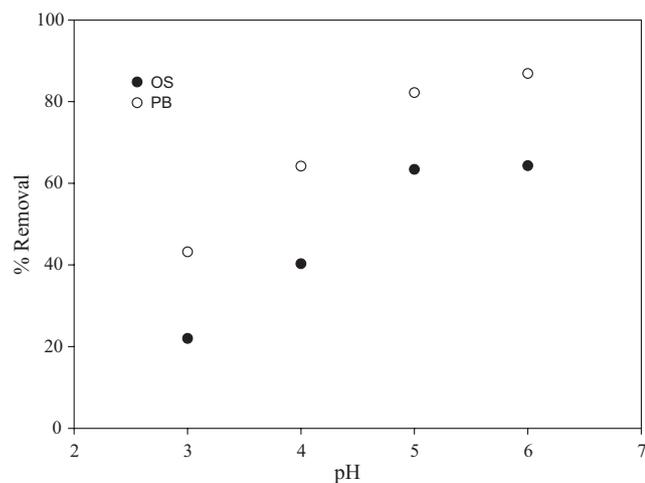


Fig. 4. Effect of pH on the biosorption of Cu(II) onto OS and PB (initial metal concentration 10 mg/L; biosorbent concentration 10 g/L; temperature 25 °C).

Table 5

Particle size distribution of OS and PB and effect of particle size on biosorption of copper at pH 5 and 25 °C.

Size, mm	% mass		% copper removal	
	OS	PB	OS	PB
>1.000	17.32	5.58	–	–
1.000–0.710	42.13	28.21	25.27	54.84
0.710–0.500	18.04	20.43	29.95	58.86
0.500–0.355	5.09	13.26	42.41	66.33
0.355–0.250	5.40	8.27	42.93	62.03
<0.250	12.01	19.54	43.46	64.31

biosorbent dosage can be explained by considering a partial cell aggregation that takes place at high biosorbent concentrations causing a decrease in the number of the active sites [24].

These results are in good accordance to those obtained by other researches studying the copper biosorption on different biomaterials [25–28].

3.2.4. Effect of contact time. Kinetics studies

Depending on the system used, the contact time of the sorbate with the sorbent is of great importance [29]. Fig. 6 shows the amount of copper biosorbed as a function of time. The biosorption process can be divided into two stages, the initial rapid phase and the slow phase. The first phase (time lower than 5–10 min) was fast and in it occurs most of the biosorption of copper. After, at slow phase, the rate of copper removal slowed down and a relatively small part of the biosorption is produced. Then, equilibrium was reached (before 100 min) and beyond the 100 min of contact time, the uptake did not change significantly.

Most researchers relate the initial rapid phase to passive physical adsorption or ion exchange at biosorbent surface [30,31] while the subsequent slower phase may involve other biosorption mechanisms containing microprecipitation, complexation etc. [31].

The results are similar to those obtained by other researchers. Altun and Pehlivan [26] found an equilibrium time between 20 and 60 min for copper biosorption by walnut, hazelnut and almond shell; Ho [25] indicated that the equilibrium time for biosorption of copper from tree fern is less than 60 min; Ofomaja et al. [32], indicated that the time needed to reach equilibrium in copper biosorption by pine cone powder is less than 15 min.

3.2.4.1. Biosorption kinetics. In the present study two reaction based kinetic models, pseudo-second order model and pseudo-nth order kinetic model, have been used for testing kinetic

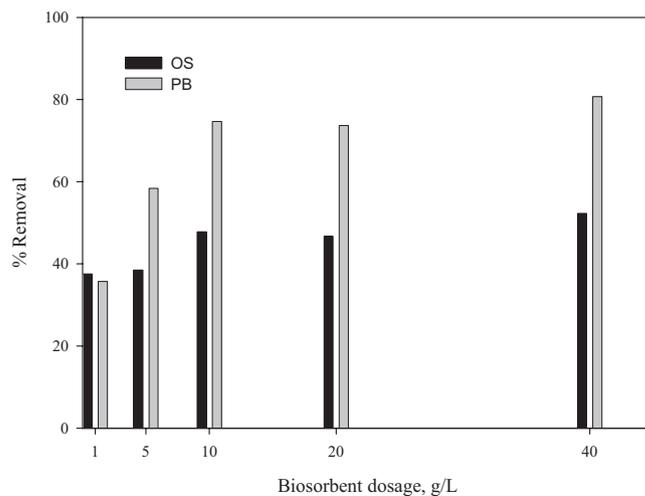


Fig. 5. Effect of biosorbent dosage on the biosorption of Cu(II) onto OS and PB (initial metal concentration 10 mg/L; temperature 25 °C; pH 5).

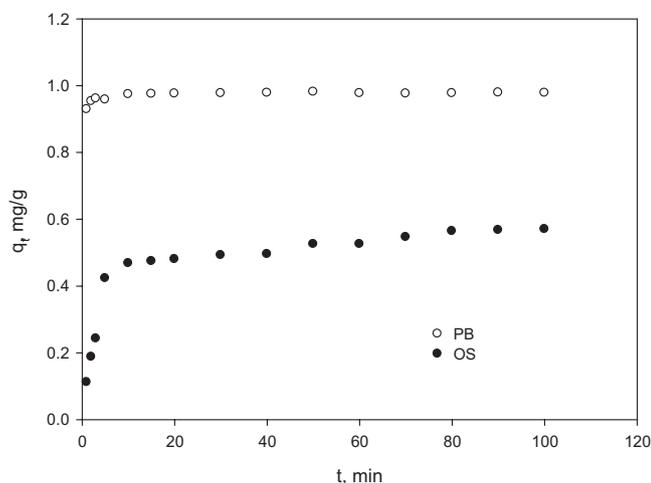


Fig. 6. Effect of contact time on the biosorption of Cu(II) onto OS and PB (initial metal concentration 10 mg/L; biosorbent concentration 10 g/L; temperature 25 °C; pH 5).

experimental data. The pseudo-second-order model proposed by Ho and McKay [33] was based on the assumption that the adsorption follows second-order chemisorption. The pseudo second-order equation can be expressed as

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

where q_e (mg/g) and q_t (mg/g) are the biosorbed amount at equilibrium and time t (min), respectively, and k_2 is the rate constant in the pseudo second-order biosorption process (g/mg min).

Integrating this equation between the boundary conditions $t = 0, q_t = 0$ and $t = t, q_t = q_t$, and rearranging,

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 \cdot q_e^2) + (t/q_e)} \quad (7)$$

where $h = k_2 \cdot q_e^2$ is the initial biosorption rate (mg/(g min)) for the pseudo-second-order adsorption. The values of k_2 , h and q_e were calculated by non-linear regression and they are listed in Table 6.

By observing the fitting result by pseudo second-order kinetic model, this model seems to give a very good representation (correlative coefficient > 0.95). Moreover, calculated q_e values from pseudo second-order model agree quite well with experimental data.

From Table 6, q_e has a value of 0.978 mg/g for PB and about half when OS is used as sorbent. Initial biosorption rate, h , shows that the biosorption process is considerably faster when PB is used as

Table 6
Pseudo-second-order and pseudo-nth-order rate parameters for biosorption of copper on OS and PB.

		Biosorbent	
		OS	PB
Experimental	$q_{e,exp}$, mg/g	0.570	0.979
Pseudo-second order	k_2 , g/mg min	0.542	18.696
	q_e , mg/g	0.571	0.978
	h , mg/g min	0.177	17.889
	r^2	0.957	0.958
	$\sum(q_t - q_{t,cal})^2$	0.013	<0.001
Pseudo-nth order	k_n , (min ⁻¹)(mg/g) ¹⁻ⁿ	0.487	23.976
	q_e	0.561	0.979
	n	1.838	2.117
	r^2	0.959	0.965
	$\sum(q_t - q_{t,cal})^2$	0.012	<0.001

sorbent. This fact is confirmed from the values of the rate constant of pseudo-second order, k_2 , 18.696 and 0.542 g/(mg min) for PB and OS, respectively.

The pseudo-nth order kinetic model, contrary to the pseudo-second one, is a three parameter model which can be written as follows:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n \quad (8)$$

And the integrated form,

$$q_t = q_e - [(n-1)k_n t + q_e^{(1-n)}]^{1/1-n} \quad (9)$$

in which k_n is the rate constant of pseudo-nth order biosorption ((min⁻¹)(mg/g)¹⁻ⁿ) and n is the third parameter, the order of biosorption reaction that was found to be 1.838 and 2.117 for OS and PB, respectively. As the values of n are close to 2, experimental data could be fitted appropriately by the pseudo-second order equation which provides a good correlation of the dynamic data.

3.2.5. Effect of initial copper concentration. Equilibrium studies

The biosorption of Cu²⁺ ions was carried out at different initial Cu²⁺ ion concentrations ranging from 10 to 300 mg/L at pH 5 and 100 min of contact time. The results are presented in Fig. 7, and the study showed that as higher was the initial metal ion concentration, more metal ion was adsorbed per unit weight at equilibrium. A higher initial concentration provides an important initial force to overcome pollutant mass transfer resistances between the aqueous and solid phases.

On the other hand, the amount of copper biosorbed by the two biosorbents initially increases rapidly with increasing copper concentrations and then, when copper concentrations reached higher values, it increases slowly. However, when the initial copper concentration was increased from 10 to 300 mg/L, the removal decreased from 19.87% to 6.61% for OS and from 76.00% to 35.25% for PB (data here not reported).

This decrease in copper removal percentage could be due to lack of sufficient active sites on biosorbent to biosorbed more copper available in the solution. It is to the saturation of biosorption sites at higher concentrations of copper.

3.2.5.1. Biosorption equilibrium. The biosorption isotherm indicates how the sorbate molecules distribute between the liquid phase and the solid phase at equilibrium. The analysis of the

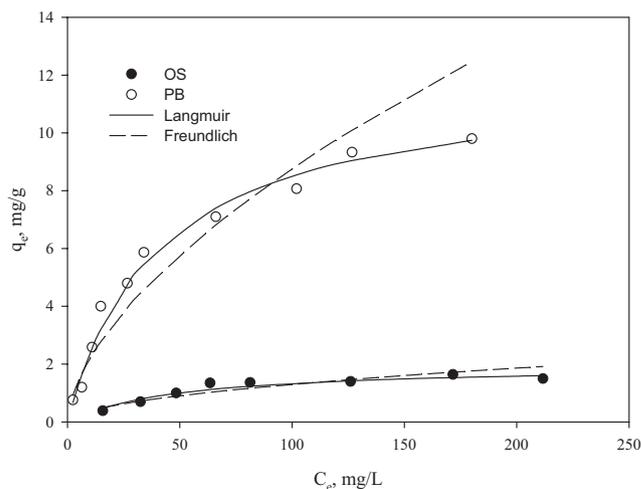


Fig. 7. Langmuir and Freundlich plots for Cu(II) ion biosorption by OS and PB (biosorbent concentration 10 g/L; temperature 25 °C; pH 5).

isotherm data by fitting them to different isotherm models is an important step to find the suitable model that can be used for design purpose. In this research, biosorption isotherm study was carried out on two well-known two-parameter isotherms: Langmuir [34] and Freundlich [35].

• Langmuir isotherm

This isotherm represents the equilibrium distribution of metal ions between the aqueous and solid phases following the Eq. (8)

$$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \quad (10)$$

where q_m is the maximum copper uptake under the given conditions (mg/g) and b is a coefficient related to the affinity between the sorbent and sorbate which is related to the energy of adsorption through the Arrhenius equation.

The Langmuir isotherm is based on these assumptions: (a) metal ions are chemically adsorbed at a fixed number of well-defined sites; (b) each site can only hold one ion; (c) all sites are energetically equivalent; and (d) there is no interaction between the ions.

Kratochvil and Volesky [36] reported that qualities of a good biosorbent include a high q_m value and a high value for the constant b . High values of b can be seen in an isotherm with a steep initial slope, indicating a high affinity of the sorbate for the sorbent.

As seen from Fig. 7, both biosorbents fit quite well into the Langmuir model. The correlation coefficients were high as shown in Table 7. The maximum biosorption capacity of the OS and PB biomass regarding copper ions are found to be 1.97 and 11.94 mg/g, respectively. The value of b for OS and PB are 0.0208 and 0.0247 L/mg, respectively.

Table 8 summarizes the comparison of Cu(II) adsorption capacities (q_m) by various agricultural by-products. PB presents a high biosorption capacity, reflecting a promising future for its utilization in copper ion removal from aqueous solutions.

On the other hand, one-metal biosorption isotherms were determined experimentally for the OS and PB in previous works [44,45]. Depending on the metal ion under consideration, an optimum pH exists for its biosorptive sequestering. For example, the maximum cadmium uptake by OS biomass was at pH 7 [44]. According to previous works [44], other metals, cadmium(II), chromium(III) and lead(II) were biosorbed on OS and similar biosorption capacities were obtained (4.897, 6.955 and 6.568 mg/g for Cd(II), Cr(III) and Pb(II), respectively). Also, PB was previously used as biosorbent of Pb(II) obtaining a biosorption capacity of 76.8 mg/g according to results published by Gundogdu et al. [45]. Results reported in this work and those of the literature show that both OS and PB without any pre-treatment exhibit good biosorption efficiency.

Hence, in order to understand whether the adsorption of Cu(II) ions by OS and PB is favorable or not, the essential characteristic of the Langmuir isotherm, expressed in terms of a dimensionless separation factor or equilibrium parameter, R_L , was determined

Table 7

The comparison of the Langmuir and Freundlich constants obtained from biosorption isotherms of Cu(II) ions by OS and PB.

Biosorbent	Langmuir		
	q_m , mg/g	b , L/mg	r^2
OS	1.965	0.0208	0.961
PB	11.935	0.0247	0.983
Biosorbent	Freundlich		
	K_F , (mg/g):(L/mg) ^{1/n}	n	r^2
OS	0.118	1.92	0.859
PB	0.546	1.66	0.932

Table 8

A number of agricultural by-products available for biosorption of copper ions.

Biosorbent	q_m , mg/g	Temperature, °C/pH	Reference
Carrot residue	32.74	25/5.0	Nasernejad et al. [37]
Cashew nut shell	20.00	30/5.0	Senthil Kumar et al. [38]
Chestnut shell	12.56	20/5.0	Yao et al. [2]
	12.42	30/5.0	
	12.32	40/5.0	
Cotton boll	11.40	40/5.0	Ozsoy and Kumbur [39]
Herbaceous peat	4.84	21/5.5	Gundogan et al. [40]
Pomegranate peel	1.32	26/5.8	El-Ashtoukhy et al. [41]
Sugar beet pulp	31.40	25/4.0	Aksu and İşoğlu [42]
	24.60	35/4.0	
	19.90	45/4.0	
Wheat shell	7.39	20/5.0	Aydin et al. [43]
Pine bark (PB)	11.94	25/5.0	In this work
Olive Stone (OS)	1.97		

[46]. This equilibrium parameter R_L is defined by

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (11)$$

where b is the Langmuir isotherm constant (L/mg) and C_0 is the initial Cu(II) ion concentration (mg/L). The value of the parameter indicates the nature of the isotherm accordingly as: while $R_L > 1$ indicates unfavorable biosorption and $R_L = 1$ shows a linear isotherm; $0 < R_L < 1$ indicates a highly favorable biosorption and $R_L = 0$ shows an irreversible nature of biosorption.

The values of R_L are given in Fig. 8. The separation factor R_L for the Langmuir model equations at pH 5 was greater than zero and less than one indicating that the Langmuir isotherm was favorable for describing the biosorption of copper by OS and PB. Fig. 8 also indicates that the biosorption is more favorable for the higher initial Cu(II) ion concentrations than for the lower ones. It is thus apparent that the biosorption of Cu(II) ions on OS and PB is favorable within the experimental conditions studied.

• Freundlich isotherm

The Freundlich isotherm model assumes that the removal of metal ions occurs on a heterogeneous adsorbent surface, and the model can be applied for multilayer sorptions. The Freundlich model has the form [35];

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

where K_F is the equilibrium constant indicative of adsorption capacity (mg/g) and $1/n$ is an empirical parameter related to the adsorption intensity.

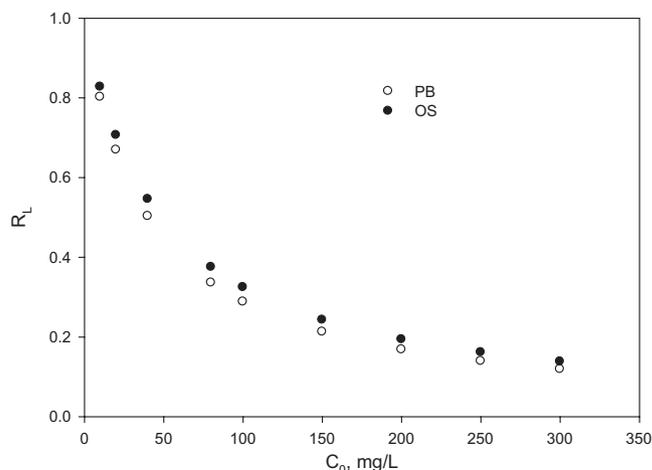


Fig. 8. Equilibrium parameter, R_L for the biosorption of Cu(II) ion onto OS and PB.

Table 9

Column data and parameters obtained at a flow rate of 6 mL/min, at an inlet Cu(II) concentration of 100 mg/L and at pH of 5.

Biosorbent	t_b , min	q_{total} , mg	m_{total} , mg	q_e , mg/g	R, %
OS	10	33.46	156	2.23	21.49
PB	25	56.96	156	8.23	36.51

The characteristic parameters for the Freundlich adsorption model have been determined and they are reported in Table 7. The n parameter from the Freundlich isotherm was greater than unity indicating a favorable biosorption process [47].

3.3. Dynamic biosorption

A column study was conducted for 220 min using a copper solution with an influent concentration of 100 mg/L, an influent pH of 5 and a flow rate of 6 mL/min. The plots of the ratio of effluent to influent copper ion concentration (C_0/C_f) versus time (breakthrough curves) for OS and PB are shown in Fig. 9. The main parameters of the column were calculated and reported in Table 9.

The volume of the effluent, V_{ef} (mL), can be calculated through the following equation,

$$V_{ef} = Qt_{total} \quad (13)$$

where t_{total} is the total time in min, Q is the flow rate which circulates through the column in mL/min.

The area under the breakthrough curve represents the total mass of metal biosorbed, q_{total} , in mg, for a given feed concentration and flow rate and it can be determined by integration,

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_R dt \quad (14)$$

where C_R is the concentration of metal removal in mg/L.

The total amount of metal ions sent to the column, in mg, can be calculated from the following expression,

$$m_{total} = \frac{C_0 Qt_{total}}{1000} \quad (15)$$

and the total metal removal (%) can be calculated from the ratio of metal mass biosorbed (q_{total}) to the total amount of metal ions sent to the column (m_{total}) as,

$$\%R = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (16)$$

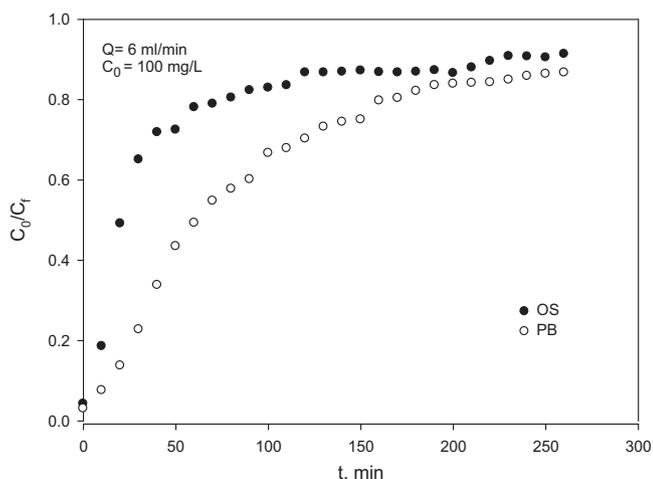


Fig. 9. Plot of effluent to influent copper concentration ratio versus time (flow rate 6 mL/min; influent pH 5; influent metal concentration 100 mg/L).

The amount of metal biosorbed at equilibrium or biosorption capacity, q_e (mg of sorbated metal/g of sorbent), and the equilibrium metal concentration, C_e (mg/L), can be determined using the following equations,

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad (17)$$

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{ef}} \times 1000 \quad (18)$$

where m is the mass of sorbent in g.

The Cu(II) uptake capacity are different for OS and PB, probably because uptake capacity strongly depends on the amount of active sites available for the biosorption. The biosorption capacity of PB, 8.23 mg/g is almost four times higher than that obtained for the OS, 2.23 mg/g. Also, the breakthrough time (t_b , the time at which outlet Cu(II) concentration reached approximately 1 or 2 mg/L) is significantly higher when PB is used as biosorbent. On the other hand, comparing the batch and column study, it was observed that column experiment produced greater copper ion removals for same copper concentrations. The explanation is that batch experiment is driven by concentration of adsorbate in solution which decreases as the experiment progresses while in column operations adsorbent is continuously in contact with a relatively constant concentration of adsorbate [48].

3.4. Several aspects on the industrial application of a biosorbent

Although several biosorbents have been evaluated at laboratory and pilot scale, and some of them have been developed and commercialized (AlgaSORB, AMT-BIOCLAIM, Bio-fix, etc.), none have had significant impact despite the impression given in many papers and reviews on the subject from many countries [21]. In this section, a review of several aspects that are considered the most important attributes of a biosorbent for its industrial application is provided.

3.4.1. Capacity

From the viewpoint of practical application, biosorption capacity is one of the most important characteristics of a biosorbent because it dictates the amount of biosorbent required. The quality of the sorbent material is judged according to how much sorbate it can attract and retain by the unit of solid phase (by weight, volume, etc.). The predominant scientific basis for determine biosorption capacity is the biosorption isotherm. In order to compare two or more biosorbents, biosorption have to take place under the same environmental factors (pH, temperature, ionic strength, etc.). Olive stone presents low biosorption capacity of copper if it is compared to other agricultural wastes studied in literature, however, pine bark has an interesting copper biosorption capacity.

3.4.2. Selectivity

A 'good' sorbent that one always looks for would feature a high sorption uptake capacity. However, also desirable is a high affinity between the sorbent and sorbate reflected in good uptake values at low concentrations. A great amount of biological materials have been reported to bind a variety of heavy metals to different extents. Some types of biosorbents binding and collecting the majority of heavy metals with no specify priority. Biosorption may involve more than one functional group on the biomass, and is often non-selective meaning that application to metal mixtures o real industrial wastewater would be problematic [21]. Metal affinity of biosorbents is different depending of class of heavy metal and the type of ligands presented on the biosorbent. This lack of specificity and lower robustness of biomass-bases systems compared with ion exchange resins are often cited as major reasons limiting biosorption commercialization [49].

3.4.3. Regenerability

For industrial application of biosorption, it is important to utilize an appropriate immobilization technique and regenerate and re-use the biosorbent in multiple cycles. The regeneration of the biosorbent is especially important when the biosorbent preparation is costly.

In some cases, desorption treatments may improve further sorption capacities, although in other cases there may be a loss of efficiency of the biomass. For operation of continuous flow systems, columns in parallel arrangements may allow sorption and desorption processes to occur without significant interruption.

Another limitation of biosorption commercialization is regarding the safe disposal of loaded biosorbent. The fate of exhausted biosorbent in fact remains relatively unanswered. Landfill or incineration still has their problems [50].

3.4.4. Cost

The high cost of some adsorbents as activated carbon has resulted in limitation of its use as an adsorbent and thus the need to explore other cheaper sorbents. In this sense, both OS and PB have high potential to exploitation because they are two vegetal wastes with bioavailability; they are produced without any cost. However, for industrial application of biosorbents, it is important to utilize an appropriate immobilization technique to prepare commercial biosorbents which retain the ability of biomass to adsorb metal(s) during the continuous treatment process and these costs of biosorbent preparation (pre-treatment; producing granulated biosorbent packed in columns) must also be taken into account [51].

4. Conclusions

The results showed that OS and PB can be used as sorbents for the effective removal of Cu(II) from aqueous solutions. A surface complexation model was proposed for the development of charge on the surface of OS and PB. This model describes satisfactorily the potentiometric titration data. The batch study parameters; pH of solution, particle size, biosorbent dosage, contact time and initial copper concentrations were found to be important parameters on the biosorption processes. The kinetic studies indicated that equilibrium in the biosorption of Cu(II) ions on OS and PB was reached in 5–10 min of contact time. The kinetic biosorption data fit well to the second-order kinetic model. The adsorption isotherms followed the Langmuir model ($r^2 > 0.99$). The maximum biosorption capacity of Cu(II) was 1.97 mg/g and 11.94 mg/g at an optimum pH 5 and at 25 °C for OS and PB, respectively. After evaluation of the batch and column operation, packed column effectively exploited the biosorbent copper biosorption capacity rather than batch mode.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support received (Project CTM2009-10294).

References

- [1] M. Ajmal, A.H. Khan, S. Ahmad, A. Ahmad, *Water Res.* 32 (1998) 3085.
- [2] Z.-Y. Yao, J.-H. Qi, L.-H. Wang, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 137.
- [3] T.C. Hsu, C.C. Yu, C.M. Yeh, *Fuel* 87 (2008) 1355.
- [4] D. Kratochvil, B. Volesky, *Water Res.* 32 (1998) 2760.
- [5] L.K. Koopal, W.H. van Riemsdijk, D.G. Kinniburgh, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 2005.
- [6] R. Sips, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490.
- [7] M.A. Martín-Lara, F. Pagnanelli, S. Mainelli, M. Calero, L. Toro, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 448.
- [8] M.A. Martín-Lara, F. Hernáinz, M. Calero, G. Blázquez, G. Tenorio, *Biochem. Eng. J.* 44 (2009) 151.
- [9] F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4709.
- [10] F. Pagnanelli, S. Mainelli, L. Toro, *Water Res.* 42 (2008) 2953.
- [11] M.A. Martín-Lara, I.L. Rodríguez, I.C. Alomá, G. Blázquez, M. Calero, *Desalination* 256 (2010) 58.
- [12] G. Naja, C. Mustin, B. Volesky, J. Berthelin, *Water Res.* 39 (2005) 579.
- [13] P. Lodeiro, J.L. Barriada, R. Herrero, M.E. Sastre de Vicente, *Environ. Pollut.* 142 (2006) 264.
- [14] A. Selatnia, A. Boukazoula, N. Kechid, M.Z. Bakhti, A. Chergui, Y. Kerchich, *Biochem. Eng. J.* 19 (2004) 127.
- [15] K. Bilba, M.A. Arsene, A. Ouensanga, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 58.
- [16] D.A. Skoog, D.M. West, *Análisis Instrumental*, 2^a ed., Nueva Editorial Interamericana, México D.F., 1987.
- [17] S. Deng, Y.P. Ting, *Water Res.* 39 (2005) 2167.
- [18] M. Martínez, N. Miralles, S. Hidalgo, N. Fiol, I. Villaescusa, J. Poch, *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 203.
- [19] R. Say, E. Birlik, A. Denizli, A. Ersöz, *Appl. Clay Sci.* 31 (2006) 298.
- [20] N. Li, R. Bai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7897.
- [21] G.M. Gadd, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 13.
- [22] B. Benguella, H. Benaissa, *Water Res.* 36 (2002) 2463.
- [23] Y.S. Ho, Y.C.Y. Ng, G. McKay, *Sep. Sci. Technol.* 36 (2001) 241.
- [24] A. Esposito, F. Pagnanelli, A. Lodi, C. Solisio, F. Vegliò, *Hydrometallurgy* 60 (2001) 129.
- [25] Y. Ho, *Water Res.* 37 (2003) 2323.
- [26] T. Altun, E. Pehlivan, *Clean* 35 (2007) 601.
- [27] A.E. Ofomaja, E.B. Naidoo, S.J. Modise, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 909.
- [28] S. Rathnakumar, R.Y. Sheeja, T. Murugesan, *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 56 (2009) 880.
- [29] Z. Baysal, E. Cinar, Y. Bulut, H. Alkan, M. Dogru, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 62.
- [30] Y. Gökşungur, S. Üren, U. Güvenc, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 103.
- [31] G. Dönmez, Z. Aksu, *Process Biochem.* 38 (2002) 751.
- [32] A.E. Ofomaja, E.B. Naidoo, S.J. Modise, *J. Hazard. Mater.* 251 (2010) 112.
- [33] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451.
- [34] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361.
- [35] H.M.F. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385.
- [36] D. Kratochvil, B. Volesky, *Trends Biotechnol.* 16 (1998) 291.
- [37] B. Nasernejad, T.E. Zadeh, B.B. Pour, M.E. Bygi, A. Zamani, *Process Biochem.* 40 (2005) 1319.
- [38] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, V. Sathyaselvabala, S. Dinesh Kirupha, S. Sivanesan, *Desalination* 266 (2011) 63.
- [39] H.D. Ozsoy, H. Kumbur, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 911.
- [40] R. Gundogan, B. Acemioglu, M.H. Amla, *J. Colloid Interface Sci.* 269 (2004) 303.
- [41] E.-S.Z. El-Ashtoukhy, N.K. Amin, O. Abdelwahab, *Desalination* 223 (2008) 162.
- [42] Z. Aksu, İ.A. İsoğlu, *Process Biochem.* 40 (2005) 3031.
- [43] H. Aydın, Y. Bulut, C. Yerlikaya, *J. Environ. Manage.* 87 (2008) 37.
- [44] F. Hernáinz, M. Calero, G. Blázquez, G. Tenorio, *Environ. Prog.* 27 (2008) 469.
- [45] A. Gundogdu, D. Ozdes, C. Duran, V.N. Bulut, M. Soyilak, H.B. Senturk, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 62.
- [46] G. McKay, M.S. El-Geundi, M.M. Nassar, *Water Res.* 21 (1987) 1523.
- [47] M.A.H. Hanif, R. Nadeem, H.N. Bhatti, N.R. Ahmad, T.M. Ansari, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 345.
- [48] W.J. Weber Jr., in: W.J. Weber, Jr. (Ed.), *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972, p. 199.
- [49] H. Eccles, *Trends Biotechnol.* 17 (1999) 462.
- [50] K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun, *Biotechnol. Adv.* 26 (2008) 266.
- [51] J. Wang, C. Chen, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 195.

Evaluación de la biosorción de cobre con cáscara de almendra

M. Calero*; F. Hernáinz; G. Blázquez; E. Dionisio; M.A. Martín-Lara

* Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada
18071 Granada. España

Evaluation of copper biosorption almond shells

Avaluació de la biosorció de coure amb closca d'ametlla

Recibido: 26 de mayo de 2011; revisado: 19 de julio de 2011; aceptado: 12 de septiembre de 2011

RESUMEN

En este trabajo se analiza el potencial de la cáscara de almendra para su utilización como biosorbente de cobre presente en disoluciones acuosas. En primer lugar, se realizó una caracterización físico-química del biosorbente. Así, se ha determinado que los poros que posee la cáscara de almendra son mesoporos, con un ancho de poro medio de 54,5 Å y que la cantidad total de grupos activos es de 0,592 mmol/g, siendo el grupo carboxílico el mayoritario. A continuación, se analizó la influencia de las principales variables que intervienen en el proceso de biosorción. Se ha encontrado que el pH es uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de cobre con cáscara de almendra, obteniéndose la máxima eficiencia del proceso a pH=5. El estudio cinético reveló que, en general, el proceso es rápido, aunque puede dividirse en dos etapas, una primera más rápida (primeros 20 minutos) y otra segunda etapa donde el proceso transcurre de forma más lenta. Se ha encontrado que el modelo de pseudo-segundo orden reproduce de forma adecuada el proceso. Por otra parte, el estudio del equilibrio mostró que a medida que aumenta la concentración inicial de cobre, se eleva la capacidad de biosorción del sólido hasta alcanzar un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 100 mg/L. El modelo de Langmuir es el que mejor reproduce los resultados experimentales, obteniéndose una capacidad máxima de biosorción de cobre de 9,44 mg/g.

Palabras clave: Biosorción, metales pesados, residuos agrícolas, cáscara de almendra

SUMMARY

This work examines the potential of almond shell for its use as biosorbent of copper present in aqueous solutions. First, a physical-chemical characterization of the solid was performed. It has been determined that the almond shell pores are mesopores, with an average pore width of 54.5 Å and the total number of active groups is 0.592 mmol/g being carboxylic group the main active group present in almond shell. Next, the influence of the main variables involved on biosorption process was analysing. It was found that pH is one of the most important parameters that control the removal of copper from aqueous media using almond shells. Maximum removal of copper was reached

at pH=5. The kinetic study revealed that, in general, the process is fast but it can be divided into two stages, an initial rapid (first 20 minutes) and a second stage where the process is much slower. The pseudo-second order model adequately reproduces the process. Moreover, the study of equilibrium showed that as initial concentration of copper increases, biosorption capacity of the solid also increases until it reaches a practically constant value for concentrations above 100 mg/L. The Langmuir isotherm is the model that best reproduced experimental results, found a maximum biosorption capacity of copper of 9.44 mg/g.

Keywords: Biosorption, heavy metals, agricultural waste, almond shell

RESUM

En aquest treball s'analitza el potencial de la closca d'ametlla per a la seva utilització com biosorbent de coure present en dissolucions aquoses. En primer lloc, es va realitzar una caracterització físico-química del biosorbent. Així, s'ha determinat que els porus que posseeix la closca d'ametlla són mesoporos, amb un ample de porus mitjà de 54,5 Å i que la quantitat total de grups actius és de 0,592 mmol / g, sent el grup carboxílic el majoritari. A continuació, es va analitzar la influència de les principals variables que intervenen en el procés de biosorció. S'ha trobat que el pH és un dels paràmetres més importants que controlen l'eliminació de coure amb closca d'ametlla, obtenint-se la màxima eficiència del procés a pH = 5. L'estudi cinètic va revelar que, en general, el procés és ràpid encara que es pot dividir en dues etapes, una primera més ràpida (primers 20 minuts) i una altra segona etapa on el procés transcorre de forma més lenta. S'ha trobat que el model de pseudo-segona ordre reproduceix de forma adequada el procés. D'altra banda, l'estudi de l'equilibri va mostrar que a mesura que augmenta la concentració inicial de coure, s'eleva la capacitat de biosorció del sòlid fins arribar a un valor pràcticament constant per a concentracions superiors a 100 mg / L. El model de Langmuir és el que millor reproduceix els resultats experimentals, obtenint-se una capacitat màxima de biosorció de coure de 9,44 mg/g.

Paraules clau: biosorció, metalls pesants, residus agrícoles, closca d'ametlla

*Autor para la correspondencia: mcalero@ugr.es

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la contaminación ambiental se ha incrementado debido al gran desarrollo de determinados sectores como el metalúrgico, minero, textil, electroquímico, etc. Las aguas residuales provenientes de la industria y la minería han sido profundamente estudiadas debido a los problemas ambientales que ocasiona su vertido al Medio Ambiente por la presencia de metales tóxicos en ellas. Uno de los metales más abundantes es el cobre, el cual está ampliamente distribuido en todos los continentes y forma parte de la mayoría de los organismos vivos. Debido a sus propiedades eléctricas, más del 75 % del cobre que se produce se utiliza en la industria eléctrica. Además el cobre se usa en la fabricación de conducciones para el agua, componentes de vehículos, principalmente los radiadores, frenos y cojinetes, en construcción y ornamentación y en la producción de aleaciones de cobre. El sulfato de cobre es el compuesto de cobre de mayor importancia industrial y se emplea como abono y pesticida en agricultura, alguicida en la depuración del agua y como conservante de la madera.

Por otra parte, el cobre es un metal esencial para los seres vivos, sin embargo, unos niveles altos de este elemento en el organismo pueden ser perjudiciales para la salud. Así, su ingestión o inhalación puede provocar diferentes alteraciones como náuseas, vómitos, diarrea, sudoración, hemólisis intravascular y posible fallo renal o enfermedad de Wilson e irritación de las vías respiratorias. El contacto con sales de cobre puede producir dermatitis y conjuntivitis.

Tradicionalmente, las aguas contaminadas con cobre han sido tratadas con procesos físicos y químicos que resultan costosos para eliminar dicho metal. Actualmente se han desarrollado otros procesos, como la biosorción que resulta ser una alternativa económica para este tipo de tratamientos.

El término biosorción se refiere a la captación de compuestos por medio de una biomasa muerta, a través de mecanismos físicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico, involucrando una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (disolvente) que contiene las especies que van a ser biosorbidas (adsorbato). El proceso de biosorción viene afectado por diversas variables entre las que se encuentran el pH, la concentración de biosorbente, la concentración inicial de metal, el tamaño de partícula, etc., cuya optimización resulta de especial importancia.

Por otra parte, en los últimos años se han estudiado una gran cantidad de materiales de bajo costo y con potencial de ser utilizados en la biosorción de metales pesados; estos incluyen residuos de origen muy diverso, principalmente agrícolas y forestales. En este trabajo se utiliza la cáscara de almendra, un residuo agrícola, como material biosorbente para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cobre.

La producción media anual de almendras en el mundo es aproximadamente 1,7 millones de toneladas ⁽¹⁾ y su producción tiene lugar principalmente en EE.UU., España, Siria, Italia, Irán y Marruecos. España es el segundo productor mundial de almendra (tras Estados Unidos) con una producción media de 75000 toneladas de grano y una superficie cultivada de 560000 hectáreas. La producción en España se concentra en las Comunidades del litoral mediterráneo: Cataluña, Valencia, Baleares, Andalucía y Aragón.

Entre los residuos procedentes del cultivo de la almendra se encuentra mayoritariamente su cáscara, que está formada por celulosa y hemi-celulosa, entre otros elementos, y que no ha desarrollado un uso industrial importante ⁽²⁾. No obstante, como

la cáscara de almendra posee un alto poder calorífico tradicionalmente ha sido usada en hornos de panadería, en la industria cerámica y para las calefacciones de explotaciones ganaderas. Asimismo, con la creciente preocupación por disminuir la utilización de combustibles fósiles, la cáscara de almendra y otros residuos agrícolas, están tomando un mayor protagonismo como elementos energéticos en el uso de instalaciones de biomasa, ya sean de carácter industrial o doméstico.

En este trabajo se propone un uso alternativo de la cáscara de almendra, su utilización como posible biosorbente de cobre. Esto conllevaría un beneficio económico y medioambiental, ya que favorece aún más el aprovechamiento de este residuo.

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

2.1. Sólidos sorbentes

• **Cáscara de Almendra:** ha sido suministrada por la Empresa Carsan Biocombustibles, S. L., situada en Padúl, Granada. La cáscara de almendra, con un contenido en humedad inferior al 10%, se ha molido en un molino de martillos (IKA MF-10) y se ha clasificado por tamaños utilizando una tamizadora de alta vibración dotada de un juego de tamices de los tamaños deseados, seleccionándose para los experimentos a realizar las fracciones con diámetro de partícula inferiores a 1 mm.

2.2. Reactivos

- **Sal de cobre:** para la preparación de las disoluciones de cobre se ha utilizado sulfato de cobre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para análisis (PA), suministrado por Panreac.
- **Modificadores de pH:** para el ajuste de pH se han empleado disoluciones 0,1 N de hidróxido sódico y de ácido clorhídrico.

2.3. Método experimental y condiciones

- **Análisis elemental:** se han determinado los contenidos de C, H, N, S de la cáscara de almendra, usando un analizador elemental EA 1108 CHNS (Fison's Instruments). El contenido de O se obtiene indirectamente por diferencia.
- **Titulaciones potenciométricas:** las titulaciones potenciométricas se han realizado con un valorador automático, marca Metrohm, modelo Titrino Basic 794. El procedimiento es el siguiente: 2 g de residuo seco se han introducido en el reactor (150 mL) con 50 mL de agua desionizada y libre de CO_2 (mediante burbujeo con nitrógeno durante media hora antes de empezar el experimento y utilizando el agua previamente hervida). Se ha titulado la suspensión con una disolución de NaOH 0,1 N a una temperatura constante de 25°C, mediante el uso de un reactor encamisado, y a una velocidad de agitación de 300 r.p.m. El tiempo de espera entre cada adición de titulante ha sido de 2 min y el volumen de titulante añadido ha sido de 75 mL. La mezcla se ha mantenido bajo una corriente de nitrógeno para evitar la disolución del dióxido de carbono en la solución y se ha registrado el pH usando un electrodo de cristal. Se ha repetido el proceso para la titulación ácida con HCl 0,1 N.
- **Análisis de IR:** se han realizado utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), marca PerkinElmer, modelo Spectrum 65
- **Área superficial y distribución de tamaño de poro:** se han obtenido usando un posorímetro de mercurio Quantachrome, modelo Poremaster 60, que utiliza un ángulo de contacto de 140 ° y una tensión superficial de 480 dyn/cm para calcular la distribución de

tamaños de poro a partir de las curvas de intrusión-extrusión de mercurio.

- **Experimentos de biosorción:** se han realizado en un reactor de vidrio encamisado de 200 mL de capacidad en el que se han introducido 50 mL de disolución de cobre de concentración conocida y una cantidad determinada de biosorbente. Mediante la acción de un agitador magnético girando a 700 r.p.m. se favorece el contacto entre el sólido sorbente y el catión durante el tiempo necesario para que finalice la operación. La temperatura se ha mantenido constante mediante un baño termostático y la medida de pH se ha realizado con un electrodo de pH introducido en el reactor y conectado a un pH-metro. Una vez transcurrido el tiempo de operación, se ha extraído del reactor la fase líquida, se ha centrifugado durante 10 min y se ha filtrado, mediante vacío, la disolución sobrenadante. A continuación se ha determinado la concentración de metal residual en la fase líquida mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro modelo 3100 de Perkin-Elmer. Todos los ensayos se han realizado por duplicado, tomándose los valores medios de las dos observaciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis elemental y características superficiales del biosorbente

La Tabla 1 muestra los resultados del análisis elemental y las características superficiales de la cáscara de almendra. Se observa que el sólido está constituido principalmente de carbono y oxígeno y en menor proporción hidrógeno y nitrógeno. Además, destaca la ausencia prácticamente de azufre. En cuanto a las características superficiales, los resultados muestran que los poros que posee la cáscara de almendra son mesoporos, con un ancho de poro medio de 54,5 Å. Por otra parte, el volumen total de poros obtenido es de 0,918 cm³/g.

3.2. Titulaciones potenciométricas

La aplicación de técnicas de titulación potenciométrica es una importante herramienta para la caracterización de materiales heterogéneos involucrados en procesos de biosorción⁽³⁾. La titulación potenciométrica se ha usado como método físico-químico para estudiar las propiedades ácido-base de la cáscara de almendra con objeto de cuantificar los grupos funcionales presentes e involucrados en la biosorción, determinando el valor del pK y la concentración de cada grupo activo considerando sus reacciones de equilibrio ácido-base^(4,5).

Tabla 1. Análisis elemental y propiedades superficiales de la cáscara de almendra.

Propiedades superficiales			Análisis elemental				
Área superficial BET, m ² /g	Volumen de poro, cm ³ /g	Diámetro de poro, Å	% C	% H	% N	% S	% O
0,406	0,918	54,5	44,77	7,10	0,43	0,05	47,65

Para ello, los datos experimentales (pH en función del volumen de titulante añadido) deben expresarse como concentración neta de carga (Q, mol/g, carga negativa menos carga positiva) en función del pH. La cantidad de carga neta puede calcularse mediante la siguiente ecuación que se obtiene del balance de carga al sistema (condición de electroneutralidad),

$$Q = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([H^+] - [OH^-]) \cdot V_T}{m} \quad (7)$$

donde V_T es el volumen total de la disolución en cada instante (L), V_a y V_b el volumen de ácido y base añadidos (L), respectivamente, C_a y C_b las concentraciones de ácido y base (M), respectivamente y m la masa de biosorbente (g). En la Figura 1 se representa Q frente al pH para la cáscara de almendra, obteniéndose un punto de carga cero (Q=0) de 6,06. El modelo propuesto en este trabajo representa la titulación a través de la descripción de posibles reacciones (ácido-base) entre los iones en disolución y la superficie sólida combinando los balances de materia de los grupos activos supuestos y las constantes de equilibrio de las reacciones ácido-base hipotetizadas para dichos grupos activos. Con el objetivo de justificar los valores de concentración de carga (Q, mol/g) obtenidos (negativos y positivos), se considerarán dos tipos de grupos, grupos ácidos monopróticos (A_jH) que en su reacción de disociación formarían especies cargadas negativamente (A_j⁻) y grupos básicos (B_j) que en su reacción con un protón formarían especies cargadas positivamente (B_jH⁺),

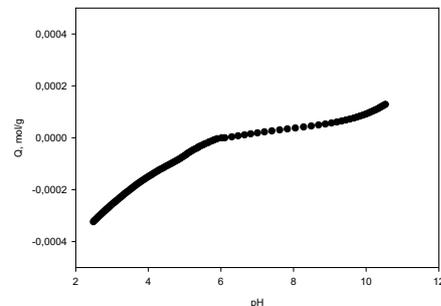


Figura 1. Representación de la concentración de carga neta, Q, frente al pH para la cáscara de almendra.

Para los grupos ácidos se puede expresar la reacción de disociación y su constante de acidez relacionada (K_{Aj}) como sigue⁽⁶⁾,



donde A_j representa un grupo superficial ácido genérico. Y para los grupos básicos,



donde B_j representa el grupo superficial básico genérico. Por otro lado, en los experimentos de titulación se debe satisfacer la condición de electroneutralidad, es decir

$$\sum_{j=1}^m [B_j H^+] + [Na^+]_{añadida} + [H^+] = \sum_{j=1}^n [A_j^{-}] + [Cl^-] + [OH^-] \quad (4)$$

donde los términos sumatorios representan la suma de las concentraciones de todos los tipos de grupos básicos en su forma ionizada (m posibles) y la suma de las concentraciones de todos los tipos (n posibles) de grupos ionizados ácidos. Y combinando las ecuaciones, finalmente se obtendrá

$$Q \text{ (mol/g)} = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([H^+] - [OH^-]) \cdot V_T}{m} = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_{A_j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + \frac{1}{K_{B_j} \cdot [H^+]}} \quad (5)$$

donde V_a, V_b y V_T son los volúmenes de base y ácido añadidos y el volumen de disolución total, respectivamente (L), C_b

y C_a son las concentraciones de base y ácido añadidos (M) y m la cantidad de biosorbente utilizado en la titulación (g). En esencia, este modelo considera al biosorbente como una mezcla de grupos activos ácidos (del tipo ácido débil) y de grupos activos básicos (del tipo base débil) y cada grupo funcional está caracterizado por dos parámetros ajustables siendo los modelos de dos o tres tipos de grupos funcionales los más extendidos ⁽⁶⁻⁸⁾.

Ahora bien, como las matrices heterogéneas normalmente poseen una cantidad muy elevada de grupos, la distribución discreta de grupos activos propuesta anteriormente se puede sustituir por una distribución continua de grupos y en este caso, Q se puede expresar mediante la siguiente expresión,

$$Q = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + \left(\frac{[H^+]}{\tilde{K}_{A,j}} \right)^{m_{A,j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + \left(\frac{1}{\tilde{K}_{B,j} \cdot [H^+]} \right)^{m_{B,j}}} \quad (6)$$

donde Q (mol/g) es la concentración de carga superficial en el biosorbente, $\tilde{K}_{A,j}$ y $\tilde{K}_{B,j}$ son los valores medios de las constantes de equilibrio para el grupo activo ácido y básico, respectivamente, y $m_{A,j}$ y $m_{B,j}$ son parámetros relativos a la forma de la función de distribución que define la mayor o menor homogeneidad del grupo activo ácido (A_j) y básico (B_j), respectivamente. A partir de los valores de la constante de afinidad es posible confirmar la naturaleza de los grupos activos y del valor de $[A]_T$ y $[B]_T$ la cantidad de grupo activo presente (mol/g).

Los parámetros ajustables del modelo, suponiendo la presencia de un único grupo activo ácido y un único grupo activo básico, obtenidos por regresión no lineal, se presentan en la Tabla 2.

La buena simulación de los datos experimentales con el modelo se corrobora con el alto coeficiente de regresión obtenido. Sin embargo, la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales no es criterio suficiente para considerar aceptable dicho modelo, es necesario también que exista una coherencia con la constitución química del biosorbente analizado. En general un valor de pK_A entre 3-5 puede corresponder al grupo carboxílico. Algunos autores indican que el grupo carboxílico es el grupo funcional más abundante en determinados biosorbentes, incluso relacionan directamente la capacidad de biosorción con la presencia de dicho grupo en la superficie del biosorbente ya que atribuyen parte de la retirada del metal a las reacciones químicas entre el ión metálico y el grupo carboxílico ^(9,10).

Respecto al grupo básico, su constante de equilibrio relacionada tiene un valor comprendido entre 10^9 y 10^{10} (o lo que es lo mismo pK_B entre -9 y -10) y es el responsable de la carga neta superficial positiva presente en el biosorbente a determinados valores de pH. Este hecho puede atribuirse a una gran cantidad de reacciones, entre ellas, y considerando la composición de la cáscara de almendra, a la hidrólisis ácida de la celulosa y hemicelulosa, basa-

da en la hidrólisis de los enlaces b-glucosídicos entre las unidades de glucosa. No obstante, la reacción que proporciona carga positiva en la superficie del biosorbente no puede indicarse con certeza.

Por otro lado, es importante indicar que la superposición de los valores de pK no permite distinguir otros grupos funcionales con propiedades ácido-base presentes en este residuo, como es el caso del grupo hidroxílico, el segundo grupo funcional ácido más abundante en los materiales lignocelulósicos y presente en los principales componentes de la cáscara de almendra (celulosa, hemicelulosa), que queda omitido.

Respecto a los valores de la cantidad de grupos activos obtenidos para la cáscara de almendra (0,592 mmol/g) son similares a los encontrados por otros autores. Así, Pagnanelli y col. ⁽⁹⁾ determinaron una cantidad total de grupos activos de 0,74 mmol/g en el estudio de las propiedades ácido-base del orujo de aceituna, Martín-Lara y col. ⁽¹⁰⁾ una concentración total de 0,618 mmol/g en los restos de la poda del olivo, etc.

3.2. Análisis de IR

En la Figura 2 se representan los espectros de IR obtenidos para la cáscara de almendra, antes y después de la biosorción de cobre.

La forma ancha y de gran intensidad del pico sobre 3330 cm^{-1} es típica, y corresponde al enlace O-H, con posible traslape del grupo N-H bajos ^(3,12). El pico que aparece sobre 2922 cm^{-1} corresponderían a un enlace C-H alifático ^(3,13). El pico sobre 1727 cm^{-1} se asigna a un grupo carbonilo de éster o de carboxilo ya que aparece un fuerte pico sobre 1250 cm^{-1} correspondiente a la vibración por extensión C-O-R de dichos compuestos ^(3,14).

Los picos sobre 1600 cm^{-1} (fuerte y asimétrico) y 1420 cm^{-1} (más débil y simétrico) también se asignan a grupos carbonilo en distintas conformaciones tales como $-\text{COO}-$ y C=O de diferentes compuestos orgánicos ^(3,12). El pico sobre 1506 cm^{-1} , puede ser debido a la presencia de anillos aromáticos o anillos con enlaces C=C ^(15,16).

Los picos hacia 1370 y 1320 cm^{-1} son difíciles de asignar y podrían corresponder a grupos $\text{COO}-$, C-H_3 o O-H , también a C-N de amidas II o incluso a la deformación de enlaces C-H ^(3,17).

La frecuencia de 1030 cm^{-1} pueden tener su origen en enlaces C-O alcohólico y uniones C-N ^(12,13,15).

Los picos sobre $895-820 \text{ cm}^{-1}$ pueden asignarse a enlaces C-H_n alifáticos o aromáticos ⁽¹³⁾. Por otra parte, si se comparan los espectros de IR de la cáscara de almendra natural y después de la biosorción del cobre, se observa que la intensidad de vibración es superior en ausencia del metal, lo que parece indicar que puede existir un proceso de intercambio iónico, y que el metal, más voluminoso, impida de alguna manera la vibración de los enlaces. Así mismo, las bandas que más se modifican son las correspondientes a $3330, 2922, 1727, 1506, 1420, 1320$ y 820 cm^{-1} .

Tabla 2. Parámetros de los dos modelos propuestos para la caracterización de los grupos funcionales presentes en la cáscara de almendra.

Modelo discreto													
$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	pK_A	ΔpK_A	pK_B	ΔpK_B	SSR, mol ² /g ²	R ²				
$2,79 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	$7,19 \cdot 10^{-6}$	4,33	0,05	-10,45	0,08	$8,37 \cdot 10^{-8}$	0,976				
Modelo continuo													
$[A]_T$	$[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	pK_A	ΔpK_A	pK_B	ΔpK_B	m_A	Δm_A	m_B	Δm_B	SSR, mol ² /g ²	R ²
$3,09 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	4,50	0,10	-10,49	0,08	0,54	0,07	0,60	0,03	$7,34 \cdot 10^{-8}$	0,979

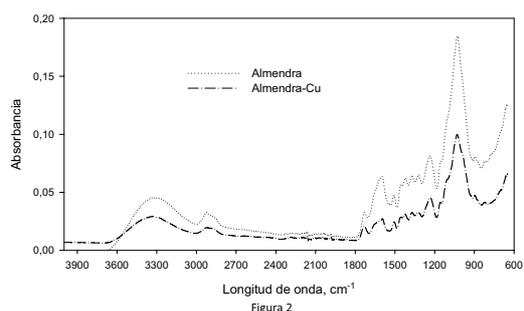


Figura 2. Espectro de IR de la cáscara de almendra natural y después de su uso como biosorbente de cobre.

3.3. Biosorción de cobre

Efecto del tamaño de partícula

En los procesos de biosorción, la capacidad del sólido para la retención de metales y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, son dos parámetros que están relacionados, en la mayoría de las ocasiones, con el tamaño de partícula del biosorbente que se emplee. Muchos investigadores han demostrado que la mayor parte de los metales son retenidos de forma más efectiva cuando disminuye el tamaño de partícula del sólido sorbente, principalmente si la biosorción se atribuye a procesos de adsorción en la superficie de la partícula, fundamentalmente aquellos relacionados con el intercambio iónico o la formación de complejos en dicha superficie ⁽¹⁸⁾.

Para analizar el efecto del tamaño de partícula de la cáscara de almendra en la biosorción de Cu^{2+} y de acuerdo con estudios previos, se han realizado experimentos con una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, una concentración de sólido de 10 g/l, pH 5 y 120 min de tiempo de contacto. En la Figura 3 se ha representado el porcentaje de cobre retenido para cada una de las fracciones de sólido utilizadas.

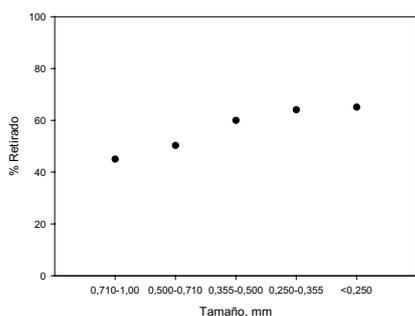


Figura 3. Porcentaje de cobre retirado en función del tamaño de partícula de cáscara de almendra.

Se observa cómo el porcentaje retirado es inferior para las fracciones de tamaño de partícula más grande, lo que era de esperar ya que al incrementarse el tamaño de partícula se produce una disminución en el área superficial y en el número de lugares activos, lo que conlleva una reducción en el porcentaje de metal retenido ⁽¹⁹⁾.

Si se tiene en cuenta que, al realizar un análisis granulométrico, los resultados obtenidos mostraron que después de la trituración los tamaños comprendidos entre 0,500 y 1,00 mm representan entre el 50 y el 60 % de la masa total, parece lógico pensar, sobre todo desde el punto de vista de su aplicación industrial, que la separación por ta-

maños no representa un beneficio importante para el proceso de biosorción y sí un coste adicional en la utilización de este residuo como biosorbente. Por ello, se seleccionó el tamaño <1,00 mm para el resto de los experimentos.

Efecto del pH

El pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de metales presentes en medios acuosos mediante el uso de sólidos biosorbentes. Según numerosos autores, la variación en el pH puede cambiar las características y disponibilidad de los iones metálicos en disolución, así como, modificar el estado químico de los grupos funcionales que son responsables de la biosorción; así mismo, la mayor parte de las investigaciones realizadas sobre biosorción de metales pesados indican que la influencia del pH es debida al hecho de que los iones H^+ son fuertes competidores de los iones del sorbato correspondiente ^(20,21).

Para analizar el efecto del pH en la biosorción de Cu^{2+} con cáscara de almendra, en primer lugar se procedió a realizar unos experimentos en ausencia de biosorbente. Para ello, se seleccionó una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura constante de 25°C. En la Figura 4a se muestran las concentraciones finales de cobre, C_p , obtenidas para un margen de pH de 3 a 10. A partir de pH 6, la concentración de cobre en disolución comienza a disminuir debido a la precipitación del cobre en forma de CuO . Con objeto de comprobar este efecto y conocer las especies que van a predominar en disolución en función del pH, se ha obtenido el diagrama de especiación del cobre en disolución en función del pH, para una concentración inicial de 10 mg/L (0,16 mM), que se muestra en la Figura 4b.

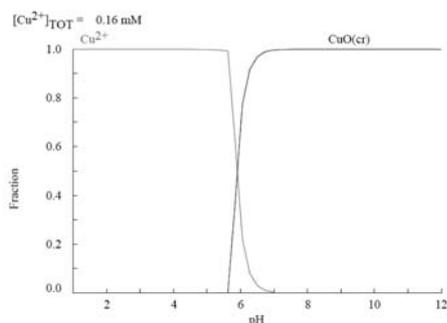


Figura 4.b) Diagrama de especies de cobre en disolución en función del pH.

Se observa que a valores de pH inferiores a 5, la especie predominante en disolución es Cu^{2+} , mientras que a valores de pH superiores a 7, el cobre se encuentra precipitado en forma de CuO , lo que coincide básicamente con los resultados obtenidos en el ensayo sin biosorbente (Figura 4a).

Una vez conocido el comportamiento del cobre en disolución, se realizaron experimentos para comprobar el efecto del pH en la biosorción de Cu(II) con cáscara de almendra, utilizando una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/l con un tamaño de partícula <1,00 mm, un tiempo de contacto de 120 min y variando el pH de 3 a 6. Todos los experimentos se han realizado manteniendo la temperatura constante en 25°C. En la Figura 5 se ha representado el porcentaje de cobre retirado en función del pH.

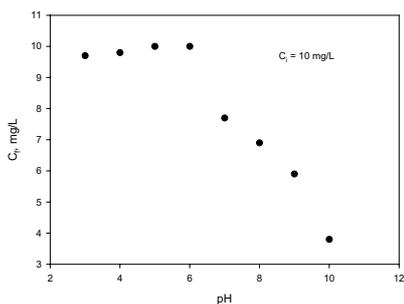


Figura 4. a) Concentración de cobre en disolución

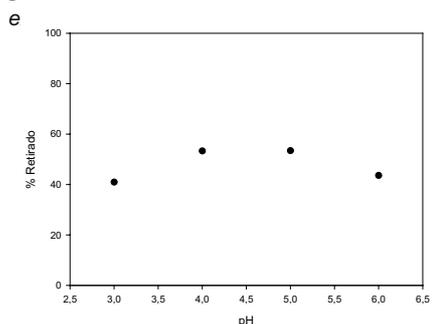


Figura 5. Porcentaje de cobre retirado en función del pH.

El porcentaje de cobre retirado aumenta a medida que se eleva el pH del medio, hasta un valor de 5, produciéndose una ligera disminución en el porcentaje de cobre retirado al aumentar el pH a 6. Estos resultados podrían indicar que la retención de los iones de cobre por los biosorbentes es debida principalmente a la atracción iónica entre los iones del metal y los grupos funcionales del biosorbente. En este sentido, a bajos valores de pH hay una competencia entre los iones H^+ y los iones del metal, mientras que a valores de pH elevados la retención puede disminuir debido a la competencia entre la formación de otras especies del metal y los lugares activos del biosorbente, la modificación en la carga superficial del sólido y/o la precipitación de la sal correspondiente (20,22).

Numerosos autores, han obtenido resultados similares en el estudio de la biosorción de cobre con diferentes materiales biosorbentes. Altun y Pehlivan (23), indican que el porcentaje de adsorción de cobre con cáscara de nuez, avellana y almendra aumenta en el rango de pH de 2 a 6, mostrándose un máximo de adsorción a pH comprendido entre 5 y 6; Kazemipour y col. (24), obtienen un aumento del 33 al 98 % en la retención de cobre con cáscara de nuez cuando el pH se eleva de 4 a 7; Basci y col. (25), encuentran que la máxima eficiencia en la biosorción de cobre con cáscara de trigo se alcanza en un rango de pH comprendido entre 5 y 6. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se ha elegido un pH = 5 para el resto de los experimentos realizados ya que, por un lado, es el valor en el que se obtiene una capacidad de retención de cobre máxima y, por otro, se evita trabajar a valores de pH en los que pueda existir una mayor posibilidad de que se produzca la precipitación del cobre.

Efecto de la concentración de biosorbente

Con objeto de determinar la cantidad de biosorbente necesaria para alcanzar la máxima eliminación de cobre, se han realizado experimentos con las condiciones indicadas

anteriormente y variando la concentración de biosorbente de 1 g/l a 40 g/l. Los resultados se muestran en la Figura 6. A medida que aumenta la concentración de biosorbente, se eleva el porcentaje de cobre retirado, hasta alcanzar un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 5 g/l. Este efecto de la concentración de biosorbente, es similar a la encontrada por diversos investigadores, estudiando la biosorción de cobre con diferentes sólidos sorbentes (23,26-28).

De acuerdo con los resultados obtenidos y con objeto de asegurar que se obtiene la máxima retención de cobre posible, se seleccionó una concentración de biosorbente de 10 g/l.

Efecto del tiempo de contacto. Cinética de biosorción.

La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción de metales pesados, es fundamental ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso, así como, servir de referencia para la evaluación del tiempo de residencia necesario para los procesos de biosorción en columna (29). Para estudiar el efecto del tiempo de contacto en la biosorción de cobre con cáscara de almendra, se han realizado experimentos con una concentración inicial de Cu^{2+} de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/l, pH = 5, tamaño de partícula <1,00 mm y un tiempo total de contacto de 100 min. Los resultados se muestran en la Figura 7. El proceso de biosorción es rápido, ya que aproximadamente a los 5 minutos de tiempo de contacto se ha alcanzado el 50 % de la capacidad máxima de retención. A partir de los resultados obtenidos se observa también que el proceso se divide en dos etapas, una primera rápida (primeros 20 minutos) y otra segunda etapa donde el proceso es más lento, aumentando progresivamente la capacidad de retención con el tiempo. Así aproximadamente a los 40 minutos se ha alcanzado el 80 % de la máxima capacidad de retención obtenida que fue de 0,42 mg/g a los 100 minutos.

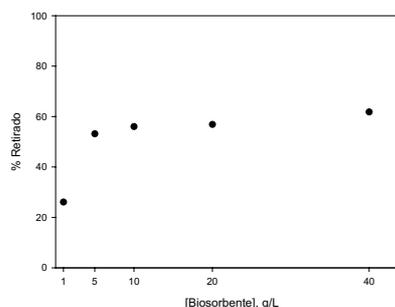


Figura 6. Porcentaje de cobre retirado en función de la concentración de biosorbente.

Estos resultados indican, que la forma de unión del metal a la superficie del sólido se deberá a uniones de tipo físico, así como, sugiere que la unión de los iones de cobre con los sitios activos tiene lugar preferentemente en la superficie del sólido, sin que predomine la difusión hacia el interior de la partícula (30,31).

Los resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores. Altun y Pehlivan (23), encuentran un tiempo de equilibrio entre 20 y 60 min para la biosorción de cobre con cáscara de nuez, avellana y almendra; Ho (26) indica que el tiempo de equilibrio para la biosorción de cobre con residuos de helecho es inferior a 60 minutos; Ofomaja y col. (32), indican que el tiempo necesario para alcanzar el

equilibrio en la biosorción de cobre con cáscara de piña, es inferior a 15 minutos.

Para estudiar la cinética de biosorción de Cu²⁺ con cáscara de almendra, se ha seleccionado tres modelos cinéticos: pseudo-n orden, pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden, que son unos de los más utilizados por los investigadores para el ajuste de los resultados experimentales y la determinación de los parámetros cinéticos en procesos de biosorción.

•Modelo de pseudo-n orden

El modelo de pseudo-n orden puede ser representado por la siguiente ecuación⁽³³⁾,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n (q_e - q_t)^n \quad (7)$$

Donde q_e y q_t son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t, respectivamente, mg/g, k_n es la constante de velocidad de pseudo-n orden, min⁻¹(mg/g)¹⁻ⁿ y n es el orden de reacción.

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

$$q_t = q_e - \left[(n-1)k_n t + q_e^{1-n} \right]^{1/1-n} \quad (8)$$

•Modelo de pseudo-primero orden

El modelo de pseudo-primero orden, también llamada ecuación de Lagergren, considera que la velocidad de ocupación de los sitios de biosorción es proporcional al número de sitios no ocupados y puede ser formulado a partir del modelo de pseudo-n orden (ecuación 7), si n=1⁽³⁴⁾,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

Donde k₁ es la constante de velocidad de pseudo-primero orden, min⁻¹.

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

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

•Modelo de pseudo-segundo orden

La cinética de pseudo-segundo orden está basada en la capacidad de biosorción de la fase sólida. Este modelo es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio margen de condiciones de operación y puede ser expresado mediante la siguiente ecuación⁽³⁵⁾.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2} (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

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

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

Donde h = k_{s2}·q_e² es la velocidad de sorción inicial, mg/g·min. Los resultados obtenidos en la Figura 7 se han ajustado, mediante regresión no lineal, a los tres modelos cinéticos descritos. En la Tabla 3 se recogen los valores de los parámetros característicos y de ajuste para cada modelo.

El modelo de pseudo-n orden reproduce de forma aceptable los resultados experimentales (r²=0,98), obteniéndose un valor de la capacidad de biosorción en el equilibrio

de 0,444 mg/g y un valor de la constante de cinética de pseudo-n orden de 0,299 min⁻¹(mg/g)¹⁻ⁿ. El valor obtenido para el orden de reacción, n=2,28, indica que la cinética del proceso puede representarse mediante el modelo de pseudo-segundo orden, como puede desprenderse también de los resultados obtenidos con el ajuste para este modelo.

Tabla 3. Parámetros de los modelos cinéticos para la biosorción de cobre con cáscara de almendra.

Pseudo-n orden				
k _n , (min ⁻¹)(mg/g) ¹⁻ⁿ	q _e , mg/g	n	r ²	Σ(q _t - q _{t,real}) ²
0,299	0,444	2,28	0,980	0,00745
Pseudo-primero orden				
k ₁ , min ⁻¹	q _e , mg/g	r ²	Σ(q _t - q _{t,real}) ²	
0,0831	0,369	0,911	0,0171	
Pseudo-segundo orden				
q _e , mg/g	h, mg/g·min	k _{s2} , g/mg·min	r ²	Σ(q _t - q _{t,real}) ²
0,424	0,0444	0,247	0,970	0,00822

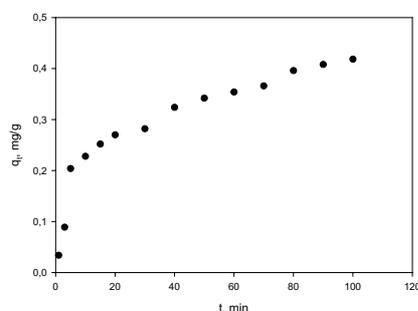


Figura 7. Capacidad de biosorción de cobre de la cáscara de almendra en función del tiempo de contacto.

Equilibrio de biosorción

El equilibrio de biosorción es descrito por modelos matemáticos (isotermas de sorción) que relacionan la cantidad retenida de sorbato y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio, a una temperatura constante⁽³⁶⁾. Aunque son numerosos los modelos que aparecen en bibliografía para el estudio del equilibrio en los sistemas de biosorción⁽³⁷⁾, los más ampliamente utilizados son el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich. En este trabajo se han utilizado estos dos modelos, así como el modelo de Redlich-Peterson, que incorpora características de los dos primeros, para describir el equilibrio de biosorción de cobre con los cinco sólidos sorbentes estudiados.

Para ello, se han realizado experimentos variando la concentración inicial de Cu²⁺ de 10 a 300 mg/L; el tiempo de contacto se mantuvo en 120 min, y el pH en 5. Todos los ensayos se realizaron a una temperatura constante de 25°C. En la Figura 8 se ha representado la capacidad de retención de cobre, q_e (mg de cobre retenido/g de sorbente), frente a la concentración de equilibrio de cobre en la fase líquida, C_e (mg/L).

A medida que aumenta la concentración inicial de cobre, se eleva la capacidad de biosorción del sólido hasta alcanzar un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 100 mg/L, próximo a 7,5 mg/g. Estos resultados experimentales se han ajustado a las tres isotermas de sorción indicadas anteriormente.

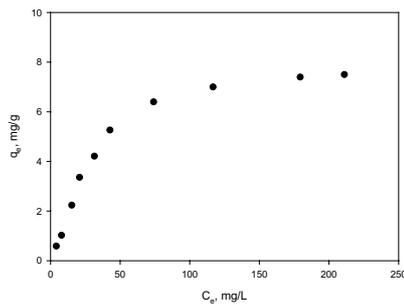


Figura 8. Capacidad de retención de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en la fase líquida.

• Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir⁽³⁸⁾ fue originariamente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido generalmente utilizado para estudiar la sorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo, la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio⁽³⁹⁾. La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (13)$$

Donde q_e es la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente, mg/g, C_e es la concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida, mg/L, q_m y b son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g, y con la afinidad entre el sorbente y el sorbato, l/mg, respectivamente. Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (14)$$

Por lo que representando C_e/q_e frente a C_e , se obtendría una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinarían los valores de los parámetros q_m y b .

• Isoterma de Freundlich

Freundlich⁽⁴⁰⁾, estudiando la sorción de un material en carbón de origen animal, encuentra una relación de tipo potencial entre el soluto sorbido y la concentración de equilibrio que puede ser expresada mediante la siguiente ecuación

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (15)$$

Donde q_e y C_e tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir, K_F es la constante de equilibrio, (mg/g)·(l/mg)^{1/n} y n es una constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (16)$$

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

• Isoterma de Redlich-Peterson

La isoterma de Redlich-Peterson⁽⁴¹⁾, contiene tres parámetros e incorpora las características de las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Esta isoterma tiene una depen-

dencia lineal con la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador, y puede ser expresada de la siguiente forma⁽³⁶⁾:

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g} \quad (17)$$

Donde A y B son dos constantes, l/g y (l/mg)^g, respectivamente y g es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1, de forma que cuando g = 1 resulta la isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e} \quad (18)$$

Y cuando g = 0 resulta la ley de Henry:

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B} \quad (19)$$

Los resultados obtenidos en el estudio del equilibrio de biosorción de cobre con cáscara de almendra (Figura 8) se han ajustado, a las tres isotermas descritas. En la Tabla 4 se recogen los valores de los parámetros característicos y de ajuste para cada modelo.

El modelo de Langmuir reproduce de forma aceptable los resultados experimentales ($r^2 = 0,98$), obteniéndose un valor de la capacidad máxima de biosorción de 9,438 mg/g. Los valores encontrados por otros investigadores para la capacidad máxima de sorción son muy diversos, dependiendo fundamentalmente del tipo de biosorbente empleado y de las condiciones de operación. En la Tabla 5 se recogen algunos de los resultados encontrados en bibliografía para la eliminación de Cu^{2+} usando diferentes sólidos sorbentes.

Tabla 4. Parámetros de los modelos de equilibrio para la biosorción de cobre con cáscara de almendra.

LANGMUIR				
q _m , mg/g	b, L/mg	r ²		
9,438	0,0215	0,980		
FREUNDLICH				
K _F , (mg/g)·(L/mg) ^{1/n}	n	r ²		
0,353	1,58	0,899		
REDLICH-PETERSON				
A	B	g	r ²	s ²
0,242	0,026	1,00	0,985	0,946

Tabla 5. Valores de la capacidad máxima de biosorción de cobre con diferentes materiales biosorbentes obtenidos por diversos autores.

Biosorbente	q _m , mg/g	Temperatura de trabajo, °C/pH	Referencia
Residuos de zanahoria	32,74	25/5,0	Nasernejad y col. (42)
Cáscara de arroz	33,58		Wang y Qin (43)
Cáscara de naranja	44,28	30/5,5	Feng y col. (44)
Residuos de la industria del te	8,64		Çay y col. (45)
	12,56	20/5,0	
Corteza de castaño	12,42	30/5,0	Yao y col. (46)
	12,32	40/5,0	
Cáscara de granada	1,32	26/5,8	El-Ashtoukhy y col. (47)
	31,4	25/4,0	
Residuos de la pulpa de remolacha azucarera	24,6	35/4,0	Aksu y İsoğlu (48)
	19,9	45/4,0	
Residuos del algodón	11,4	40/5,0	Ozsoy y Kumbur (49)
Cáscara de almendra	9,44	25/5,0	En este trabajo

Como se aprecia en la tabla, los valores de las capacidades de biosorción mostrados por los distintos biosorbentes son muy variables, encontrándose valores muy bajos (1,32 mg/g para la cáscara de granada) y otros mucho más elevados (44,28 mg/g para la cáscara de naranja). En este sentido, debe considerarse que algunos biosorbentes reciben algún tipo de tratamiento previo que eleva su capa-

cidad de retención mientras que otros son utilizados en su forma natural. Además, como quiera que los mecanismos de unión son muy complejos y no se han determinado con precisión aún, no se pueden explicar con exactitud las diferencias en las capacidades de biosorción encontradas entre los distintos biosorbentes, si bien, suelen estar relacionadas con la cantidad y tipo de grupos activos presentes en su superficie, por lo que para su comparación se deberían conocer con mayor detalle las características físico-químicas de los mismos.

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

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_i} \quad (20)$$

Donde b es la constante de Langmuir y C_i es la concentración inicial de Cu^{2+} , mg/L.

La constante R_L indica el tipo de isoterma, de forma que para valores comprendidos entre 0 y 1, si la sorción es favorable^(50,51). En la Figura 9 se han representado los valores de R_L en función de la concentración inicial de cobre. Se observa como dichos valores se encuentran comprendidos entre 0 y 1 para todas las condiciones de operación empleadas lo que indica que la retención de Cu^{2+} con este sólido es un proceso favorable.

Con respecto al modelo de Freundlich, como se pone de manifiesto por el valor de r^2 obtenido, no reproduce de forma aceptable los resultados experimentales. No obstante, se puede decir que el proceso de biosorción de cobre es favorable, ya que el valor de n se encuentra comprendido entre 1,0 y 10,0^(51,52).

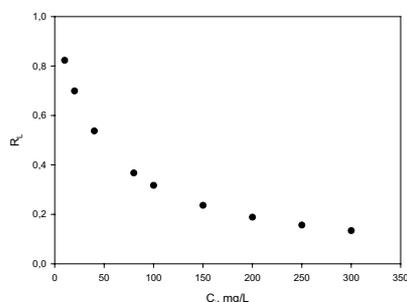


Figura 9. Valores del factor de separación frente a la concentración inicial de cobre.

Los resultados obtenidos con el modelo de Redlich-Peterson indican que éste reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, con un valor de g igual a la unidad, lo que indica que, teniendo en cuenta los límites que presenta este parámetro, la ecuación tiende a la isoterma de Langmuir, por lo que se podría concluir que los resultados experimentales quedan bien representados por este modelo, tal y como se había puesto de manifiesto anteriormente.

4. CONCLUSIONES

La cáscara de almendra presenta potencial para su uso como biosorbente de cobre en medios acuosos. Mediante análisis de IR y estudios potenciométricos se han podido

identificar varios de los grupos funcionales, algunos de los cuales como el grupo carboxilo, son considerados por la mayoría de los investigadores responsables del proceso de biosorción, y se ha determinado que la concentración de grupos activos total en la cáscara de almendra es de 0,592 mmol/g. En cuanto a las características superficiales, los resultados muestran que los poros que posee la cáscara de almendra son mesoporos, con un ancho de poro medio de 54,5 Å.

El pH óptimo para la biosorción de $Cu(II)$ en discontinuo con cáscara de almendra se ha encontrado que está comprendido entre 4 y 6. Para valores de pH inferiores se produce una competencia entre los iones Cu^{2+} y H^+ por los lugares activos, lo que hace disminuir la retención de $Cu(II)$, mientras que a valores de pH superiores a 6 se produce la precipitación del $Cu(II)$ en forma de óxido.

Por otra parte, el porcentaje de $Cu(II)$ retenido aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula, pasando de un 60% para las fracciones <0,250 mm a un 40% para las fracciones >1 mm. Estos resultados, conjuntamente con los obtenidos en el estudio granulométrico y teniendo en cuenta el coste que implica las operaciones de trituración y separación por tamaños, han permitido elegir un tamaño de partícula <1mm como el adecuado para llevar a cabo los experimentos de biosorción. El estudio cinético revela que la biosorción de $Cu(II)$ en discontinuo se produce de forma rápida, siendo el modelo de pseudo-segundo orden el que mejor reproduce la cinética del proceso en las condiciones ensayadas.

Por otra parte, el proceso de biosorción de $Cu(II)$ en discontinuo se ve favorecido con el aumento de la concentración inicial de cobre en disolución hasta alcanzar un valor constante de la capacidad de biosorción a concentraciones superiores a 100 mg/L. El modelo de Langmuir es el que mejor reproduce el equilibrio de la biosorción de $Cu(II)$ en discontinuo, obteniendo una capacidad de biosorción máxima de 9,44 mg/g.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la ayuda concedida mediante el Proyecto CTM2009-10294.

BIBLIOGRAFIA

1. Valente Nabais, J. M.; Laginhas, C.E.C.; Carrott, P.J.M. y Ribeiro Carrott, M.M.L.; Production of activated carbons from almond shell, *Fuel Processing Technology*, **92** (2), 234-240 (2011).
2. Urrestarazu, M.; Martínez, G.A. y Salas, M.C.; Almond shell waste: possible local rockwool substitute in soilless crop culture, *Scientia Horticulturae*, **103** (4), 453-460 (2005).
3. Naja, G.; Mustin, C.; Volesky, B. y Berthelin, J.; A high-resolution titrator: a new approach to studying binding sites of microbial biosorbents, *Water Research*, **39** (4), 579-588 (2005).
4. Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, **37** (18), 4311-4330 (2003).
5. Pagnanelli, F.; Vegliò, F. y Toro, L.; Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent

- materials used for heavy metal removal from aqueous solutions, *Chemosphere*, **54** (7), 905-915 (2004).
6. Pagnanelli, F.; Papini, M.P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Vegliò, F.; Biosorption of metal ions on *Arthrobacter sp.*: biomass characterization and biosorption modeling, *Environmental Science and Technology*, **34** (13), 2773-2778 (2000).
 7. Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrés, Y.; Ralet, M.C.; Thibault, J.F. y LeCloirec, P.; Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, **49** (1), 23-31 (2002).
 8. Yee, N.; Bennning, L.G.; Phoenix, V.R. y Ferris, F.G.; Characterization of metal-cyanobacteria sorption reactions: a combined macroscopic and infrared spectroscopic investigation, *Environmental Science and Technology*, **38** (3), 775-782 (2004).
 9. Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Vegliò, F. y Toro, L.; Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chemical Engineering Science*, **58** (20), 4709-4717 (2003).
 10. Martín-Lara, M.A.; Hernáinz, F.; Calero, M.; Blázquez, G. y Tenorio, G.; Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions, *Biochemical Engineering Journal*, **44** (2-3), 151-159 (2009).
 11. Chen, J.P.; Wang, L. y Zou, S.-W.; Determination of lead biosorption properties by experimental and modelling simulation study, *Chemical Engineering Journal*, **131** (1-3), 209-215 (2007).
 12. Lodeiro, P.; Barriada, J.L.; Herrero, R.; y Sastre de Vicente, M.E.; The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies, *Environmental Pollution*, **142** (2), 264-273 (2006).
 13. Bilba, K.; Arsene, M.A. y Ouensanga, A.; Study of banana and coconut fibers: botanical composition, thermal degradation and textural observations, *Bioresource Technology*, **98** (1), 58-68 (2007).
 14. Deng, S. y Ting, Y.P.; Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II), *Water Research*, **39** (10), 2167-2177 (2005).
 15. Martínez, M.; Miralles, N.; Hidalgo, S.; Fiol, N.; Villaescusa, I. y Poch, J.; Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*, **133** (1-3), 203-211 (2006).
 16. Say, R.; Birlik, E.; Denizli, A.; y Ersöz, A.; Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites, *Applied Clay Science*, **31** (3-4), 298-305 (2006).
 17. Li, N. y Bai, R.; Highly enhanced adsorption of lead ions on chitosan granules functionalized with poly(acrylic acid), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45** (23) 7897-7904 (2006).
 18. Teixeira Tarley, C.R. y Zezzi Arruda, M.A.; Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents, *Chemosphere*, **54** (7), 987-995 (2004).
 19. Machado, R.; Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N.; Removal of trivalent chromium(III) from solution by biosorption in cork powder, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77** (12), 1340-1348 (2002).
 20. Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Vegliò, F. y Toro, L.; Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chemical Engineering Science*, **58** (20), 4709-4717 (2003).
 21. Ruiz-Núñez, L.F.; Estudio preliminar de aprovechamiento de hueso de aceituna para biosorción de cadmio, Trabajo de investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2004).
 22. Baytak, S. y Turker, A.R.; The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III), *Talanta*, **64** (4), 938-945 (2005).
 23. Altun, T. y Pehlivan, E.; Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by walnut-, hazelnut- and almond-shells, *Clean*, **35** (6), 601-606 (2007).
 24. Kazemipour, M.; Ansari, M.; Tajrobehkar, S.; Majdazadeh, M. y Kermani, H.R.; Removal of lead, cadmium, zinc and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell and apricot stone, *Journal of Hazardous Materials*, **150** (2), 323-327 (2008).
 25. Basci, N.; Kocadagistan, E. y Kocadagistan, B.; Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by wheat shell, *Desalination*, **164** (2), 135-140 (2004).
 26. Ho, Y.; Removal of copper ions from aqueous solutions by tree fern, *Water Research*, **37** (10), 2323-2330 (2003).
 27. Ofomaja, A.E.; Naidoo, E.B. y Modise, S.J.; Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2-3), 909-917 (2009).
 28. Rathnakumar, S.; Sheeja, R.Y. y Murugesan, T.; Removal of copper(II) from aqueous solutions using teak (*Tectona grandis* L.f.) leaves, *Word Academic of Sciences, Engineering and Technology*, **56**, 880-884 (2009).
 29. Nasruddin, A.; Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using tempe, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Sains Malaysia, Malaysia (2002).
 30. Mashitah, M.D.; Sulfadhly, Z. y Bhatia, S.; Binding mechanism of heavy metals biosorption by *Pycnoporus sanguineus*, *Artificial Cells Blood Substitutes and Biotechnology*, **27** (5-6), 441-445 (1999).
 31. Belala, Z.; Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F. y Gwenaëlle, T.; Biosorption of copper from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste, *Environmental Chemistry Letters*, **9** (1), 65-69 (2011).
 32. Ofomaja, A.E.; Naidoo, E.B. y Modise, S.J.; Dynamic studies and pseudo-second order modelling of copper(II) biosorption onto pine cone powder, *Desalination*, **251** (1-3), 112-122 (2010).
 33. Özer, A.; Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran, *Journal of Hazardous Materials*, **141** (3), 753-761 (2007).
 34. Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24** (4), 1-39 (1898).
 35. Ho, Y.; Ng, J. y McKay, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review, *Separation & Purification Reviews*, **29** (2), 189-232 (2000).
 36. Ho, Y.S.; Huang, C.T. y Huang, H.W.; Equilibrium sorption isotherm for metals ions on tree fern, *Process Biochemistry*, **37** (12), 1421-1430 (2002).
 37. Volesky, B.; Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., Montreal-St Lambert, Quebec, Canada (2003).
 38. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, **40** (9), 1361-1403 (1918).

-
39. Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, **37** (18), 4311-4330 (2003).
 40. Freundlich, H.; Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, UK (1926).
 41. Redlich, O. y Peterson, D.L.; A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, **63** (6), 1024-1024 (1959).
 42. Nasernejad, B.; Zadeh, T.E.; Pour, B.B.; Bygi, M.E. y Zamani, A.; Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process Biochemistry*, **40** (3-4), 1319-1322 (2005).
 43. Wang, X. y Quin, Y.; Equilibrium sorption isotherms for Cu⁺² on rice bran, *Process Biochemistry*, **40** (2), 677-680 (2005).
 44. Feng, N.; Guo, X. y Liang, S.; Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, **164** (2-3), 1286-1292 (2009).
 45. Çay, S.; Uyanik, A. y Özasik, A.; Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology*, **38** (3), 273-280 (2004).
 46. Yao, Z.-Y.; Qi, J.-H. y Wang, L.-H.; Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell, *Journal of Hazardous Materials*, **174** (1-3), 137-143 (2010).
 47. El-Ashtoukhy, E.-S.Z.; Amin, N.K. y Abdelwahab, O.; Removal of lead(II) and copper(II) from aqueous solution using pomegranate peel as new adsorbent, *Desalination*, **223** (1-3), 162-173 (2008).
 48. Aksu Z. y Isoglu, I.A.; Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochemistry*, **40** (9), 3031-3044 (2005).
 49. Ozsoy, H.D. y Kumbur, H.; Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll, *Journal of Hazardous Materials*, **136** (3), 911-916 (2006).
 50. Aravindhnan, R.; Madhan, B.; Rao, J.R. y Nair, B.U.; Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79** (11), 1251-1258 (2004).
 51. Namasivayam, C. y Höll, W.H.; Chromium(III) removal in tannery waste waters using chinese reed (*Miscanthus sinensis*), a fast growing plant, *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, **62** (1), 74-80 (2004).
 52. Lyubchik, S.I.; Lyubchik, A.I.; Galushko, O.L.; Tikhonova, L.P.; Vital, J.; Fonseca, I.M. y Lyubchik, S.B.; Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **242** (1-3), 151-158 (2004).



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Industrial and Engineering Chemistry

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



Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent

G. Blázquez*, M.A. Martín-Lara¹, E. Dionisio-Ruiz¹, G. Tenorio¹, M. Calero¹

Department of Chemical Engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 February 2012

Accepted 19 March 2012

Available online xxx

Keywords:

Biosorption

Copper

Pine cone shell

Thermogravimetric analysis

Vegetable waste

ABSTRACT

Pine cone shell (PCS), a vegetable solid waste has been used as effective and efficient biosorbent for the removal of Cu(II) from aqueous solutions. The biosorbent was characterized by elemental analysis, potentiometric titrations, surface area and pore size distribution and FTIR analyses. Batch adsorption experiments were carried out as a function of solution pH, particle size, biosorbent dosage, contact time, and initial metal ion concentration. Then, equilibrium isotherms and kinetic data parameters were evaluated. Equilibrium data agreed well with Langmuir isotherm model. The biosorption capacities of PCS for Cu(II) were determined at 25 °C with the Langmuir model as 6.81 mg/g. The kinetics data fitted well into the pseudo-second-order model with correlation coefficient greater than 0.99. Also, dynamic biosorption studies were carried out using a packed-bed column and the main column parameters were determined. Pine cone shell was shown to be a promising biosorbent for Cu(II) removal from aqueous solutions. Finally, the pyrolysis characteristics of native PCS and Cu-loaded PCS were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) in order to study the possible recycling of PCS after its use as biosorbent of copper.

© 2012 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Agroindustrial biomass has been known to readily adsorb metal ions [1–18]. The ability of metal uptake by these biomasses (known as biosorption) has caught great attention due to its potential to provide an effective and economic means for the remediation of heavy-metal-polluted wastewater. Biosorption can be defined as the ability of inactive and dead biomasses to remove heavy metals from aqueous solutions through physical–chemical pathways of uptake. To enhance the applicability of biosorption in wastewater treatment, it is of importance to identify more agroindustrial biosorbents that could uptake metals with high efficiency and specificity and also to design better bioprocesses that effectively remove or recover heavy metals from aquatic systems.

Previous work showed that pine cone shell (PCS) is able to selectively adsorb heavy metals. For example, Ofojama and Naidoo [19], in their studies, examined the effect of surface modification

on the biosorption kinetics of lead(II) ions onto raw and NaOH modified pine cone powder. Also, these authors studied the kinetic behavior of the copper(II)–pine cone powder system with the variation of several process variables including solution pH, initial concentration and temperature [20]. These authors also treated pine cone powder with KOH and their studies revealed that KOH treated pine cone powder had a higher capacity for copper(II) than untreated pine cone shell [21]. In other investigation, the variation caused by the NaOH modification of pine cone powder on the kinetics and diffusion of lead(II) and copper(II) ions onto the pine cone powder surface was investigated [22,23]. Other authors, Argun et al. [24], in their paper describes activation of pine cone with Fenton reagent and determines the removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solution obtaining excellent results. Also, Can et al. [25] and Uzun et al. [26] studied the biosorption of nickel(II) and chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, respectively.

On the other hand, biomass thermochemical conversion technologies, such as pyrolysis, gasification and combustion, are currently being used for the world's bioenergy production. Agricultural residues were estimated to have a high potential for the development of bioenergy industries in numerous countries. The potential use of PCS as a source of energy was investigated by Haykiri-Açma [27]. The results suggested that PCS can be used as a source of renewable energy.

* Corresponding author. Tel.: +34 958 240770; fax: +34 958 248992.

E-mail addresses: gblazque@ugr.es (G. Blázquez), marianml@ugr.es (M.A. Martín-Lara), elenadionisioruiz@hotmail.com (E. Dionisio-Ruiz), gtenorio@feugr.ugr.es (G. Tenorio), mcaleroh@ugr.es (M. Calero).

¹ Tel.: +34 958 243311; fax: +34 958 248992.

Although many authors studied the biosorption of heavy metals by agroindustrial waste, there are not works concerning the recycling of exhausted biosorbent, for example, by means of pyrolysis, gasification or combustion for production of energy. The majority of the works found in literature focus on the study of the biosorption of heavy metals by agroindustrial biomass or the combustion of agroindustrial biomass but not both processes altogether.

In this study, the biosorption characteristics of pine cone shell for copper were investigated but also its possible recycling as combustible after using it as biosorbent. First, the biomass characterization was carried out by different ways such as potentiometric titration and IR analysis. The purpose was the identification of the active sites on cell wall as guidance for the choice of the possible mechanisms operating (physical adsorption, complexation, ionic exchange, surface micro-precipitation). Then, the kinetics of batch copper biosorption and effects of environmental factors on biosorption were systematically examined. On the other hand, a major consideration preceding the implementation of any biosorption operation is the equilibrium distribution of ionic components between the solid and liquid phases for a particular biosorption system; so, aspects of biosorption equilibrium using PCS were evaluated. The efficiency of the biosorption of copper in a fixed-bed column was also determined to further evaluate the feasibility of applying this biomass in practical heavy-metal removal processes. Finally, a relatively new concept that includes the recycling of Cu-loaded PCS as alternative (renewable) combustible was studied. It could contribute to the total exploitation of this vegetable waste.

2. Materials and methods

2.1. Biosorbent preparation

PCS was provided by Carsan Biocombustibles S.L. factory from Granada (Spain). The solid was milled with an analytical mill (IKA MF-10) and all fractions below 1 mm were chosen for the characterization and biosorption tests without any pre-treatment.

2.2. Preparation of Cu(II) solutions

The aqueous solutions of Cu^{2+} were prepared using $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A stock solution (500 mg/L) of Cu^{2+} was prepared by dissolving the required quantity of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in distilled water. It was further diluted to obtain standard solutions. For all of the biosorption experiments, a Cu^{2+} solution containing 10–300 mg/L was prepared and used. The pH of the solution was adjusted using HCl and NaOH solutions.

2.3. Characterization tests

2.3.1. Organic elemental analysis

To obtain information about the elemental compositions of the biosorbents, the C, H, N, and O contents of PCS were measured. The percentages of carbon, hydrogen, and nitrogen were determined using an EA 1108 CHNS elemental analyzer (Fison's Instruments). The oxygen content was obtained indirectly by difference.

2.3.2. Potentiometric titrations

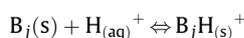
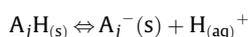
Potentiometric titration measurements were carried out using an automated titrator (Metrohm 794 Basic Titrino). Biosorbent suspensions of biosorbents (2 g in 50 mL of deionized water) were fluxed by N_2 to remove CO_2 , and titrated by standard solutions of NaOH 0.1 N (basic branch) and HCl 0.1 N (acid branch). After each addition of titrant (NaOH or HCl), the pH of suspension was allowed to reach equilibrium under magnetic stirring and then measured by a pH meter.

2.3.2.1. *Titration modeling.* Titration data were reported as charge concentration in the solid phase (Q , mol/g) versus solution pH:

$$Q = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \cdot V_T}{m} \quad (1)$$

where C_a (M) and C_b (M) are the acid and base concentrations for each titrant addition, respectively, and V_T (L) is the total suspension volume after each titrant addition ($V_T = V_o + V_t$), where V_o and V_t are the initial volume and the titrant volume, respectively.

Biosorbent charge can be both negative and positive, negative when active sites in the dissociated form are negatively charged (reaction A), and positive when the active sites in the dissociated form are neutral and after proton binding become positive (reaction B):



Heterogeneity of acid–base groups in natural matrices can be represented by a continuous approach [28], introducing a probability density function for the logarithm of the reaction equilibrium constant $K_{i,j}$ of the active sites, such as the quasi-Gaussian distribution of Sips [29]:

$$f(\log K_{i,j}) = \frac{\ln(10) \cdot \sin(m\pi)}{\pi \cdot [(K_{i,j}/\tilde{K}_{i,j})^{-m_{i,j}} + 2 \cdot \cos(m\pi) + (K_{i,j}/\tilde{K}_{i,j})^{m_{i,j}}]} \quad (2)$$

where $K_{i,j}$ is the median value of the distribution and $m_{i,j}$ ($0 < m < 1$) is a parameter related to the shape of the distribution.

Dependence of charge concentration in the solid phase on solution pH can be then represented by the following model in which n -types of distributed acidic sites and m -types of basic sites were hypothesized [1,2]:

$$Q = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + ([\text{H}^+]/\tilde{K}_{A,j})^{m_{A,j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + (1/\tilde{K}_{B,j} \cdot [\text{H}^+])^{m_{B,j}}} \quad (3)$$

where $[A_j]_T$ (mol/g) is the maximum charge on solid for the j th acidic site type, characterized by a median value of reaction constant $K_{A,j}$ and a shape parameter $m_{A,j}$ and $[B_j]_T$ (mol/g) is the maximum charge on solid for the j th basic site type, characterized by a median value of protonation constant $K_{B,j}$ and a shape parameter $m_{B,j}$.

2.3.3. pH drift

This method is usually used to measure the pH at which the biosorbent surface carries no charge (i.e., the point of zero charge or PZC). For pH drift tests, a plot of initial pH versus equilibrium pH following biosorbent addition is constructed, and the PZC is determined as the point at which no change in solution pH occurs.

Solution preparation and pH measurements were performed in a flask at constant temperature. PCS samples (2 g) were contacted with 50 mL of distilled water in 100 mL flasks. The pH of each solution was adjusted using NaOH and HCl such that initial pH values ranged from approximately 3 to 11 for each biosorbent. Blank samples without biosorbent were also prepared at the same initial pH values. The bottles were shaken, and allowed to equilibrate for 2 h. Following equilibration, a second pH reading was taken. A plot showing the initial pH versus the final pH was prepared for each sorbent. The pH_{PZC} was determined as the point at which no change in solution pH occurred during the equilibration period.

2.3.4. FTIR analysis

An IR analysis was performed with a Fourier Transform Infrared Spectrometer (PerkinElmer, Spectrum 65) to identify the chemical groups present in the biosorbent and complete the study of the functional groups.

2.3.5. Surface area and pore size distribution

Mercury intrusion porosimetry (MIP) was generated using a mercury porosimeter (Quantachrome, model Poremaster 60). An arbitrary mercury contact angle of 140° and a surface tension of 480 dyn/cm were used to calculate pore size distribution (PSD) data from the mercury intrusion–extrusion curves.

2.4. Batch biosorption experiments

2.4.1. Effect of pH solution

The effect of pH on the adsorption capacity of PCS was investigated using solutions of 10 mg/L of metal ion concentration at pH range of 3–10 at 25 °C. 0.5 g of biosorbent was added to 50 mL of Cu(II) solutions. Flasks were agitated on a shaker for 100 min to ensure that equilibrium was reached. Then the mixture was centrifuged and filtrated and finally, the Cu²⁺ in the remaining solution was analyzed in an Atomic Absorption Spectrometer (PerkinElmer, model AAnalyst 200).

The percentage of removal of Cu(II) was calculated using the following equation:

$$\text{Removal (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

The amount of metal uptake was obtained by the following equation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (5)$$

where q_e (mg/g) is the amount biosorbed at equilibrium, C_0 (mg/L) and C_e (mg/L) are the initial and the equilibrium concentration, respectively while m (g) is the mass of biosorbent and V (L) is the volume of solution.

Also blank tests were performed using the same conditions but without biosorbent.

2.4.2. Effect of particle size

To assess the effect of particle size on copper biosorption, different ranges (<0.250 mm, 0.250–0.355 mm, 0.355–0.500 mm, 0.500–0.710 mm, 0.710–1 mm, >1 mm) were used at an initial pH of 5, temperature of 25 °C and initial copper concentration of 10 mg/L.

2.4.3. Effect of biosorbent dosage

To study the effect of biosorbent dosage on copper biosorption, the mixture of copper solution and biomass was prepared as described in Section 2.4.1, with varying biomass concentration i.e. 1, 5, 10, 20 and 40 g/L. The samples were then subjected to the procedure described in Section 2.4.1.

2.4.4. Effect of contact time. Kinetic studies

Kinetic tests of Cu²⁺ biosorption were carried out in an encased reactor furnished with a thermostat jacket at 25 °C and agitated in a shaker for various contact times (from 1 to 100 min) with an initial metal ion concentration of 10 mg/L, a biosorbent concentration of 10 g/L and a pH of 5.

2.4.5. Effect of initial copper concentration. Equilibrium studies

Equilibrium isotherm studies were conducted at 25 °C with a constant amount of biosorbent (10 g/L), at a constant pH of 5 for

over 100 min, and for an initial metal concentration between 10 and 300 mg/L to evaluate the copper biosorption capacity of PCS.

2.5. Dynamic biosorption

The column study was conducted using an in a jacket glass column having an internal diameter of 15 mm and a length of 230 mm. To enable a uniform inlet flow of the solution into the column, glass beads of 5 mm diameter were placed to attain a height of 4.4 cm and 13.4 cm (5 g and 15 g of PCS, respectively). The glass beads layer at the bottom of the column helped in even distribution of the copper solution through the top of the column and also prevented washing away of the biosorbent at the bottom. The copper solution of 100 mg/L was pumped through the bottom of the column at a constant flow rate of 6 mL/min by means of a peristaltic pump. The pH of the copper solution was maintained at 5. Column effluent samples were collected at frequent time interval and analyzed for effluent copper concentration until the column achieved breakthrough, (i.e. effluent to influent concentration of 0.90 or higher).

2.6. Thermogravimetric analysis

The experiments were carried out in a Model STA6000 PerkinElmer thermobalance, controlled by a PC.

The experimental procedure required two phases. During the first phase, the atmosphere used was N₂ with a flow rate of 20 mL/min. In that stage, a typical sample mass 40 mg was heated from 30 °C to 850 °C at 20 °C/min. When the desired temperature (850 °C) was reached, the atmosphere was changed from inert (N₂) to oxidative (O₂) and temperature was hold for 30 min at 850 °C for the burnout of any remaining carbon in the residue.

For analyzing the produced gases, TG–FTIR runs were carried out in a thermobalance Model STA6000 coupled to a Spectrometer IR Model Spectrum 65 PerkinElmer apparatus with the same operating conditions.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the biosorbents

3.1.1. Elemental analysis

The elemental analyses and percent moisture content of PCS are presented in Table 1. Elemental analysis results showed that PCS has an elemental composition consisting mainly of carbon and oxygen. The moisture content was of 9.07%. This low moisture content facilitates the preparation of this solid as biosorbent, since they require no drying before to use.

3.1.2. Surface area and pore size distribution

Table 1 summarizes the BET surface area, total pore volume and average pore width of PS samples. The results show that the PCS pores are mesopores with an average pore width of 45.5 Å and total pore volumes of 1.344 cm³/g.

3.1.3. Potentiometric titrations

Biosorbent of this work are characterized by a certain degree of surface chemical heterogeneity, which is related to the presence of different functional groups, such as carboxyl, phenolic and so on. The content of these groups varies, depending on the nature of biosorbent. These functional groups are important in determining the acidity/basicity of biosorbent surfaces in aqueous dispersion.

In this work, acid–base properties of the active sites of PCS were determined by potentiometric titrations and represented by a continuous model accounting for two main kinds of active sites [1,2].

Table 1
Characteristics of PCS.

% Moisture content	Elemental analysis				
	% C	% H	% N	% S	% O
9.07	46.81	7.44	0.27	<0.1	45.43
BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)		Pore diameter (Å)		
0.647	1.344		45.4		
pH _{PZC}					
pH drift	Potentiometric titration				
5.52	5.64				

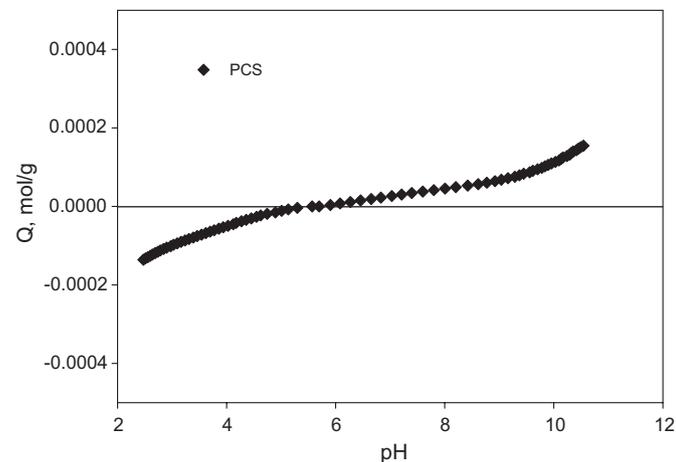
**Fig. 1.** Potentiometric titration data for pine cone shell (PCS) plotted as surface negative charge versus pH.

Fig. 1 shows an acid–base titration of a 40 g/L suspension of the PCS. The presence of biosorbent imparts a significant buffering capacity to the water. This buffering is due to the presence of active functional groups on the sorbent surface, which consume added acid or base by taking or losing their protons.

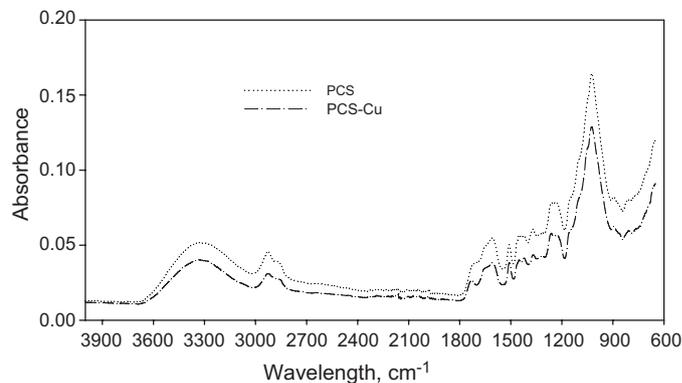
The binding model for PCS proposed in this work contains a number of assumptions but relies ultimately on experimental data: (i) As the PCS suspension shows relatively weak inflection points, the existence of several functional groups with an overlapping range of pH over which they protonate or deprotonate is assumed, (ii) As positive and negative values of Q are obtained, the presence of two sites (one acid and one basic) was postulated. Reactions for these sites were included in the equilibrium model (see Section 2.3.2.1).

A non-linear regression of the experimental data was performed to determine the adjustable parameters that are characteristic of each site: site concentration ($[A]_T$ or $[B]_T$, position (K_H) and shape of the affinity distribution (m_A or m_B) (Table 2).

The concentrations of acid sites are higher than that of basic sites. The parameter's values suggest that the biosorbent is characterized by a concentration of carboxylic groups (the carboxylic hypothesis seems to be reasonable considering literature data of the acidic constants of carboxylic acids ($pK_H \approx 3-5$)).

Table 2
Average pK values and proton binding site concentrations for titrations of PCS performed at 25 °C.

$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	pK_A	ΔpK_A	pK_B	ΔpK_B	m_A	Δm_A	m_B	Δm_B	SSR, mol ² /g ²	r^2
1.73×10^{-4}	1.40×10^{-5}	1.41×10^{-4}	1.09×10^{-5}	4.11	0.13	-9.73	0.15	0.56	0.07	0.50	0.05	5.62×10^{-9}	0.990

**Fig. 2.** The FTIR spectra of native PCS and PCS after copper biosorption.

This observation is consistent with results from previous studies on agricultural wastes [1–3,30].

3.1.4. pH_{PZC}

The point of zero charge of PCS surface was assessed as by both pH drift and potentiometric titration methods. Table 1 summarizes the pH_{PZC} results. In general, the two titration methods provided similar results. The data for the PCS samples illustrate that the surface exhibited a slightly acidic character.

3.1.5. Infrared spectroscopy

IR has played an important part in the investigation of biosorbent surface chemistry. Direct information on the presence of surface functional groups can be obtained from IR studies. FTIR spectra before and after copper biosorption are presented in Fig. 2.

FTIR results revealed very similar spectra for OS and PB, which confirmed that both have similar functional groups. For both OS and PB, a broad adsorption band at 3324 cm⁻¹ can be assigned to O–H stretching vibration. The width of this band indicates the presence of strong hydrogen bonds [31,32]. The peak appearing at 2929 cm⁻¹ can correspond to an aliphatic C–H bond [31–33]. Also both samples exhibited peaks at 1610 cm⁻¹ (strong and asymmetric) which can be assigned to the asymmetric stretching of the carboxylic C=O double bond and peaks around 1460–1420 cm⁻¹ (weaker and symmetric) which can be attributed to the C–O bond in carboxylic groups [31,33,34]. The peak at about 1510 cm⁻¹ may be due to the presence of aromatic rings or rings with C=C bonds [4,35]. Some peaks in the 1370–1310 cm⁻¹ range are difficult to be attributed but could be assigned to C–O stretching in O=C=O structures, the deformation vibration of surface hydroxyl groups, also to C–N of amides or even deformation of C–H bonds [5,31,36]. The peaks at wave number 1260–1230 cm⁻¹ are assigned to the C–O stretching groups from the carboxylic acid or due the coupling of the stretching band of C–N and the bending band of N–H [5,37]. Peak at 1030 cm⁻¹ can be caused by alcoholic C–O bonds and C–N bonds [34,35]. Finally, peaks about 900–800 cm⁻¹ can be assigned to C–H_n aliphatic or aromatic bonds [33].

On the other hand, changes in the FTIR spectra were observed after copper biosorption. The intensity clearly decreased after Cu²⁺ biosorption. It suggests that there may be an ion exchange or complexation process, and metal, more voluminous, somehow prevents the vibration of the bonds [38,39]. The bands which are

more modified are 3324, 2929, 1370, 1233 and 802 cm^{-1} , indicates interaction of bound metals with carboxyl, hydroxyl and amino groups.

3.2. Batch biosorption

3.2.1. Effect of pH

The pH plays an important role in the adsorption process by affecting the surface charge of sorbent, the degree of ionization and speciation of the sorbate. Therefore, preliminary experiments have been performed to find out the optimum pH for maximizing the copper removal.

For discerning between biosorption and metal precipitation, blank tests (without biosorbent) were carried out. The results (Fig. 3a) showed that Cu^{2+} is the main specie presents at pH values lower than approximately 6. However, when the pH exceeds 6, concentration of Cu^{2+} in solution, C_f , decreases and precipitation was observed. In order to confirm these results, a chemical equilibrium program was used to calculate the speciation of copper in the aqueous solution, based on thermodynamic data, as a function of solution pH and for total salt concentration of 10 mg/L (Fig. 3b). The effect of pH in the solutions on the removal efficiency of Cu(II) was studied at different pH ranging from 3 to 6 and results are shown in Fig. 4. A sharp increase in the copper removal from 25.3% to 73.3% occurred when the pH values of the solutions changed from 3 to 6. The low removal efficiency at low pH is apparently due to the presence of higher concentration of H^+ in the solution which compete with the Cu(II) ions for the sorption sites of the biosorbents. With the pH increasing, the H^+ concentration

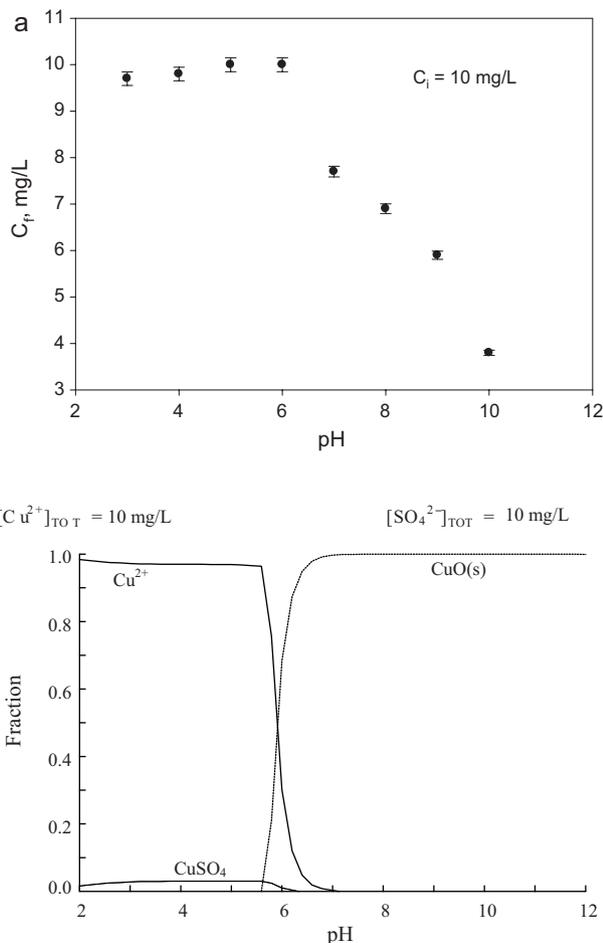


Fig. 3. Effect of pH on the speciation of copper in solution (metal ion solubility). (a) Experimental tests; (b) Medusa software.

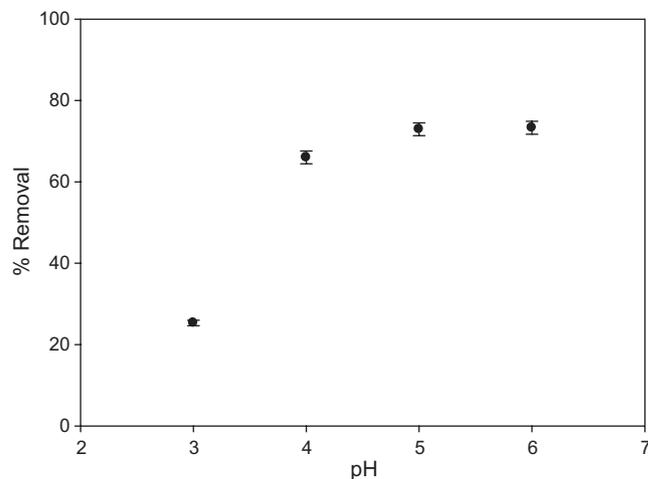


Fig. 4. Effect of pH on the biosorption of Cu(II) onto PCS (initial metal concentration 10 mg/L; biosorbent concentration 10 g/L; temperature 25 °C).

decreases leading to increased Cu(II) uptake. Another plausible explanation for these results can be provided on considering the point of zero charge of biosorbents. The pH dependence of metal uptake could be related also to the ionic states of the functional groups of the biomass. At a pH below pH_{pzc} , the surface of the biosorbents is positively charged due to protonation. This protonation effect is more pronounced at low pH values due to the presence of high concentration of H^+ ions in the solution and results in more unfavorable for Cu(II) biosorption at a lower pH value owing to the electrostatic repulsion between both positively charged sorbent surface and the metal ions. So pH 5 was selected as optimum pH for Cu(II) biosorption.

3.2.2. Effect of the sorbent particle size

The particle size range of the biosorbents was determined by passing 100 g of PCS through different sieves and shaken for 10 min with a bottom pan in place to collect samples finer than the meshes. Table 5 shows the particle size distribution against the biomass particle size of PCS. Percents of copper removal are also given in Table 3. Experimental results showed that the effect of particle size in the removal percentage is low. Moreover, according to the size distribution, more than 50% of particles have sizes higher than 0.710 mm. Therefore, a particle size <1.00 mm without separation into fractions was selected to this experimental study in order to decrease the future cost of biosorbent preparation.

3.2.3. Effect of biosorbent dosage

To investigate the effect of biosorbent dosage on biosorption, the experiments were conducted with constant copper concentration (10 mg/L), and samples with different biosorbent dosages ranging from 1 to 40 g/L (solid/liquid) were used under the constant temperature 25 °C and pH 5. The results are given in Fig. 5

Table 3

Particle size distribution of PCS and effect of particle size on biosorption of copper at pH 5 and 25 °C.

Size, mm	% Mass	% Copper removal
>1.000	15.51	70.11
1.000–0.710	41.11	78.10
0.710–0.500	13.92	78.06
0.500–0.355	7.22	80.00
0.355–0.250	5.07	79.39
<0.250	15.11	80.30

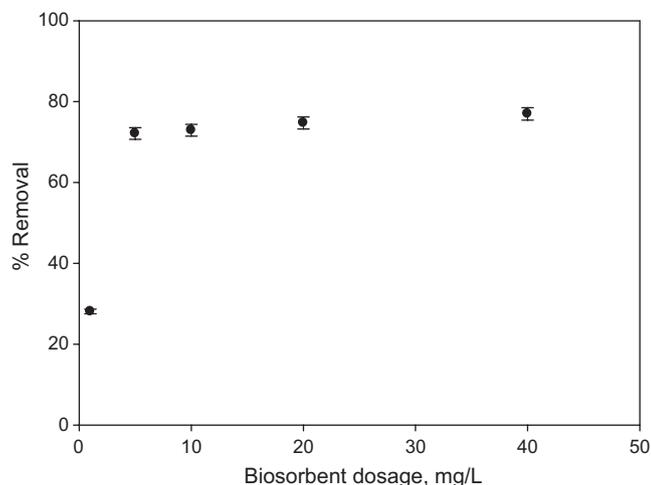


Fig. 5. Effect of biosorbent dosage on the biosorption of Cu(II) onto PCS (initial metal concentration 10 mg/L; temperature 25 °C; pH 5).

and show that the removal percentage of Cu(II) ions increases as the biosorbent amount increases of 1–5 g/L and then becomes constant. This effect could be explained by the increase in the total functional groups present for biosorption of copper. But, to ensure the maximum percentage of copper removed was reached, the adsorbent dosage was selected as 10 g/L in all the experiments.

These results are in good accordance to those obtained by other researches studying the copper biosorption on different biomaterials [6,38–40].

3.2.4. Effect of contact time. Kinetics studies

Depending on the system used, the contact time of the sorbate with the sorbent is of great importance. Fig. 6 shows the amount of copper biosorbed as a function of time. The biosorption process can be divided into two stages, the initial rapid phase and the slow phase. The first phase (time lower than 20 min) was fast and in it occurs most of the biosorption of copper. After, at slow phase, the rate of copper removal slowed down and a relatively small part of the biosorption is produced. Then, equilibrium was reached (before 60 min) and beyond the 100 min of contact time, the uptake did not change significantly.

Most researchers relate the initial rapid phase to passive physical adsorption or ion exchange at biosorbent surface [41,42] while the subsequent slower phase may involve other biosorption

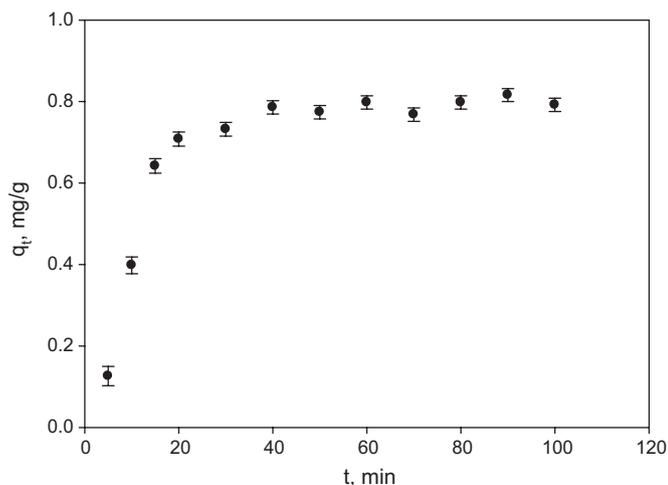


Fig. 6. Effect of contact time on the biosorption of Cu(II) onto PCS (initial metal concentration 10 mg/L; biosorbent concentration 10 g/L; temperature 25 °C; pH 5).

Table 4

Pseudo-second-order rate parameters for biosorption of copper by PCS.

Experimental $q_{e,exp}$, mg/g	Pseudo-second-order			
	$q_{e,calc}$, mg/g	h , mg/g min	k_2 , g/mg min	r^2
0.816	0.832	0.0716	0.0817	0.956

mechanisms containing microprecipitation, complexation etc. [42].

The results are similar to those obtained by other researchers. Altun and Pehlivan [39], found an equilibrium time between 20 and 60 min for copper biosorption by walnut, hazelnut and almond shell; Ho [38] indicated that the equilibrium time for biosorption of copper from tree fern is less than 60 min; Ofomaja et al. [23], indicated that the time needed to reach equilibrium in copper biosorption by pine cone powder is less than 15 min.

3.2.4.1. Biosorption kinetics. Pseudo-second-order model has been used for testing kinetic experimental data. The pseudo-second-order model proposed by Ho and McKay [43] was based on the assumption that the adsorption follows second-order chemisorption. The pseudo-second-order equation can be expressed as

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

where q_e (mg/g) and q_t (mg/g) are the biosorbed amount at equilibrium and time t (min), respectively, and k_2 is the rate constant in the pseudo-second-order biosorption process (g/mg min).

Integrating this equation between the boundary conditions $t = 0$, $q_t = 0$ and $t = t$, $q_t = q_t$, and rearranging,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

where $h = k_2 \cdot q_e^2$ is the initial biosorption rate (mg/(g min)) for the pseudo-second-order adsorption. The values of k_2 , h and q_e were calculated from the plot of t/q_t versus t and they are listed in Table 4.

By observing the fitting result by pseudo-second-order kinetic model, this model seems to give a very good representation (correlative coefficient >0.99). Moreover, calculated q_e values from pseudo-second-order model agree quite well with experimental data.

3.2.5. Effect of initial copper concentration. Equilibrium studies

The biosorption of Cu^{2+} ions was carried out at different initial Cu^{2+} ion concentrations ranging from 10 to 300 mg/L at pH 5 and 100 min of contact time. The results are presented in Fig. 7, and the study showed that as higher was the initial metal ion concentration, more metal ion was adsorbed per unit weight at equilibrium. A higher initial concentration provides an important initial force to overcome pollutant mass transfer resistances between the aqueous and solid phases.

3.2.5.1. Biosorption equilibrium. The biosorption isotherm indicates how the sorbate molecules distribute between the liquid phase and the solid phase at equilibrium. The analysis of the isotherm data by fitting them to different isotherm models is an important step to find the suitable model that can be used for design purpose. In this research, biosorption isotherm study was carried out on two well-known two-parameter isotherms: Langmuir [44] and Freundlich [45].

- Langmuir isotherm

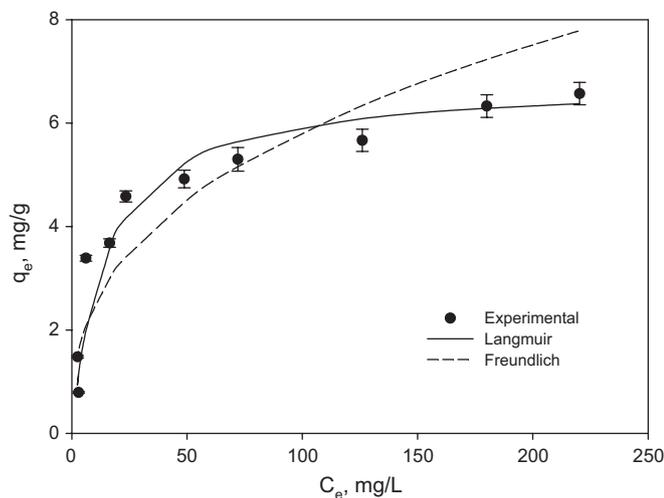


Fig. 7. Langmuir and Freundlich plots for Cu(II) ion biosorption by PCS (biosorbent concentration 10 g/L; temperature 25 °C; pH 5).

This isotherm represents the equilibrium distribution of metal ions between the aqueous and solid phases following Eq. (8)

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (8)$$

where q_m is the maximum copper uptake under the given conditions (mg/g) and b is a coefficient related to the affinity between the sorbent and sorbate which is related to the energy of adsorption through the Arrhenius equation.

The Langmuir isotherm is based on these assumptions: (a) metal ions are chemically adsorbed at a fixed number of well-defined sites; (b) each site can only hold one ion; (c) all sites are energetically equivalent; and (d) there is no interaction between the ions.

Kratochvil and Volesky [46] reported that qualities of a good biosorbent include a high q_m value and a high value for the constant b . High values of b can be seen in an isotherm with a steep initial slope, indicating a high affinity of the sorbate for the sorbent.

As seen from Fig. 7, the biosorbent fit quite well into the Langmuir model. The correlation coefficients were high as shown in Table 5. The maximum biosorption capacity of PCS is found to be 6.81 mg/g and the value of b is 0.067 L/mg.

Table 6 summarizes the comparison of Cu(II) adsorption capacities (q_m) by various agricultural by-products. PCS present a good biosorption capacity, reflecting a promising future for its utilization in copper ion removal from aqueous solutions.

Hence, in order to understand whether the adsorption of Cu(II) ions by PCS is favorable or not, the essential characteristic

Table 5
 The comparison of the Langmuir and Freundlich constants obtained from biosorption isotherms of Cu(II) ions by PCS.

Langmuir		
q_m , mg/g	b , L/mg	r^2
6.808	0.067	0.993
Freundlich		
K_F , (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	r^2
1.064	2.71	0.785

Table 6
 Comparison of copper biosorption capacity (mg/g) by various biosorbents.

Biosorbent	q_m , mg/g	Temperature, °C/pH	Reference
Cashew nut shell	20.00	30/5.0	SenthilKumar et al. [7]
Chestnut shell	12.56	20/5.0	Yao et al. [8]
	12.42	30/5.0	
	12.32	40/5.0	
	4.80	40/4.8	
Eucalyptus Charcola	5.79	35/7.0	Mulgund et al. [9]
KOH treated pine cone powder	26.32	18/5.0	Ofojama et al. [21]
Natural clayey soil	4.41	37/5.5	Saha et al. [47]
Pomegranate peel	1.32	26/5.8	El-Ashtoukhy et al. [11]
Tamarind fruit nut testa	85.4	25/5.0	Priya et al. [10]
Pine cone powder	6.80	18/5.0	Ofojama et al. [6]
Pine cone shell	6.81	25/5.0	In this work

of the Langmuir isotherm, expressed in terms of a dimensionless separation factor or equilibrium parameter, R_L , was determined [48]. This equilibrium parameter R_L is defined by

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (9)$$

where b is the Langmuir isotherm constant (L/mg) and C_0 is the initial Cu(II) ion concentration (mg/L). The value of the parameter indicates the nature of the isotherm accordingly as: while $R_L > 1$ indicates unfavorable biosorption and $R_L = 1$ shows a linear isotherm; $0 < R_L < 1$ indicates a highly favorable biosorption and $R_L = 0$ shows an irreversible nature of biosorption.

The separation factor R_L for the Langmuir mode1 equations at pH 5 was greater than zero and less than one indicating that the Langmuir isotherm was favorable for describing the biosorption of copper by PCS. Results (data not shown) also indicates that the biosorption is more favorable for the higher initial Cu(II) ion concentrations than for the lower ones. It is thus apparent that the biosorption of Cu(II) ions on PCS is favorable within the experimental conditions studied.

• Freundlich isotherm

The Freundlich isotherm model assumes that the removal of metal ions occurs on a heterogeneous adsorbent surface, and the model can be applied for multilayer sorptions. The Freundlich model has the form [45];

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

where K_F is the equilibrium constant indicative of adsorption capacity (mg/g) and $1/n$ is an empirical parameter related to the adsorption intensity.

The characteristic parameters for the Freundlich adsorption model have been determined and they are reported in Table 5. The n parameter from the Freundlich isotherm was greater than unity indicating a favorable biosorption process [49]. However, experimental data fitted better to Langmuir model. They were worse fitted to Freundlich adsorption isotherm as it was evidenced from the lower value of R^2 (0.785).

3.3. Dynamic biosorption

A column study was conducted for 220 min using a copper solution with an influent concentration of 100 mg/L, an influent pH of 5 and a flow rate of 6 mL/min. The plots of the ratio of effluent to influent copper ion concentration (C_0/C_f) versus time (break-through curves) for two bed depth 4.4 and 13.4 cm (5 g and 15 g of

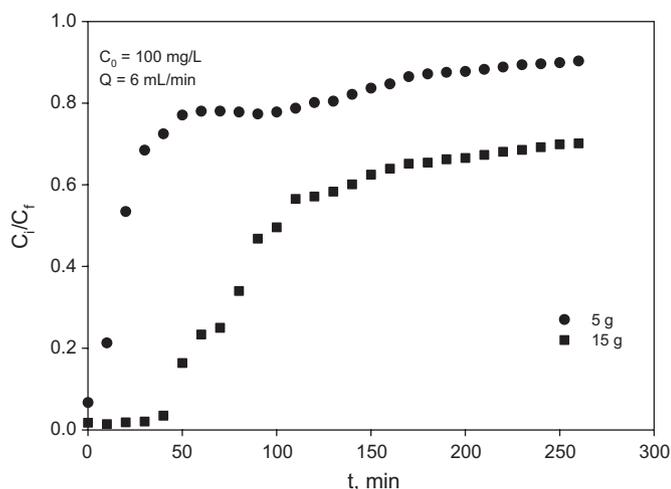


Fig. 8. Plot of effluent to influent copper concentration ratio versus time at two heights of 4.4 cm and 13.4 cm (5 g and 15 g of PCS, respectively) (flow rate 6 mL/min; influent pH 5; influent metal concentration 100 mg/L).

biosorbent mass, respectively) are shown in Fig. 8. The main parameters of the column were calculated and reported in Table 7.

The volume of the effluent, V_{ef} (mL), can be calculated through the following equation

$$V_{ef} = Qt_{total} \quad (11)$$

where t_{total} is the total time in min, Q is the flow rate which circulates through the column in mL/min.

The area under the breakthrough curve represents the total mass of metal biosorbed, q_{total} , in mg, for a given feed concentration and flow rate and it can be determined by integration,

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_R dt \quad (12)$$

where C_R is the concentration of metal removal in mg/L.

The total amount of metal ions sent to the column, in mg, can be calculated from the following expression,

$$m_{total} = \frac{C_0 Qt_{total}}{1000} \quad (13)$$

and the total metal removal (%) can be calculated from the ratio of metal mass biosorbed (q_{total}) to the total amount of metal ions sent to the column (m_{total}) as,

$$\%R = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (14)$$

The amount of metal biosorbed at equilibrium or biosorption capacity, q_e (mg of sorbed metal/g of sorbent), and the equilibrium metal concentration, C_e (mg/L), can be determined using the following equations,

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad (15)$$

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{ef}} \times 1000 \quad (16)$$

where m is the mass of sorbent in g.

Table 7

Column data and parameters obtained at a flow rate of 6 mL/min, at an inlet Cu(II) concentration of 100 mg/L and at pH of 5.

Biosorbent mass, mg	V_{ef} , mL	t_b , min	q_{total} , mg	m_{total} , mg	q_e , mg/g	C_e , mg/L	R , %
5	1560	–	40.47	179.77	8.09	89.39	22.51
15	1560	5	85.77	159.87	5.71	47.50	53.65

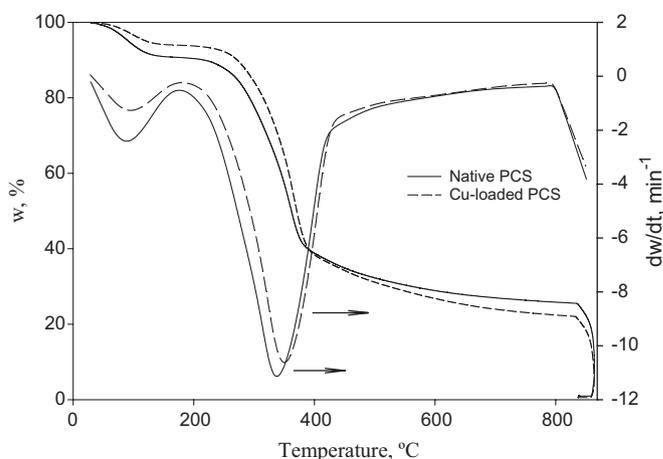


Fig. 9. TGA and DTG profile of native PCS and Cu-loaded PCS.

The total mass of metal biosorbed significantly increases by increasing the bed depth. However, the biosorption capacity at equilibrium decreases from 8.09 mg/g for a bed depth of 4.4 cm to 5.71 mg/g for a bed depth of 13.4 cm. It could be because the amount of biosorbent used to treat the same volume of effluent increases. Also, the breakthrough time (t_b , the time at which outlet Cu(II) concentration reached approximately 1 or 2 mg/L) enhances as bed depth increases as it was expected.

On the other hand, comparing the batch and column study, column experiment can produce greater copper removal. The explanation is that batch experiment is driven at a concentration of adsorbate in solution which decreases as the experiment progresses while in column operation adsorbent is continuously in contact with a relatively constant concentration of adsorbate [50].

3.4. Recycling of PCS after copper biosorption as a source of renewable energy

Recycling of PCS is an important subject not only from a waste treatment perspective but also from the recovery aspect of energy. The need for sustainability, energy security and the need to address global warming will limit the use of fossil fuels for power generation in the future. Alternative (renewable) energy technologies have emerged and are currently under investigation. Among these, biomass has a large potential to contribute towards this future renewable energy resources and extensive research is underway for converting it into energy and chemicals. This paragraph analyses the possibility of utilization of Cu-loaded PCS as a source of renewable energy comparing its pyrolysis characteristics as those of native PCS.

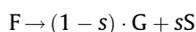
Thermal decomposition of native PCS and Cu-loaded PCS was performed under non-isothermal conditions and under a constant heating rate of 20 °C/min. The mass of the sample as a function of temperature can be shown in Fig. 9. From TG data, DTG data can be obtained, showing the rate of mass loss with temperature (Fig. 9).

The mass conversion into volatiles showed similar behavior for the two applied samples (native PCS and Cu-loaded PCS). It is

showing that the presence of copper on PCS does not modify the thermogravimetric characteristics of the native PCS. As seen in Fig. 9, two exothermic peaks appear for the pyrolysis process.

The graphs revealed four degradation steps common to the two solid samples. The first stage is associated with a small weight loss due to dehydration which accounts for the moisture content and covers a temperature range between 30 °C and 200 °C. The second stage represents the main devolatilization reactions, where most of the sample weight is lost as volatile matter. From 400 °C to the final programmed temperature of 850 °C, a slow weight loss is observed. This is attributed to the continuous decomposition of the residue. The mass remaining at 850 °C corresponds to the char content of the sample. The final stage begins with the introduction of O₂, at 850 °C, when an instant major weight loss is observed due to the burning of the residual carbon present in the residue. The mass remaining after this stage corresponds to the ash content of the samples.

The decomposition of a material could be considered to follow the reaction scheme



being F the sample to decompose, G the gases produced by this material, S the solid residue, and s the yield coefficient of the solid fraction. In many of the kinetic formulations of solid state reactions, it has been assumed that the isothermal homogeneous gas or liquid phase kinetic equation can be applied [51]. This equation can be written as follows:

$$\frac{dw_F}{dt} = -k \cdot f(w_F) \quad (17)$$

where w_F is the mass fraction of the solid sample non-decomposed, k the kinetic constant, and $f(w_F)$ a function of w_F that depends on the mechanism of the thermal decomposition. This equation simply indicates that the rate of losing sample by decomposition is proportional to the mass present.

As in the thermobalance it is not possible to distinguish between the non-decomposed sample and the solid residue formed, it is usual to study the global weight-loss kinetics

$$\frac{dw}{dt} = k \cdot f(w) \quad (18)$$

and to express the rate of weight loss as a function of α , the extension of the reaction,

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} = \frac{1 - w_t}{1 - w_\infty} \quad (19)$$

where m_0 is the initial mass sample, m_t is the mass sample at time t , m_∞ is the mass sample at infinite time, w_t is the mass fraction of biomass present at any time and w_∞ , the mass fraction of biomass present at time infinity and Eq. (18) becomes

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (20)$$

On the other hand, the dependence of the rate constant is traditionally described by the Arrhenius law:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (21)$$

where E is the activation energy, k_0 is the pre-exponential factor, R is the gas constant and T is the temperature.

There are different usual forms of $f(\alpha)$ depending on the controlling mechanism. One of the simplest forms of the function $f(\alpha)$ is the n th order reaction. In this case, Eq. (20) can be written as

follows

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (22)$$

In the solid decomposition reactions, there is a destruction of the solid phases. This differs sharply from reactions in the gas or liquid phase, in which the fluid reacting phase exists continuously throughout the reaction, with a continuous variation in the concentration of the components. Consequently, the concept of reaction order, as it is understood in the fluid phases, is not applicable to solids. However, in the thermal decomposition of solid materials, a kinetic first-order reaction is usually admitted. This can be justified with the following assumptions: (a) the internal and external diffusion of mass and heat are fast; (b) the rate of solid decomposition is proportional to its specific surface; (c) the ratio specific surface/non-reacted biomass remains constant, and (d) the yield coefficient defined as residue formed/biomass reacted remains constant.

Among the most used linear forms of Eq. (22) are the methods of Freeman and Carrol [52], Newkirk [53], Horowitz and Metzger [54], Coats and Redfern [55], Vachuska and Voboril [56], and Friedman [57].

But, since the process is not stationary and temperature varies with the rate of warming (temperature is a function of time), $\beta = dT/dt$, the above equation becomes

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot dT \quad (23)$$

One approximation for resolving the above integral (Eq. (23)) is the equation proposed by Coats–Redfern [55]. The simplified expression for activation energy using the Coats–Redfern method is as follows:

$$-\ln(1 - \alpha) = \frac{k_0}{\beta} \cdot \left(\frac{R \cdot T^2}{E}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (24)$$

The kinetic parameters of the model are listed in Table 8. Native PCS and Cu-loaded PCS were found to have low activation energy (13.712 kJ/mol). Typically biomass samples have activation energies between 30 and 200 kJ/mol [49].

On the other hand, a comparison between different emission rates of various pollutants obtained from native PCS and Cu-loaded PCS was carried out. The emissions of the pyrolysis and final combustion of both, native PCS and Cu-loaded PCS, show the same behavior. CO₂, CO, CH₄, CH₃OH, C₂H₄, and SO₂ are the main compounds in the pyrolysis and final combustion of both solids.

Finally, the presence of copper on residual ash was analyzed. For measurement, ash samples were at first dissolved in a microwave digestion unit using nitric acid and hydrochloric acid. Afterwards, copper were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Copper presented on ash was approximately the same than the total amount of metal biosorbed on PCS. This result indicates that copper are mainly bound to residual ash and not is emitting to atmosphere during the thermal processing of Cu-loaded PCS. Knowing the concentrations of copper on ash is important for the decision of its further treatment or utilization. The conclusion about the thermal treatment of Cu-loaded PCS is that the emissions are healthy and environmental

Table 8
Pre-exponential factor and activation energy obtained for combustion of native PCS and Cu-loaded PCS.

Sample	Pre-exponential factor, min ⁻¹	Activation energy, kJ/mol	R ²
Native PCS	0.519	13.712	0.924
Cu-loaded PCS	0.496	13.712	0.933

friendly although the ash should be managed appropriately because they have a high concentration of copper.

4. Conclusions

The results showed that PCS can be used as sorbent for the effective removal of Cu(II) from aqueous solutions. A surface complexation model was proposed for the development of charge on the surface of PCS. This model describes satisfactorily the potentiometric titration data. The batch study parameters; pH of solution, particle size, biosorbent dosage, contact time and initial copper concentrations were found to be important parameters on the biosorption processes. The kinetic studies indicated that equilibrium in the biosorption of Cu(II) ions on PCS was reached before 60 min) of contact time. The kinetic biosorption data fit well to the second-order kinetic model. The adsorption isotherms followed the Langmuir model ($r^2 > 0.99$). The maximum biosorption capacity of Cu(II) was 6.81 mg/g at an optimum pH 5 and at 25 °C. After evaluation of the batch and column operation, packed column effectively exploited the biosorbent copper biosorption capacity rather than batch mode.

The pyrolysis characteristics of native PCS and Cu-loaded PCS were investigated using TGA and in order to study the possibility of recycling PCS after the copper biosorption process. Not large differences in the pyrolysis behavior were observed from the different samples. Thermogravimetric analysis has revealed similar degradation pathways of the samples.

Acknowledgment

The authors are grateful to the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support received (Project CTM2009-10294).

References

- [1] M.A. Martín-Lara, F. Pagnanelli, S. Mainelli, M. Calero, L. Toro, J. Hazard. Mater. 156 (2008) 448.
- [2] M.A. Martín-Lara, F. Hernáinz, M. Calero, G. Blázquez, G. Tenorio, Biochem. Eng. J. 44 (2009) 151.
- [3] M.A. Martín-Lara, I.L. Rodríguez, I.C. Alomá, G. Blázquez, M. Calero, Desalination 256 (2010) 58.
- [4] S. Deng, Y.P. Ting, Water Res. 39 (2005) 2167.
- [5] M. Martínez, N. Miralles, S. Hidalgo, N. Fiol, I. Villaescusa, J. Poch, J. Hazard. Mater. 133 (2006) 203.
- [6] A.E. Ofojama, E.B. Naidoo, S.J. Modise, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 909.
- [7] P. SenthilKumar, S. Ramalingam, V. Sathyaselvabala, S.D. Kirupha, S. Sivanesan, Desalination 266 (2011) 63.
- [8] Z.-Y. Yao, J.-H. Qi, L.-H. Wang, J. Hazard. Mater. 174 (2010) 137.
- [9] M.G. Mulgund, S.P. Dabeer, S. Dhar, V. Makani, B. Jadhav, J. Aust. Basic Appl. Sci. 5 (2011) 135.
- [10] A.J. Priya, S.R. Gajulapalli, K. Abburi, V.M. Boddu, Biorem. J. 12 (2008) 145.
- [11] E.-S.Z. El-Ashtoukhy, N.K. Amin, O. Abdelwahab, Desalination 223 (2008) 162.
- [12] G. Vázquez, M. Calvo, M.S. Freire, J. González-Alvarez, G. Antorrena, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 1402.
- [13] S.H. Lee, C.H. Jung, H. Chung, M.Y. Lee, J.W. Yang, Process Biochem. 33 (1998) 205.
- [14] N. Meunier, J. Laroulandie, J.F. Blais, R.D. Tyagi, Bioresour. Technol. 90 (2003) 255.
- [15] G. Cimino, A. Passerini, G. Toscano, Water Res. 34 (2000) 2955.
- [16] K. Conrad, H.C.B. Hansen, Bioresour. Technol. 98 (2007) 89.
- [17] Q. Li, J. Zhai, W. Zhang, M. Wang, J. Zhou, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 163.
- [18] R. Han, J. Zhang, W. Zou, J. Shi, H. Lui, J. Hazard. Mater. 125 (2005) 266.
- [19] A.E. Ofomaja, E.B. Naidoo, Carbohydr. Polym. 82 (2010) 1031.
- [20] A.E. Ofomaja, E.B. Naidoo, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 42 (2011) 480.
- [21] A.E. Ofomaja, E.B. Naidoo, S.J. Modise, J. Environ. Manage. 91 (2010) 1674.
- [22] A.E. Ofomaja, E.B. Naidoo, S.J. Modise, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 2562.
- [23] A.E. Ofomaja, E.B. Naidoo, S.J. Modise, Desalination 251 (2010) 112.
- [24] M.E. Argun, S. Dursun, M. Karatas, M. Gürü, Bioresour. Technol. 99 (2008) 8691.
- [25] M.Y. Can, Y. Kaya, O.F. Algur, Bioresour. Technol. 97 (2006) 1761.
- [26] H. Ucun, Y.K. Bayhan, Y. Kaya, A. Kacici, O.F. Algur, Bioresour. Technol. 85 (2002) 155.
- [27] H. Haykiri-Açma, Energy Convers. Manage. 44 (2003) 155.
- [28] L.K. Koopal, W.H. van Riemsdijk, D.G. Kinniburgh, Pure Appl. Chem. 73 (2001) 2005.
- [29] R. Sips, J. Chem. Phys. 16 (1948) 490.
- [30] F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 4709.
- [31] G. Naja, C. Mustin, B. Volesky, J. Berthelin, Water Res. 39 (2005) 579.
- [32] A.N. Kosasih, J. Febrianto, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, J. Hazard. Mater. 180 (2010) 366.
- [33] A. Selatnia, A. Boukazoula, N. Kechid, M.Z. Bakhti, A. Chergui, Y. Kerchich, Biochem. Eng. J. 19 (2004) 127.
- [34] S. Liang, X. Guo, N. Feng, Q. Tian, J. Hazard. Mater. 174 (2010) 756.
- [35] D.A. Skoog, D.M. West, *Análisis Instrumental*, 2^a ed., Nueva Editorial Interamericana, México D.F., 1987.
- [36] A. Tiwari, R. Tiwari, A.K. Bajpai, J. Disper. Sci. Technol. 30 (2009) 1208.
- [37] N. Li, R. Bai, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 7897.
- [38] Y. Ho, Water Res. 37 (2003) 2323.
- [39] T. Altun, E. Pehlivan, Clean 35 (2007) 601.
- [40] S. Rathnakumar, R.Y. Sheeja, T. Murugesan, World Acad. Sci. Eng. Technol. 56 (2009) 880.
- [41] Y. Göksungur, S. Üren, U. Güvenc, Bioresour. Technol. 96 (2005) 103.
- [42] G. Dönmez, Z. Aksu, Process. Biochem. 38 (2002) 751.
- [43] Y.S. Ho, G. McKay, Process. Biochem. 34 (1999) 451.
- [44] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.
- [45] H.M.F. Freundlich, Z. Phys. Chem. 57 (1906) 385.
- [46] D. Kratochvil, B. Volesky, Trends. Biotechnol. 16 (1998) 291.
- [47] P. Saha, S. Datta, S.K. Sanyal, J. Environ. Eng. ASCE 136 (2010) 1409.
- [48] G. McKay, M.S. El-Geundi, M.M. Nassar, Water Res. 21 (1987) 1523.
- [49] M.A.H. Hanif, R. Nadeem, H.N. Bhatti, N.R. Ahmad, T.M. Ansari, J. Hazard. Mater. 139 (2007) 345.
- [50] W.J. Weber Jr., in: W.J. Weber, Jr. (Ed.), *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972, p. 199.
- [51] R. Weber, J. Energy Inst. 81 (2008) 226.
- [52] E.S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem. 62 (1958) 394.
- [53] A.E. Newkirk, Anal. Chem. 32 (1960) 1558.
- [54] H.H. Horowitz, G. Metzger, Anal. Chem. 35 (1963) 1464.
- [55] A.V. Coats, J.P. Redfern, Nature 201 (1964) 68.
- [56] J. Vachuška, M. Voboril, Thermochim. Acta 2 (1971) 379.
- [57] H.L. Friedman, J. Polym. Sci.: Part C 6 (1965) 183.

TITLE: Evaluation of biosorption of copper ions onto pinion shell

AUTHORS: Calero, M.; Blázquez, G.; Dionisio-Ruiz, E.; Ronda, A. and Martín-Lara, M.A.*

* Corresponding author

Address and contact information for each author:

Mónica Calero de Hoces

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada (Spain)

Phone: 34 958 243311

Fax: 34 958 248992

e-mail: mcaleroh@ugr.es

Gabriel Blázquez García

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada (Spain)

Phone: 34 958 240770

Fax: 34 958 248992

e-mail: gblazque@ugr.es

Elena Dionisio Ruiz

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada (Spain)

Phone: 34 958 243311

Fax: 34 958 248992

e-mail: elenadionisioruiz@hotmail.com

Alicia Ronda Gálvez

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada (Spain)

Phone : 34 958 243311

Fax : 34 958 248992

e-mail: aliciarondag@hotmail.com

María Ángeles Martín-Lara

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada (Spain)

Phone: 34 958 243311

Fax: 34 958 248992

e-mail: marianml@ugr.es

Abstract

Biosorption of Cu(II) by pinion shell (PS) was investigated in batch and packed bed systems. The biosorbent was characterized by elemental analysis, potentiometric titrations, surface area and pore size distribution and Fourier transform infrared (FTIR) analyses. Potentiometric titrations and FTIR spectroscopy indicated the presence of functional groups in the PS, some of which were involved in the sorption process. Batch adsorption experiments were carried out as a function of solution pH, particle size, biosorbent dosage, contact time, and initial metal ion concentration. The rate of the biosorption process followed pseudo second-order kinetics while the sorption equilibrium data well fitted to the Langmuir and Freundlich isotherm models. The maximum monolayer Cu(II) biosorption capacity was 4.29 mg/g at 25 °C. Finally, dynamic biosorption studies were carried out using a packed bed column and the main column parameters were determined. The present study suggests that PS can be used as a potential, alternative, low-cost biosorbent for removal of Cu(II) ions from aqueous media.

Keywords: Biosorption; Pinion shell; Copper; Equilibrium; Kinetics; Agricultural waste