

---

# *Efecto de diferentes tratamientos químicos en las características sorbentes de residuos derivados de la industria olivarera*

M. Calero\*; F. Hernáinz; G. Blázquez; M.A. Martín-Lara; G. Tenorio.

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada. España

---

*Effect of different chemical treatments on the characteristics of waste sorbents derived from olive industry*

*Efecte de diferents tractaments químics en les característiques sorbents de residus derivats de la indústria de l'oli d'oliva*

*Recibido: 22 de marzo de 2010; revisado: 6 de agosto de 2010; aceptado: 21 de septiembre de 2010*

## RESUMEN

En este trabajo se han caracterizado, mediante técnicas potenciométricas y análisis de IR, tres residuos de la industria olivarera (hueso de aceituna, alpeorajo y ramón del olivo) para su aplicación como biosorbentes de metales pesados antes y después de ser sometidos a diversos tratamientos químicos.

Las titulaciones potenciométricas y los espectros de IR han mostrado que, tanto para el hueso de aceituna como para el ramón, el tratamiento con NaOH aumenta considerablemente la concentración de grupos activos y esto se ha manifestado en un aumento de la capacidad de bioadsorción de plomo. Así, en el caso del hueso y para una concentración inicial de Pb(II) de 80 mg/L, la capacidad de bioadsorción ha pasado de 3,54 mg/g para el hueso sin tratar a 7,32 mg/g para el hueso tratado. Para el alpeorajo, aunque la concentración de grupos activos es mayor en el sólido sin tratar o tratado con hexano, la capacidad de bioadsorción es mayor para el alpeorajo tratado con NaOH. En general, el tratamiento con HCl y con agua destilada ha eliminado los componentes solubles de los residuos, por lo que la concentración total de grupos activos es menor, siendo esta disminución muy notable en el alpeorajo y el ramón.

**Palabras clave:** Activación química, bioadsorción, metales pesados, residuos agrícolas, titulaciones potenciométricas.

## SUMMARY

In this work three olive crop wastes have been used: olive stone, the two-phase olive mill solid and olive tree pruning as biosorbents of Pb (II) in aqueous solution before and after being subjected to various chemical treatments.

Potentiometric titration and infrared analysis shown that, for both olive stone and olive tree pruning, treatment with NaOH significantly increases the concentration of active groups and this is manifested in a significant increase in biosorption capacity. Thus, in the case of olive stone and for an initial concentration of lead of 80 mg/L, biosorption capacity increases from 3.54 mg/g to 7.32 mg/g. Regarding

the two-phase olive mill solid, although the concentration of active groups is higher in solid untreated or treated with hexane, biosorption capacity is greater when lead is removed with the solid treated with NaOH. In general, treatment with hydrochloric acid and distilled water remove soluble components of the wastes, so the total concentration of active groups is lower than in untreated solids, being this decrease very noticeable in the two-phase olive mill solid and olive tree pruning.

**Keywords:** Chemical activation; biosorption, heavy metals, agricultural wastes, potentiometric titration.

## RESUM

En aquest treball, es caracteritzen mitjançant tècniques potenciomètriques i anàlisi de IR tres residus de la indústria de l'oli d'oliva (pinyols d'oliva, pinyola de dues fases i brancatge d'olivera) per a la seva aplicació com a biosorbents de metalls pesants abans i després d'ésser sotmesos a diversos tractaments químics.

Les titulacions potenciomètriques i els espectres de IR mostren que, tant per als pinyols d'oliva com per al brancatge, el tractament amb NaOH augmenta considerablement la concentració de grups actius, i això es manifesta en un augment de la capacitat de bioadsorció de plom. Així, en el cas dels pinyols i per a una concentració inicial de Pb(II) de 80 mg/L, la capacitat de bioadsorció passa de 3,54 mg/g per als pinyols sense tractar a 7,32 mg/g per als pinyols tractats. Per a la pinyola, tot i que la concentració de grups actius és major en el sòlid sense tractar o tractat amb hexà, la capacitat de bioadsorció és major per a la pinyola tractada amb NaOH. En general, el tractament amb HCl i amb aigua destil·lada elimina els components solubles dels residus, de manera que la concentració total de grups actius és menor, essent aquesta disminució molt notable en la pinyola i el brancatge.

**Mots clau:** Activació química, bioadsorció, metalls pesants, residus agrícoles, titulacions potenciomètriques.

---

\*Autor para la correspondencia:  
Mónica Calero de Hoces, email: mcalero@ugr.es

## 1. INTRODUCCIÓN

Los avances científicos y tecnológicos desarrollados desde la revolución industrial han aumentado de manera considerable la generación de residuos de diversa índole que, ya sea por desconocimiento o por una mala gestión, han provocado la contaminación de suelos, aguas y aire, pudiendo afectarlos permanentemente si los vertidos son continuos o lo suficientemente graves como para que el medio sea incapaz de asimilarlos<sup>(1)</sup>. Un claro ejemplo de este tipo de contaminación es la que producen los metales pesados como cadmio, plomo, cromo, mercurio, etc., ya que, aunque algunos de ellos son esenciales para la vida, otros son altamente tóxicos a bajas concentraciones y todos son perjudiciales en altas cantidades tanto para el medio vegetal como animal<sup>(2)</sup>.

La eliminación de contaminantes tóxicos, como es el caso de los metales pesados, del agua residual industrial mediante bioadsorción se ha propuesto como un proceso seguro y rentable, especialmente para el tratamiento de altos volúmenes de soluciones con concentraciones bajas de metal, pudiéndose además combinar con la recuperación del sólido biosorbente empleado mediante un proceso de desorción. Además, en la última década ha crecido el interés por el uso de subproductos y residuos agrícolas como biosorbentes para la eliminación de metales pesados en efluentes acuosos por las ventajas que supone frente a otros materiales<sup>(3,4)</sup>.

En este trabajo se han empleado como biosorbentes tres residuos del cultivo del olivar: hueso de aceituna, alpeorajo y ramón del olivo. Este cultivo y la industria de obtención del aceite de oliva tienen una enorme importancia económica y social en los países de la cuenca mediterránea. Esta área geográfica proporciona por sí sola el 98 % del total de superficie dedicada al cultivo del olivo y de olivos productivos, y el 97 % de la producción mundial de aceite de oliva. Esta explotación agrícola ampliamente extendida, genera grandes cantidades de subproductos y/o residuos, cuya eliminación constituye uno de los mayores problemas medioambientales en estas áreas por la posible contaminación del suelo y el agua, pues sólo pequeñas cantidades se usan como fertilizantes naturales, combustibles o aditivos en comida de animales<sup>(5,6)</sup>. Un uso alternativo sería como posibles biosorbentes para la eliminación de metales pesados en soluciones acuosas<sup>(7-9)</sup>. Por otra parte, las propiedades adsorbentes de un biosorbente están definidas principalmente por su naturaleza química. La superficie de un biosorbente puede tener diferentes grupos superficiales cuya presencia o ausencia afecta a las interacciones del material con otros elementos o compuestos. Una forma de mejorar las propiedades biosorbentes de los sólidos es someterlos a distintos tratamientos que puedan modificar sus características superficiales, favoreciendo así la retención del metal por los grupos activos presentes en los mismos. Los métodos para realizar la activación de un sorbente pueden ser de distinto tipo, aunque generalmente se diferencian en activación térmica y activación química. En general los tratamientos de los biosorbentes con ácidos o bases son los más utilizados para mejorar las características sorbentes del sólido.

En este trabajo se han utilizado dos agentes activantes, ácido clorhídrico e hidróxido sódico, con objeto de comprobar el efecto que produce un tratamiento ácido o básico en la capacidad de retención del biosorbente. Además,

se ha realizado un tratamiento con hexano para la extracción de los compuestos grasos. Finalmente, también se ha realizado un lavado de los sólidos con agua para comprobar la pérdida de compuestos solubles y su efecto en la capacidad de bioadsorción.

En este sentido, los objetivos marcados han sido caracterizar los residuos seleccionados para su aplicación como biosorbentes de metales pesados antes y después de ser sometidos a los diversos tratamientos y estudiar la bioadsorción de plomo en su estado de oxidación más estable ( $Pb^{2+}$ ), mediante un sistema discontinuo para cada uno de los biosorbentes objeto de estudio.

## 2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

### 2.1. Sólidos sorbentes

- **Hueso de aceituna:** procedente 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 des-huesadora 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 %.
- **Alpeorajo:** procedente de la almazara "Cooperativa Nuestra Señora del Castillo" situada en Vilches, Jaén, obtenido como subproducto sólido tras la separación del aceite de oliva mediante un proceso de extracción de dos fases.
- **Ramón:** procedente de la poda del olivo y recogido en la zona de Vilches (Jaén).

El biosorbente original (hueso, alpeorajo o ramón) se ha molido en un molino de martillos 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. En el caso del alpeorajo se ha realizado inicialmente un secado para la eliminación de la humedad que contiene (>50 %).

### 2.2. Reactivos

- **Sal de plomo:** para la preparación de las disoluciones de plomo se ha utilizado nitrato de plomo [ $Pb(NO_3)_2$ ] 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.
- **Reactivos para el tratamiento de los sólidos:** para la activación de los sólidos se han utilizados disoluciones 0,1 N de hidróxido sódico y ácido clorhídrico y para la eliminación de los compuestos grasos se ha utilizado n-hexano. Todos los reactivos son para análisis (PA) y han sido suministrados por Panreac.

### 2.3. Método experimental y condiciones

- **Tratamiento de los sólidos:** para el tratamiento de los sólidos con hidróxido sódico y ácido clorhídrico se ha seguido el siguiente procedimiento: se han añadido 100 mL de disolución 0,1 N de NaOH (o HCl) por cada gramo de biosorbente a tratar; se ha dejado a temperatura ambiente bajo agitación durante 24 h y transcurrido este tiempo se ha filtrado el sólido y se ha lavado con agua hasta que el pH del agua de lavado sea neutro; a continuación se ha secado en estufa

de calefacción a 40 °C durante 48 h. El tratamiento con hexano para la eliminación de los compuestos grasos se ha realizado siguiendo el procedimiento de extracción con Soxhlet durante 4 h <sup>(10)</sup>. Finalmente, los sólidos han sido tratados con agua destilada para la eliminación de los compuestos solubles, para lo cual se ha procedido al lavado del sólido hasta que el pH del agua de lavado sea neutro y, posteriormente, se ha secado en estufa de calefacción a 40 °C durante 48 h.

- **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<sub>2</sub> (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 µL. 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 Nicolet, modelo 20 SXB. Este espectrofotómetro permite analizar muestras sólidas en pastillas de KBr u otro soporte sólido.
- **Experimentos de bioadsorción:** 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 plomo 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 termostatizado 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.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de los sólidos biosorbentes: Titulaciones potenciométricas

La aplicación de técnicas de titulación potenciométrica es una importante herramienta para la caracterización de materiales heterogéneos involucrados en procesos de bioadsorción <sup>(11)</sup>. La titulación potenciométrica se ha usado como método físico-químico para estudiar las propieda-

des ácido-base de los sólidos biosorbentes con objeto de cuantificar los grupos funcionales presentes e involucrados en la bioadsorción, determinando el valor del pK y la concentración de cada grupo activo considerando sus reacciones de equilibrio ácido-base <sup>(12,13)</sup>.

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),

$$Q = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([H^+] - [OH^-]) \cdot V_T}{m} \quad (1)$$

donde V<sub>T</sub> es el volumen total de la disolución en cada instante (L), V<sub>a</sub> y V<sub>b</sub> el volumen de ácido y base añadidos (L), respectivamente, C<sub>a</sub> y C<sub>b</sub> 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.

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.

En la modelización se considera la matriz biosorbente constituida por un conjunto de grupos activos monoprotonicos, cuyo número puede gradualmente aumentarse para obtener una buena representación de los datos experimentales.

El modelo surge de la combinación de los balances de materia de los grupos activos monoprotonicos supuestos y las constantes de equilibrio de las reacciones ácido-base hipotetizadas para dichos grupos activos.

Se considerarán dos tipos de grupos, grupos ácidos monopróticos (A<sub>j</sub>H) que en su reacción de disociación formarían especies cargadas negativamente (A<sub>j</sub><sup>-</sup>) y grupos básicos (B<sub>j</sub>) que en su reacción con un protón formarían especies cargadas positivamente (B<sub>j</sub>H<sup>+</sup>), 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<sub>Aj</sub>) como sigue <sup>(14)</sup>,



donde A<sub>j</sub> representa un grupo superficial ácido genérico. A continuación se plantea el balance de masa. La concentración total del grupo funcional ácido, [A<sub>j</sub>]<sub>T</sub>, es igual a la suma de las configuraciones ionizada y protonada,

$$[A_j]_T = [A_j H] + [A_j^{-}] \quad (3)$$

Por otra parte, el grupo protonado se puede expresar como

$$[A_j H] = \frac{[A_j^{-}] \cdot [H^+]}{K_{A_j}} \quad (4)$$

por lo que, combinando las ecuaciones 3 y 4, se obtendría la siguiente expresión para la determinación de la concentración total de grupo funcional ácido,

$$[A_j]_T = [A_j^{-}] \cdot \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K_{A_j}} \right] \quad (5)$$

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

$$[A_j^-] = \frac{[A_j]_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_{A,j}}} \quad (6)$$

Si ahora se supone la reacción del grupo básico,



donde  $B_j$  representa el grupo superficial básico genérico. Siguiendo el mismo procedimiento se obtendría,

$$[B_jH^+] = \frac{[B_j]_T}{1 + \frac{1}{K_{B,j} \cdot [H^+]}} \quad (8)$$

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

$$\sum_{j=1}^m [B_jH^+] + [Na^+]_{añadida} + [H^+] = \sum_{j=1}^n [A_j^-] + [Cl^-] + [OH^-] \quad (9)$$

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.

Combinando las ecuaciones 6, 8, 9 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

$$Q \text{ (mol/g)} = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([H^+] - [OH^-]) \cdot V_T}{m}$$

$$\sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_{A,j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + \frac{1}{K_{B,j} \cdot [H^+]}} \quad (10)$$

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 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 (14-16).

Ahora bien, las matrices heterogéneas normalmente poseen una cantidad muy elevada de grupos, de modo que la distribución discreta de grupos activos propuesta en este trabajo puede sustituirse por una distribución continua de grupos. 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,

$$\theta_{i,j} = \int_{\Delta \log K_{i,j}} \varphi_{i,j} f(\log K_{i,j}) d \log K_{i,j} \quad (11)$$

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 bioadsorción 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,

$$Q = \sum_{j=1}^n [A_j]_T \cdot (1 - \theta_{A,j}) - \sum_{j=1}^m [B_j]_T \cdot \theta_{B,j} \quad (12)$$

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 11 puede resolverse analíticamente obteniendo diferentes modelos continuos con parámetros específicamente relacionados con la heterogeneidad de la matriz (17). En este trabajo se va a asumir una isoterma local de tipo Langmuir (18) y una distribución quasi-Gaussiana de Sips para  $\log K_{i,j}$  (19),

$$\varphi_{i,j} = \frac{K_{i,j} \cdot [H^+]}{1 + K_{i,j} \cdot [H^+]} \quad (13)$$

$$f(\log K_{i,j}) = \frac{\ln(10) \cdot \sin(m\pi)}{\pi \cdot \left[ \frac{[K_{i,j}]^{-m_{i,j}}}{[\tilde{K}_{i,j}]} + 2 \cdot \cos(m\pi) + \frac{[K_{i,j}]^{m_{i,j}}}{[\tilde{K}_{i,j}]} \right]} \quad (14)$$

En este caso, la solución a la integral es,

$$\theta_{i,j} = \frac{(K_{i,j} \cdot [H^+])^{m_{i,j}}}{1 + (K_{i,j} \cdot [H^+])^{m_{i,j}}} \quad (15)$$

y  $Q$  se puede expresar mediante la siguiente expresión,

$$Q = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + \left[ \frac{[H^+]}{\tilde{K}_{A,j}} \right]^{m_{A,j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + \left[ \frac{1}{\tilde{K}_{B,j} \cdot [H^+]} \right]^{m_{B,j}}} \quad (16)$$

donde  $Q$  (mol/g) es la concentración de carga superficial en el biosorbente,  $K_{A,j}$  y  $K_{B,j}$  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  $[A_j]_T$  y  $[B_j]_T$  la cantidad de grupo activo presente (mol/g).

Los parámetros ajustables del modelo, obtenidos por regresión no lineal, para los sólidos sin tratar se recogen en la Tabla 1.

La buena simulación de los datos experimentales con los modelos propuestos se corrobora con los altos coeficientes de regresión obtenidos. 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 de los residuos analizados.

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 bioadsorción 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 (5,11,20).

**Tabla 1.** Parámetros ajustables del modelo continuo propuesto para la caracterización de los grupos funcionales con propiedades ácido-base presentes en los biosorbentes seleccionados antes y después de los tratamientos

Sin tratar														
Sólido	$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	$pK_A$	$\Delta pK_A$	$pK_B$	$\Delta pK_B$	$m_A$	$\Delta m_A$	$m_B$	$\Delta m_B$	SSR, mol <sup>2</sup> /g <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
Hueso	4,18·10 <sup>-5</sup>	6,17·10 <sup>-7</sup>	3,70·10 <sup>-5</sup>	5,03·10 <sup>-7</sup>	3,87	0,02	-9,64	0,04	0,66	0,02	0,61	0,02	1,22·10 <sup>-11</sup>	0,999
Alpeo.	6,98·10 <sup>-4</sup>	8,07·10 <sup>-6</sup>	5,49·10 <sup>-4</sup>	4,28·10 <sup>-6</sup>	3,91	0,01	-9,65	0,07	0,49	0,01	0,29	0,01	3,86·10 <sup>-9</sup>	0,999
Ramón	3,15·10 <sup>-4</sup>	3,44·10 <sup>-6</sup>	3,03·10 <sup>-4</sup>	2,48·10 <sup>-6</sup>	3,53	0,01	-9,66	0,03	0,69	0,01	0,37	0,01	5,93·10 <sup>-10</sup>	0,999
Tratamiento con agua destilada														
Sólido	$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	$pK_A$	$\Delta pK_A$	$pK_B$	$\Delta pK_B$	$m_A$	$\Delta m_A$	$m_B$	$\Delta m_B$	SSR, mol <sup>2</sup> /g <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
Hueso	4,07·10 <sup>-5</sup>	5,19·10 <sup>-7</sup>	3,42·10 <sup>-5</sup>	4,73·10 <sup>-7</sup>	3,85	0,02	-9,52	0,03	0,68	0,01	0,63	0,02	1,10·10 <sup>-11</sup>	0,999
Alpeo.	2,18·10 <sup>-4</sup>	1,07·10 <sup>-6</sup>	1,47·10 <sup>-4</sup>	2,02·10 <sup>-6</sup>	3,87	0,03	-9,05	0,05	0,06	0,01	0,58	0,06	4,34·10 <sup>-10</sup>	0,999
Ramón	2,50·10 <sup>-4</sup>	1,55·10 <sup>-6</sup>	2,62·10 <sup>-4</sup>	1,09·10 <sup>-6</sup>	3,37	0,04	-9,89	0,03	0,71	0,05	0,25	0,05	1,57·10 <sup>-9</sup>	0,999
Tratamiento con HCl														
Sólido	$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	$pK_A$	$\Delta pK_A$	$pK_B$	$\Delta pK_B$	$m_A$	$\Delta m_A$	$m_B$	$\Delta m_B$	SSR, mol <sup>2</sup> /g <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
Hueso	4,02·10 <sup>-5</sup>	6,02·10 <sup>-7</sup>	3,22·10 <sup>-5</sup>	5,00·10 <sup>-7</sup>	3,83	0,03	-9,61	0,04	0,62	0,02	0,54	0,01	1,11·10 <sup>-10</sup>	0,999
Alpeo.	2,38·10 <sup>-4</sup>	3,00·10 <sup>-6</sup>	1,21·10 <sup>-4</sup>	2,18·10 <sup>-6</sup>	3,87	0,01	-9,04	0,03	0,16	0,04	0,64	0,04	2,58·10 <sup>-10</sup>	0,999
Ramón	1,37·10 <sup>-4</sup>	4,25·10 <sup>-6</sup>	9,85·10 <sup>-5</sup>	8,63·10 <sup>-6</sup>	3,05	0,03	-9,30	0,05	0,39	0,02	0,58	0,05	4,54·10 <sup>-10</sup>	0,998
Tratamiento con NaOH														
Sólido	$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	$pK_A$	$\Delta pK_A$	$pK_B$	$\Delta pK_B$	$m_A$	$\Delta m_A$	$m_B$	$\Delta m_B$	SSR, mol <sup>2</sup> /g <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
Hueso	2,62·10 <sup>-4</sup>	5,34·10 <sup>-6</sup>	4,85·10 <sup>-5</sup>	3,12·10 <sup>-6</sup>	4,37	0,05	-9,79	0,05	0,71	0,09	0,23	0,14	3,44·10 <sup>-9</sup>	0,998
Alpeo.	2,14·10 <sup>-4</sup>	6,24·10 <sup>-6</sup>	3,19·10 <sup>-4</sup>	3,03·10 <sup>-6</sup>	4,11	0,08	-9,95	0,05	0,71	0,02	0,16	0,07	3,72·10 <sup>-9</sup>	0,992
Ramón	3,94·10 <sup>-4</sup>	1,98·10 <sup>-6</sup>	4,18·10 <sup>-4</sup>	1,59·10 <sup>-6</sup>	3,49	0,06	-9,99	0,03	0,62	0,04	0,61	0,10	1,76·10 <sup>-9</sup>	0,991
Tratamiento con n-hexano														
Sólido	$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	$pK_A$	$\Delta pK_A$	$pK_B$	$\Delta pK_B$	$m_A$	$\Delta m_A$	$m_B$	$\Delta m_B$	SSR, mol <sup>2</sup> /g <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
Hueso	4,04·10 <sup>-5</sup>	6,54·10 <sup>-6</sup>	3,23·10 <sup>-5</sup>	3,45·10 <sup>-6</sup>	3,71	0,02	-9,76	0,05	0,63	0,04	0,57	0,02	1,52·10 <sup>-10</sup>	0,998
Alpeo.	6,66·10 <sup>-4</sup>	6,77·10 <sup>-6</sup>	4,71·10 <sup>-4</sup>	4,68·10 <sup>-6</sup>	4,13	0,01	-10,36	0,04	0,43	0,01	0,42	0,01	5,39·10 <sup>-9</sup>	0,999
Ramón	3,01·10 <sup>-4</sup>	4,15·10 <sup>-6</sup>	2,60·10 <sup>-4</sup>	2,98·10 <sup>-6</sup>	3,67	0,01	-9,77	0,05	0,63	0,01	0,40	0,01	1,07·10 <sup>-9</sup>	0,999

Respecto al grupo básico, su constante de equilibrio relacionada tiene un valor comprendido entre 10<sup>9</sup> y 10<sup>10</sup> (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 los residuos objeto de estudio, a la hidrólisis ácida de la celulosa y hemicelulosa, basada en la hidrólisis de los enlaces  $\beta$ -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 estos residuos, 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 los residuos del olivar (celulosa, hemicelulosa), que queda omitido.

Respecto a los valores de la cantidad de grupos activos obtenidos para los tres biosorbentes sin tratar (0,079; 1,250 y 0,618 mmol/g para hueso, alpeorajo y ramón, respectivamente) son similares a los encontrados por otros autores. Así, Pagnanelli y col. <sup>(6)</sup> determinaron una cantidad total de grupos activos de 0,74 mmol/g en el estudio de las propiedades ácido-base del orujo de aceituna.

Como se ha comprobado, en la superficie del sólido coexisten grupos superficiales de carácter ácido y de ca-

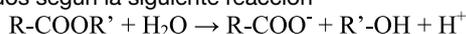
rácter básico y de esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del sorbente. De forma genérica, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del sólido ( $pH_{PZC}$ , pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del sólido es cero), tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del sorbente; por el contrario, si  $pH < pH_{PZC}$  obtendremos una superficie cargada positivamente. Las condiciones en las que un sorbente 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. Dado que el modificar el pH de los efluentes contaminantes no siempre resulta sencillo es preferible optimizar la química superficial del sólido sorbente teniendo en cuenta los criterios anteriores para que la bioadsorción sea máxima.

Por todo ello, se realizaron diversos tratamientos a los tres sólidos y se analizó el efecto que provocan en los resultados de las titulaciones potenciométricas y consecuentemente la concentración de los grupos activos con propiedades ácido-base. En la Tabla 1 se muestran los parámetros del modelo continuo para los tres sólidos después de haber sido tratados con ácido clorhídrico, hidróxido sódico, hexano y lavados con agua destilada. El análisis revela que la capacidad tampón de las muestras está concentrada en los mismos rangos de pH que las muestras sin tratar, aunque la concentración total de los grupos activos es diferente.

**Tratamiento con agua destilada:** la concentración total de los grupos activos es menor en los sólidos lavados. Por tanto, la concentración real de grupos activos disponibles para la bioadsorción es menor que la determinada sin considerar el efecto de la disolución de materia orgánica, siendo más significativa esta disminución en el alpeorujó y el ramón. Sin embargo, para el hueso no se observa apenas variación en la concentración de grupos activos, ya que la presencia de compuestos orgánicos solubles en este sólido es prácticamente despreciable<sup>(21)</sup>.

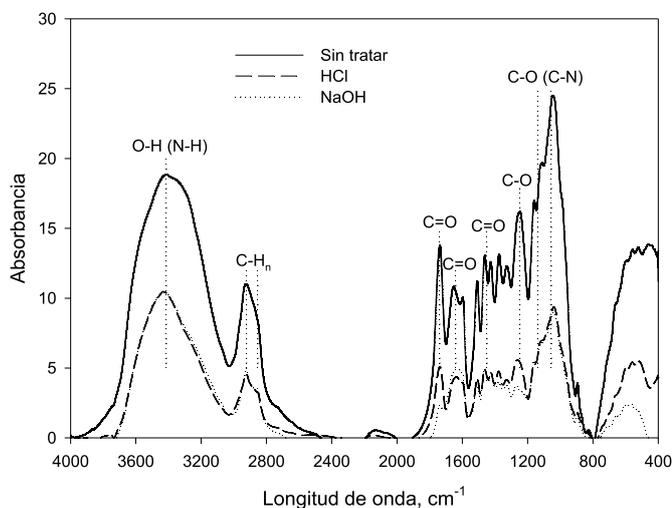
**Tratamiento con HCl:** en general, el tratamiento con ácido clorhídrico elimina los materiales solubles de los residuos. Por tanto, al igual que ocurre con el tratamiento con agua destilada, la concentración total de los grupos activos es menor que en los sólidos sin tratar, siendo esta disminución muy notable en el alpeorujó y el ramón.

**Tratamiento con NaOH:** en este caso, se observa un aumento en la concentración total de los grupos activos en el hueso de aceituna y el ramón, especialmente en el grupo identificado como grupo carboxílico. Esto puede deberse a la saponificación de los grupos éster presentes en los residuos según la siguiente reacción

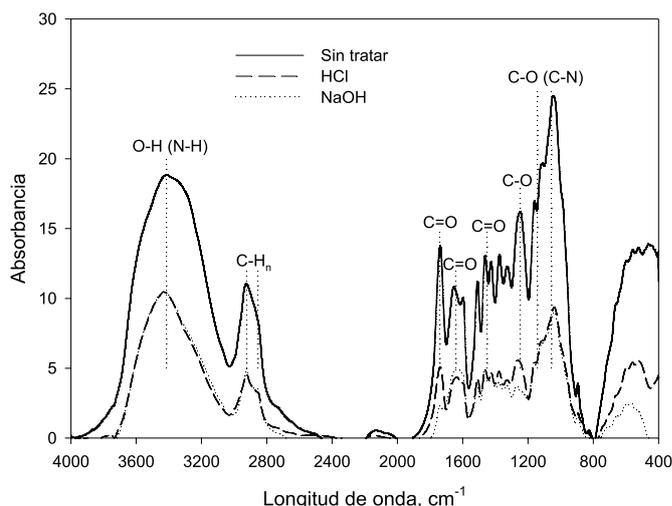


Para el alpeorujó, se produce una disminución de grupos, lo que puede ser debido a la extracción de determinados compuestos presentes en este residuo como pueden ser los compuestos polifenólicos. No obstante, la concentración de grupos activos del alpeorujó tratado con NaOH es mayor a la concentración obtenida para el alpeorujó tratado con agua destilada y con ácido clorhídrico lo que manifiesta que, aunque durante el tratamiento con NaOH se produce la solubilización de determinados compuestos presentes en el alpeorujó, también se produce la activación del sólido debido a la reacción de saponificación de los grupos éster indicada.

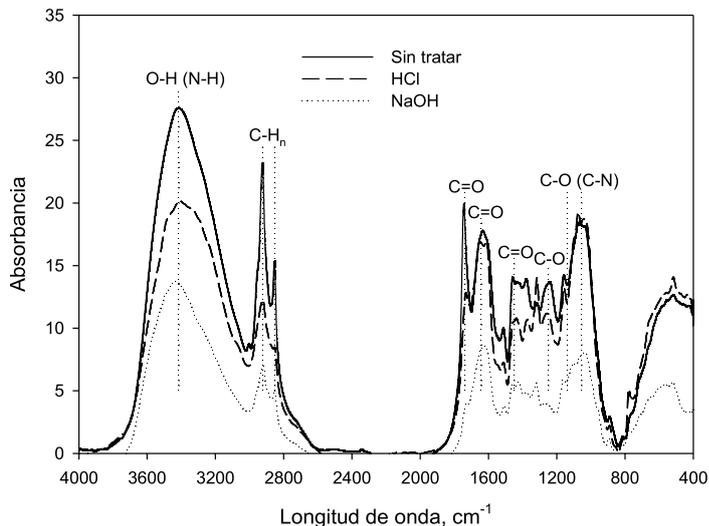
**Tratamiento con hexano:** en el caso del hueso y del ramón, el tratamiento con hexano no ha causado prácticamente ningún efecto, lo que confirma la ausencia de compuestos grasos en estos sólidos. En el tratamiento con hexano del alpeorujó se pone de manifiesto una reducción de grupos activos, lo que se debe fundamentalmente a la extracción de los compuestos grasos presentes en este residuo.



**Figura 1:** Espectro de IR del hueso de aceituna sin tratar y tratado con HCl y NaOH



**Figura 2:** Espectro de IR del alpeorujó sin tratar y tratado con agua, HCl, NaOH y hexano.



**Figura 3:** Espectro de IR del ramón del olivo sin tratar y tratado con HCl y NaOH.

### 3.2. Análisis de IR

En las Figuras 1 a 3 se representan los espectros de IR obtenidos para los tres biosorbentes y con los distintos tratamientos realizados, en las que se han identificado los picos más significativos. Hay que indicar que para el hueso y el ramón no se han incluido los espectros de IR correspondientes a estos sólidos tratados con hexano y lavados con agua, ya que los resultados son prácticamente coincidentes con los sólidos sin tratar.

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. Sin embargo, 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) <sup>(22)</sup>.

Los picos de absorción en la región de 3700 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  se deben normalmente a varias vibraciones por extensión de grupos O-H y N-H. Por tanto, la forma ancha y de gran intensidad del pico sobre 3425-3410  $\text{cm}^{-1}$  es típica, y corresponde al enlace O-H, con posible traslapo del grupo N-H, hecho que puede confirmarse con la aparición de picos sobre 1160 y 1115, que se asignarían a la vibración de enlaces C-N y C-O alcohólico, respectivamente <sup>(23,24)</sup>. En el alpeorajo, aparece además un pico a 3005,5  $\text{cm}^{-1}$  atribuible también a un grupo O-H, pues ya se ha comentado anteriormente la existencia de polifenoles en este biosorbente.

La vibración de enlaces C-H alifáticos se encuentran en la región 2950-2800  $\text{cm}^{-1}$  <sup>(25,26)</sup>. Por tanto, el pico que aparece en los tres biosorbentes sobre 2925  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a vibraciones de los enlaces C-H alifáticos; además, el pico que aparece sobre 2855  $\text{cm}^{-1}$  para alpeorajo y ramón también correspondería a un enlace C-H alifático de diferente conformación.

El pico sobre 1740  $\text{cm}^{-1}$  que aparece en los tres sólidos, se asigna a un grupo carbonilo de éster o de carboxilo ya que aparece un fuerte pico sobre 1250  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración por extensión C-O-R de dichos compuestos <sup>(11,22)</sup>.

Los picos sobre 1650-1635  $\text{cm}^{-1}$  (fuerte y asimétrico) y 1460-1438  $\text{cm}^{-1}$  (más débil y simétrico) también se asignan a grupos carbonilo en distintas conformaciones tales como -COO- y C=O de diferentes compuestos orgánicos <sup>(11,27,28)</sup>. 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 <sup>(22)</sup>.

El pico sobre 1510  $\text{cm}^{-1}$  puede ser debido a la presencia de anillos aromáticos o anillos con enlaces C=C <sup>(29,30)</sup>.

Los picos hacia 1375 y 1320  $\text{cm}^{-1}$  son difíciles de asignar y podrían corresponder a grupos COO-, C-H<sub>3</sub> o O-H, también a C-N de amidas II o incluso a la deformación de enlaces C-H <sup>(11,31,32)</sup>.

Las frecuencias de 1076 a 1036  $\text{cm}^{-1}$  pueden tener su origen en enlaces C-O alcohólico y uniones C-N <sup>(26-28,33)</sup>.

Comparando el efecto de los tratamientos con el biosorbente sin tratar, los aspectos más significativos son los siguientes:

- Hueso: el efecto es muy parecido para el tratamiento con NaOH y HCl, encontrándose una disminución generalizada en la intensidad de vibración. La máxima diferencia entre ambos tratamientos se encuentra en los picos sobre 1740 y 1260  $\text{cm}^{-1}$ .
- Alpeorajo: el tratamiento con agua prácticamente no produce ningún efecto si se compara con el sólido sin tratar. Lo mismo ocurre con el tratamiento con hexano, si bien aquí existe alguna diferencia en los picos sobre 1740, 1635, 1075 y 1035  $\text{cm}^{-1}$ . El tratamiento con NaOH produce una mayor bajada en la intensidad de vibración, desapareciendo prácticamente el pico hacia 1740  $\text{cm}^{-1}$  y los picos situados sobre 2925 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ . En cambio el tratamiento con HCl prácticamente no produce efecto sobre estos picos.

- Ramón: en este caso el tratamiento con NaOH produce una mayor bajada de la intensidad que el tratamiento con HCl. Hay que resaltar la bajada experimentada en ambos casos, con respecto al ramón sin tratar, de los picos situados sobre 1740, 1620, 1320 y 1035  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3. Bioadsorción de plomo

Para realizar los experimentos de bioadsorción y de acuerdo con los resultados obtenidos en trabajos anteriores <sup>(34,35)</sup>, se han seleccionado las siguientes condiciones de operación: concentración de biosorbente, 10 g/L; tiempo de contacto, 120 min; temperatura, 25 °C y concentración de plomo, 10 y 80 mg/L. Teniendo en cuenta que el plomo precipita en forma de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  a valores de pH superiores a 6, los experimentos de bioadsorción se han realizado a pH 3, 4, 5 y 6 ya que, a valores de pH superiores, se produciría un efecto combinado de bioadsorción-microprecipitación con predominio, en algunos casos, de éste último y, por tanto, se producirían errores en la determinación de la capacidad de bioadsorción de los sólidos. Además, el pH es uno de los parámetros más importantes en la eli-

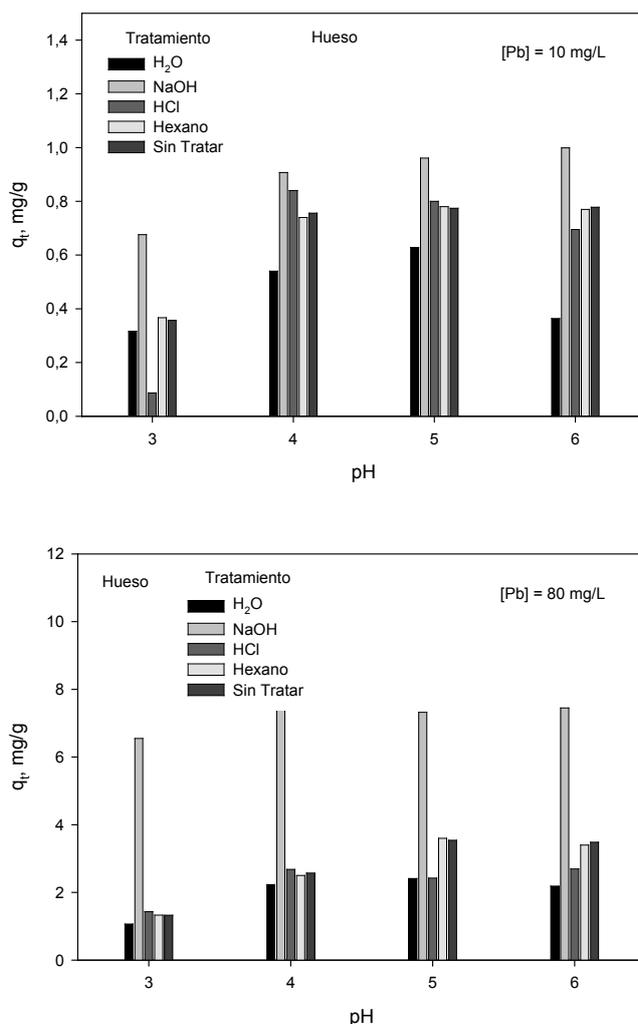


Figura 4: Capacidad de bioadsorción del hueso de aceituna en función del pH, antes y después de los tratamientos, para dos concentraciones iniciales de plomo.

minación de metales presentes en medios acuosos mediante sólidos sorbentes, ya que la variación de 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 bioadsorción <sup>(36,37)</sup>.

En las Figuras 4 a 6 se muestran los valores de la capacidad de retención del hueso, alpeorujó y ramón,  $q_t$ , (mg de plomo retenidos/g de sorbente) en función del pH, para las dos concentraciones iniciales de plomo indicadas. Estos valores de  $q_t$  se han obtenido mediante el siguiente balance de materia

$$q_t = \frac{(C_i - C_f) V}{m} \quad (17)$$

donde  $C_i$  y  $C_f$  son las concentraciones inicial y final de plomo en disolución respectivamente (mg/L);  $V$  es el volumen de disolución (L) y  $m$  es la masa de biosorbente empleada (g).

Se observa que el tratamiento con NaOH produce mejores resultados en los tres biosorbentes y para las dos concentraciones de plomo utilizadas, siendo especialmente sig-

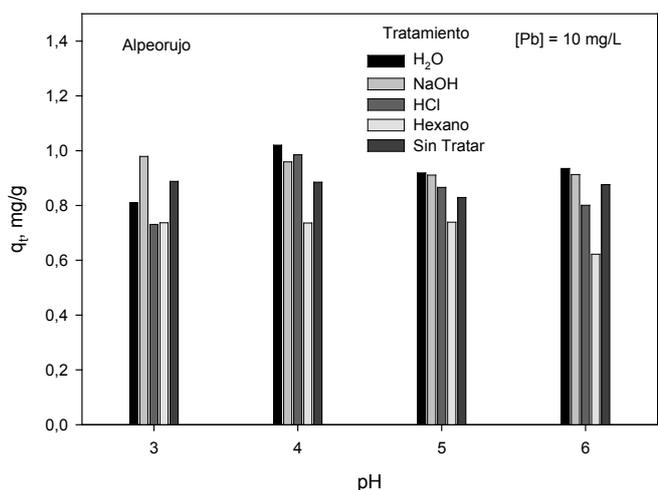


Figura 5: Capacidad de bioadsorción del alpeorujó en función del pH, antes y después de los tratamientos, para dos concentraciones iniciales de plomo.

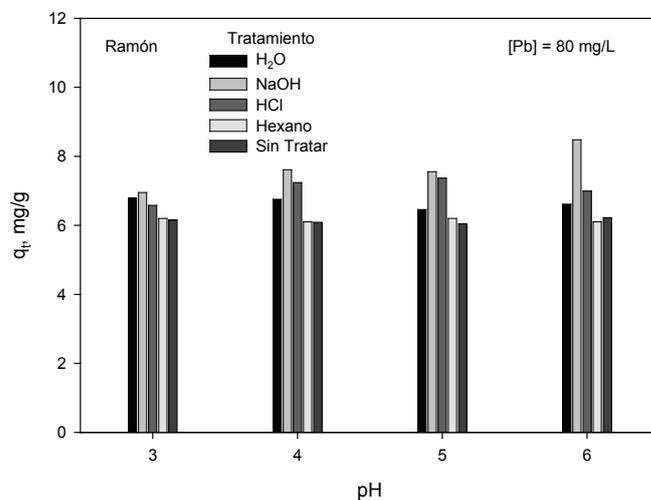
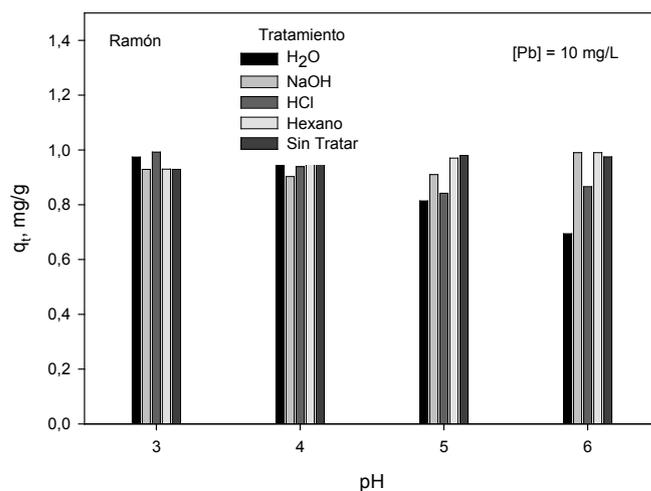
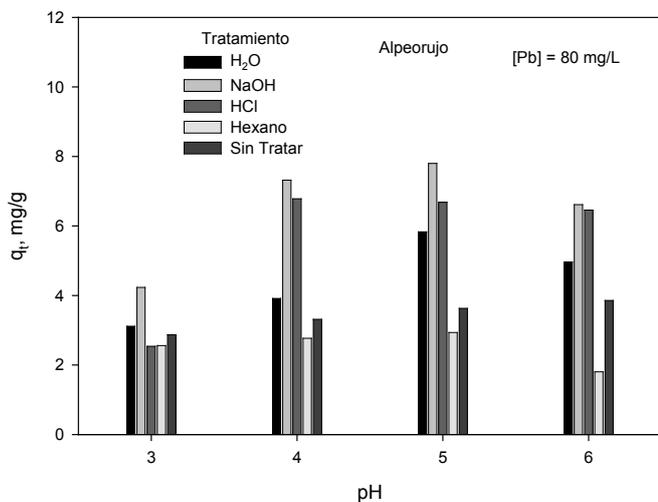


Figura 6: Capacidad de bioadsorción del ramón en función del pH, antes y después de los tratamientos, para dos concentraciones iniciales de plomo.

nificativo en el hueso y para una concentración de plomo de 80 mg/L, ya que la capacidad de bioadsorción con el hueso tratado con NaOH tiene un valor próximo a 7 mg/g mientras que la máxima obtenida con el hueso sin tratar o tratado con HCl se encuentra próxima a 4 mg/g. Esto puede ser debido, como se comentó anteriormente, a que el tratamiento con NaOH de los sólidos puede producir reacciones que aumenten el número de grupos carboxílicos disponibles en la superficie del sólido, así como, aumentar la carga negativa superficial permitiendo una mayor retención de cationes  $Pb^{2+}$  <sup>(38,39)</sup>.

Por otra parte, también ocurre una ligera disminución en la capacidad de bioadsorción del alpeorujó cuando se realiza el tratamiento con hexano, lo que puede ser debido a la eliminación de los compuestos grasos los cuales están específicamente caracterizados por grupos carboxílicos y que se han mostrado como unos de los principales grupos responsables del proceso de retención del metal <sup>(5)</sup>.

El tratamiento con HCl no produce una modificación importante en la capacidad de bioadsorción del hueso de aceituna y del ramón, mientras que en el alpeorujó si se

produce un aumento de  $q_t$  si se compara con la del sólido sin tratar. Muchos autores indican que el tratamiento con ácidos puede tener un efecto positivo o negativo en la capacidad de bioadsorción. Generalmente, el tratamiento con HCl produce un aumento de la carga positiva superficial del sólido (lo que favorecería la retención de aniones) y puede tener lugar una competencia entre los  $H^+$  y los iones que se van a retener<sup>(39)</sup>. Por otra parte, el tratamiento con ácidos puede producir altas velocidades de reacción y mejorar la hidrólisis de la celulosa y por tanto la pérdida de grupos activos<sup>(40)</sup>.

Con objeto de poner de manifiesto de forma más clara los resultados obtenidos, se ha establecido un estudio de la relación entre la capacidad de bioadsorción de plomo y la concentración de grupos activos. Los resultados para cada uno de los sólidos sorbentes se recogen en la Tabla 2. Se observa que tanto para el hueso de aceituna como para el ramón, el tratamiento con NaOH aumenta de forma significativa la concentración de grupos activos y esto se manifiesta en un aumento de la capacidad de bioadsorción. Así, en el caso del hueso y para una concentración inicial de plomo de 80 mg/L, se pasa de una capacidad de bioadsorción de 3,54 mg/g a 7,32 mg/g, esto es, se duplica la cantidad de metal retenida en el sólido. En el caso del ramón este efecto no es tan notable aunque si se observa un ligero aumento de la capacidad de bioadsorción.

**Tabla 2.** Concentración de grupos activos y capacidad de bioadsorción de los tres biosorbentes antes y después de los tratamientos a pH = 5.

Hueso	Concentración de grupos · 10 <sup>4</sup> , mol/g			q <sub>e</sub> , mg/g	
	1	2	total	10 mg/L	80 mg/L
sin tratar	0,418	0,37	0,788	0,77	3,54
H <sub>2</sub> O	0,407	0,342	0,749	0,63	2,41
HCl	0,402	0,322	0,724	0,80	2,42
NaOH	2,62	0,485	3,105	0,96	7,32
hexano	0,404	0,323	0,727	0,79	3,58

Alpeorujó	Concentración de grupos · 10 <sup>4</sup> , mol/g			q <sub>e</sub> , mg/g	
	1	2	total	10 mg/L	80 mg/L
sin tratar	6,98	5,49	12,47	0,83	3,63
H <sub>2</sub> O	2,18	1,47	3,65	0,92	5,83
HCl	2,38	1,21	3,59	0,87	6,68
NaOH	2,14	3,19	5,33	0,91	7,80
hexano	6,66	4,71	11,37	0,74	2,94

Ramón	Concentración de grupos · 10 <sup>4</sup> , mol/g			q <sub>e</sub> , mg/g	
	1	2	total	10 mg/L	80 mg/L
sin tratar	3,15	3,03	6,18	0,98	6,04
H <sub>2</sub> O	2,5	2,62	5,12	0,81	6,46
HCl	1,37	0,985	2,36	0,84	7,37
NaOH	3,94	4,18	8,12	0,91	7,56
hexano	3,01	2,6	5,61	0,96	6,01

Respecto al alpeorujó, aunque la concentración de grupos activos es mayor en el sólido sin tratar o tratado con hexano, la capacidad de bioadsorción es mayor cuando se retira el plomo con alpeorujó tratado con NaOH. Este hecho puede explicarse si se considera la solubilización de la materia orgánica de este residuo sin tratar o tratado con hexano durante el proceso de bioadsorción, por lo que parte de los grupos detectados durante la titulación son grupos que permanecen en disolución y no participan en el proceso de retención del metal. Además, esta solubilización implica la necesidad de considerar la contaminación orgánica que produciría este tipo de residuo en su uso como biosorbente y, por tanto, que la disolución resultante del proceso de bioadsorción tenga que someterse a un tratamiento posterior para disminuir la carga orgánica total.

Finalmente, en la Tabla 3 se muestran las capacidades de bioadsorción de plomo obtenidas por diversos autores con diferentes materiales biosorbentes. Se observa que, en algunos casos, los resultados son similares a los valores máximos obtenidos en este trabajo, aunque, en otros casos, las capacidades de retención son sensiblemente superiores. No obstante, hay que tener en cuenta en cada caso la disponibilidad, procedencia, costes de obtención y preparación de los materiales empleados, así como las condiciones de operación en las que se ha llevado a cabo el proceso de bioadsorción.

#### 4. CONCLUSIONES

La cantidad de grupos activos obtenidos para los tres biosorbentes sin tratar, mediante titulaciones potenciométricas, es de 0,079, 1,250 y 0,618 mmol/g para hueso, alpeorujó y ramón, respectivamente. El tratamiento con agua destilada y con HCl, elimina los materiales solubles de los residuos, por lo que la concentración total de los grupos activos es menor que en los sólidos sin tratar, siendo esta disminución muy notable en el alpeorujó y el ramón. El tratamiento con NaOH produce un aumento en la concentración total de grupos activos en el hueso de aceituna y el ramón, especialmente en el grupo identificado como grupo carboxílico. Para el alpeorujó, se produce una disminución de grupos, lo que puede ser debido a la extracción de determinados compuestos presentes en este residuo como pueden ser los compuestos polifenólicos. El tratamiento con hexano no produce efectos en el hueso y el ramón, mientras que en el alpeorujó se produce una reducción de grupos activos, lo que se debe fundamentalmente a la extracción de los compuestos grasos presentes en este residuo.

Los resultados encontrados en la bioadsorción de plomo con los sólidos sin tratar y para cada uno los tratamientos realizados muestran que, el tratamiento con NaOH produce mejores resultados en los tres biosorbentes y para las dos concentraciones de plomo utilizadas, siendo especialmente significativo en el caso del hueso y para una concentración de plomo de 80 mg/L, ya que su capacidad de bioadsorción tiene un valor próximo a 7 mg/g mientras que la máxima obtenida con el hueso sin tratar o tratado con HCl se encuentra próxima a 4 mg/g. El tratamiento con hexano produce una ligera disminución en la capacidad de bioadsorción del alpeorujó mientras que, el tratamiento con HCl, produce un aumento de  $q_t$  en el alpeorujó y no produce una modificación importante en la capaci-

**Tabla 3.** Capacidades de bioadsorción de plomo con diferentes sólidos adsorbentes.

Biosorbente	q <sub>m</sub> , mg/g	Condiciones	Ref.
		pH; Temperatura; Concentración de biosorbente	
Cáscara de almendra	8,08	pH 6; 25°C; 10 g/L	[41]
Cáscara de cacao	6,23	pH 2; 22°C; 20 g/L	[42]
Cáscara de avellana	28,18	pH 6; 25°C; 10 g/L	[41]
Cáscara de arroz	5,69	pH 5; 30°C; 10 g/L	[43]
Serrín	21,05	pH 4; 25°C; 2 g/L	[44]
Setas	27,10	pH 5; 28°C; 1 g/L	[45]
Residuos de algodón	196,07	pH 5; 30°C; 2g/L	[46]
Semillas de <i>Strychnos potatorum</i> L.	16,42	pH 5; 28°C; 1g/L	[47]
Ramas de álamo	1,7	pH 4; 25°C; 10g/L	[48]
Serrín tratado con NaOH ( <i>Acacia arabica</i> )	52,38	pH 6; 30°C; 10g/L	[49]
Cáscara de piña	29,24	pH 7; 20°C; 3g/L	[50]
Cáscara de piña	27,55	pH 7; 30°C; 3g/L	[50]

dad de retención del hueso de aceituna y del ramón, si se compara con la de los sólidos sin tratar.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la ayuda concedida mediante el Proyecto CTM2009-10294.

## BIBLIOGRAFIA

- Cañizares-Villanueva, R.O.; Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, *Revista Latinoamericana de Microbiología*, **42** (3), 131-143 (2000).
- Vilchez, 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).
- Vegliò, F.; Beolchini, F. y Prisciandaro, M.; Sorption of copper by olive mill residues, *Water Research*, **37** (20), 4895-4903 (2003).
- Tarley, C.R.T. y Arruda, M.A.Z.; 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).
- 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).
- Alburquerque, J.A.; González, J.; García, D. y Cegarra, J.; Agrochemical characterization of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction, *Bioresource Technology*, **91** (2), 195-200 (2004).
- Pagnanelli, F.; Toro, L. y Vegliò, F.; Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study, *Waste Management*, **22** (8), 901-907 (2002).
- 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).
- Martín-Lara, M.A.; Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Calero, M. y Toro, L.; Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption

capacity, *Journal of Hazardous Materials*, **156** (1-3), 448-457 (2008).

- Reglamento (CEE) n° 2568/91 de la comisión de 11 de julio de 1991 relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis.
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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), 775-782 (2004).
- 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 Technology*, **27** (10), 2015-2022 (1993).
- Langmuir, I.; The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemistry Society*, **40** (9), 1361-1403 (1918).
- Sips, R.; Structure of a catalyst surface, *Journal of Chemical Physics*, **16** (5), 490-495 (1948).
- 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).
- 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).
22. Skoog, D.A. y West, D.M.; Análisis Instrumental (2<sup>a</sup> ed.), Nueva Editorial Interamericana, México (1987).
  23. 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 (2005a).
  24. 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), 8490-8496 (2005b).
  25. 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).
  26. 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).
  27. Akar, T.; Çabuk, A.; Tunali, S. y Yamac, M.; Biosorption potential of the Macrofungus *Ganoderma carnosum* for removal of lead (II) ions from aqueous solutions, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **41** (11), 2587-2606 (2006).
  28. 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).
  29. 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).
  30. Say, R.; Birlık, 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).
  31. Li, N. y Bai, R.; Highly enhanced adsorption of lead ions on chitosan granules functionalized with poly(acrylic acid), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45** (23), 7897-7904 (2006).
  32. Tunali, S.; Çabuk, A. y Akar, T.; Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil, *Chemical Engineering Journal*, **115** (3), 203-211 (2006).
  33. Çabuk, 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), 293-300 (2007).
  34. Hernáinz, F.; Blázquez, G.; Calero, M. y Martín-Lara, M.A.; Influencia de algunas variables en la biosorción de plomo con residuos agrícolas, *Afinidad*, **65** (536), 286-292 (2008).
  35. Blázquez, G.; Calero, M.; Hernáinz, F.; Tenorio, G. y Martín-Lara, M.A.; Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production, *Chemical Engineering Journal*, **160** (2), 615-622 (2010).
  36. Kapoor, A. y Viraraghavan, T.; Nitrate removal from drinking water: Review, *Journal of Environmental Engineering - ASCE*, **123** (4), 371-380 (1997).
  37. 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).
  38. Soner Altundogan, H.; Ezgi Arslan, N. y Tumen, F.; Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid, *Journal of Hazardous Materials*, **149** (2), 432-439 (2007).
  39. Asadi, F.; Shariatmadari, H. y Mirghaffari, N.; Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **154** (1-3), 451-458 (2008).
  40. Wan Ngah, W.S. y Hanafiah, M.A.K.M.; Removal of heavy metals ions from wastewater by chemically modified plant waste and adsorbents: a review, *Bioresource Technology*, **99** (10), 3935-3948 (2008).
  41. Pehlivan, E.; Altun, T.; Cetin, S. y Bhangar, M.I.; Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell, *Journal of Hazardous Materials*, **167** (1-3), 1203-1208 (2009).
  42. Meunier, N.; Laroulandie, J.; Blais, J.F. y Tyagi R.D.; Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions, *Bioresource Technology*, **90** (3), 255-263 (2003).
  43. Zulkali, M.M.D.; Ahmad, A.L.; Norulakmal, N.H. y Sharifah, N.S.; Comparative studies of *Oryza sativa* L. Husk and chitosan as lead adsorbent, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **81** (7), 1324-1327 (2006).
  44. Li, Q.; Zhai, J.; Zhang, W.; Wang, M. y Zhou, J.; Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk, *Journal of Hazardous Materials*, **141** (1), 163-167 (2007).
  45. Vimala, R. y Das, N.; Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, **168** (1), 376-382 (2009).
  46. Riaz, M.; Nadeem, R.; Hanif, M.A.; Ansari, T.M. y Rehman, K.U.; Pb(II) biosorption from hazardous aqueous streams using *Gossypium hirsutum* (Cotton) waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, **161** (1), 88-94 (2009).
  47. Jayaram, K.; Murthy, I.Y.L.N.; Lalhruaitluanga, H.; y Prasad, M.N.V.; Biosorption of lead from aqueous solution by seed powder of *Strychnos potatorum* L., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **71** (2), 248-254 (2009).
  48. Al-Masri, M.S.; Amin, Y.; Al-Akel B. y Al-Naama, T.; Biosorption of cadmium, lead, and uranium by powder of poplar leaves and branches, *Applied biochemistry and biotechnology*, **160** (4), 976-987 (2010).
  49. Meena, A.K.; Kadirvelu, K.; Mishra, G.K.; Rajagopal, C. y Nagar, P.N.; Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*), *Journal of Hazardous Materials*, **150** (3), 604-611 (2008).
  50. Argun, M.E.; Dursun, S.; Karatas, M. y Gürü, M.; Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal, *Bioresource Technology*, **99** (18), 8691-8698 (2008).