

de plomo con residuos agrícolas

Francisco Hernáinz Bermúdez de Castro, Gabriel Blázquez García, Mónica Calero de Hoces
y M^a Ángeles Martín-Lara.

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

Influence of some Parameters on Lead Biosorption by Agricultural Waste

Influència d'algunes variables en la biosorció de plom amb residus agrícoles

Recibido: 28 de octubre de 2007; revisado: 28 de abril de 2008; aceptado: 29 de abril de 2008

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la biosorción de plomo presente en medios acuosos utilizando como sólidos sorbentes hueso de aceituna, alpeorujo y ramón del olivo, analizando la influencia sobre el proceso del pH, concentración de biosorbente, tamaño de partícula y tiempo de contacto. Los resultados muestran que en medios muy ácidos no se produce retirada de plomo con ninguno de los sólidos, aumentando el porcentaje de plomo retirado a medida que se eleva el pH del medio hasta alcanzar un valor máximo a pH 4. Así mismo, un aumento en la concentración de biosorbente eleva el porcentaje de Pb retirado, siendo especialmente significativo este aumento para el hueso y el alpeorujo. Los resultados obtenidos en el estudio de la influencia del tamaño de partícula muestran que el porcentaje de plomo retirado disminuye a medida que aumenta el tamaño de partícula, aunque esta disminución es poco importante para el alpeorujo y el ramón. Finalmente, el proceso de biosorción de plomo con hueso, alpeorujo y ramón se produce de forma rápida alcanzándose el equilibrio antes de los 60 minutos de operación.

Palabras clave: Biosorción. Metales pesados. Residuos agrícolas. Aguas residuales.

SUMMARY

In this work, lead biosorption in aqueous media has been studied using as solid biosorbents olive stone, olive mill waste-water and olive tree pruning, analyzing the effect of pH, biosorbent concentration, particle size and time of contact in the process. The results show that in very acid media removal of lead is not produced for any of the solids and if pH is increased the percentage of lead removal is increased too, reaching a maximum at pH 4. In other hand, an increase of the biosorbent concentra-

tion raises the percentage removed of lead, being particularly significant this increase for olive stone and olive mill waste-water. The results obtained for the effect of particle size showed that the percentage removed of lead decreases if particle size is increased, although this decrease is not very important for olive mill waste-water and olive tree pruning. Finally, the lead biosorption process by olive stone, olive mill waste-waster and olive tree pruning occurs quickly reaching the equilibrium before 60 minutes have been passed.

Key words: Biosorption. Heavy metals. Agricultural waste. Wastewater.

RESUM

En aquest treball, s'estudia la biosorció de plom present en medis aquosos utilitzant com a sòlids sorbents pinyols d'oliva, pinyolada i brancatge d'olivera, analitzant la influència sobre el procés del pH, concentració de biosorbent, mida de partícula i temps de contacte. Els resultats mostren que en medis molt àcids no es produeix retirada de plom amb cap dels sòlids, augmentant el percentatge de plom retirat a mesura que s'eleva el pH del medi fins assolir un valor màxim a pH 4. Així mateix, un augment en la concentració de biosorbent augmenta el percentatge de Pb retirat, essent especialment significatiu aquest augment per als pinyols i la pinyolada. Els resultats obtinguts en el estudi de la influència de la mida de partícula mostren que el percentatge de plom retirat disminueix a mesura que augmenta la mida de partícula, tot i que aquesta disminució és poc important per a la pinyolada i el brancam. Finalment, el procés de biosorció de plom amb pinyols, pinyolada i brancam es produeix de forma ràpida, assolint-se l'equilibri abans dels 60 minuts d'operació.

Mots clau: Biosorció. Metalls pesants. Residus agrícoles. Aigües residuals.

INTRODUCCIÓN

Los avances científicos y tecnológicos han aumentado de manera considerable la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales. Sin embargo, esto ha generado una serie de perturbaciones en los ciclos biológicos, geológicos y químicos elementales. La introducción repentina de componentes de mayor o menor toxicidad en el medio natural puede superar la capacidad de autolimpieza de los diversos ecosistemas receptores, dando como resultado la acumulación de contaminantes a niveles problemáticos, tanto para el propio medio como para el ser humano⁽¹⁾.

En este sentido los metales pesados, como es el caso del plomo, son los más problemáticos, siendo descargados tanto a la atmósfera como a los ambientes acuáticos y terrestres en forma de solutos o partículas pudiendo alcanzar concentraciones altamente tóxicas, con graves implicaciones en la salud de los seres humanos, plantas y animales, por lo que pueden causar serios problemas medioambientales, sociales y económicos.

El plomo se obtiene básicamente de la galena (PbS), y en menor proporción de otros minerales de plomo asociados a la galena y a los sulfuros complejos como la anglesita (PbSO₄), cerusita (PbCO₃), crocoita (PbCrO₄), etc. El plomo se ha venido usando desde la antigüedad y a lo largo de los siglos se han evidenciado sus efectos tóxicos. La exposición al plomo tiene como origen las pilas y baterías, el cemento Pórtland, el polvo de algunas industrias, tuberías o soldaduras, equipamiento para granjas, elementos de joyería y cosméticos, etc. Las principales fuentes industriales de plomo incluyen las plantas de fundición, de pinturas y de reciclaje de baterías⁽²⁾.

El tratamiento de los efluentes contaminados que se generan en las industrias es un proceso complicado, debido a que las aguas a tratar pueden tener una composición muy variable en cuanto a componentes orgánicos o inorgánicos, acidez o basicidad extrema, presencia de sustancias volátiles, etc., por lo que son pocos los procesos que permiten la descontaminación de dichos efluentes de manera efectiva^(3,4).

En este sentido, la biosorción es una de las tecnologías más prometedoras para la retirada de metales tóxicos de las aguas residuales ya que posee algunas ventajas frente a los procesos convencionales, tales como que es un proceso generalmente rápido y que se puede aplicar a grandes volúmenes de líquido con bajas concentraciones de metal. Así mismo, el uso de subproductos y residuos sólidos, fundamentalmente de origen agrícola, como sólidos sorbentes hacen más atractivo el proceso de eliminación de metales pesados mediante biosorción.

En este trabajo se estudia la eliminación de plomo mediante biosorción, utilizando como sólidos sorbentes diversos subproductos y residuos de la industria del aceite (hueso de aceituna, alpeorujos y ramón), analizando los principales parámetros que afectan al proceso como el pH, la concentración de biosorbente, el tamaño de partícula y el tiempo de contacto, estableciendo las condiciones óptimas de operación para cada uno de los sólidos utilizados.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

Sólidos sorbentes:

- **Hueso de aceituna:** procedente de la almazara «Cooperativa Nuestra Señora del Castillo» situada en Vilches, Jaén. El hueso se obtuvo del proceso de separación de la masa de orujo mediante una 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%.

- **Alpeorujos:** procedente de la almazara «Cooperativa Nuestra Señora del Castillo» situada en Vilches, Jaén, obtenido como subproducto sólido tras la separación del aceite de oliva mediante un proceso de extracción de dos fases.

- **Ramón:** procedente de la poda del olivo y recogido en la zona de Vilches (Jaén).

El biosorbente original (hueso, alpeorujos o ramón) 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 1,00 mm.

Sal de plomo: para la preparación de las disoluciones de plomo se ha utilizado nitrato de plomo [Pb(NO₃)₂] para análisis, 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

Los ensayos de biosorción se han realizado en un reactor de vidrio encamisado de 200 mL de capacidad en el que se introducen 50 mL de disolución de plomo de concentración conocida. A continuación se ajusta el pH al valor deseado y se añade una cantidad determinada de biosorbente. Mediante la acción de un agitador magnético que gira 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. Todos los experimentos se han efectuado a una temperatura constante de 25 °C.

Una vez transcurrido el tiempo de operación, se extrae del reactor la fase líquida, se centrifuga durante 10 min a 2000 r.p.m. y se filtra, mediante vacío, la disolución sobrenadante, desechándose el sólido. La concentración de plomo en la fase líquida es analizada, siempre junto con una muestra de disolución original de metal, mediante espectrofotometría de absorción atómica (usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 3100), determinándose el porcentaje de plomo retirado por el biosorbente.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Influencia del pH

El pH de la solución acuosa es una de las variables más importantes que controlan el proceso de biosorción de metales pesados. Según numerosos autores, el pH puede influir tanto en las formas iónicas del metal que se encuentran en disolución como en el estado de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del sólido. A bajos valores de pH, los iones H⁺ se unen a los grupos funcionales que quedan cargados positivamente e impiden, por tanto, la unión de los cationes metálicos; a medida que se eleva el pH de la disolución, los grupos funcionales quedan cargados negativamente pudiendo producirse la biosorción de los iones metálicos⁽⁵⁻⁹⁾.

Como paso previo para la determinación de la influencia del pH en la biosorción de Pb (II), se realizaron una serie de experimentos en ausencia de biosorbente. Para ello y de acuerdo con estudios anteriores^(9,10), se seleccionó una concentración inicial de plomo de 10 mg/L, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura de 25 °C. En la Figura 1 se muestran las concentraciones finales de Pb (II) obtenidas para un rango de pH de 3 a 11.

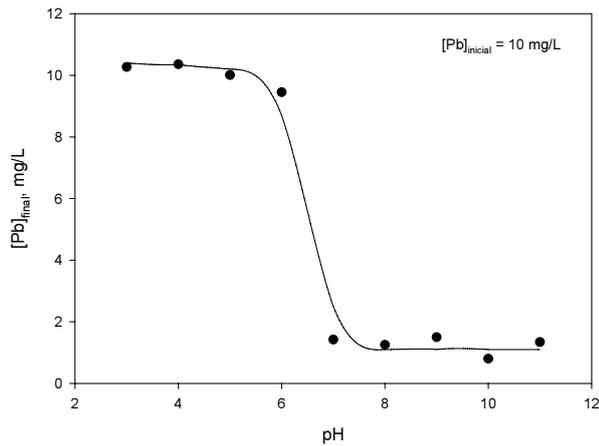


Figura 1. Concentraciones finales de Pb (II) en disolución obtenidas en ausencia de biosorbente para un rango de pH de 3 a 11.

Se observa una importante influencia del pH ya que en el rango de 3 a 6 la concentración final de plomo en la disolución coincide con la inicial (10 mg/L), mientras que a partir de pH 7 la concentración de Pb que permanece en disolución es prácticamente despreciable. Esto indica que el plomo precipita en forma de $Pb(OH)_2$ en medios básicos o próximos a la neutralidad, por lo que, desde el punto de vista del estudio del proceso de biosorción, habría que trabajar con valores de pH inferiores a 6 ya que para pHs superiores se produciría un efecto combinado entre la retirada del plomo por el biosorbente y la precipitación del mismo.

Una comprobación de lo indicado puede llevarse a cabo realizando el diagrama de equilibrio termodinámico del plomo, utilizando el programa Hydra Medusa⁽¹¹⁾, para una concentración total de Pb (II) de 10 mg/L (la misma que se emplea en los ensayos en blanco). Los resultados se muestran en la Figura 2 en la que se ha representado la fracción de especie frente al pH de la disolución.

Se observa que el plomo permanece soluble hasta un valor de pH próximo a 5,5, a partir del cual precipita en forma de hidróxido ($Pb(OH)_2$). A pH 5,7 aproximadamente la mitad del plomo se encuentra en disolución y la otra mitad ya ha precipitado.

Una vez conocido el comportamiento del plomo en disolución, se realizaron experimentos para comprobar el efecto del pH en la biosorción de Pb (II) con hueso de aceitu-

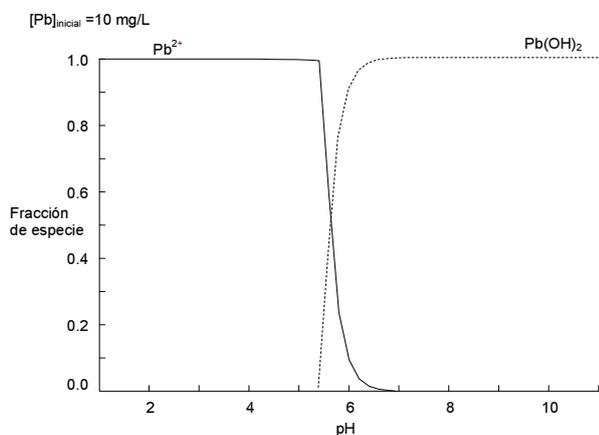


Figura 2. Diagrama de equilibrio termodinámico del plomo para una concentración total de Pb (II) de 10 mg/L.

na, alperorrujo y ramón. Para ello, se seleccionó una concentración inicial de Pb (II) de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/L con un tamaño de partícula <1 mm y un tiempo de contacto de 120 min, manteniendo la temperatura constante en 25 °C. En la Figura 3 se ha representado el porcentaje de plomo retirado para un rango de pH de 1 a 6.

Se observa que a pH 1 no se produce retirada de plomo con ninguno de los tres biosorbentes utilizados, aumentando el porcentaje de plomo retirado a medida que se eleva el pH del medio, hasta alcanzar un valor máximo a pH 4 que se mantiene prácticamente constante para el resto de pHs ensayados. Estos resultados son similares a los encontrados por otros investigadores para la biosorción de plomo utilizando diferentes materiales como biosorbentes. En este sentido, Saeed y col.⁽⁷⁾ indican que a pH 2 la biosorción de plomo por residuos de *Cicer arietinum* (garbanzo negro) es prácticamente despreciable, obteniéndose un valor óptimo en el rango de pH de 5 a 6; Naseem y Tahir⁽¹²⁾ indican que el porcentaje de plomo retirado, usando bentonita como sólido sorbente, aumenta de 30 a 94,5 % cuando el pH se eleva de 1,4 a 3,4; Han y col.⁽¹³⁾ encuentran, en la biosorción de plomo con residuos de levadura de cerveza, que el porcentaje retirado es mínimo a pH<2, aumentado considerablemente a medida que se eleva el pH del medio hasta alcanzar un valor máximo a pH 6.

El hecho de que a en medios muy ácidos (pH<3) disminuya de forma importante el porcentaje de plomo retirado, podría ser el resultado de la competencia entre los protones y los iones de plomo por los lugares de sorción, con una aparente preponderancia de los H^+ , lo que limita la aproximación de los cationes del metal como consecuencia de las fuerzas de repulsión. A medida que se eleva el pH del medio, por una parte este efecto de competencia se minimiza y, por otra parte, la solubilidad del Pb (II) disminuye favoreciendo la formación de especies hidrolizadas con un mayor tamaño iónico que facilita el contacto entre los grupos funcionales y el metal^(6, 14-16).

Por otra parte, si se comparan los tres biosorbentes se observa que el porcentaje de plomo retirado es mayor cuando se utiliza ramón, obteniéndose un valor máximo próximo al 98 %; los resultados obtenidos con alperorrujo (85 %) y con hueso (80 %) son similares, aunque ligeramente más bajos para el hueso, especialmente a valores de pH inferiores a 4, lo que parece indicar que el pH afecta de forma más acusada al hueso pudiendo estar relacionado con la diferente composición química de los tres materiales utilizados. Así mismo, en estas condiciones, el hueso presenta una capacidad de biosorción menor a la de los otros dos biosorbentes utilizados.

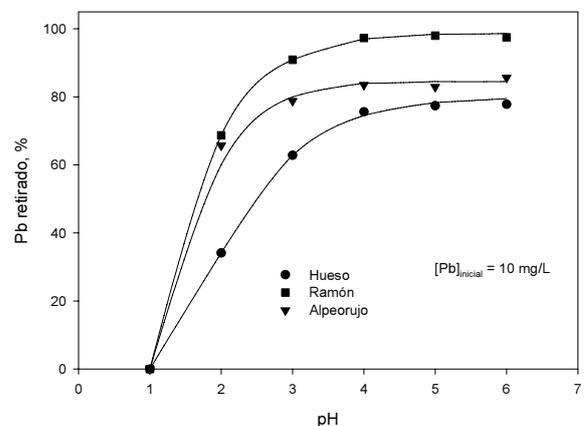


Figura 3. Porcentaje de plomo retirado en función del pH para cada uno de los sólidos utilizados.

Finalmente, se realizó un seguimiento del pH durante los 120 minutos de duración del experimento para los tres biosorbentes analizados. Los resultados se muestran en la Figura 4.

Puede observarse que, para el hueso de aceituna el pH permanece prácticamente constante en todos los experimentos, con una ligera disminución cuando el pH inicial es igual a 6. Sin embargo, para los otros dos biosorbentes (alpeorujos y ramón) cuando el pH inicial es superior a 3, el pH final tiende a un valor próximo a 4,7, lo que parece indicar que ambos producen un efecto tampón en el medio⁽¹⁷⁾. También hay que tener en cuenta que, a medida que aumenta el pH, la formación de especies hidratadas

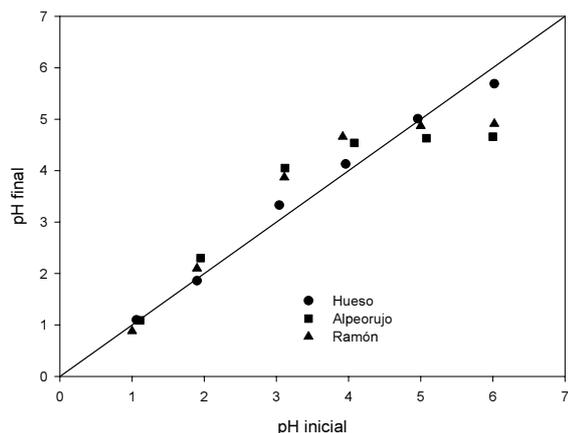


Figura 4. Modificación del pH durante el proceso de biosorción para cada uno de los sólidos utilizados.

y la retención de las mismas por el hueso, con la consiguiente liberación de iones H^+ , produciría una disminución en el pH del medio, tanto más acusada cuanto mayor sea la retención de plomo por el biosorbente.

Influencia de la concentración de biosorbente

Con objeto de determinar la mínima cantidad de biosorbente necesaria para alcanzar una eliminación óptima de plomo, se han realizado experimentos con una concentración inicial de Pb (II) de 10 mg/L, 120 min de tiempo de contacto, variando la concentración de biosorbente de 2 a 22 g/L; así mismo, de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio del pH, se han realizado los experimentos a pHs 4, 5 y 6. Los resultados se muestran en la Figura 5 para hueso, alpeorujos y ramón respectivamente.

Se observa que, a medida que aumenta la concentración de biosorbente se eleva el porcentaje de Pb (II) retirado hasta alcanzar un valor prácticamente constante, siendo especialmente significativo este aumento para el hueso y el alpeorujos. En este sentido, a pH 4 y para el hueso (Figura 5a), el porcentaje de plomo retirado pasa de un 28 % a un 70 % cuando la concentración de hueso se eleva de 2 a 10 mg/L, manteniéndose prácticamente constante a partir de este valor; sin embargo, en los experimentos realizados a pH 6, la modificación en el porcentaje de plomo retirado es menor, aunque a este valor de pH es posible que parte del plomo se encuentre precipitado en forma de hidróxido.

De manera similar, para el alpeorujos (Figura 5b), el porcentaje de plomo retirado varía de un 57 % a un 88 % cuando la concentración de alpeorujos aumenta de 2 a 10 mg/L. Sin embargo, para el ramón (Figura 5c) el porcentaje de plomo retirado se mantiene prácticamente constante en un valor próximo al 95 % en todo el margen de concentraciones ensayado. Estos resultados son similares a los obtenidos

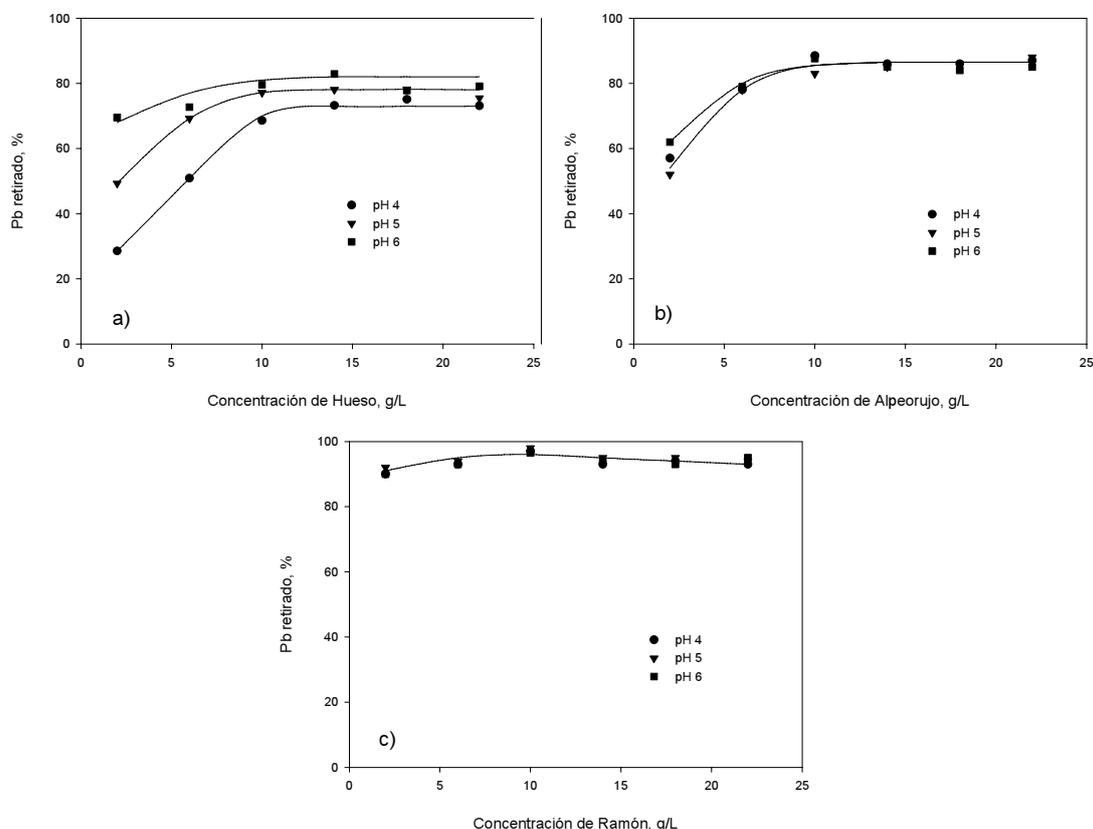


Figura 5. Porcentaje de plomo retirado en función de la concentración de biosorbente para cada uno de los sólidos utilizados.

nidos por otros investigadores para la biosorción de plomo con diferentes materiales sorbentes^(8, 12, 13, 16, 18).

De lo anterior se deduce que, en todos los casos, una concentración biosorbente de 10 g/L es suficiente para alcanzar el máximo porcentaje de plomo retirado.

Influencia del tamaño de partícula

La capacidad del sólido para la retención de metales y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio suelen estar relacionados con el tamaño de partícula del biosorbente que se emplee. Diversos investigadores han mostrado que la mayor parte de los metales son retenidos de forma más efectiva cuando disminuye el tamaño de partícula del sólido sorbente, principalmente si el proceso está controlado por la adsorción superficial del biosorbente^(19, 20).

En primer lugar se ha realizado un estudio granulométrico del biosorbente con objeto de determinar la distribución de tamaños después de su trituration. Para ello, se ha procedido a la trituration del sólido y su posterior separación por tamaños, determinando el porcentaje de cada uno de ellos con respecto a la masa total. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.

Puede observarse que la distribución de tamaños para los tres biosorbentes es desigual, especialmente para el hueso de aceituna cuyo contenido en partículas de tamaño superior a 1,00 mm es sensiblemente superior a la de los otros dos biosorbentes. No obstante, las fracciones 0,500-0,710 mm y 0,710-1,00 mm representan conjuntamente algo más del 50 % del total en los tres sólidos. El resto de fracciones se encuentran por debajo del 15 % y en algunos casos no alcanzan el 5 %. Esto indica que el tamaño de partícula para los tres sólidos analizados se encuentra comprendido mayoritariamente entre 0,500 y 1,00 mm.

A continuación se ha estudiado la influencia del tamaño de partícula en la biosorción de plomo con hueso, alpeorujó y ramón. Para ello se efectuaron experimentos con una concentración inicial de plomo de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/L, 120 min de tiempo de contacto y un pH=5 para evitar la precipitación de plomo. En la Figura 7 se ha representado el porcentaje de plomo retirado para cada una de las fracciones obtenidas en el análisis granulométrico.

Se observa que a medida que aumenta el tamaño de partícula disminuye el porcentaje de plomo retirado, aunque esta disminución es poco importante especialmente para el alpeorujó y el ramón. Para el hueso de aceituna, el porcentaje de plomo retirado varía de un 82 % para tamaños de partícula <0,250 mm a un 67 % para tamaños >1,00 mm, lo que indica que en este biosorbente la adsorción super-

ficial es importante ya que un aumento en la superficie específica favorece el proceso. Estos resultados están de acuerdo con lo indicado por otros investigadores. En este sentido, Ho y col.⁽²¹⁾ encuentran un ligero incremento en la biosorción de plomo con turba cuando el tamaño de partícula disminuye de 0,710 a 0,150 mm; Vilar y col.⁽²²⁾ indican que la biosorción de plomo con residuos procedentes de la extracción de agar granulado es independiente del tamaño de partícula en el rango 0,5-1,4 mm; Sheng y col.⁽²³⁾ indican que la disminución del tamaño de partícula en el rango 1,180-0,200 mm no afecta al proceso de biosorción de plomo con *Sargassum s.p.*

De acuerdo con los resultados obtenidos, la separación por tamaños no parece, salvo en casos concretos, representar un beneficio importante para el proceso de biosorción y si un coste adicional, sobre todo desde el punto de vista de su aplicación industrial. Por tanto, si se tienen en cuenta además los resultados del estudio granulométrico realizado, se ha seleccionado un tamaño de biosorbente <1mm, sin efectuar su posterior separación en fracciones.

Influencia del tiempo de contacto

La velocidad de retención del metal y el comportamiento dinámico del sistema metal-biosorbente es de especial importancia en el diseño y operación de los procesos de biosorción. En este sentido, para evaluar el tiempo de operación necesario para alcanzar el equilibrio, se han realizado experimentos variando dicho tiempo desde 1 a 600 minutos, se ha seleccionado un pH=5 y se han mantenido el resto de los parámetros en los valores indicados anteriormente. Los resultados se muestran en la Figura 8.

Se observa como la retención de plomo se produce de forma muy rápida con los tres biosorbentes utilizados. Así, para hueso y alpeorujó los resultados son muy similares, llegándose a un porcentaje retirado del 75 % antes de los 15 minutos y alcanzándose el equilibrio aproximadamente a los 60 minutos de tiempo de contacto, momento a partir del cual el porcentaje de plomo retirado permanece prácticamente constante. En los experimentos realizados con ramón, el proceso es aún más rápido ya que el equilibrio se alcanza aproximadamente a los 30 minutos de comenzar la operación.

Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores, los cuales indican que, en la mayoría de los procesos de biosorción, las curvas de velocidad están divididas en dos etapas: una rápida que puede tener lugar en los primeros minutos de contacto y una segunda más lenta que en algunos casos puede durar varias horas hasta alcanzar el equilibrio. En este sentido, Gong y col.⁽⁸⁾

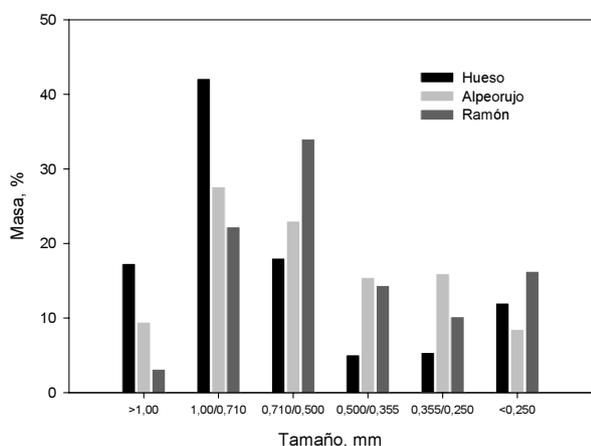


Figura 6. Distribución de tamaños de partícula después de la trituration para cada uno de los sólidos utilizados.

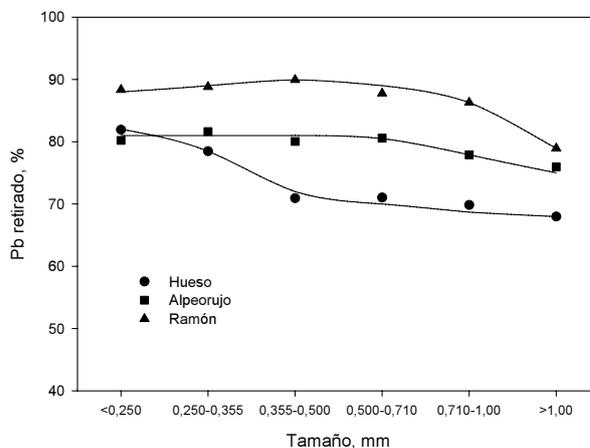


Figura 7. Porcentaje de plomo retirado en función del tamaño de partícula para cada uno de los sólidos utilizados.

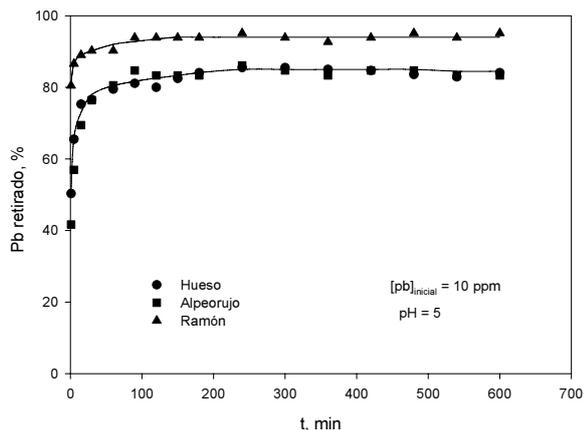


Figura 8. Porcentaje de plomo retirado en función del tiempo de contacto para cada uno de los sólidos utilizados.

indican que la máxima retención de plomo con *Spirulina maxima* se produce a los 60 minutos de tiempo de contacto; Andel-Halim y col.⁽²⁴⁾, en la biosorción de plomo con polvo de hueso y carbón activo, establecen el equilibrio a los 15 y 30 minutos de tiempo de contacto respectivamente y Han y col.⁽¹³⁾ indican que el proceso de biosorción de plomo con residuos de levadura de cerveza es muy rápido en los primeros 10 minutos, alcanzándose el equilibrio a los 60 minutos de operación.

CONCLUSIONES

- El plomo precipita en forma de hidróxido a pHs superiores a 6, por lo que el proceso de biosorción se debe realizar a valores de pH inferiores. Sin embargo, en medios muy ácidos no se produce retirada de plomo con ninguno de los tres biosorbentes utilizados, aumentando el porcentaje de plomo retirado a medida que se eleva el pH del medio, hasta alcanzar un valor máximo a pH 4.
- A medida que aumenta la concentración de biosorbente se eleva el porcentaje de Pb (II) retirado hasta alcanzar un valor prácticamente constante para una concentración de sólido de 10 g/L, siendo especialmente significativo este aumento para el hueso y el alpeorajo.
- La separación por tamaños no parece, salvo en casos concretos, representar un beneficio importante para el proceso de biosorción y si un coste adicional sobre todo desde el punto de vista de su aplicación industrial. En este sentido, un aumento en el tamaño de partícula produce una disminución en el porcentaje de plomo retirado, aunque esta disminución es poco importante para el alpeorajo y el ramón. Para el hueso de aceituna, el porcentaje de plomo retirado varía de un 82 % para tamaños de partícula <0,250 mm a un 67 % para tamaños >1,00 mm.
- La retención de plomo se produce de forma muy rápida con los tres biosorbentes utilizados. Para hueso y alpeorajo el equilibrio se alcanza aproximadamente a los 60 minutos de tiempo de contacto, mientras que para ramón, el proceso es aún más rápido ya que el equilibrio se alcanza aproximadamente a los 30 minutos de comenzar la operación.

AGRADECIMIENTOS

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

BIBLIOGRAFÍA

- (1). Cañizares-Villanueva, R.O.: Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, **42** (3), 131-143 (2000).
- (2). Sublet, R.; Simonnot, M.O.; Boireau, A. y Sardin, M.: Selection of an adsorbent for lead removal from drinking water by point-of-use treatment device. *Water Res.*, **37** (20), 4904-4912 (2003).
- (3). Solisio, C.; Lodi, A.; Converti, A. y Broghi, M.D.: The effect of acid pre-treatment on the biosorption of chromium (III) by *Aphaerotilus natans* from industrial wastewater. *Water Res.*, **34** (12), 3171-3178 (2000).
- (4). Vilchez, R.: Eliminación de metales pesados en aguas mediante sistemas de lechos sumergidos: estudio microbiológico en las biopelículas, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada, España (2005).
- (5). Yetis, U.; Dolek, A.; Dilek, F.B. y Ozcengiz, G.: The removal of Pb (II) by *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Res.*, **34** (16), 4090-4100 (2000).
- (6). Nasruddin, A.: Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using tempe, Ph.D. Thesis, University of Sains Malaysia, Malaysia (2002).
- (7). Saeed, A.; Iqbal, M. y Akhtar, M.W.: Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *J. Hazard. Mater.*, **B117** (1), 65-73 (2005).
- (8). Gong, R.; Ding, Y.; Liu, H.; Chen, Q. y Liu, Z.: Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. *Chemosphere*, **58** (1), 125-130 (2005).
- (9). Tenorio, G.: Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada, España (2006).
- (10). Martín-Lara, M.A.: Caracterización de biosorbentes. Análisis y titulación potenciométrica, Trabajo de investigación, Programa de Doctorado Ciencias y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Granada, Granada, España (2006).
- (11). Puigdomenech, I.: Programa Hydra Medusa, (2001).
- (12). Naseem, R. y Tahir, S.S.: Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonita as an adsorbent. *Water Res.*, **35** (16), 3982-3986 (2001).
- (13). Han, R.; Li, H.; Li, Y.; Zhang, J.; Xiao, H. y Shi, J.: Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *J. Hazard. Mater.*, **B137** (13), 1569-1576 (2006).
- (14). Guibal, E.; Roulph, C. y LeCloirec, P.: Uranium biosorption by the filamentous fungus *Mucor miehei*. pH effect on mechanism and performance of uptake. *Water Res.*, **26** (8), 1139-1145 (1992).
- (15). Volesky, B. y Holan, Z.R.: Biosorption of heavy-metals. *Biotechnol. Prog.*, **11** (3), 235-250 (1995).
- (16). King, P.; Rakesh, N.; Beenalahari, S.; Prasanna Kumar, Y. y Prasad, V.S.R.K.: Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: equilibrium and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.*, **B142** (1-2), 340-347 (2007).
- (17). Svecova, L.; Spanelova, M.; Kubal, M. y Guibal, E.: Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies. *Sep. Purif. Tech.*, **52** (1), 142-153 (2006).
- (18). Ho, Y. y Ofomaja, A.E.: Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *J. Hazard. Mater.*, **B129** (1-3), 137-142 (2006).
- (19). Benguella, B. y Benaissa, H.: Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Res.*, **36** (10), 2463-2474 (2002).
- (20). Tarley, C.R.T. y Arruda, M.A.Z.: Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, **54** (7), 987-995 (2004).

⁽²¹⁾. Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y. y McKay, G.: Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Sep. Sci. and Tech.*, **36** (2), 241-261 (2001).

⁽²²⁾. Vilar, V.J.P.; Botelho, C.M.S. y Boaventura, R.A.R.: Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. *Process Biochem.*, **40** (10), 3267-3275 (2005).

⁽²³⁾. Sheng, P.X.; Ting, Y.; Chen, J.P. y Hong, L.: Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *J. Colloid and Interf. Sci.*, **275** (1), 131-141 (2004).

⁽²⁴⁾. Abdel-Halim, S.H.; Shehata, A.M.A. y El-Shahat, M.F.: Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Res.*, **37** (7), 1678-1683 (2003).