

Optimization of Cd (II) and Pb (II) biosorption using *Olea europea* endocarp in bimethal solutions

Vanessa Zea-Linares, MSc.¹, Betty Marilia Salazar-Pinto, MSc.¹, José Antonio Villanueva-Salas, PhD¹,
Elvis Gilmar Gonzales-Condori, MSc.²

¹Universidad Católica de Santa María, Perú, vanesa.zea.l@gmail.com, bettyosalazar2211@gmail.com

²Universidad Tecnológica del Perú, elvgonzalesc@gmail.com

Abstract– This research optimized the biosorption of Cd (II) and Pb (II) in *Olea europea* endocarp, evaluating factors such as particle size, pH, acid or basic pretreatment and initial concentration of both metals. A Batch type agitation system was used where it was determined that the time in which the removal of both metals reached equilibrium was 40 minutes. The factorial design resulted in a suitable particle size for the biosorption process of 75-150 μm and a basic pretreatment with NaOH, the latter being the most important factor in the removal of both metals. Optimization by the Method Surface Response (MSR) resulted that pH=6.1 and initial concentration of 88.3 mg/L are the optimum conditions to achieve maximum removals of 28.1 and 58.5 mg/L for Cd (II) and Pb (II) respectively. It was also found that *Olea europea* removes more of each metal in monometallic solutions than in bimetallic solutions.

Keywords: Optimization, Response Surface Method, Cadmium, Lead *Olea europea*

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.134>
ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

Optimización de la biosorción de Cd (II) y Pb (II) usando endocarpio de *Olea europea* en soluciones bimetálicas

Vanessa Zea-Linares, MSc.¹, Betty Marilia Salazar-Pinto, MSc.¹, José Antonio Villanueva-Salas, PhD¹,
Elvis Gilmar Gonzales-Condori, MSc.²

¹Universidad Católica de Santa María, Perú, vanessa.zea.l@gmail.com, betty.salazar2211@gmail.com

²Universidad Tecnológica del Perú, elvgonzalesc@gmail.com

Resumen– En la presente investigación se optimizó la biosorción de Cd (II) y Pb (II) en endocarpio de *Olea europea*, para ello se evaluaron factores como tamaño de partícula, pH, pretratamiento ácido o básico y concentración inicial de ambos metales. Se utilizó un sistema de agitación tipo Batch donde se determinó que el tiempo al cual la remoción de ambos metales alcanza el equilibrio fue de 40 minutos. El diseño factorial dio como resultado que el tamaño de partícula adecuado para el proceso de biosorción es de 75-150 μm y un pretratamiento básico con NaOH, siendo este último el factor de mayor importancia en la remoción de ambos metales. La optimización por el Método de Superficie Respuesta (MSR) dio como resultado que el pH=6,1 y concentración inicial de 88.3 mg/L son las condiciones óptimas para lograr remociones máximas de 28.1 y 58.5 mg/L para Cd (II) y Pb (II) respectivamente. También se encontró que *Olea europea* remueve en mayor proporción cada metal en soluciones monometálicas que en soluciones bimetálicas.

Palabras clave. Optimización, Método de Superficie Respuesta, Cadmio, Plomo *Olea europea*

Abstract– This research optimized the biosorption of Cd (II) and Pb (II) in *Olea europea* endocarp, evaluating factors such as particle size, pH, acid or basic pretreatment and initial concentration of both metals. A Batch type agitation system was used where it was determined that the time in which the removal of both metals reached equilibrium was 40 minutes. The factorial design resulted in a suitable particle size for the biosorption process of 75-150 μm and a basic pretreatment with NaOH, the latter being the most important factor in the removal of both metals. Optimization by the Method Surface Response (MSR) resulted that pH=6.1 and initial concentration of 88.3 mg/L are the optimum conditions to achieve maximum removals of 28.1 and 58.5 mg/L for Cd (II) and Pb (II) respectively. It was also found that *Olea europea* removes more of each metal in monometallic solutions than in bimetallic solutions.

Keywords: Optimization, Response Surface Method, Cadmium, Lead *Olea europea*

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).
ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).
DO NOT REMOVE

I. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son elementos que tienen un alto peso atómico y sus múltiples aplicaciones industriales, domésticas, agrícolas, médicas y tecnológicas han llevado a su amplia distribución en el medio ambiente que conllevaría a efectos negativos a la salud humana y el medio ambiente [1] ya que representan una grave amenaza para los ecosistemas y la seguridad alimentaria [2]. Se sabe que las industrias metalúrgica y de extracción y procesamiento de minerales se encuentran entre las fuentes más contaminantes de metales pesados [3].

Dentro de los metales pesados de mayor importancia está el plomo (Pb) que es un contaminante inorgánico de alta persistencia que afecta a los seres vivos expuestos incluyendo al ser humano [4]. El Pb (II) resulta ser altamente peligroso cuando se absorbe y se acumula en los principales órganos del cuerpo produciendo diversos efectos tóxicos, entre los cuales destacan el aumento de la presión arterial, conducción nerviosa lenta, fatiga, cambios de humor, somnolencia, disminución de la concentración, trastornos de la fertilidad, disminución del deseo sexual, dolores de cabeza, estreñimiento y, en casos graves, encefalopatía o muerte [5]. También, los efectos del desarrollo neurológico en los niños, incluso con niveles bajos de exposición, está bien establecido [6] por lo cual, ninguna concentración de Pb (II) es segura lo que hace que sea un contaminante peligroso principalmente para los niños.

Por otro lado, el cadmio (Cd) es un metal tóxico que representa un riesgo para la salud tanto de humanos como de animales [7]. Este metal se encuentra de forma natural en el medio ambiente como un contaminante derivado de fuentes agrícolas e industriales [8]. Debido a la biodisponibilidad del Cd (II) ingerido se puede acumular en los riñones, los ojos y órganos de las personas expuestas ocupacionalmente o a ambientes contaminados [9]. La toxicidad reportada tanto de Cd (II) como de Pb (II) hace necesario plantear alternativas costo-efectivas para removerlos de medios contaminados.

Particularmente, se ha demostrado que la adsorción es una excelente alternativa para remover metales de medios contaminados, siendo los residuos industriales los que ofrecen ventajas importantes como bajo costo, disponibilidad,

rentabilidad, facilidad de operación y eficiencia. Por ello, la biosorción de metales pesados de soluciones acuosas es un proceso que ha venido demostrando su efectividad en la remoción de contaminantes de efluentes acuosos [10], ya que, las tecnologías de tratamiento convencionales para la eliminación de metales tóxicos no son factibles de aplicar desde el punto de vista económico y generan una gran cantidad de lodos químicos tóxicos. Los biosorbentes, presentan en su composición química estructuras con grupos funcionales como grupos acetamido, alcohólico, carbonilo, fenólico, amido, amino, sulfidrido, etc. que están relacionados con los fenómenos de adsorción que se fundamentan en mecanismos que incluye quimisorción, complejación, adsorción en la superficie, difusión a través de poros e intercambio iónico, etc [11].

Dentro de los residuos ampliamente disponibles para su aplicación están los residuos de hueso (endocarpio) de aceituna (*Olea europea*) generados en el proceso de producción de aceite de oliva que ha sido investigado como biosorbente de metales como Pb (II), Ni (II), Cu (II) y Cd (II) a partir de soluciones acuosas y presenta una matriz celulósica rica en sitios activos potenciales de unión a metales [12]. El endocarpio de *Olea europea* se ha utilizado como precursor para el desarrollo de nuevos materiales biosorbentes para la eliminación de iones de Pb (II)[13], [14] y Cd (II)[15] en soluciones monometálicas, sin embargo, un efluente no solo posee un metal disuelto, mas bien, varios metales, lo que hace necesario realizar estudios en soluciones bimetálicas o polimetálicas. Razón por la cual, la presente investigación tuvo por finalidad optimizar el proceso de biosorción de Cd (II) y Pb (II) a partir de soluciones bimetálicas sobre residuos de endocarpio de *Olea europea*.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Reactivos, materiales y equipos

Se utilizaron soluciones patrón de cadmio ($Cd(NO_3)_2$ en HNO_3 0.5 M con una concentración final de 1000 mg/L y plomo $Pb(NO_3)_2$ en HNO_3 0.5 M con una concentración final de 1000 mg/L adquiridos de Merck; asimismo, el ácido nítrico suprapuro y reactivos en general también fueron adquiridos de Merck. La clasificación por tamaños fue realizó en tamices ASTM (American Society for Testing and Materials). Los experimentos se llevaron a cabo utilizando agua ultrapura obtenida del purificador de agua Thermo Scientific Barnstead Easypure II. Los estudios de biosorción fueron realizados en un equipo de agitación tipo Batch. La cuantificación de Cd (II) y Pb (II) fue realizada en la estación voltamperométrica Metrohm, modelo VA 797 Computrace con un sistema de tres electrodos que consiste en un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE) como electrodo de trabajo, platino (Pt) como electrodo auxiliar y $Ag/AgCl/KCl$ (3 mol/L) como electrodo de referencia

A. Cuantificación de Cd (II) y Pb (II)

La cuantificación de Cd (II) y Pb (II) en las muestras acuosas fueron determinadas en un voltámetro de separación anódica de pulso diferencial (DPASV) [16] en el electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE). El método fue desarrollado en un estudio previo, el cual, resulto ser lineal, preciso y exacto [17].

B. Preparación del biosorbente y clasificación por tamaños de partícula

La preparación del endocarpio de *Olea europea* consistió en un lavado con agua fría, posteriormente, se hirvió en agua por 90 minutos con la finalidad de remover la materia orgánica soluble en agua y grasa presente en el material. Luego, se secó a temperatura ambiente hasta peso constante, seguidamente se trituró eliminando la semilla del interior del endocarpio. Posteriormente, se separó por tamaños utilizando tamices ASTM de N° 16, 40, 100 y 200. En la Tabla I se presenta la clasificación de tamaños de partícula. Se utilizaron las Fracciones 1, 2 y 3 para los experimentos de biosorción.

TABLA I
CLASIFICACIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA DE LAS DIFERENTES
FRACCIONES OBTENIDAS

Fracciones	Tamaño de partícula (µm)
Frac-0	<75
Frac-1	75-150
Frac-2	150-425
Frac-3	425-1800
Frac-4	>1800

*Frac: Fracción

C. Pretratamiento del biosorbente

Para el pretratamiento básico se puso en contacto 10 gramos de cada una de las Fracciones 1, 2 y 3 (Tabla I) con 1000 mL de $NaOH$ 0.1 N durante 24 horas, se filtró al vacío y se lavó con agua ultrapura hasta que las aguas de lavado estén a un pH neutro para luego ser secadas a 60 °C por 90 minutos que fue el tiempo necesario para alcanzar un peso constante. Para el pretratamiento ácido se utilizó HCl 0.1 N y se procedió de la misma forma que el pretratamiento básico.

D. Experimentos de biosorción

Los experimentos de biosorción se llevaron a cabo en un sistema de agitación tipo Batch que consta de 8 agitadores en serie programado para una agitación constante de 200 rpm. Las soluciones bimetálicas sintéticas de Cd (II) y Pb (II) fueron preparadas a una concentración de 40 mg/L ajustado a un pH de 4.7 con buffer acetato 0.1 M.

Para determinar el tiempo de contacto para los experimentos de biosorción se pusieron en contacto 50 mL de la solución

bimetálica con 0.5 g de la Fracción 2 tratada con NaOH por 60 minutos a agitación constante. Se tomaron muestras de 100 µL a tiempos 0, 3, 6, 10, 30, 40, 50 y 60 minutos para luego determinar el porcentaje de remoción con la siguiente fórmula:

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Dónde, “R” corresponde a la remoción, “C₀” es la concentración inicial del metal en estudio y “C_f” es la concentración final del metal a cada tiempo de muestreo.

Para la evaluación del proceso de biosorción e identificar los factores óptimos, se tomaron en cuenta cuatro factores que corresponden al pH, concentración inicial de cada metal en mg/L, pretratamiento (ácido o básico) y tamaño de partícula (Fracciones 1, 2 y 3). Con estos factores se desarrolló un diseño factorial con niveles máximos (+1) y mínimos (-1), además, se consideraron valores centrales (0) tanto para las variables cuantitativas como cualitativas excepto el pretratamiento como se observa en la Tabla II.

TABLA II
NIVELES DE VARIABLES CONSIDERADAS EN EL DISEÑO FACTORIAL MULTINIVEL PARA EL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE CADMIO (II) Y PLOMO (II)

Factores	Niveles		
	-1	0	+1
pH	3.7	4.7	5.7
Concentración inicial (mg/L)	40	60	80
Pretratamiento	HCl		NaOH
Tamaño de partícula	Frac-1	Frac- 2	Frac-3

El número de experimentos a realizar se determinó mediante el siguiente diseño:

$$Experimentos = (2^k + a) \times b \times c \quad (2)$$

Donde, “k” es el número de variables cuantitativas (k=2), “a” es a la cantidad de puntos centrales de las variables cuantitativas (a=2), “b” y “c” son los niveles de las variables cualitativas que son (b=2) y (c=3), reemplazando los valores dio como resultado un total de 36 experimentos como se observa en la Tabla IV.

E. Optimización del proceso de biosorción

Identificado los factores óptimos para remover la máxima cantidad de cada ion metálico en soluciones bimetálicas, se procedió a añadir puntos axiales (-2 y +2) a los valores de la Tabla II, se para extender aún más la zona de trabajo y analizar las posibles tendencias e interacciones. Estos puntos axiales se calcularon con factores ya determinados (-1.4 y 1.4) tanto para el pH y concentración inicial de ambos metales. Los valores se presentan en la Tabla III. Se realizaron un total de 12 experimentos adicionales. Los datos obtenidos, se

procesaron de manera individual para evaluar el comportamiento de remoción de ambos metales en la solución bimetálica mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR). La optimización se realizó en función de la máxima remoción simultánea de ambos metales en los sistemas bimetálicos.

TABLA III
NIVELES DE VARIABLES CONSIDERADAS EN EL DISEÑO FACTORIAL PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE CADMIO (II) Y PLOMO (II)

Factor	Niveles				
	-2	-1	0	+1	+2
pH	3.3	3.7	4.7	5.7	6.1
Concentración inicial (mg/L)	31.7	40	60	80	88.3

F. Análisis estadístico

El diseño factorial, optimización y el análisis de datos se realizó en el software *Statgraphics Centurion XVI.I*. Para la evaluación de los factores se utilizó el diagrama de Pareto para determinar la significación de cada uno de los factores estudiados y la optimización del proceso se realizó mediante el Método de Superficie Respuesta (MSR).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presenta el resultado del proceso de remoción de Cd (II) y Pb (II) durante 60 minutos a pH=4.7 utilizando 0.5 g del biosorbente de tamaño de partícula entre 150-425 µm (Fracción 2) con pretratamiento básico. El máximo porcentaje de remoción encontrado fue de 58.5 % y 83.5 % para Cd (II) y Pb (II) respectivamente. Se observa que, hasta los 10 minutos la biosorción de ambos metales es similar, sin embargo, a partir de los 30 minutos se evidencia que el endocarpio de *Olea europea* presenta mayor porcentaje de remoción para Pb (II). Un estudio realizado con carbón activado de hueso de aceituna (*Olea europea*), obtuvo los mismos resultados logrando mayor biosorción de Pb (II) que de Cd (II) [18]. También, en la misma figura se nota que a los 40 minutos la remoción se hace constante, por lo que, se optó por realizar los experimentos del diseño factorial y optimización durante este tiempo de contacto.

Una vez determinado el tiempo de contacto de los experimentos, se procedió a realizar los tratamientos de la interacción de los factores de la Tabla II y como resultado del diseño experimental multinivel de manera aleatoria se obtuvo la Tabla IV donde se presenta la concentración removida de ambos metales, encontrando mayor remoción de Pb (II) que Cd (II).

En la Figura 2 se observa el diagrama de Pareto para evaluar la importancia o los factores que tienen mayor efecto en el proceso de biosorción tanto de Cd (II) como de Pb (II).

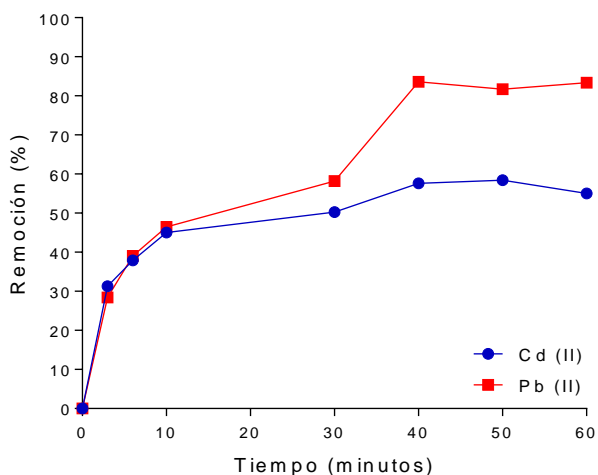


Fig. 1. Gráfica del Porcentaje de remoción de Cd (II) y Pb (II)

Respecto a la biosorción de Cd (II) se identificó que los factores que presentan mayor efecto en el proceso en orden decreciente son el pretratamiento (C), pH (A), concentración inicial (B), tamaño de partícula (D), las interacciones BD y AC (Figura 2-A). Por otro lado, los factores que afectan significativamente la remoción de Pb (II) en orden decreciente son el pretratamiento, tamaño de partícula (D) y la interacciones BD (Figura 2-B). El pretratamiento es un factor que afectó la remoción de ambos metales y esto podría deberse a que, el tratamiento con ácido mejora la hidrólisis de la celulosa, aumentando el área superficial y disminuye el diámetro de los poros de endocarpio de la aceituna, asimismo, el tratamiento básico con NaOH, aumenta la capacidad máxima de biosorción de metales como Pb (II) en comparación de las condiciones naturales del biosorbente y el tratamiento ácido [13]. Esto podría explicar la tendencia positiva para el pretratamiento, encontrando que el proceso de biosorción se ve beneficiado por el pretratamiento con NaOH.

Otro factor significativo que se repite en el proceso de biosorción de ambos metales es el tamaño de partícula. Esto debido a que, estudios anteriores indican que, mientras menor es el tamaño de las partículas absorbentes, mayor es el porcentaje remoción [15]. Este fenómeno se observa también en la presente investigación ya que en la Figura 2 el tamaño de partícula produce una tendencia negativa ya que la Fracción 1 (75 y 150 μm), logra mayor remoción que las fracciones de mayores tamaños (Fracción 2 y 3).

También se observó una influencia significativa del pH en la capacidad de biosorción de Cd (II), sin embargo, este factor no afecta significativamente la remoción de Pb (II). Respecto a este resultado otros estudios indican que, cuando el pH aumenta la capacidad de biosorción de Cd (II) se incrementa [19], siendo el pH cercano a neutro el que tiene mayor efecto en el proceso de adsorción [15]. En la Figura 3-A se nota que

hay efecto positivo del pH en la biosorción, lo cual, indica que a mayor pH la capacidad de biosorción del endocarpio también aumenta en el caso de Cd (II), lo cual, no se cumple para Pb (II). Asimismo, otro estudio indica que, el pH de la solución juega un papel importante en la biosorción de Cd (II) con maíz, notando que el Cd (II) no se adsorbe a pH por debajo de 2 y que la capacidad de biosorción incrementa drásticamente a pH entre 3-6 porque los sitios carboxílicos se disocian a pH entre 3-6 determinando que la máxima biosorción de Cd (II) se alcanzó a pH entre 6-8 [20].

TABLA IV
RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL PARA LA REMOCIÓN DE CADMIO (II) Y PLOMO (II)

N	Factores				Cd (II) removido, mg/L	Pb (II) removido, mg/L
	A	B	C	D		
1	3.7	40	HCl	Frac-1	1.82	22.66
2	5.7	40	HCl	Frac-1	13.35	24.31
3	3.7	80	HCl	Frac-1	14.55	36.03
4	5.7	80	HCl	Frac-1	36.59	36.47
5	4.7	60	HCl	Frac-1	14.16	22.50
6	4.7	60	HCl	Frac-1	15.39	37.24
7	3.7	40	NaOH	Frac-1	11.70	40.00
8	5.7	40	NaOH	Frac-1	17.65	40.00
9	3.7	80	NaOH	Frac-1	29.53	61.20
10	5.7	80	NaOH	Frac-1	32.22	59.47
11	4.7	60	NaOH	Frac-1	21.98	44.87
12	4.7	60	NaOH	Frac-1	20.36	47.79
13	3.7	40	HCl	Frac-2	0.00	19.67
14	5.7	40	HCl	Frac-2	9.97	16.64
15	3.7	80	HCl	Frac-2	0.71	17.42
16	5.7	80	HCl	Frac-2	16.61	20.83
17	4.7	60	HCl	Frac-2	21.17	22.74
18	4.7	60	HCl	Frac-2	19.66	36.30
19	3.7	40	NaOH	Frac-2	18.26	40.00
20	5.7	40	NaOH	Frac-2	24.34	40.00
21	3.7	80	NaOH	Frac-2	18.89	49.98
22	5.7	80	NaOH	Frac-2	29.89	43.62
23	4.7	60	NaOH	Frac-2	25.14	49.37
24	4.7	60	NaOH	Frac-2	29.24	46.96
25	3.7	40	HCl	Frac-3	1.13	27.74
26	5.7	40	HCl	Frac-3	4.67	17.40
27	3.7	80	HCl	Frac-3	1.89	10.28
28	5.7	80	HCl	Frac-3	14.96	4.06
29	4.7	60	HCl	Frac-3	14.25	23.42
30	4.7	60	HCl	Frac-3	6.33	19.08
31	3.7	40	NaOH	Frac-3	13.08	34.36
32	5.7	40	NaOH	Frac-3	19.24	19.35
33	3.7	80	NaOH	Frac-3	14.66	29.41
34	5.7	80	NaOH	Frac-3	24.40	11.94
35	4.7	60	NaOH	Frac-3	18.82	36.28
36	4.7	60	NaOH	Frac-3	19.88	41.81

*A: pH, B: Concentración inicial (mg/L), C: Tratamiento, D: Tamaño de partícula

Otro factor importante para la remoción de Cd (II) que presenta tendencia positiva en la capacidad de biosorción es la concentración inicial, encontrando que cuando se incrementa la concentración de Cd (II) en la solución bimetálica la biosorción se incrementa, lo cual, no ocurre con el Pb (II), pudiendo existir una competencia por los sitios de biosorción del endocarpio de *Olea europea*, o que los sitios de adsorción

para Pb (II) se saturaron, Sin embargo, otro estudio indica que, la capacidad de biosorción del endocarpio de aceituna aumenta ligeramente al elevarse la concentración de Pb (II) [14], sin embargo, el estudio reportado fue en soluciones donde sólo presentó como único contaminante al Pb (II) y en la presente investigación se encontró que en una solución bimetálica el comportamiento es la adsorción es diferente. Por lo expuesto, los factores que se hicieron constantes para la optimización fueron el pretratamiento con NaOH y el tamaño de partícula correspondiente a la Fracción 1.

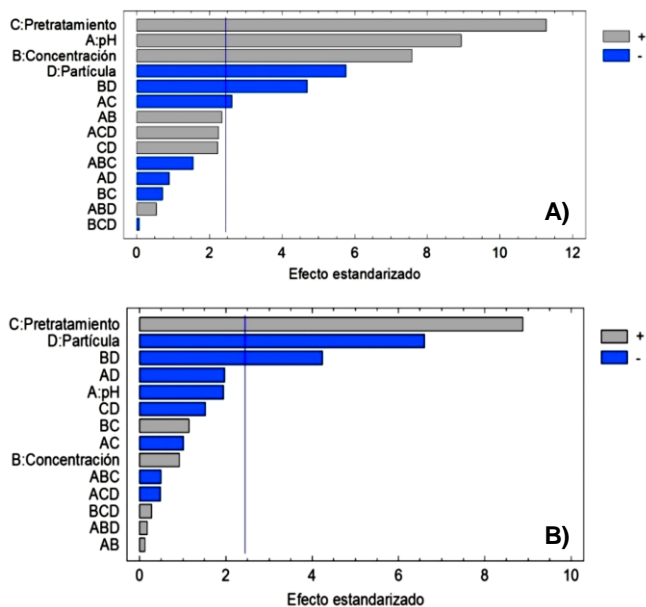


Fig. 2. Diagrama de Pareto para la biosorción de A) Cd (II) y B) Pb (II).

En la Tabla V se observan los resultados de la optimización de los parámetros cuantitativos correspondientes al pH y concentración inicial de cada metal. En dicha tabla se nota que cantidad de Pb (II) removido es superior a la de Cd (II) esto se debería a que existen mayor cantidad de factores que afectan la remoción de Cd (II), en cambio el Pb (II) es adsorbido con mayor facilidad y se logra saturar sus sitios de unión.

Por otro lado, en la Figura 3 se observa el diagrama de Pareto de la optimización del proceso de biosorción de ambos metales encontrando que el factor que influye significativamente en el proceso de biosorción de Pb (II) es la concentración inicial (Figura 3-B), lo cual, no se evidenciaba en el diseño factorial previo a la optimización (Figura 2-B). Una vez analizados los diagramas de Pareto se calcularon las ecuaciones finales del modelo empírico predecir la cantidad de Cd (II) y Pb (II) removidos (R) simultáneamente, revelaron un comportamiento definido por las ecuaciones cuadráticas siguientes:

$$R_{Cd(II)} = 21.5 + 3.1A + 3.5B - 1.3B^2 \quad (3)$$

$$R_{Pb(II)} = 46.5 + 0.9A + 8.4B - 1.1A^2 \quad (4)$$

Dónde, A representa el pH del sistema y B indica la concentración inicial.

TABLA V
RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DE LA BIOSORCIÓN DE CADMIO (II) Y PLOMO (II)

N	Factores		Cd (II) removido, mg/L	Pb (II) removido, mg/L
	pH	Concentración inicial (mg/L)		
1	3.7	40	9.20	28.92
2	5.7	40	18.70	38.03
3	3.7	80	23.20	49.04
4	5.7	80	29.90	54.13
5	4.7	60	18.80	51.32
6	4.7	60	18.60	48.52
7	3.3	60	18.90	49.56
8	6.1	60	25.00	44.63
9	4.7	31.7	17.90	31.70
10	4.7	88.3	19.60	59.71
11	4.7	60	27.30	50.92
12	4.7	60	20.20	36.37

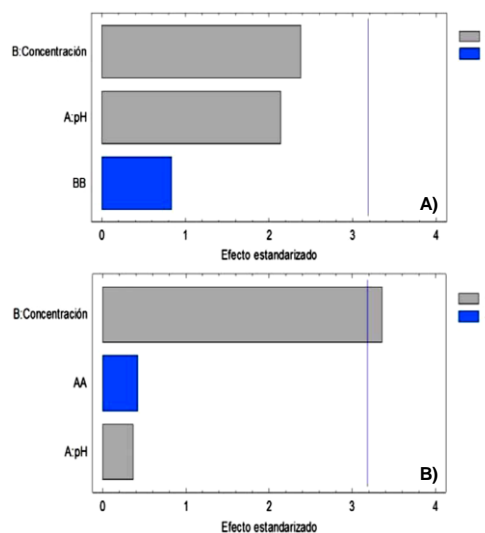


Fig. 3. Diagrama de Pareto para A) Cd (II) y B) Pb (II) de la optimización de la biosorción.

Los gráficos de superficie respuesta se presentan en la Figura 4. Donde se observa que, los dos factores en que afectan el proceso de biosorción de Cd (II) es el pH y concentración inicial (Figura 4, A-1 y A-2) donde se observa que a medida que la concentración inicial aumenta la capacidad de remoción aumenta siendo este el factor que afecta en mayor proporción, ya que se notó que se produce un incremento de la remoción a medida que el pH aumenta en forma lineal, pero el efecto es mucho menor al efecto de la concentración inicial.

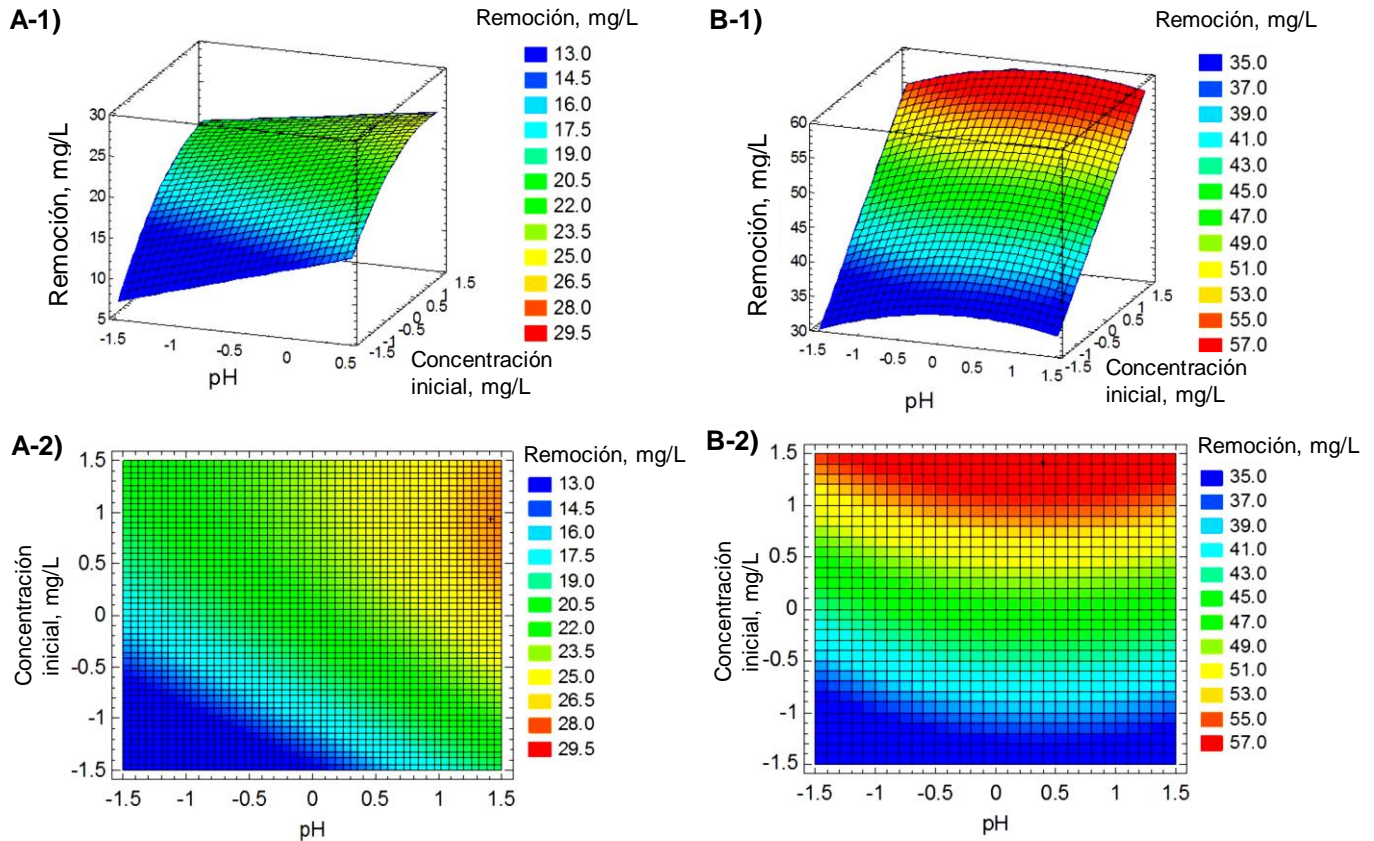


Fig. 4. Gráficos de superficie respuesta para biosorción de A) Cd (II) y B) Pb (II).

Otro aspecto importante es que concentración inicial tuvo una disposición cuadrática que reflejó una curvatura característica de este tipo de superficie.

Por otro lado, en el caso de los factores que afectan la remoción de Pb (II) se presentan en las Figuras 4 (B-1 y B-2), donde se observa que, la concentración inicial es el factor que tiene mayor efecto en la remoción de Pb (II). La tendencia del pH fue cuadrática y lineal para la concentración inicial.

En la Tabla VI se observan los parámetros óptimos para lograr la máxima remoción de cada metal en los sistemas bimetálicos. El pH óptimo es 6.1 y la concentración inicial óptima es 88.3 mg/L para remover 27.2 y 54.8 mg/L de Cd (II) y Pb (II) respectivamente, que equivale a porcentajes de remoción de 30.80 y 62.06 %.

TABLA VI
CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA REMOCIÓN DE CADMIO (II) Y PLOMO (II)

Factor	Óptimo	Cd (II) removido (mg/L)	Pb (II) removido (mg/L)
pH	6.1	27.2	54.8
Concentración inicial (mg/L)	88.3		

Posteriormente, se realizaron experimentos adicionales para evaluar la remoción con los valores óptimos de la Tabla VI tanto en sistemas monometálicos (cada metal por separado) y en sistemas bimetálicos dando como resultado la Tabla VII donde se observa que el endocarpio de *Olea europea* a condiciones óptimas logra remover mayor cantidad de ambos metales en sistemas monometálicos que en sistemas bimetálicos, sin embargo, si se desea aplicar esta tecnología en aguas contaminadas se podría tener en cuenta por lo menos los sistemas bimetálicos ya que son los que se acercan más a la realidad.

TABLA VII
BIOSORCIÓN DE CADMIO (II) Y PLOMO (II) EN SOLUCIONES MONOMETÁLICAS Y BIMETÁLICAS

Sistema	Cd (II) removido (mg/L)	Pb (II) removido (mg/L)
Bimetálico	22.7	42.8
Monometálico	41.6	65.3

IV. CONCLUSIÓN

Se analizó el proceso de biosorción de Cd (II) y Pb (II) en endocarpio de aceituna "*Olea europea*", determinando que el factor que afecta en mayor proporción al proceso de biosorción fue el pretratamiento del biosorbente. Los valores óptimos para el proceso de biosorción de Cd (II) y Pb (II) en

soluciones bimetálicas son a un pH=6,1, tamaño de partícula de la Fracción 1 (75-150 µm), una concentración inicial de 88.3 mg/L de ambos metales con un tiempo de contacto de 40 minutos dando como resultado valores teóricos de remoción de 28.1 y 58.5 mg/L para Cd (II) y Pb (II) respectivamente. Con las condiciones óptimas se determinó que *Olea europea* remueve en mayor proporción cada metal en soluciones separadas (monometálicas) que en soluciones bimetálicas.

REFERENCIAS

- [1] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, y D. J. Sutton, «Heavy metal toxicity and the environment», *Exp Suppl*, vol. 101, pp. 133-164, 2012, doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
- [2] J. Chen, J.-W. Wang, y Y.-H. Shu, «[Review on the effects of heavy metal pollution on herbivorous insects]», *Ying Yong Sheng Tai Xue Bao*, vol. 31, n.º 5, pp. 1773-1782, may 2020, doi: 10.13287/j.1001-9332.202005.035.
- [3] J. P. Vareda, A. J. M. Valente, y L. Durães, «Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review», *J Environ Manage*, vol. 246, pp. 101-118, sep. 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.05.126.
- [4] R. J. Williams, S. D. Holladay, S. M. Williams, y R. M. Gogal, «Environmental Lead and Wild Birds: A Review», *Rev Environ Contam Toxicol*, vol. 245, pp. 157-180, 2018, doi: 10.1007/398_2017_9.
- [5] A. E. Charkiewicz y J. R. Backstrand, «Lead Toxicity and Pollution in Poland», *Int J Environ Res Public Health*, vol. 17, n.º 12, jun. 2020, doi: 10.3390/ijerph17124385.
- [6] P. Levallois, P. Barn, M. Valcke, D. Gauvin, y T. Kosatsky, «Public Health Consequences of Lead in Drinking Water», *Curr Environ Health Rep*, vol. 5, n.º 2, pp. 255-262, jun. 2018, doi: 10.1007/s40572-018-0193-0.
- [7] G. Genchi, M. S. Sinicropi, G. Lauria, A. Carocci, y A. Catalano, «The Effects of Cadmium Toxicity», *Int J Environ Res Public Health*, vol. 17, n.º 11, may 2020, doi: 10.3390/ijerph17113782.
- [8] K.-I. Ohba, «[Transport and Toxicity of Cadmium]», *Nihon Eiseigaku Zasshi*, vol. 73, n.º 3, pp. 269-274, 2018, doi: 10.1265/jjh.73.269.
- [9] S. Satarug, S. H. Garrett, M. A. Sens, y D. A. Sens, «Cadmium, environmental exposure, and health outcomes», *Environ Health Perspect*, vol. 118, n.º 2, pp. 182-190, feb. 2010, doi: 10.1289/ehp.0901234.
- [10] A. Demirbas, «Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review», *J Hazard Mater*, vol. 157, n.º 2-3, pp. 220-229, sep. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.024.
- [11] D. Sud, G. Mahajan, y M. P. Kaur, «Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review», *Bioresource Technology*, vol. 99, n.º 14, pp. 6017-6027, sep. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.064.
- [12] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, y J. Serarols, «Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste», *Separation and Purification Technology*, vol. 50, n.º 1, pp. 132-140, jun. 2006, doi: 10.1016/j.seppur.2005.11.016.
- [13] M. A. Martín-Lara, G. Blázquez, A. Ronda, A. Pérez, y M. Calero, «Development and Characterization of Biosorbents To Remove Heavy Metals from Aqueous Solutions by Chemical Treatment of Olive Stone», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n.º 31, pp. 10809-10819, ago. 2013, doi: 10.1021/ie401246c.
- [14] F. H. B. de Castro, G. B. García, M. C. de Hoces, M. de los Á. M. Lara, y J. C. L. Díaz, «Biosorción de plomo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo», *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, vol. 66, n.º 543, pp. 365-371, 2009.
- [15] G. Blázquez, F. Hernáinz, M. Calero, y L. F. Ruiz-Núñez, «Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters», *Process Biochemistry*, vol. 40, n.º 8, pp. 2649-2654, jul. 2005, doi: 10.1016/j.procbio.2004.11.007.
- [16] J. Raj, A. Raina, y T. D. Dogra, «Direct Determination of Zinc, Cadmium, Lead, Copper Metal in Tap Water of Delhi (India) by Anodic Stripping Voltammetry Technique», *E3S Web of Conferences*, vol. 1, p. 09009, 2013, doi: 10.1051/e3sconf/20130109009.
- [17] B. M. Salazar-Pinto, V. Zea-Linares, J. A. Villanueva-Salas, y E. G. Gonzales-Condori, «Cd (II) and Pb (II) biosorption in aqueous solutions using agricultural residues of Phaseolus vulgaris L.: Optimization, kinetics, isotherms and desorption», *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 20, n.º 1, Art. n.º 1, 2021, doi: 10.24275/rmiq/IA1864.
- [18] T. Bohli, I. Villaescusa, y A. Ouederni, «Comparative Study of Bivalent Cationic Metals Adsorption Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) on Olive Stones Chemically Activated Carbon», *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, vol. 4, n.º 4, 2013, doi: 10.4172/2157-7048.1000158.
- [19] W. Saikaew y P. Kaewsarn, «Cadmium ion removal using biosorbents derived from fruit peel wastes.», vol. 31, n.º 5, pp. 547-554, oct. 2009.
- [20] R. Leyva-Ramos, L. A. Bernal-Jacome, y I. Acosta-Rodríguez, «Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob», *Separation and Purification Technology*, vol. 45, n.º 1, pp. 41-49, sep. 2005, doi: 10.1016/j.seppur.2005.02.005.