

Evaluación de la biosorción de cobre con cáscara de almendra

M. Calero*; F. Hernáinz; G. Blázquez; E. Dionisio; M.A. Martín-Lara

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

Evaluation of copper biosorption almond shells

Avaluació de la biosorció de coure amb closca d'ametlla

Recibido: 26 de mayo de 2011; revisado: 19 de julio de 2011; aceptado: 12 de septiembre de 2011

RESUMEN

En este trabajo se analiza el potencial de la cáscara de almendra para su utilización como biosorbente de cobre presente en disoluciones acuosas. En primer lugar, se realizó una caracterización físico-química del biosorbente. Así, se ha determinado que los poros que posee la cáscara de almendra son mesoporos, con un ancho de poro medio de 54,5 Å y que la cantidad total de grupos activos es de 0,592 mmol/g, siendo el grupo carboxílico el mayoritario. A continuación, se analizó la influencia de las principales variables que intervienen en el proceso de biosorción. Se ha encontrado que el pH es uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de cobre con cáscara de almendra, obteniéndose la máxima eficiencia del proceso a pH=5. El estudio cinético reveló que, en general, el proceso es rápido, aunque puede dividirse en dos etapas, una primera más rápida (primeros 20 minutos) y otra segunda etapa donde el proceso transcurre de forma más lenta. Se ha encontrado que el modelo de pseudo-segundo orden reproduce de forma adecuada el proceso. Por otra parte, el estudio del equilibrio mostró que a medida que aumenta la concentración inicial de cobre, se eleva la capacidad de biosorción del sólido hasta alcanzar un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 100 mg/L. El modelo de Langmuir es el que mejor reproduce los resultados experimentales, obteniéndose una capacidad máxima de biosorción de cobre de 9,44 mg/g.

Palabras clave: Biosorción, metales pesados, residuos agrícolas, cáscara de almendra

SUMMARY

This work examines the potential of almond shell for its use as biosorbent of copper present in aqueous solutions. First, a physical-chemical characterization of the solid was performed. It has been determined that the almond shell pores are mesopores, with an average pore width of 54.5 Å and the total number of active groups is 0.592 mmol/g being carboxylic group the main active group present in almond shell. Next, the influence of the main variables involved on biosorption process was analysing. It was found that pH is one of the most important parameters that control the removal of copper from aqueous media using almond shells. Maximum removal of copper was reached

at pH=5. The kinetic study revealed that, in general, the process is fast but it can be divided into two stages, an initial rapid (first 20 minutes) and a second stage where the process is much slower. The pseudo-second order model adequately reproduces the process. Moreover, the study of equilibrium showed that as initial concentration of copper increases, biosorption capacity of the solid also increases until it reaches a practically constant value for concentrations above 100 mg/L. The Langmuir isotherm is the model that best reproduced experimental results, found a maximum biosorption capacity of copper of 9.44 mg/g.

Keywords: Biosorption, heavy metals, agricultural waste, almond shell

RESUM

En aquest treball s'analitza el potencial de la closca d'ametlla per a la seva utilització com biosorbent de coure present en dissolucions aquoses. En primer lloc, es va realitzar una caracterització físico-química del biosorbent. Així, s'ha determinat que els porus que posseeix la closca d'ametlla són mesoporos, amb un ample de porus mitjà de 54,5 Å i que la quantitat total de grups actius és de 0,592 mmol / g, sent el grup carboxílic el majoritari. A continuació, es va analitzar la influència de les principals variables que intervenen en el procés de biosorció. S'ha trobat que el pH és un dels paràmetres més importants que controlen l'eliminació de coure amb closca d'ametlla, obtenint-se la màxima eficiència del procés a pH = 5. L'estudi cinètic va revelar que, en general, el procés és ràpid encara que es pot dividir en dues etapes, una primera més ràpida (primers 20 minuts) i una altra segona etapa on el procés transcorre de forma més lenta. S'ha trobat que el model de pseudo-segon ordre reproduceix de forma adequada el procés. D'altra banda, l'estudi de l'equilibri va mostrar que a mesura que augmenta la concentració inicial de coure, s'eleva la capacitat de biosorció del sòlid fins arribar a un valor pràcticament constant per a concentracions superiors a 100 mg / L. El model de Langmuir és el que millor reproduceix els resultats experimentals, obtenint-se una capacitat màxima de biosorció de coure de 9,44 mg/g.

Paraules clau: biosorció, metalls pesants, residus agrícoles, closca d'ametlla

*Autor para la correspondencia: mcaleroh@ugr.es

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la contaminación ambiental se ha incrementado debido al gran desarrollo de determinados sectores como el metalúrgico, minero, textil, electroquímico, etc. Las aguas residuales provenientes de la industria y la minería han sido profundamente estudiadas debido a los problemas ambientales que ocasiona su vertido al Medio Ambiente por la presencia de metales tóxicos en ellas. Uno de los metales más abundantes es el cobre, el cual está ampliamente distribuido en todos los continentes y forma parte de la mayoría de los organismos vivos. Debido a sus propiedades eléctricas, más del 75 % del cobre que se produce se utiliza en la industria eléctrica. Además el cobre se usa en la fabricación de conducciones para el agua, componentes de vehículos, principalmente los radiadores, frenos y cojinetes, en construcción y ornamentación y en la producción de aleaciones de cobre. El sulfato de cobre es el compuesto de cobre de mayor importancia industrial y se emplea como abono y pesticida en agricultura, alquicida en la depuración del agua y como conservante de la madera.

Por otra parte, el cobre es un metal esencial para los seres vivos, sin embargo, unos niveles altos de este elemento en el organismo pueden ser perjudiciales para la salud. Así, su ingestión o inhalación puede provocar diferentes alteraciones como náuseas, vómitos, diarrea, sudoración, hemólisis intravascular y posible fallo renal o enfermedad de Wilson e irritación de las vías respiratorias. El contacto con sales de cobre puede producir dermatitis y conjuntivitis.

Tradicionalmente, las aguas contaminadas con cobre han sido tratadas con procesos físicos y químicos que resultan costosos para eliminar dicho metal. Actualmente se han desarrollado otros procesos, como la biosorción que resulta ser una alternativa económica para este tipo de tratamientos.

El término biosorción se refiere a la captación de compuestos por medio de una biomasa muerta, a través de mecanismos físicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico, involucrando una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (disolvente) que contiene las especies que van a ser biosorbidas (adsorbato). El proceso de biosorción viene afectado por diversas variables entre las que se encuentran el pH, la concentración de biosorbente, la concentración inicial de metal, el tamaño de partícula, etc., cuya optimización resulta de especial importancia.

Por otra parte, en los últimos años se han estudiado una gran cantidad de materiales de bajo costo y con potencial de ser utilizados en la biosorción de metales pesados; estos incluyen residuos de origen muy diverso, principalmente agrícolas y forestales. En este trabajo se utiliza la cáscara de almendra, un residuo agrícola, como material biosorbente para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cobre.

La producción media anual de almendras en el mundo es aproximadamente 1,7 millones de toneladas ⁽¹⁾ y su producción tiene lugar principalmente en EE.UU., España, Siria, Italia, Irán y Marruecos. España es el segundo productor mundial de almendra (tras Estados Unidos) con una producción media de 75000 toneladas de grano y una superficie cultivada de 560000 hectáreas. La producción en España se concentra en las Comunidades del litoral mediterráneo: Cataluña, Valencia, Baleares, Andalucía y Aragón.

Entre los residuos procedentes del cultivo de la almendra se encuentra mayoritariamente su cáscara, que está formada por celulosa y hemi-celulosa, entre otros elementos, y que no ha desarrollado un uso industrial importante ⁽²⁾. No obstante, como

la cáscara de almendra posee un alto poder calorífico tradicionalmente ha sido usada en hornos de panadería, en la industria cerámica y para las calefacciones de explotaciones ganaderas. Asimismo, con la creciente preocupación por disminuir la utilización de combustibles fósiles, la cáscara de almendra y otros residuos agrícolas, están tomando un mayor protagonismo como elementos energéticos en el uso de instalaciones de biomasa, ya sean de carácter industrial o doméstico.

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

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

2.1. Sólidos sorbentes

- Cáscara de Almendra: ha sido suministrada por la Empresa Carsan Biocombustibles, S. L., situada en Padúl, Granada. La cáscara de almendra, con un contenido en humedad inferior al 10%, se ha molido en un molino de martillos (IKA MF-10) y se ha clasificado por tamaños utilizando una tamizadora de alta vibración dotada de un juego de tamices de los tamaños deseados, seleccionándose para los experimentos a realizar las fracciones con diámetro de partícula inferiores a 1 mm.

2.2. Reactivos

- Sal de cobre: para la preparación de las disoluciones de cobre se ha utilizado sulfato de cobre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para análisis (PA), suministrado por Panreac.
- Modificadores de pH: para el ajuste de pH se han empleado disoluciones 0,1 N de hidróxido sódico y de ácido clorhídrico.

2.3. Método experimental y condiciones

- Análisis elemental: se han determinado los contenidos de C, H, N, S de la cáscara de almendra, usando un analizador elemental EA 1108 CHNS (Fison's Instruments). El contenido de O se obtiene indirectamente por diferencia.
- Titulaciones potenciométricas: las titulaciones potenciométricas se han realizado con un valorador automático, marca Metrohm, modelo Titrimo Basic 794. El procedimiento es el siguiente: 2 g de residuo seco se han introducido en el reactor (150 mL) con 50 mL de agua desionizada y libre de CO_2 (mediante burbujeo con nitrógeno durante media hora antes de empezar el experimento y utilizando el agua previamente hervida). Se ha titulado la suspensión con una disolución de NaOH 0,1 N a una temperatura constante de 25°C, mediante el uso de un reactor encamisado, y a una velocidad de agitación de 300 r.p.m. El tiempo de espera entre cada adición de titulante ha sido de 2 min y el volumen de titulante añadido ha sido de 75 mL. La mezcla se ha mantenido bajo una corriente de nitrógeno para evitar la disolución del dióxido de carbono en la solución y se ha registrado el pH usando un electrodo de cristal. Se ha repetido el proceso para la titulación ácida con HCl 0,1 N.
- Análisis de IR: se han realizado utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), marca PerkinElmer, modelo Spectrum 65
- Área superficial y distribución de tamaño de poro: se han obtenido usando un porosímetro de mercurio Quantachrome, modelo Poremaster 60, que utiliza un ángulo de contacto de 140 ° y una tensión superficial de 480 dyn/cm para calcular la distribución de

tamaños de poro a partir de las curvas de intrusión-extrusión de mercurio.

- **Experimentos de biosorción:** se han realizado en un reactor de vidrio encamisado de 200 mL de capacidad en el que se han introducido 50 mL de disolución de cobre de concentración conocida y una cantidad determinada de biosorbente. Mediante la acción de un agitador magnético girando a 700 r.p.m. se favorece el contacto entre el sólido sorbente y el catión durante el tiempo necesario para que finalice la operación. La temperatura se ha mantenido constante mediante un baño termostatzado y la medida de pH se ha realizado con un electrodo de pH introducido en el reactor y conectado a un pH-metro. Una vez transcurrido el tiempo de operación, se ha extraído del reactor la fase líquida, se ha centrifugado durante 10 min y se ha filtrado, mediante vacío, la disolución sobrenadante. A continuación se ha determinado la concentración de metal residual en la fase líquida mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro modelo 3100 de Perkin-Elmer. Todos los ensayos se han realizado por duplicado, tomándose los valores medios de las dos observaciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis elemental y características superficiales del biosorbente

La Tabla 1 muestra los resultados del análisis elemental y las características superficiales de la cáscara de almendra. Se observa que el sólido está constituido principalmente de carbono y oxígeno y en menor proporción hidrógeno y nitrógeno. Además, destaca la ausencia prácticamente de azufre. En cuanto a las características superficiales, los resultados muestran que los poros que posee la cáscara de almendra son mesoporos, con un ancho de poro medio de 54,5 Å. Por otra parte, el volumen total de poros obtenido es de 0,918 cm³/g.

3.2. Titulaciones potenciométricas

La aplicación de técnicas de titulación potenciométrica es una importante herramienta para la caracterización de materiales heterogéneos involucrados en procesos de biosorción⁽³⁾. La titulación potenciométrica se ha usado como método físico-químico para estudiar las propiedades ácido-base de la cáscara de almendra con objeto de cuantificar los grupos funcionales presentes e involucrados en la biosorción, determinando el valor del pK y la concentración de cada grupo activo considerando sus reacciones de equilibrio ácido-base^(4,5).

Tabla 1. Análisis elemental y propiedades superficiales de la cáscara de almendra.

Propiedades superficiales			Análisis elemental				
Área superficial BET, m ² /g	Volumen de poro, cm ³ /g	Diámetro de poro, Å	% C	% H	% N	% S	% O
0,406	0,918	54,5	44,77	7,10	0,43	0,05	47,65

Para ello, los datos experimentales (pH en función del volumen de titulante añadido) deben expresarse como concentración neta de carga (Q, mol/g, carga negativa menos carga positiva) en función del pH. La cantidad de carga neta puede calcularse mediante la siguiente ecuación que se obtiene del balance de carga al sistema (condición de electroneutralidad),

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

donde V_T es el volumen total de la disolución en cada instante (L), V_a y V_b el volumen de ácido y base añadidos (L), respectivamente, C_a y C_b las concentraciones de ácido y base (M), respectivamente y m la masa de biosorbente (g). En la Figura 1 se representa Q frente al pH para la cáscara de almendra, obteniéndose un punto de carga cero (Q=0) de 6,06. El modelo propuesto en este trabajo representa la titulación a través de la descripción de posibles reacciones (ácido-base) entre los iones en disolución y la superficie sólida combinando los balances de materia de los grupos activos supuestos y las constantes de equilibrio de las reacciones ácido-base hipotetizadas para dichos grupos activos. Con el objetivo de justificar los valores de concentración de carga (Q, mol/g) obtenidos (negativos y positivos), se considerarán dos tipos de grupos, grupos ácidos monopróticos (A_jH) que en su reacción de disociación formarían especies cargadas negativamente (A_j⁻) y grupos básicos (B_j) que en su reacción con un protón formarían especies cargadas positivamente (B_jH⁺),

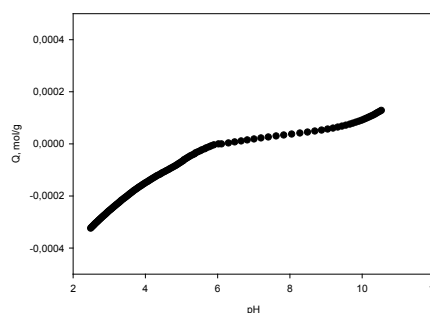
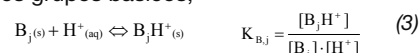


Figura 1. Representación de la concentración de carga neta, Q, frente al pH para la cáscara de almendra.

Para los grupos ácidos se puede expresar la reacción de disociación y su constante de acidez relacionada (K_{A_j}) como sigue⁽⁶⁾,



donde A_j representa un grupo superficial ácido genérico. Y para los grupos básicos,



donde B_j representa el grupo superficial básico genérico. Por otro lado, en los experimentos de titulación se debe satisfacer la condición de electroneutralidad, es decir

$$\sum_{j=1}^m [B_j H^+] + [Na^+]_{añadida} + [H^+] = \sum_{j=1}^n [A_j^{-}] + [Cl^-] + [OH^-] \quad (4)$$

donde los términos sumatorios representan la suma de las concentraciones de todos los tipos de grupos básicos en su forma ionizada (m posibles) y la suma de las concentraciones de todos los tipos (n posibles) de grupos ionizados ácidos. Y combinando las ecuaciones, finalmente se obtendrá

$$Q \text{ (mol/g)} = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([H^+] - [OH^-]) \cdot V_T}{m} = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_{A_j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + \frac{1}{K_{B_j} \cdot [H^+]}} \quad (5)$$

donde V_a, V_b y V_T son los volúmenes de base y ácido añadidos y el volumen de disolución total, respectivamente (L), C_b

y C_a son las concentraciones de base y ácido añadidos (M) y m la cantidad de biosorbente utilizado en la titulación (g). En esencia, este modelo considera al biosorbente como una mezcla de grupos activos ácidos (del tipo ácido débil) y de grupos activos básicos (del tipo base débil) y cada grupo funcional está caracterizado por dos parámetros ajustables siendo los modelos de dos o tres tipos de grupos funcionales los más extendidos ⁽⁶⁻⁸⁾.

Ahora bien, como las matrices heterogéneas normalmente poseen una cantidad muy elevada de grupos, la distribución discreta de grupos activos propuesta anteriormente se puede sustituir por una distribución continua de grupos y en este caso, Q se puede expresar mediante la siguiente expresión,

$$Q = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + \left(\frac{[H^+]}{\tilde{K}_{A_j}}\right)^{m_{A_j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + \left(\frac{1}{\tilde{K}_{B_j} \cdot [H^+]}\right)^{m_{B_j}}} \quad (6)$$

donde Q (mol/g) es la concentración de carga superficial en el biosorbente, \tilde{K}_{A_j} y \tilde{K}_{B_j} son los valores medios de las constantes de equilibrio para el grupo activo ácido y básico, respectivamente, y m_{A_j} y m_{B_j} son parámetros relativos a la forma de la función de distribución que define la mayor o menor homogeneidad del grupo activo ácido (A_j) y básico (B_j), respectivamente. A partir de los valores de la constante de afinidad es posible confirmar la naturaleza de los grupos activos y del valor de $[A]_T$ y $[B]_T$ la cantidad de grupo activo presente (mol/g).

Los parámetros ajustables del modelo, suponiendo la presencia de un único grupo activo ácido y un único grupo activo básico, obtenidos por regresión no lineal, se presentan en la Tabla 2.

La buena simulación de los datos experimentales con el modelo se corrobora con el alto coeficiente de regresión obtenido. Sin embargo, la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales no es criterio suficiente para considerar aceptable dicho modelo, es necesario también que exista una coherencia con la constitución química del biosorbente analizado. En general un valor de pK_A entre 3-5 puede corresponder al grupo carboxílico. Algunos autores indican que el grupo carboxílico es el grupo funcional más abundante en determinados biosorbentes, incluso relacionan directamente la capacidad de biosorción con la presencia de dicho grupo en la superficie del biosorbente ya que atribuyen parte de la retirada del metal a las reacciones químicas entre el ión metálico y el grupo carboxílico ^(9,10).

Respecto al grupo básico, su constante de equilibrio relacionada tiene un valor comprendido entre 10^9 y 10^{10} (o lo que es lo mismo pK_B entre -9 y -10) y es el responsable de la carga neta superficial positiva presente en el biosorbente a determinados valores de pH. Este hecho puede atribuirse a una gran cantidad de reacciones, entre ellas, y considerando la composición de la cáscara de almendra, a la hidrólisis ácida de la celulosa y hemicelulosa, basa-

da en la hidrólisis de los enlaces b-glucosídicos entre las unidades de glucosa. No obstante, la reacción que proporciona carga positiva en la superficie del biosorbente no puede indicarse con certeza.

Por otro lado, es importante indicar que la superposición de los valores de pK no permite distinguir otros grupos funcionales con propiedades ácido-base presentes en este residuo, como es el caso del grupo hidroxílico, el segundo grupo funcional ácido más abundante en los materiales lignocelulósicos y presente en los principales componentes de la cáscara de almendra (celulosa, hemicelulosa), que queda omitido.

Respecto a los valores de la cantidad de grupos activos obtenidos para la cáscara de almendra (0,592 mmol/g) son similares a los encontrados por otros autores. Así, Pagnanelli y col. ⁽⁹⁾ determinaron una cantidad total de grupos activos de 0,74 mmol/g en el estudio de las propiedades ácido-base del orujo de aceituna, Martín-Lara y col. ⁽¹⁰⁾ una concentración total de 0,618 mmol/g en los restos de la poda del olivo, etc.

3.2. Análisis de IR

En la Figura 2 se representan los espectros de IR obtenidos para la cáscara de almendra, antes y después de la biosorción de cobre.

La forma ancha y de gran intensidad del pico sobre 3330 cm^{-1} es típica, y corresponde al enlace O-H, con posible traslape del grupo N-H bajos ^(3,12). El pico que aparece sobre 2922 cm^{-1} corresponderían a un enlace C-H alifático ^(3,13). El pico sobre 1727 cm^{-1} se asigna a un grupo carbonilo de éster o de carboxilo ya que aparece un fuerte pico sobre 1250 cm^{-1} correspondiente a la vibración por extensión C-O-R de dichos compuestos ^(3,14).

Los picos sobre 1600 cm^{-1} (fuerte y asimétrico) y 1420 cm^{-1} (más débil y simétrico) también se asignan a grupos carbonilo en distintas conformaciones tales como -COO- y C=O de diferentes compuestos orgánicos ^(3,12). El pico sobre 1506 cm^{-1} , puede ser debido a la presencia de anillos aromáticos o anillos con enlaces C=C ^(15,16).

Los picos hacia 1370 y 1320 cm^{-1} son difíciles de asignar y podrían corresponder a grupos COO-, C-H₃ o O-H, también a C-N de amidas II o incluso a la deformación de enlaces C-H ^(3,17).

La frecuencia de 1030 cm^{-1} pueden tener su origen en enlaces C-O alcohólico y uniones C-N ^(12,13,15).

Los picos sobre 895 - 820 cm^{-1} pueden asignarse a enlaces C-H_n alifáticos o aromáticos ⁽¹³⁾. Por otra parte, si se comparan los espectros de IR de la cáscara de almendra natural y después de la biosorción del cobre, se observa que la intensidad de vibración es superior en ausencia del metal, lo que parece indicar que puede existir un proceso de intercambio iónico, y que el metal, más voluminoso, impida de alguna manera la vibración de los enlaces. Así mismo, las bandas que más se modifican son las correspondientes a 3330 , 2922 , 1727 , 1506 , 1420 , 1320 y 820 cm^{-1} .

Tabla 2. Parámetros de los dos modelos propuestos para la caracterización de los grupos funcionales presentes en la cáscara de almendra.

Modelo discreto													
$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	pK_A	ΔpK_A	pK_B	ΔpK_B	SSR, mol ² /g ²	R ²				
$2,79 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	$7,19 \cdot 10^{-6}$	4,33	0,05	-10,45	0,08	$8,37 \cdot 10^{-8}$	0,976				
Modelo continuo													
$[A]_T$	$[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	pK_A	ΔpK_A	pK_B	ΔpK_B	m_A	Δm_A	m_B	Δm_B	SSR, mol ² /g ²	R ²
$3,09 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	4,50	0,10	-10,49	0,08	0,54	0,07	0,60	0,03	$7,34 \cdot 10^{-8}$	0,979

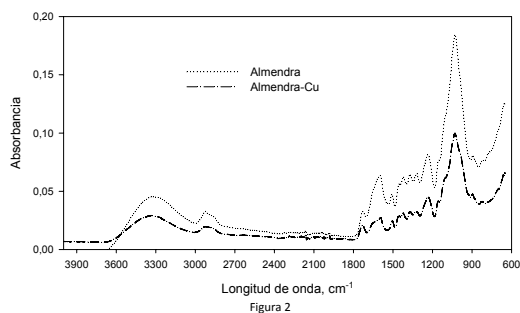


Figura 2. Espectro de IR de la cáscara de almendra natural y después de su uso como biosorbente de cobre.

3.3. Biosorción de cobre

Efecto del tamaño de partícula

En los procesos de biosorción, la capacidad del sólido para la retención de metales y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, son dos parámetros que están relacionados, en la mayoría de las ocasiones, con el tamaño de partícula del biosorbente que se emplee. Muchos investigadores han demostrado que la mayor parte de los metales son retenidos de forma más efectiva cuando disminuye el tamaño de partícula del sólido sorbente, principalmente si la biosorción se atribuye a procesos de adsorción en la superficie de la partícula, fundamentalmente aquellos relacionados con el intercambio iónico o la formación de complejos en dicha superficie ⁽¹⁸⁾.

Para analizar el efecto del tamaño de partícula de la cáscara de almendra en la biosorción de Cu^{2+} y de acuerdo con estudios previos, se han realizado experimentos con una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, una concentración de sólido de 10 g/l, pH 5 y 120 min de tiempo de contacto. En la Figura 3 se ha representado el porcentaje de cobre retenido para cada una de las fracciones de sólido utilizadas.

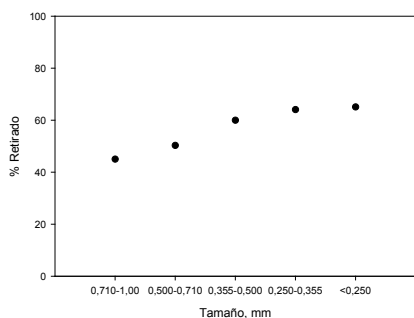


Figura 3. Porcentaje de cobre retirado en función del tamaño de partícula de cáscara de almendra.

Se observa cómo el porcentaje retirado es inferior para las fracciones de tamaño de partícula más grande, lo que era de esperar ya que al incrementarse el tamaño de partícula se produce una disminución en el área superficial y en el número de lugares activos, lo que conlleva una reducción en el porcentaje de metal retenido ⁽¹⁹⁾.

Si se tiene en cuenta que, al realizar un análisis granulométrico, los resultados obtenidos mostraron que después de la trituración los tamaños comprendidos entre 0,500 y 1,00 mm representan entre el 50 y el 60 % de la masa total, parece lógico pensar, sobre todo desde el punto de vista de su aplicación industrial, que la separación por ta-

maños no representa un beneficio importante para el proceso de biosorción y sí un coste adicional en la utilización de este residuo como biosorbente. Por ello, se seleccionó el tamaño <1,00 mm para el resto de los experimentos.

Efecto del pH

El pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de metales presentes en medios acuosos mediante el uso de sólidos biosorbentes. Según numerosos autores, la variación en el pH puede cambiar las características y disponibilidad de los iones metálicos en disolución, así como, modificar el estado químico de los grupos funcionales que son responsables de la biosorción; así mismo, la mayor parte de las investigaciones realizadas sobre biosorción de metales pesados indican que la influencia del pH es debida al hecho de que los iones H^+ son fuertes competidores de los iones del sorbato correspondiente ^(20,21).

Para analizar el efecto del pH en la biosorción de Cu^{2+} con cáscara de almendra, en primer lugar se procedió a realizar unos experimentos en ausencia de biosorbente. Para ello, se seleccionó una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura constante de 25°C. En la Figura 4a se muestran las concentraciones finales de cobre, C_p , obtenidas para un margen de pH de 3 a 10. A partir de pH 6, la concentración de cobre en disolución comienza a disminuir debido a la precipitación del cobre en forma de CuO . Con objeto de comprobar este efecto y conocer las especies que van a predominar en disolución en función del pH, se ha obtenido el diagrama de especiación del cobre en disolución en función del pH, para una concentración inicial de 10 mg/L (0,16 mM), que se muestra en la Figura 4b.

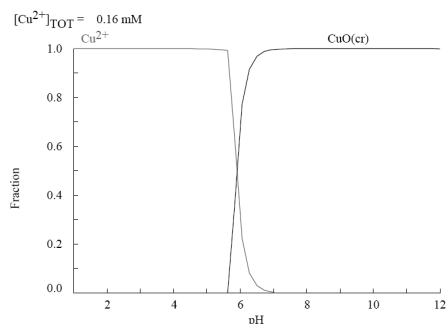


Figura 4..b) Diagrama de especies de cobre en disolución en función del pH.

Se observa que a valores de pH inferiores a 5, la especie predominante en disolución es Cu^{2+} , mientras que a valores de pH superiores a 7, el cobre se encuentra precipitado en forma de CuO , lo que coincide básicamente con los resultados obtenidos en el ensayo sin biosorbente (Figura 4a).

Una vez conocido el comportamiento del cobre en disolución, se realizaron experimentos para comprobar el efecto del pH en la biosorción de Cu(II) con cáscara de almendra, utilizando una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/l con un tamaño de partícula <1,00 mm, un tiempo de contacto de 120 min y variando el pH de 3 a 6. Todos los experimentos se han realizado manteniendo la temperatura constante en 25°C. En la Figura 5 se ha representado el porcentaje de cobre retirado en función del pH.

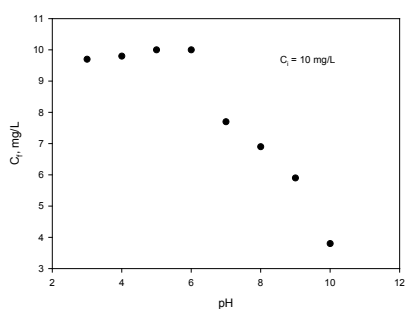


Figura 4. a) Concentración de cobre en disolución

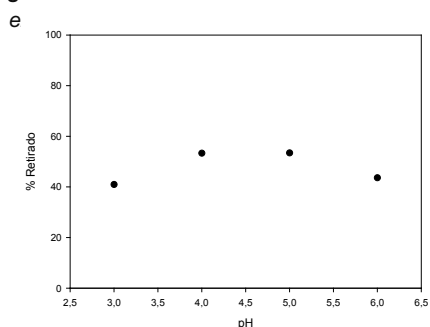


Figura 5. Porcentaje de cobre retirado en función del pH.

El porcentaje de cobre retirado aumenta a medida que se eleva el pH del medio, hasta un valor de 5, produciéndose una ligera disminución en el porcentaje de cobre retirado al aumentar el pH a 6. Estos resultados podrían indicar que la retención de los iones de cobre por los biosorbentes es debida principalmente a la atracción iónica entre los iones del metal y los grupos funcionales del biosorbente. En este sentido, a bajos valores de pH hay una competencia entre los iones H^+ y los iones del metal, mientras que a valores de pH elevados la retención puede disminuir debido a la competencia entre la formación de otras especies del metal y los lugares activos del biosorbente, la modificación en la carga superficial del sólido y/o la precipitación de la sal correspondiente ^(20,22).

Numerosos autores, han obtenido resultados similares en el estudio de la biosorción de cobre con diferentes materiales biosorbentes. Altun y Pehlivan ⁽²³⁾, indican que el porcentaje de adsorción de cobre con cáscara de nuez, avellana y almendra aumenta en el rango de pH de 2 a 6, mostrándose un máximo de adsorción a pH comprendido entre 5 y 6; Kazemipour y col. ⁽²⁴⁾, obtienen un aumento del 33 al 98 % en la retención de cobre con cáscara de nuez cuando el pH se eleva de 4 a 7; Basci y col. ⁽²⁵⁾, encuentran que la máxima eficiencia en la biosorción de cobre con cáscara de trigo se alcanza en un rango de pH comprendido entre 5 y 6. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se ha elegido un pH = 5 para el resto de los experimentos realizados ya que, por un lado, es el valor en el que se obtiene una capacidad de retención de cobre máxima y, por otro, se evita trabajar a valores de pH en los que pueda existir una mayor posibilidad de que se produzca la precipitación del cobre.

Efecto de la concentración de biosorbente

Con objeto de determinar la cantidad de biosorbente necesaria para alcanzar la máxima eliminación de cobre, se han realizado experimentos con las condiciones indicadas

anteriormente y variando la concentración de biosorbente de 1 g/l a 40 g/l. Los resultados se muestran en la Figura 6. A medida que aumenta la concentración de biosorbente, se eleva el porcentaje de cobre retirado, hasta alcanzar un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 5 g/l. Este efecto de la concentración de biosorbente, es similar a la encontrada por diversos investigadores, estudiando la biosorción de cobre con diferentes sólidos sorbentes ^(23,26-28).

De acuerdo con los resultados obtenidos y con objeto de asegurar que se obtiene la máxima retención de cobre posible, se seleccionó una concentración de biosorbente de 10 g/l.

Efecto del tiempo de contacto. Cinética de biosorción.

La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción de metales pesados, es fundamental ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso, así como, servir de referencia para la evaluación del tiempo de residencia necesario para los procesos de biosorción en columna ⁽²⁹⁾. Para estudiar el efecto del tiempo de contacto en la biosorción de cobre con cáscara de almendra, se han realizado experimentos con una concentración inicial de Cu^{2+} de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/l, pH = 5, tamaño de partícula <1,00 mm y un tiempo total de contacto de 100 min. Los resultados se muestran en la Figura 7. El proceso de biosorción es rápido, ya que aproximadamente a los 5 minutos de tiempo de contacto se ha alcanzado el 50 % de la capacidad máxima de retención. A partir de los resultados obtenidos se observa también que el proceso se divide en dos etapas, una primera rápida (primeros 20 minutos) y otra segunda etapa donde el proceso es más lento, aumentando progresivamente la capacidad de retención con el tiempo. Así aproximadamente a los 40 minutos se ha alcanzado el 80 % de la máxima capacidad de retención obtenida que fue de 0,42 mg/g a los 100 minutos.

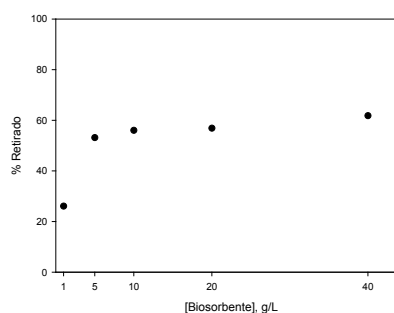


Figura 6. Porcentaje de cobre retirado en función de la concentración de biosorbente.

Estos resultados indican, que la forma de unión del metal a la superficie del sólido se deberá a uniones de tipo físico, así como, sugiere que la unión de los iones de cobre con los sitios activos tiene lugar preferentemente en la superficie del sólido, sin que predomine la difusión hacia el interior de la partícula ^(30,31).

Los resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores. Altun y Pehlivan ⁽²³⁾, encuentran un tiempo de equilibrio entre 20 y 60 min para la biosorción de cobre con cáscara de nuez, avellana y almendra; Ho ⁽²⁶⁾ indica que el tiempo de equilibrio para la biosorción de cobre con residuos de hebrecho es inferior a 60 minutos; Ofomaja y col. ⁽³²⁾, indican que el tiempo necesario para alcanzar el

equilibrio en la biosorción de cobre con cáscara de piña, es inferior a 15 minutos.

Para estudiar la cinética de biosorción de Cu²⁺ con cáscara de almendra, se ha seleccionado tres modelos cinéticos: pseudo-n orden, pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, que son unos de los más utilizados por los investigadores para el ajuste de los resultados experimentales y la determinación de los parámetros cinéticos en procesos de biosorción.

•Modelo de pseudo-n orden

El modelo de pseudo-n orden puede ser representado por la siguiente ecuación ⁽³³⁾,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n (q_e - q_t)^n \quad (7)$$

Donde q_e y q_t son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t, respectivamente, mg/g, k_n es la constante de velocidad de pseudo-n orden, min⁻¹(mg/g)¹⁻ⁿ y n es el orden de reacción.

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite t = 0, q_t = 0 y t = t, q_t = q_t, y reagrupando términos, se obtiene

$$q_t = q_e - \left[(n-1)k_n t + q_e^{1-n} \right]^{1/1-n} \quad (8)$$

•Modelo de pseudo-primer orden

El modelo de pseudo-primer orden, también llamada ecuación de Lagergren, considera que la velocidad de ocupación de los sitios de biosorción es proporcional al número de sitios no ocupados y puede ser formulado a partir del modelo de pseudo-n orden (ecuación 7), si n=1 ⁽³⁴⁾,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

Donde k₁ es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, min⁻¹.

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite t = 0, q_t = 0 y t = t, q_t = q_t, y reagrupando términos, se obtiene

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

•Modelo de pseudo-segundo orden

La cinética de pseudo-segundo orden está basada en la capacidad de biosorción de la fase sólida. Este modelo es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio margen de condiciones de operación y puede ser expresado mediante la siguiente ecuación ⁽³⁵⁾.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2} (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Donde k_{s2} es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g/mg·min.

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite t = 0, q_t = 0 y t = t, q_t = q_t, y reagrupando términos, se obtiene

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

Donde h = k_{s2}·q_e² es la velocidad de sorción inicial, mg/g·min. Los resultados obtenidos en la Figura 7 se han ajustado, mediante regresión no lineal, a los tres modelos cinéticos descritos. En la Tabla 3 se recogen los valores de los parámetros característicos y de ajuste para cada modelo.

El modelo de pseudo-n orden reproduce de forma aceptable los resultados experimentales (r²=0,98), obteniéndose un valor de la capacidad de biosorción en el equilibrio

de 0,444 mg/g y un valor de la constante de cinética de pseudo-n orden de 0,299 min⁻¹(mg/g)¹⁻ⁿ. El valor obtenido para el orden de reacción, n=2,28, indica que la cinética del proceso puede representarse mediante el modelo de pseudo-segundo orden, como puede desprenderse también de los resultados obtenidos con el ajuste para este modelo.

Tabla 3. Parámetros de los modelos cinéticos para la biosorción de cobre con cáscara de almendra.

Pseudo-n orden				
k _n , (min ⁻¹)(mg/g) ¹⁻ⁿ	q _e , mg/g	n	r ²	Σ(q _t - q _{t,real}) ²
0,299	0,444	2,28	0,980	0,00745
Pseudo-primer orden				
k ₁ , min ⁻¹	q _e , mg/g	r ²	Σ(q _t - q _{t,real}) ²	
0,0831	0,369	0,911	0,0171	
Pseudo-segundo orden				
q _e , mg/g	h, mg/g·min	k _{s2} , g/mg·min	r ²	Σ(q _t - q _{t,real}) ²
0,424	0,0444	0,247	0,970	0,00822

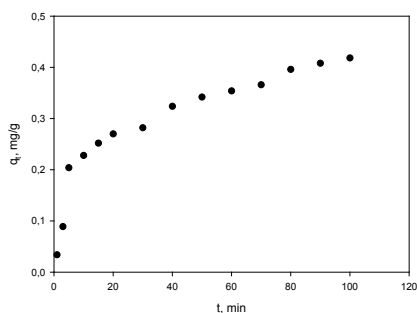


Figura 7. Capacidad de biosorción de cobre de la cáscara de almendra en función del tiempo de contacto.

Equilibrio de biosorción

El equilibrio de biosorción es descrito por modelos matemáticos (isotermas de sorción) que relacionan la cantidad retenida de sorbato y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio, a una temperatura constante ⁽³⁶⁾. Aunque son numerosos los modelos que aparecen en bibliografía para el estudio del equilibrio en los sistemas de biosorción ⁽³⁷⁾, los más ampliamente utilizados son el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich. En este trabajo se han utilizado estos dos modelos, así como el modelo de Redlich-Peterson, que incorpora características de los dos primeros, para describir el equilibrio de biosorción de cobre con los cinco sólidos sorbentes estudiados.

Para ello, se han realizado experimentos variando la concentración inicial de Cu²⁺ de 10 a 300 mg/L; el tiempo de contacto se mantuvo en 120 min, y el pH en 5. Todos los ensayos se realizaron a una temperatura constante de 25°C. En la Figura 8 se ha representado la capacidad de retención de cobre, q_e (mg de cobre retenido/g de sorbente), frente a la concentración de equilibrio de cobre en la fase líquida, C_e (mg/L).

A medida que aumenta la concentración inicial de cobre, se eleva la capacidad de biosorción del sólido hasta alcanzar un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 100 mg/L, próximo a 7,5 mg/g. Estos resultados experimentales se han ajustado a las tres isotermas de sorción indicadas anteriormente.

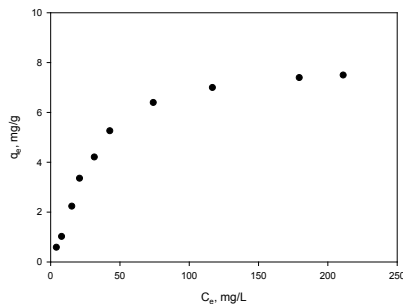


Figura 8. Capacidad de retención de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en la fase líquida.

• Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir⁽³⁸⁾ fue originariamente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido generalmente utilizado para estudiar la sorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo, la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio⁽³⁹⁾. La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (13)$$

Donde q_e es la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente, mg/g, C_e es la concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida, mg/L, q_m y b son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g, y con la afinidad entre el sorbente y el sorbato, l/mg, respectivamente. Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (14)$$

Por lo que representando C_e/q_e frente a C_e , se obtendría una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinarían los valores de los parámetros q_m y b .

• Isoterma de Freundlich

Freundlich⁽⁴⁰⁾, estudiando la sorción de un material en carbón de origen animal, encuentra una relación de tipo potencial entre el soluto sorbido y la concentración de equilibrio que puede ser expresada mediante la siguiente ecuación

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (15)$$

Donde q_e y C_e tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir, K_F es la constante de equilibrio, $(\text{mg/g}) \cdot (\text{l/mg})^{1/n}$ y n es una constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (16)$$

Representando $\log q_e$ frente a $\log C_e$, de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen se obtendrían los parámetros de la isoterma de Freundlich, K_F y n .

• Isoterma de Redlich-Peterson

La isoterma de Redlich-Peterson⁽⁴¹⁾, contiene tres parámetros e incorpora las características de las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Esta isoterma tiene una depen-

dencia lineal con la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador, y puede ser expresada de la siguiente forma⁽³⁶⁾:

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g} \quad (17)$$

Donde A y B son dos constantes, l/g y $(\text{l/mg})^g$, respectivamente y g es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1, de forma que cuando $g = 1$ resulta la isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e} \quad (18)$$

Y cuando $g = 0$ resulta la ley de Henry:

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B} \quad (19)$$

Los resultados obtenidos en el estudio del equilibrio de biosorción de cobre con cáscara de almendra (Figura 8) se han ajustado, a las tres isotermas descritas. En la Tabla 4 se recogen los valores de los parámetros característicos y de ajuste para cada modelo.

El modelo de Langmuir reproduce de forma aceptable los resultados experimentales ($r^2 = 0,98$), obteniéndose un valor de la capacidad máxima de biosorción de 9,438 mg/g. Los valores encontrados por otros investigadores para la capacidad máxima de sorción son muy diversos, dependiendo fundamentalmente del tipo de biosorbente empleado y de las condiciones de operación. En la Tabla 5 se recogen algunos de los resultados encontrados en bibliografía para la eliminación de Cu^{2+} usando diferentes sólidos sorbentes.

Tabla 4. Parámetros de los modelos de equilibrio para la biosorción de cobre con cáscara de almendra.

LANGMUIR				
q_m , mg/g	b, L/mg	r^2		
9,438	0,0215	0,980		
FREUNDLICH				
K_F , $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$	n	r^2		
0,353	1,58	0,899		
REDLICH-PETERSON				
A	B	g	r^2	s^2
0,242	0,026	1,00	0,985	0,946

Tabla 5. Valores de la capacidad máxima de biosorción de cobre con diferentes materiales biosorbentes obtenidos por diversos autores.

Biosorbente	q_m , mg/g	Temperatura de trabajo, °C/pH	Referencia
Residuos de zanahoria	32,74	25/5,0	Nasernejad y col. (42)
Cáscara de arroz	33,58		Wang y Qin (43)
Cáscara de naranja	44,28	30/5,5	Feng y col. (44)
Residuos de la industria del te	8,64		Çay y col. (45)
	12,56	20/5,0	
Corteza de castaño	12,42	30/5,0	Yao y col. (46)
	12,32	40/5,0	
Cáscara de granada	1,32	26/5,8	El-Ashtoukhy y col. (47)
	31,4	25/4,0	
Residuos de la pulpa de remolacha azucarera	24,6	35/4,0	Aksu y İsoğlu (48)
	19,9	45/4,0	
Residuos del algodón	11,4	40/5,0	Ozsoy y Kumbur (49)
Cáscara de almendra	9,44	25/5,0	En este trabajo

Como se aprecia en la tabla, los valores de las capacidades de biosorción mostrados por los distintos biosorbentes son muy variables, encontrándose valores muy bajos (1,32 mg/g para la cáscara de granada) y otros mucho más elevados (44,28 mg/g para la cáscara de naranja). En este sentido, debe considerarse que algunos biosorbentes reciben algún tipo de tratamiento previo que eleva su capa-

cidad de retención mientras que otros son utilizados en su forma natural. Además, como quiera que los mecanismos de unión son muy complejos y no se han determinado con precisión aún, no se pueden explicar con exactitud las diferencias en las capacidades de biosorción encontradas entre los distintos biosorbentes, si bien, suelen estar relacionadas con la cantidad y tipo de grupos activos presentes en su superficie, por lo que para su comparación se deberían conocer con mayor detalle las características físico-químicas de los mismos.

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden ser expresadas por una constante adimensional llamada factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L , definida por la siguiente expresión.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_i} \quad (20)$$

Donde b es la constante de Langmuir y C_i es la concentración inicial de Cu^{2+} , mg/L.

La constante R_L indica el tipo de isoterma, de forma que para valores comprendidos entre 0 y 1, si la sorción es favorable^(50,51). En la Figura 9 se han representado los valores de R_L en función de la concentración inicial de cobre. Se observa como dichos valores se encuentran comprendidos entre 0 y 1 para todas las condiciones de operación empleadas lo que indica que la retención de Cu^{2+} con este sólido es un proceso favorable.

Con respecto al modelo de Freundlich, como se pone de manifiesto por el valor de r^2 obtenido, no reproduce de forma aceptable los resultados experimentales. No obstante, se puede decir que el proceso de biosorción de cobre es favorable, ya que el valor de n se encuentra comprendido entre 1,0 y 10,0^(51,52).

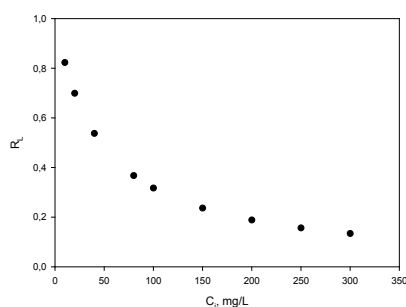


Figura 9. Valores del factor de separación frente a la concentración inicial de cobre.

Los resultados obtenidos con el modelo de Redlich-Peterson indican que éste reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, con un valor de g igual a la unidad, lo que indica que, teniendo en cuenta los límites que presenta este parámetro, la ecuación tiende a la isoterma de Langmuir, por lo que se podría concluir que los resultados experimentales quedan bien representados por este modelo, tal y como se había puesto de manifiesto anteriormente.

4. CONCLUSIONES

La cáscara de almendra presenta potencial para su uso como biosorbente de cobre en medios acuosos. Mediante análisis de IR y estudios potenciométricos se han podido

identificar varios de los grupos funcionales, algunos de los cuales como el grupo carboxilo, son considerados por la mayoría de los investigadores responsables del proceso de biosorción, y se ha determinado que la concentración de grupos activos total en la cáscara de almendra es de 0,592 mmol/g. En cuanto a las características superficiales, los resultados muestran que los poros que posee la cáscara de almendra son mesoporos, con un ancho de poro medio de 54,5 Å.

El pH óptimo para la biosorción de Cu(II) en discontinuo con cáscara de almendra se ha encontrado que está comprendido entre 4 y 6. Para valores de pH inferiores se produce una competencia entre los iones Cu^{2+} y H^+ por los lugares activos, lo que hace disminuir la retención de Cu(II) , mientras que a valores de pH superiores a 6 se produce la precipitación del Cu(II) en forma de óxido.

Por otra parte, el porcentaje de Cu(II) retenido aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula, pasando de un 60% para las fracciones <0,250 mm a un 40% para las fracciones >1 mm. Estos resultados, conjuntamente con los obtenidos en el estudio granulométrico y teniendo en cuenta el coste que implica las operaciones de trituración y separación por tamaños, han permitido elegir un tamaño de partícula <1mm como el adecuado para llevar a cabo los experimentos de biosorción. El estudio cinético revela que la biosorción de Cu(II) en discontinuo se produce de forma rápida, siendo el modelo de pseudo-segundo orden el que mejor reproduce la cinética del proceso en las condiciones ensayadas.

Por otra parte, el proceso de biosorción de Cu(II) en discontinuo se ve favorecido con el aumento de la concentración inicial de cobre en disolución hasta alcanzar un valor constante de la capacidad de biosorción a concentraciones superiores a 100 mg/L. El modelo de Langmuir es el que mejor reproduce el equilibrio de la biosorción de Cu(II) en discontinuo, obteniendo una capacidad de biosorción máxima de 9,44 mg/g.

AGRADECIMIENTOS

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

BIBLIOGRAFIA

1. Valente Nabais, J. M.; Laginhas, C.E.C.; Carrott, P.J.M. y Ribeiro Carrott, M.M.L.; Production of activated carbons from almond shell, *Fuel Processing Technology*, **92** (2), 234-240 (2011).
2. Urrestarazu, M.; Martínez, G.A. y Salas, M.C.; Almond shell waste: possible local rockwool substitute in soilless crop culture, *Scientia Horticulturae*, **103** (4), 453-460 (2005).
3. Naja, G.; Mustin, C.; Volesky, B. y Berthelin, J.; A high-resolution titrator: a new approach to studying binding sites of microbial biosorbents, *Water Research*, **39** (4), 579-588 (2005).
4. Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, **37** (18), 4311-4330 (2003).
5. Pagnanelli, F.; Vegliò, F. y Toro, L.; Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent

- materials used for heavy metal removal from aqueous solutions, *Chemosphere*, **54** (7), 905-915 (2004).
6. Pagnanelli, F.; Papini, M.P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Vegliò, F.; Biosorption of metal ions on *Arthrobacter sp.*: biomass characterization and biosorption modeling, *Environmental Science and Technology*, **34** (13), 2773-2778 (2000).
 7. Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrés, Y.; Ralet, M.C.; Thibault, J.F. y LeCloirec, P.; Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, **49** (1), 23-31 (2002).
 8. Yee, N.; 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).
 9. Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Vegliò, F. y Toro, L.; Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chemical Engineering Science*, **58** (20), 4709-4717 (2003).
 10. Martín-Lara, M.A.; Hernáinz, F.; Calero, M.; Blázquez, G. y Tenorio, G.; Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions, *Biochemical Engineering Journal*, **44** (2-3), 151-159 (2009).
 11. Chen, J.P.; Wang, L. y Zou, S.-W.; Determination of lead biosorption properties by experimental and modelling simulation study, *Chemical Engineering Journal*, **131** (1-3), 209-215 (2007).
 12. Lodeiro, P.; Barriada, J.L.; Herrero, R.; y Sastre de Vicente, M.E.; The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies, *Environmental Pollution*, **142** (2), 264-273 (2006).
 13. Bilba, K.; Arsene, M.A. y Ouensanga, A.; Study of banana and coconut fibers: botanical composition, thermal degradation and textural observations, *Bioresource Technology*, **98** (1), 58-68 (2007).
 14. Deng, S. y Ting, Y.P.; Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II), *Water Research*, **39** (10), 2167-2177 (2005).
 15. Martínez, M.; Miralles, N.; Hidalgo, S.; Fiol, N.; Villaescusa, I. y Poch, J.; Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*, **133** (1-3), 203-211 (2006).
 16. Say, R.; 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).
 17. Li, N. y Bai, R.; Highly enhanced adsorption of lead ions on chitosan granules functionalized with poly(acrylic acid), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45** (23) 7897-7904 (2006).
 18. Teixeira Tarley, C.R. y Zezzi Arruda, M.A.; Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents, *Chemosphere*, **54** (7), 987-995 (2004).
 19. Machado, R.; Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N.; Removal of trivalent chromium(III) from solution by biosorption in cork powder, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77** (12), 1340-1348 (2002).
 20. Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Vegliò, F. y Toro, L.; Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chemical Engineering Science*, **58** (20), 4709-4717 (2003).
 21. Ruiz-Núñez, L.F.; Estudio preliminar de aprovechamiento de hueso de aceituna para biosorción de cadmio, Trabajo de investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2004).
 22. Baytak, S. y Turker, A.R.; The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III), *Talanta*, **64** (4), 938-945 (2005).
 23. Altun, T. y Pehlivan, E.; Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by walnut-, hazelnut- and almond-shells, *Clean*, **35** (6), 601-606 (2007).
 24. Kazemipour, M.; Ansari, M.; Tajrobehkar, S.; Majdazadeh, M. y Kermani, H.R.; Removal of lead, cadmium, zinc and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell and apricot stone, *Journal of Hazardous Materials*, **150** (2), 323-327 (2008).
 25. Basci, N.; Kocadagistan, E. y Kocadagistan, B.; Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by wheat shell, *Desalination*, **164** (2), 135-140 (2004).
 26. Ho, Y.; Removal of copper ions from aqueous solutions by tree fern, *Water Research*, **37** (10), 2323-2330 (2003).
 27. Ofomaja, A.E.; Naidoo, E.B. y Modise, S.J.; Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2-3), 909-917 (2009).
 28. Rathnakumar, S.; Sheeja, R.Y. y Murugesan, T.; Removal of copper(II) from aqueous solutions using teak (*Tectona grandis* L.f.) leaves, *World Academic of Sciences, Engineering and Technology*, **56**, 880-884 (2009).
 29. Nasruddin, A.; Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using tempe, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Sains Malaysia, Malaysia (2002).
 30. Mashitah, M.D.; Sulfadhly, Z. y Bhatia, S.; Binding mechanism of heavy metals biosorption by *Pycnoporus sanguineus*, *Artificial Cells Blood Substitutes and Biotechnology*, **27** (5-6), 441-445 (1999).
 31. Belala, Z.; Jeguirim, M.; Belhachemi, M., Addoun, F. y Gwenaëlle, T.; Biosorption of copper from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste, *Environmental Chemistry Letters*, **9** (1), 65-69 (2011).
 32. Ofomaja, A.E.; Naidoo, E.B. y Modise, S.J.; Dynamic studies and pseudo-second order modelling of copper(II) biosorption onto pine cone powder, *Desalination*, **251** (1-3), 112-122 (2010).
 33. Özer, A.; Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran, *Journal of Hazardous Materials*, **141** (3), 753-761 (2007).
 34. Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24** (4), 1-39 (1898).
 35. Ho, Y.; Ng, J. y McKay, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review, *Separation & Purification Reviews*, **29** (2), 189-232 (2000).
 36. Ho, Y.S.; Huang, C.T. y Huang, H.W.; Equilibrium sorption isotherm for metals ions on tree fern, *Process Biochemistry*, **37** (12), 1421-1430 (2002).
 37. Volesky, B.; Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., Montreal-St Lambert, Quebec, Canada (2003).
 38. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, **40** (9), 1361-1403 (1918).

-
39. Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, **37** (18), 4311-4330 (2003).
 40. Freundlich, H.; Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, UK (1926).
 41. Redlich, O. y Peterson, D.L.; A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, **63** (6), 1024-1024 (1959).
 42. Nasernejad, B.; Zadeh, T.E.; Pour, B.B.; Bygi, M.E. y Zamani, A.; Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process Biochemistry*, **40** (3-4), 1319-1322 (2005).
 43. Wang, X. y Quin, Y.; Equilibrium sorption isotherms for Cu⁺² on rice bran, *Process Biochemistry*, **40** (2), 677-680 (2005).
 44. Feng, N.; Guo, X. y Liang, S.; Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, **164** (2-3), 1286-1292 (2009).
 45. Çay, S.; Uyanik, A. y Özasik, A.; Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology*, **38** (3), 273-280 (2004).
 46. Yao, Z.-Y.; Qi, J.-H. y Wang, L.-H.; Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell, *Journal of Hazardous Materials*, **174** (1-3), 137-143 (2010).
 47. El-Ashtouky, E.-S.Z.; Amin, N.K. y Abdelwahab, O.; Removal of lead(II) and copper(II) from aqueous solution using pomegranate peel as new adsorbent, *Desalination*, **223** (1-3), 162-173 (2008).
 48. Aksu Z. y Isoglu, I.A.; Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochemistry*, **40** (9), 3031-3044 (2005).
 49. Ozsoy, H.D. y Kumbur, H.; Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll, *Journal of Hazardous Materials*, **136** (3), 911-916 (2006).
 50. Aravindhana, R.; Madhan, B.; Rao, J.R. y Nair, B.U.; Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79** (11), 1251-1258 (2004).
 51. Namasivayam, C. y Höll, W.H.; Chromium(III) removal in tannery waste waters using chinese reed (*Miscanthus sinensis*), a fast growing plant, *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, **62** (1), 74-80 (2004).
 52. Lyubchik, S.I.; Lyubchik, A.I.; Galushko, O.L.; Tikhonova, L.P.; Vital, J.; Fonseca, I.M. y Lyubchik, S.B.; Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **242** (1-3), 151-158 (2004).