
Biosorción de plomo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo

Francisco Hernáinz Bermúdez de Castro, Gabriel Blázquez García, Mónica Calero de Hoces, M^a Ángeles Martín-Lara y Juan Carlos Leyva Díaz
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada

Lead biosorption by olive stone in a fixed bed column

Biosorció de plom amb pinyol d'oliva en columna de llit fix

Recibido: 1 de abril de 2009; revisado: 9 de julio de 2009; aceptado: 13 de julio de 2009

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la biosorción de plomo con hueso de aceituna como sólido adsorbente, utilizando una columna de lecho fijo, analizando las principales variables de operación como altura de relleno, caudal de alimentación y concentración inicial de metal. Los resultados muestran que a medida que disminuye el caudal de alimentación aumenta el tiempo de ruptura y la retención de plomo por el hueso de aceituna. Así mismo, al aumentar la altura de lecho también se incrementa el tiempo de ruptura pasando de 45 a 180 minutos cuando la altura pasa de 4,4 a 13,4 cm. El análisis de la curva de ruptura muestra que el porcentaje retenido hasta alcanzar la saturación de la columna es significativamente mayor cuando la concentración inicial de plomo es de 10 mg/L, a partir de la cual permanece prácticamente constante. Sin embargo, la capacidad de biosorción del hueso aumenta ligeramente al elevarse la concentración inicial de plomo, hasta alcanzar un valor máximo de 2,020 mg/g para una concentración de Pb(II) de 100 mg/L. El modelo de Thomas reproduce de forma aceptable la curva de ruptura para las tres concentraciones iniciales de plomo analizadas.

Palabras clave: Biosorción, Metales pesados, Plomo, Columna de lecho fijo, Residuos agrícolas

SUMMARY

In this work, the lead biosorption by olive stones as solid sorbent has been studied using a fixed bed column. The main variables such as height of bed, flow rate and inlet concentration of metal have been analyzed. The results show that as the flow rate decreases the time of breakthrough and retention of lead by olive stone increase. Likewise, the breakthrough time increases from 45 to 180 minutes when the height bed increases from 4.4 to 13.4 cm. The analysis of breakthrough curve shows that the re-

moval percentage of lead until the saturation of the column is significantly higher when the initial concentration of lead is 10 mg/L, from which remains almost constant. However, the sorption capacity of the olive stone increases slightly when the inlet concentration of lead increases, reaching a maximum value of 2.020 mg/g at a concentration of Pb (II) of 100 mg/L. The model of Thomas fitted the breakthrough curve in a form acceptable for the three lead inlet concentrations tested.

Keywords: Biosorption, Heavy metals, Lead, Fixed bed column, agricultural waste

RESUM

En aquest treball, s'estudia la biosorció de plom amb pinyol d'oliva com a sòlid adsorbent, utilitzant una columna de llit fix, analitzant les principals variables d'operació com són l'altura de farciment, el cabdal d'alimentació i la concentració inicial de metall. Els resultats mostren que a mesura que disminueix el cabdal d'alimentació, augmenta el temps de ruptura i la retenció de plom pel pinyol d'oliva. Així mateix, en augmentar l'altura del llit també s'incrementa el temps de ruptura, passant de 45 a 180 minuts quan l'altura passa de 4,4 a 13,4 cm. L'anàlisi de la corba de ruptura mostra que el percentatge retingut fins a assolir la saturació de la columna és significativament més gran quan la concentració inicial de plom és de 10 mg/L, a partir de la qual es manté pràcticament constant. Tanmateix, la capacitat de biosorció del pinyol augmenta lleugerament en créixer la concentració inicial de plom, fins assolir un valor màxim de 2,020 mg/g per a una concentració de Pb(II) de 100 mg/L. El model de Thomas reproduceix de forma acceptable la corba de ruptura per a les tres concentracions inicials de plom analitzades.

Mots clau: Biosorció, Metalls pesants, Plom, Columna de llit fix, Residus agrícoles

INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que algunos metales pesados, como el cromo, manganeso, cobalto, cobre, zinc, etc., participan en una serie de funciones catalíticas de extraordinaria importancia para los seres vivos. Sin embargo, para que puedan ser usados por determinados microorganismos en sus procesos metabólicos deben encontrarse en el medio en concentraciones muy reducidas (niveles traza); por ello, el necesario equilibrio para esta actividad se ha visto afectado por la acción humana, ya que los aportes al medio natural de iones metálicos se han incrementado de manera considerable. El aporte antropogénico presenta diferentes vías, entre las que destacan como mayoritarias las operaciones mineras y de fundición ⁽¹⁾, los vertidos de aguas residuales urbanas ⁽²⁾, los vertidos industriales ⁽³⁾, los desechos de la manipulación de metales ⁽⁴⁾ y el uso de fertilizantes y pesticidas ⁽⁵⁾. 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.

Con este fin se han desarrollado diferentes tecnologías que resultan efectivas, aunque en algunos casos no son siempre adecuadas, cuya aplicación supondría 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 manteniendo el equilibrio de los ecosistemas. En este sentido, la biosorción se plantea como una alternativa técnica y económicamente viable, tanto por su capacidad de depuración como por el moderado coste de operación que tiene y, así mismo, por ser considerada una tecnología "limpia" en la eliminación de metales pesados de efluentes industriales. La mayor parte de los estudios sobre biosorción que aparecen en bibliografía se han realizado en sistemas discontinuos, aunque 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 ⁽⁶⁾. 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 dispone de un modelo de aproximación cuantitativo.

En este sentido, para describir el comportamiento dinámico de la columna, existen numerosos modelos en bibliografía que abarcan, 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 ⁽⁷⁾.

En este trabajo se ha estudiado la biosorción de plomo con hueso de aceituna como sólido adsorbente, utilizando una columna de lecho fijo. Se han analizado las principales variables de operación como la altura de relleno, el caudal de alimentación y la concentración inicial de metal, y se han aplicado varios modelos que permiten describir el funcionamiento de la columna y determinar los principales parámetros que definen el comportamiento del proceso de biosorción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Técnica Experimental

• **Sólido adsorbente:** se ha utilizado 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 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%.

El biosorbente original se muele 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, seleccionándose para los experimentos a realizar las fracciones con tamaño de partícula inferiores a 1 mm.

• **Sal de plomo:** para la preparación de las disoluciones de plomo se ha utilizado nitrato de plomo $[Pb(NO_3)_2]$ p.a., suministrado por Merck.

• **Modificadores de pH:** para el ajuste de pH se han empleado disoluciones 0,1 N de hidróxido sódico y de ácido clorhídrico.

• **Método experimental y condiciones:**

Para el estudio de biosorción en continuo, 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 termostático y un pH-metro.

Los experimentos se han realizado introduciendo en el tanque el volumen necesario de disolución 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 termostático. 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 hueso que pudieran haber arrastrado y se analizan mediante espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración de metal y por tanto, obtener el porcentaje del mismo que ha sido retirado por el hueso de aceituna. Todos los experimentos han sido realizados a una temperatura constante de 25 °C.

Para el estudio de la influencia del caudal de alimentación a la columna, se han seleccionado las siguientes condiciones experimentales, de acuerdo con lo obtenido en los estudios realizados en discontinuo con este metal ⁽⁶⁾ y los datos consultados en bibliografía: concentración inicial de Pb (II), 10 mg/L; pH, 5; tiempo de contacto, 225 min y masa de hueso de aceituna, 5 g (equivalente a 4,4 cm de altura de relleno).

Para el estudio del efecto que la cantidad de hueso de aceituna (altura de relleno) tiene en el proceso de biosorción de Pb (II), se han utilizado tres cantidades de hueso, equivalentes a tres alturas de relleno, 5 g (4,4 cm), 10 g (8,9 cm) y 15 g (13,4 cm). Se ha seleccionado una concentración inicial de Pb (II) de 10 mg/L y un caudal de 6 mL/min.

Para el estudio de la influencia de la concentración de metal, se han seleccionado tres concentraciones iniciales de Pb (II), 10, 50 y 100 mg/L. Así mismo, teniendo en cuenta los resultados obtenidos con los ensayos anteriores, se han elegido los siguientes valores de los parámetros operacionales: caudal = 6 mL/min; pH = 5; masa de hueso = 5 g (equivalente a una altura de relleno de 4,4 cm) y tiempo de contacto 225 min.

Modelos Matemáticos

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,

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

donde t_{total} es el tiempo total, min y 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,

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

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,

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

y, por tanto, el porcentaje total de metal retenido durante la operación de la columna se obtendría como,

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

Al igual que ocurre en los procesos discontinuos, los estudios de equilibrio en columna requieren del conocimiento de la capacidad de biosorción, q_e (mg de metal adsorbido/g de biosorbente), 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,

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

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

donde m representa la masa de adsorbente utilizada en la columna, g.

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 proce-

so, etc. Todas estas ecuaciones suelen ser complejas y requieren de un método numérico riguroso para su resolución, por lo que han sido desarrollados modelos más simples que pueden predecir el comportamiento del proceso de biosorción en columna. En este trabajo, se han seleccionado dos modelos que se describen a continuación.

• Modelo BDST (Bed Depth Service Time)

El modelo BDST predice la relación entre la altura de relleno, Z , y el tiempo de servicio ó ruptura, t_r , para una columna de lecho fijo. El desarrollo original de este modelo fue llevado a cabo por Bohart y Adams⁽⁹⁾ para la adsorción de clorina en carbón activo, y por Thomas⁽¹⁰⁾ estudiando la adsorción de iones mediante zeolitas. Este modelo se basa en admitir que la difusión intraparticular y la transferencia de materia externa son despreciables, y que la cinética del proceso está controlada por la reacción química superficial entre el soluto y el adsorbente. A partir del estudio realizado por estos investigadores, Hutchins⁽¹¹⁾ propone la siguiente relación lineal (conocida como Bed Depth Service Time) entre la altura de relleno y el tiempo de ruptura,

$$t_r = \frac{N_0}{C_i v} Z - \frac{1}{K_a C_i} \ln \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) \quad (7)$$

donde N_0 es la capacidad de biosorción máxima del lecho, mg/L, v es la velocidad lineal, cm/min y K_a es la constante de velocidad, L/mg-min, y Z la altura de relleno, cm.

El tiempo de ruptura, t_r , es el necesario para que se alcance una determinada concentración de metal en el efluente, C , generalmente relacionada con el límite de vertido permitido, y es elegida en cada caso particular dependiendo del tipo de metal que se estudia, o bien, como un valor que suele oscilar entre 1 y 2 mg/L⁽¹²⁾.

De acuerdo con la ecuación 7, si se representa el tiempo frente a la altura de relleno, de la pendiente y la ordenada en el origen se pueden obtener los valores de N_0 y K_a . Una vez obtenidos los parámetros del modelo, se puede utilizar para predecir el comportamiento del sistema para otras condiciones de operación, sin necesidad de realizar experimentación adicional.

• Modelo de Thomas

El modelo de Thomas⁽¹⁰⁾ 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 biosorción no está limitada por la reacción química sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase. Estas consideraciones pueden conducir a errores cuando este método es utilizado para modelar procesos de biosorción en determinados casos⁽¹³⁾.

El modelo de Thomas puede ser representado por la siguiente expresión⁽¹⁴⁾,

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{k_{Th}}{Q} (q_0 m - C_i V_{ef}) \right)} \quad (8)$$

donde k_{Th} es la constante de velocidad de Thomas, mL/min-mg y q_0 es la máxima concentración de soluto en la fase sólida, mg/g.

A partir de esta ecuación se puede obtener la siguiente forma linealizada,

$$\ln \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - \frac{k_{Th} C_i}{1000 Q} V_{ef} \quad (9)$$

de manera que si se representa $\ln(C_i/C - 1)$ frente a V_{ef} ó frente a t para un caudal determinado, de la pendiente y la ordenada en el origen se obtienen los valores de los parámetros del modelo, k_{Th} y q_0 .

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Influencia del caudal de alimentación

Para estudiar la biosorción de Pb (II) en una columna de relleno, en primer lugar se ha analizado la influencia del caudal de alimentación a la columna. En la Figura 1 se han representado los resultados obtenidos para tres caudales de alimentación, 2, 4 y 6 mL/min. Se observa que, a medida que disminuye el caudal aumenta la retención de Pb (II) por el hueso, alcanzándose un valor próximo a la saturación en la columna sólo cuando el caudal es 6 mL/min, mientras que con los otros dos caudales, especialmente a 2 mL/min, habría que aumentar 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 de comprendido entre 1 y 2 mg/L, aumenta a medida que disminuye el caudal, siendo especialmente significativo en el experimento realizado a 2 mL/min, donde se obtiene un valor próximo a 180 min.

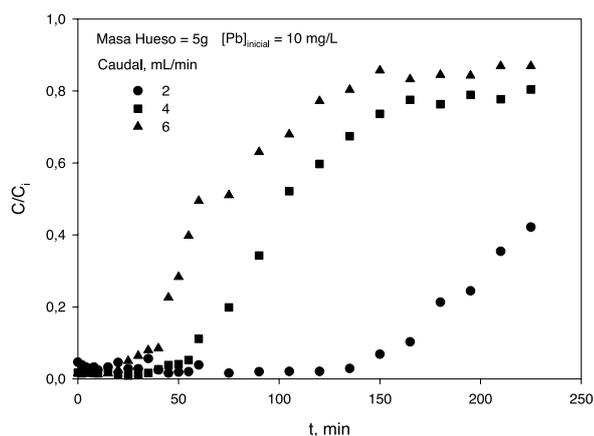


Figura 1: Curvas de ruptura de la biosorción de plomo con hueso de aceituna para tres caudales de alimentación y una concentración inicial de Pb (II) de 10 mg/L.

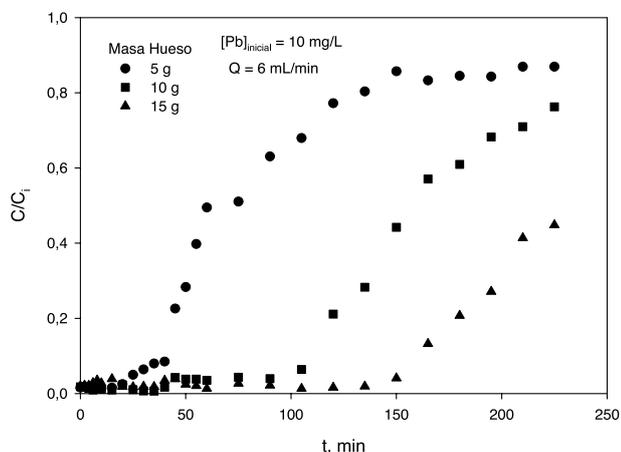


Figura 3: Curvas de ruptura de la biosorción de plomo con hueso de aceituna para tres alturas de relleno, con una concentración inicial de Pb (II) de 10 mg/L y un caudal de alimentación 6 mL/min.

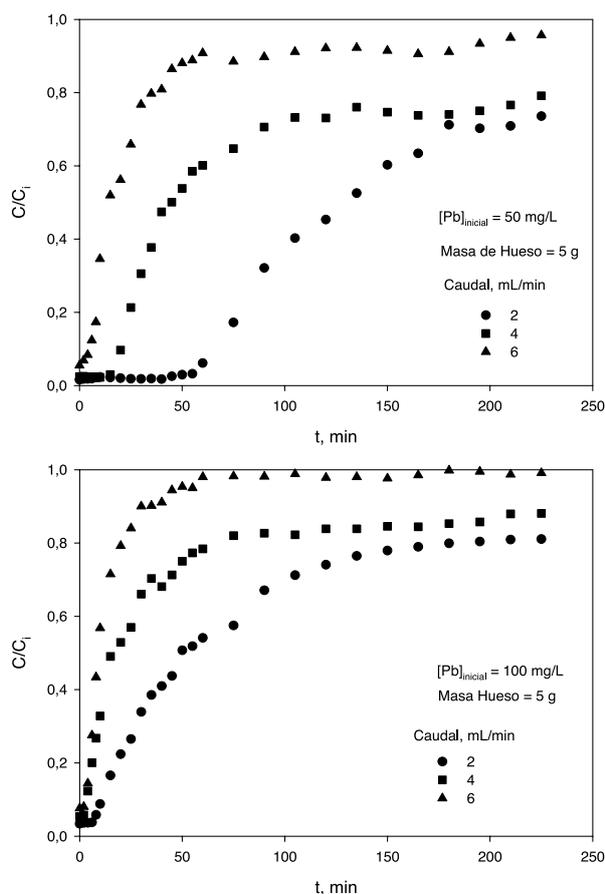


Figura 2: Curvas de ruptura de la biosorción de plomo con hueso de aceituna para tres caudales de alimentación y concentraciones iniciales de Pb (II) de 50 y 100 mg/L.

Esto indica 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 Pb (II).

Con objeto de verificar y comparar estos resultados, se han realizado experimentos variando la concentración inicial de plomo y manteniendo el resto de condiciones experimentales. En la Figura 2 se han representado, los resultados obtenidos cuando la concentración inicial de Pb (II) es 50 mg/L y 100 mg/L, respectivamente.

Se observa que al aumentar la concentración inicial de plomo, el comportamiento con respecto a la variación del caudal es similar al obtenido con 10 mg/L, aunque, como era de esperar, a medida que se eleva la concentración no se consigue retirar inicialmente todo el plomo 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 adsorbentes ^(6,15,16).

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 adsorbente utilizada, o lo que es lo mismo, de la altura de relleno con la que trabaja la columna. Por ello, se ha analizado el efecto que la cantidad de hueso de aceituna (altura de relleno) tiene en el proceso de biosorción de Pb (II). Los resultados se muestran en la Figura 3.

Se observa que a medida que aumenta la altura de lecho se incrementa la cantidad de plomo retirado, lo que también se pone de manifiesto si se observa la variación en el tiempo de servicio, ya que varía aproximadamente de 45 min a 180 min cuando la altura de relleno aumenta de 4,4 cm a 13,4 cm. De forma similar, también se observa que el tiempo necesario para alcanzar la saturación de la columna es mayor a medida que aumenta la altura de relleno, necesitando tiempos superiores a los 225 min empleados.

A partir de los resultados obtenidos, se ha relacionado el tiempo de servicio o ruptura con la altura de relleno mediante el modelo BDST (ecuación 7). Si se representan los valores del tiempo de ruptura, t_r , frente a la altura de relleno, Z , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen se determinan los parámetros del modelo.

Los resultados obtenidos indican que el modelo BDST reproduce de forma aceptable los datos experimentales ($r^2 = 0,996$), obteniéndose un valor de la capacidad de biosorción del lecho, $N_0 = 199,5$ mg/L, y de la constante de velocidad, $K_a = 6,63 \cdot 10^{-3}$ L/mg·min. Sustituyendo los valores de estos parámetros en la ecuación 7, se obtiene la siguiente expresión,

$$t_r = \frac{199,5Z}{C_i v} - \frac{1}{6,63 \cdot 10^{-3} C_i} \ln \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) \quad (10)$$

Esta expresión puede ser utilizada para obtener el tiempo de servicio para otras condiciones de operación, es decir, para otros caudales de alimentación y otras concentraciones iniciales de plomo, sin necesidad de realizar experimentación adicional. En este sentido, en la Tabla 1 se muestran los valores de t_r experimentales y calculados a partir de la ecuación 10 para los tres caudales utilizados 2, 4 y 6 mL/min.

Se observa que la ecuación reproduce con bastante aproximación los resultados experimentales y, en los casos que no se ha alcanzado el tiempo de servicio, se puede predecir este valor. Así, por ejemplo para un caudal de 2 mL/min y una altura de relleno de 13,4 cm sería necesario un tiempo de 584,5 min para alcanzar la concentración de servicio o ruptura.

Tabla 1 Valores del tiempo de ruptura experimentales y calculados a partir del modelo BDST para diferentes condiciones de operación

Z, cm	Q = 2 mL/min		Q = 4 mL/min		Q = 6 mL/min	
	t_r , min Exp.	t_r , min Ec. 10	t_r , min Exp.	t_r , min Ec. 10	t_r , min Exp.	t_r , min Ec. 10
4,4	180	179,5	75	80,5	45	47,5
8,9	--	382,0	175	181,7	120	115,0
13,4	--	584,5	--	283,0	180	182,5

Por otra parte, en la ecuación 7 cuando $C/C=2$, es decir, cuando la concentración en el efluente es igual al 50% de la inicial, lo que coincidiría con el punto de inflexión de la curva de ruptura ya que este modelo considera que la curva es simétrica ⁽¹⁴⁾, el logaritmo es igual a cero y la expresión se reduce a la siguiente,

$$t_{50} = \frac{N_0 Z}{C_i v} \quad (11)$$

que corresponde a la ecuación de una línea recta que pasa por el origen de coordenadas. En el caso de que la línea recta no pase por el origen, el punto de corte con el eje "x" que correspondería a un valor de Z cuando $t_{50} = 0$, es denominado "altura de lecho crítica", e indica la altura de lecho necesaria para que la ruptura sea inmediata ($t_r = 0$) ⁽¹³⁾.

En la Figura 4 se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la ecuación 11 para una concentración inicial de plomo de 10 mg/L y un caudal de 6 mL/min. Los resultados muestran que la altura de lecho crítica es prácticamente nula, lo que indica que en estas condiciones no se podría alcanzar la ruptura inmediata con ningún valor de altura de lecho, o lo que es lo mismo, que con una altura de lecho mínima la concentración inicial de salida del efluente sería siempre inferior a la concentración de ruptura.

Influencia de la concentración inicial de metal. Modelización de las curvas de ruptura.

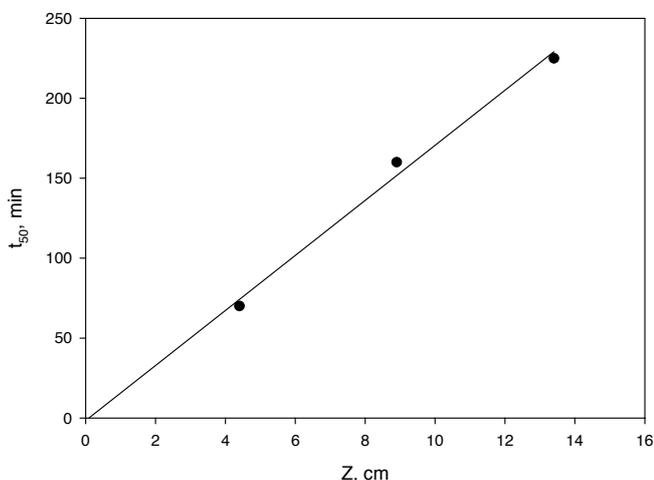


Figura 4: Ajuste de los resultados experimentales al modelo BDST para una concentración inicial de plomo de 10 mg/L y un caudal de alimentación de 6 mL/min.

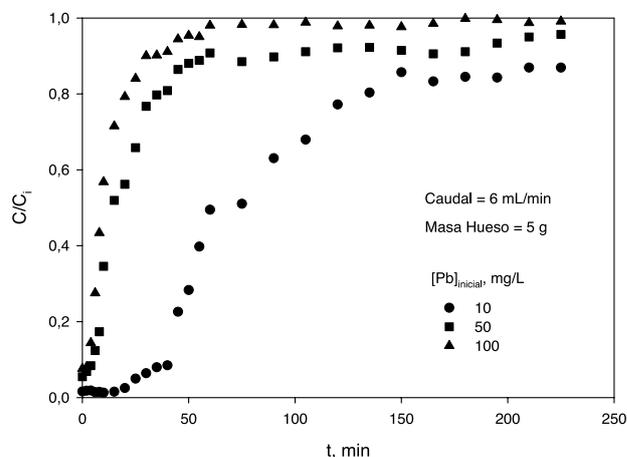


Figura 5: Curvas de ruptura de la biosorción de plomo con hueso de aceituna para tres concentraciones iniciales de Pb (II), con una altura de relleno de 4,4 cm y un caudal de alimentación de 6 mL/min.

Tabla 2 Parámetros característicos de la curva de ruptura para tres concentraciones iniciales de Pb (II)

C_i , mg/L	t_r , min	q_{total} , mg	m_{total} , mg	q_e , mg/g	R, %	q_{ts} , mg	m_{ts} , mg	q_{es} , mg/g	R_{ts} , %
10	45	8,703	21,15	1,741	41,14	8,316	18,33	1,627	45,36
50	9	9,367	59,27	1,873	15,81	8,287	43,46	1,657	19,07
100	5	10,102	137,84	2,020	7,33	8,792	45,95	1,758	19,14

Tabla 3 Parámetros del modelo de Thomas para tres concentraciones iniciales de Pb (II)

C_i , mg/L	k_{Th} , mL/mg·min	q_0 , mg/g	r^2	$\sum \left[\left(\frac{C}{C_i} \right) - \left(\frac{C}{C_i} \right)_{cal} \right]^2$
10	2,326	1,539	0,942	0,194
50	2,298	1,041	0,940	0,160
100	1,800	1,330	0,970	0,0724

Con objeto de comprobar la influencia de la concentración de metal y obtener la curva de ruptura para la biosorción de Pb (II) con hueso de aceituna, se han realizado experimentos para tres concentraciones iniciales de Pb (II) (10, 50 y 100 mg/L). Los resultados obtenidos, se muestran en la Figura 5. Como puede observarse, sólo se alcanza la saturación ($C/C_i = 1$) cuando la concentración inicial es de 100 mg/L. Sin embargo, si se considera que la columna está saturada cuando C/C_i es igual o superior a 0,9, como es usual en este tipo de investigación, puede decirse que se alcanza la saturación en las tres concentraciones ensayadas.

A partir de estos resultados se han obtenido los parámetros más significativos de la curva de ruptura para el tiempo total de operación: tiempo de ruptura, t_r , cantidad total de metal retenido, q_{total} (ecuación 2), cantidad total de metal que pasa por la columna, m_{total} (ecuación 3), capacidad de biosorción, q_e (ecuación 5) y porcentaje de metal retenido, R (ecuación 4); estos cuatro últimos parámetros también se han evaluado considerando que se alcanza la saturación cuando C/C_i es igual a 0,9 (q_{ts} , m_{ts} , q_{es} y R_{ts}). Los datos se recogen en la Tabla 2.

Se observa que el porcentaje retenido hasta que se alcanza la saturación de la columna, R_{ts} , es significativamente mayor cuando la concentración inicial de plomo es 10 mg/L, a partir de la cual permanece prácticamente constante aunque aumente dicha concentración. Sin embargo, el porcentaje retirado a tiempo total de funcionamiento de la columna, R, va disminuyendo a medida que se eleva la concentración inicial de Pb (II), lo que resulta lógico ya que, cuando la columna se aproxima a la saturación, la retención del metal es muy baja comparada con el volumen de efluente (o la cantidad de metal) que atraviesa la columna, por lo que el porcentaje retenido disminuye considerablemente.

El tiempo de servicio o ruptura, t_r , disminuye de forma importante al aumentar la concentración inicial de Pb (II), tal y como se había puesto de manifiesto anteriormente, mientras que la capacidad del biosorción del hueso de aceituna, q_e , aumenta ligeramente al elevarse la concentración inicial de Pb (II) hasta alcanzar un valor de 2,020 mg/g para una concentración inicial de plomo de 100 mg/L, siendo

por tanto el valor de la máxima capacidad de biosorción del hueso en las condiciones experimentales usadas.

Estos resultados experimentales han sido ajustados al modelo de Thomas (ecuación 8). Este modelo relaciona la concentración adimensional C/C_i con el volumen de efluente o el tiempo de operación, mediante dos parámetros, la constante de velocidad de Thomas, k_{Th} , y la concentración de soluto en la fase sólida, q_0 . El ajuste de los datos experimentales a este modelo se ha realizado por regresión no lineal utilizando el algoritmo de Marquardt, ya que ha proporcionado mejores resultados y permite utilizar todos los puntos de la curva, a pesar de disponer de la forma linealizada del modelo (ecuación 9). En la Tabla 3 se recogen los parámetros del modelo obtenidos para cada una de las concentraciones iniciales de Pb (II) utilizadas. Puede observarse que el modelo de Thomas reproduce de forma aceptable los datos experimentales, especialmente a la concentración de 100 mg/L. La concentración de metal en el hueso, q_0 , varía con la concentración inicial de plomo, oscilando entre 1,539 mg/g para una concentración inicial de 10 mg/L y 1,041 mg/g para una concentración inicial de 50 mg/L. Estos resultados discrepan ligeramente de los obtenidos para q_e (ecuación 5) ya que, aunque el modelo de Thomas reproduce de forma aceptable las curvas de ruptura, existen algunas desviaciones especialmente en la parte inicial de dicha curva.

Por otra parte, la constante cinética, k_{Th} , tiende a disminuir a medida que aumenta la concentración, aunque este efecto se pone de manifiesto fundamentalmente al pasar de 50 mg/L a 100 mg/L. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros investigadores estudiando la biosorción de plomo en continuo con diferentes materiales biosorbentes ⁽¹⁷⁻²⁰⁾.

CONCLUSIONES

La retención de Pb (II) por el hueso de aceituna y el tiempo de ruptura aumentan a medida que disminuye el caudal de alimentación a la columna. Así mismo, un aumento en la altura de lecho, eleva la cantidad de plomo retirado, lo que también se pone de manifiesto si se observa la variación

en el tiempo de ruptura, ya que varía aproximadamente de 45 min a 180 min cuando la altura de relleno aumenta de 4,4 cm a 13,4 cm. De forma similar, también se observa que el tiempo necesario para alcanzar la saturación de la columna es mayor a medida que aumenta la altura de relleno, necesiándose tiempos superiores a los 225 min empleados.

El porcentaje de plomo retenido hasta que se alcanza la saturación de la columna es significativamente mayor cuando la concentración inicial de plomo es de 10 mg/L, permaneciendo prácticamente constante con el aumento en dicha concentración. Sin embargo, la capacidad del biosorción del hueso de aceituna aumenta ligeramente al elevarse la concentración inicial de Pb (II) hasta alcanzar un valor máximo de 2,020 mg/g para una concentración inicial de plomo de 100 mg/L.

El modelo de Thomas reproduce de forma aceptable los datos experimentales, encontrándose que la concentración de metal en el hueso varía con la concentración inicial de plomo, oscilando entre 1,539 mg/g para una concentración inicial de 10 mg/L y 1,041 mg/g para una concentración inicial de 50 mg/L.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia la ayuda concedida mediante el Proyecto CTM2005-0397/TECNO.

BIBLIOGRAFÍA

1. 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), 1999-2005 (1998).
2. Erlinch, H.L.; Microbes and Metals, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **48** (6), 687-692 (1997).
3. Kasan, H.C. y Stegmann, P.; Intracellular bioaccumulation of zinc by an *Entorobacter* species, *Microbios*, **51** (207), 89-96 (1987).
4. Iñarra, I.A.L.; Cancio, D. y Del Potro, R.; Residuos radiactivos, Ministerio de Obras Públicas, Unidades Temáticas Ambientales, Dirección General de Medio Ambiente (1989).
5. 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).
6. 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), 177-184 (2005).
7. Chu, K.H.; Prediction of two-metal biosorption equilibria using a neural network, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, **3** (1), 119-127 (2003).
8. Martín-Lara, M.A.; Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada, España (2008).
9. 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), 523-544 (1920).
10. Thomas, H.C.; Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society*, **66** (10), 1664-1666 (1944).
11. Hutchins, R.A.; New method simplifies design of activated-carbon systems, *Chemical Engineering*, **80** (19), 133-138 (1973).
12. Volesky, B.; Weber, J. y Park, J.M.; Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column, *Water Research*, **37** (2), 297-306 (2003).
13. 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), 599-613 (2004).
14. Cooney, D.O.; Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres, INC., Boca Raton (Florida), USA (1999).
15. 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*, **74** (1), 71-77 (1999).
16. 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).
17. Akinbiyi, A.; Removal of lead from aqueous solutions by adsorption using peat moss, Ph.D. Thesis, University of Regina, Regina, Italy (2000).
18. Han, R.; Li, H.; Li, Y.; Zhang, J.; Xiao, H. y Shi, J.; Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (3), 1569-1576 (2006).
19. Naddafi, K.; Nabizadeh, R.; Saeedi, R.; Mahvia, A.H.; Vaezi, F.; Yaghmaeian, K.; Ghasri, A.; Nazmara, A.; Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column, *Journal of Hazardous Materials*, **147** (3) 785-791 (2007).
20. Apiratikul, A.; Pavasant, P.; Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technology*, **99** (88), 2766-2777 (2008).