

# EFFECTO DEL ALPECHIN SOBRE LA SOLUBILIZACION DE METALES PESADOS

M. Bejarano y L. Madrid

*Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología.  
Apartado 1052. Sevilla.*

## RESUMEN

Se estudia la influencia de la presencia de alpechín sobre la movilización de algunos metales pesados presentes en un sedimento fluvial. Se concluye que el efecto del alpechín varía considerablemente de unos metales a otros. El plomo es liberado de forma más o menos creciente al aumentar la concentración de alpechín a pH constante, siendo la cantidad de plomo disuelta más alta mientras más ácido sea el pH. En cambio el sedimento no libera manganeso y llega a retener parte del manganeso contenido originalmente en el alpechín. En el caso del hierro, a pH 3 se observa que el sedimento retiene parte del metal originalmente presente en el alpechín, mientras que a pH 5 hay una liberación neta de hierro desde el sedimento a la solución, muy por encima del efecto esperado del pH y electrolito de fondo. A pH intermedio se da una cierta retención de hierro que se aproxima a cero para concentraciones altas de alpechín. La concentración de hierro en solución para concentraciones altas de alpechín tiende a un valor que es independiente del pH.

Palabras clave: Alpechín. Metales pesados. Contaminación de aguas.

## SUMMARY

### EFFECT OF "ALPECHIN" ON HEAVY METAL SOLUBILIZATION

The mobilization of some heavy metals from a fluvial sediment is studied as an effect of the presence of "alpechín", a residue of olive oil mills. It is observed that the metals studied differ from one another in their behaviour. Lead is increasingly released as the "alpechín" concentration increases at a given pH, and the lower the pH, the higher were the amounts released. On the contrary, the sediment does not release any manganese, and it even takes up part of that metal originally present in the "alpechín". At pH 3, part of the original iron content of the "alpechín" is retained by the sediment, but at pH 5 a net release of iron occurs above the expected effect of pH and background electrolyte. At an intermediate pH value, some iron is taken by the sediment, but the retained amount approaches zero at higher "alpechín" concentrations. At high "alpechín" contents, the iron concentration tends towards a value which is common to all pH values.

Key words: Olive mill wastewater. Heavy metals. Water pollution.

---

Este trabajo ha sido subvencionado por la Dirección General de Investigación Científica y Técnica, como parte del Proyecto de Investigación núm. PB88-0535.

## INTRODUCCION

La capacidad de polímeros orgánicos naturales (por ejemplo ácidos húmicos y fúlvicos) para formar complejos solubles con metales pesados es bien conocida y ha sido objeto de numerosas publicaciones (Buffle, 1988). El proceso puede provocar el paso a la solución de importantes cantidades de estos metales presentes en suelos y sedimentos (Förstner y Wittman, 1983). Aunque peor conocidas, otras sustancias que se añaden a las aguas y suelos procedentes de industrias agrícolas es probable que causen efectos similares a dichos polímeros naturales.

El alpechín, producto residual de la obtención del aceite de oliva, es una importante causa de contaminación de aguas, especialmente en zonas de abundante producción olivarera, donde su uso como abono, bien directamente o tras alguna transformación, es cada vez más frecuente. Su vertido en aguas y suelos crea condiciones fuertemente reductoras, con consecuencias negativas para el ecosistema. Por otra parte los alpechines contienen abun-

dantes compuestos orgánicos con grupos activos que los convierten en sustancias capaces de formar quelatos solubles con metales pesados. De esta forma la presencia de alpechín en aguas o su adición a suelos puede hacer que determinados metales presentes en formas poco solubles en suelos o sedimentos se movilicen en cantidades muy superiores a las esperadas según los procesos de precipitación y/o adsorción que normalmente son los que regulan su presencia en solución (Arambarri *et al.*, 1984; Cabrera *et al.*, 1984), aunque los estudios rigurosos al respecto sean casi inexistentes. Uno de los escasísimos ejemplos es el de Cabrera *et al.* (1986), quienes demostraron que un alpechín era capaz de complejar cobre añadido en solución en cantidades de hasta  $44 \text{ mg g}^{-1}$ .

En el texto que sigue se estudia la solubilización por diferentes soluciones de alpechín de algunos metales pesados de un sedimento fluvial con contenidos relativamente altos de esos elementos.

## MATERIALES Y METODOS

El alpechín utilizado en este trabajo procedía de la planta experimental del Instituto de la Grasa y sus Derivados de Sevilla (CSIC) y es el mismo que el utilizado por Cabrera *et al.* (1986). El material original fue concentrado a vacío, liofilizado, molido y almacenado en frigorífico. Inmediatamente antes de cada uso se disolvió alpechín en la proporción de 5 g por cada 100 mL de agua, se re-

movió con agitador magnético durante 3 horas y se centrifugó. La solución sobrenadante se recogió, quedando una pequeña fracción insoluble que se descartó.

El sedimento escogido procedía del estuario de los ríos Tinto y Odiel, y algunos datos de sus contenidos en metales pesados han sido descritos en otro lugar (Díaz Barrientos *et al.*, 1991). La muestra se secó al aire y

se molió hasta un tamaño de 0,5 mm. Submuestras de 0.5 g de sedimento se trataron en tubos de centrífuga de polipropileno con 25 mL de soluciones de 0, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5 y 30 g L<sup>-1</sup> de alpechín en NaNO<sub>3</sub> 0.2 M, obtenidas por dilución de la solución antes descrita. Se eligió este electrolito de fondo para establecer una fuerza iónica constante utilizando un anión que normalmente no presenta adsorción específica sobre superficies minerales ni es de esperar que forme complejos fuertes con los metales estudiados. Las suspensiones recibieron pequeños volúmenes de HNO<sub>3</sub> o NaOH, estimados por medio de experimentos previos con objeto de obtener valores de pH finales entre 3 y 5. Las suspensiones se agitaron durante 19 horas, tras las cuales se centrifugaron y se recogieron las soluciones

sobrenadantes. En éstas se midió el pH y se determinaron los contenidos en Pb, Mn y Fe por espectrofotometría de absorción atómica (AA), para lo cual la materia orgánica en solución se destruyó previamente por tratamiento con HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Debido a que las soluciones de alpechín contenían originalmente cantidades no despreciables de algunos de los metales estudiados, las mismas determinaciones se llevaron a cabo también en dichas soluciones sin sedimento ajustando previamente el pH a los mismos valores de los experimentos con sedimento. Las concentraciones de metales encontradas se sustrayeron de los resultados obtenidos con las suspensiones, con objeto de estimar las cantidades extraídas por el alpechín.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En las figuras 1-3 se han representado las cantidades de metales extraídos por el alpechín a varios valores de pH, una vez sustraídos los contenidos en cada metal de las soluciones de éste.

Aunque en la mayoría de los casos las cantidades extraídas aumentan al disminuir el pH (con la única excepción del Fe entre pH 4 y 5), pueden observarse distintos comportamientos respecto de la concentración de alpechín. Las cantidades de Pb extraídas aumentan más o menos regularmente al aumentar dicha concentración, mientras que las de Mn disminuyen continuamente. La tendencia de las curvas de Fe en cambio es decreciente a pH bajo, pero pasa a ser creciente a pH 4 y 5.

Las curvas correspondientes al Pb (Fig. 1) indican que este metal se disuelve en cantidades que aumentan más o menos regularmente con la concentración de alpechín. Si la disolución se debiera sólo a efectos del pH o de la fuerza iónica las curvas deberían ser casi horizontales, por lo que puede concluirse que existe un claro efecto movilizador del plomo del sedimento por parte del alpechín, que originalmente contenía sólo trazas de este metal.

El comportamiento del Mn es más difícil de explicar. La figura 2 indica que las cantidades disueltas en medios con alpechín, una vez sustraídas las que originalmente contienen las soluciones de éste, disminuyen al aumentar la concentración de

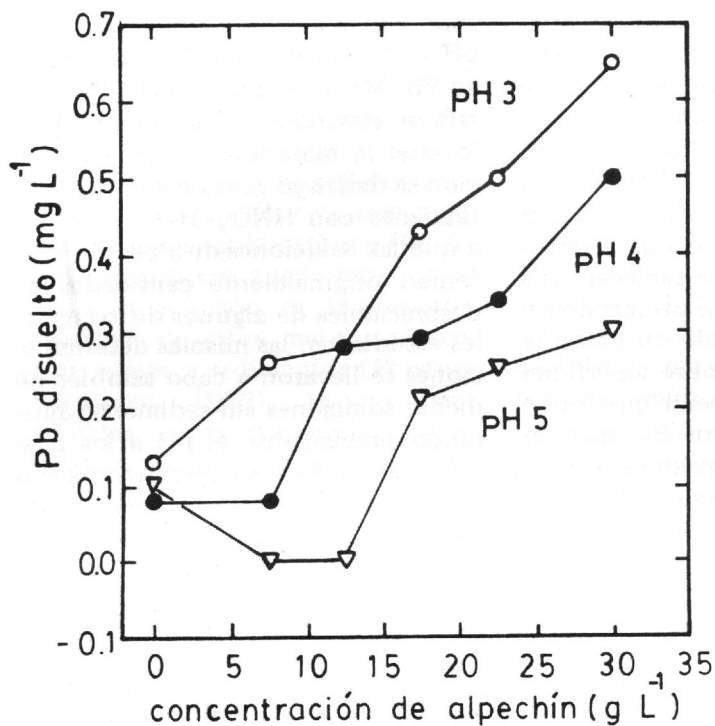


FIG. 1.—Cantidad de Pb extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH.

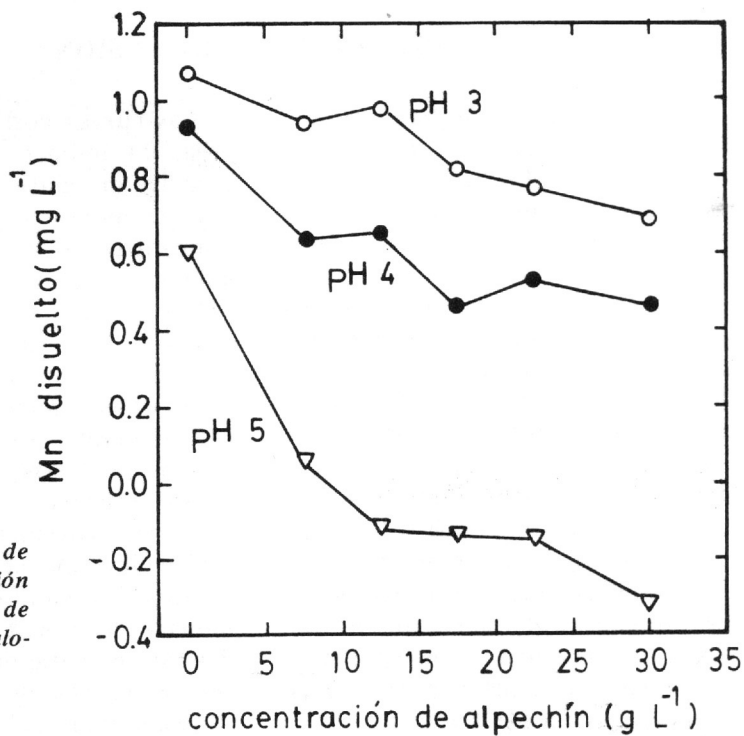


FIG. 2.—Cantidad de Mn extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH.

alpechín, y llegan incluso a ser negativas a pH 5, indicando que el sedimento retiene parte del Mn de las soluciones originales. Parece por tanto, que la presencia de alpechín no favorece la disolución de Mn, mientras que cuando no hay alpechín en el medio (primer punto de cada curva) se da una cierta disolución del Mn del sedimento, probablemente por efecto del pH ligeramente ácido. La Tabla 1 muestra la cantidad disuelta en ausencia de

alpechín, la añadida debido al Mn contenido en el alpechín y la encontrada tras la reacción con el sedimento para cada pH y cada concentración de alpechín. En el caso del Pb no se presenta una tabla similar, ya que al ser despreciables las cantidades iniciales los datos serían repetición de la figura 1. Puede observarse que el Mn encontrado en solución es siempre menor que la suma del disuelto sin alpechín y el contenido en las soluciones de éste,

TABLA 1

*Concentraciones finales de Mn en cada tratamiento comparadas con los contenidos originales de las soluciones de alpechín.*

pH	Conc. alpechín (g L <sup>-1</sup> )	(1) Mn disuelto sin alpechín (mg L <sup>-1</sup> )	(2) Mn en solución de Alpechín (mg L <sup>-1</sup> )	(3) Mn total solución (mg L <sup>-1</sup> )	(1) + (2) - (3)
3.0	—	1.07	—	—	—
	7.5		0.48	1.42	0.13
	12.5		0.70	1.68	0.09
	17.5		1.03	1.85	0.25
	22.5		1.35	2.12	0.30
	30.0		1.68	2.37	0.38
4.0	—	0.93	—	—	—
	7.5		0.48	1.12	0.29
	12.5		0.78	1.43	0.28
	17.5		1.03	1.49	0.47
	22.5		1.37	1.90	0.40
	30.0		1.72	2.18	0.47
5.0	—	0.60	—	—	—
	7.5		0.48	0.53	0.55
	12.5		0.82	0.70	0.72
	17.5		1.07	0.93	0.74
	22.5		1.40	1.25	0.75
	30.0		1.78	1.46	0.92

indicando que parte del Mn en solución es retenido por el sedimento o bien que la presencia de alpechín impide la disolución de Mn del sólido. La última columna de la Tabla 1 es una estimación de esta cantidad de Mn no disuelta (o retenida desde la solución), suma del Mn disuelto por el medio en ausencia de alpechín y el contenido en el alpechín menos el encontrado en la solución final. La relación entre los datos de esta columna y los de la columna (3) de la Tabla 1 definen una "isoterma de adsorción", cuya dependencia respecto del pH es análoga a la observada en la bibliografía para la adsorción de metales pesados sobre superficies de carga variable (Mc Bride, 1989). Este tratamiento de los datos implica suponer que el efecto de la solución de  $\text{NaNO}_3$  a cada pH

y el del alpechín son aditivos, lo cual es improbable, pero da idea de que la presencia de éste no provoca la movilización de Mn por encima de la cantidad disuelta a causa de la acidez y fuerza iónica del medio, sino que por el contrario el sedimento sigue "fijando" Mn, incluso parte del que contienen originalmente las soluciones de alpechín.

El caso del Fe (Fig. 3) presenta características diferentes de los dos anteriores. Mientras a pH 3 hay una disminución continua del Fe disuelto (una vez descontado el contenido en el alpechín) para cantidades crecientes de alpechín, a pH 5 se observa un aumento y a pH 4 se da un comportamiento intermedio. Las tres curvas parecen converger hacia un valor común del Fe disuelto, independiente del pH, para valores altos

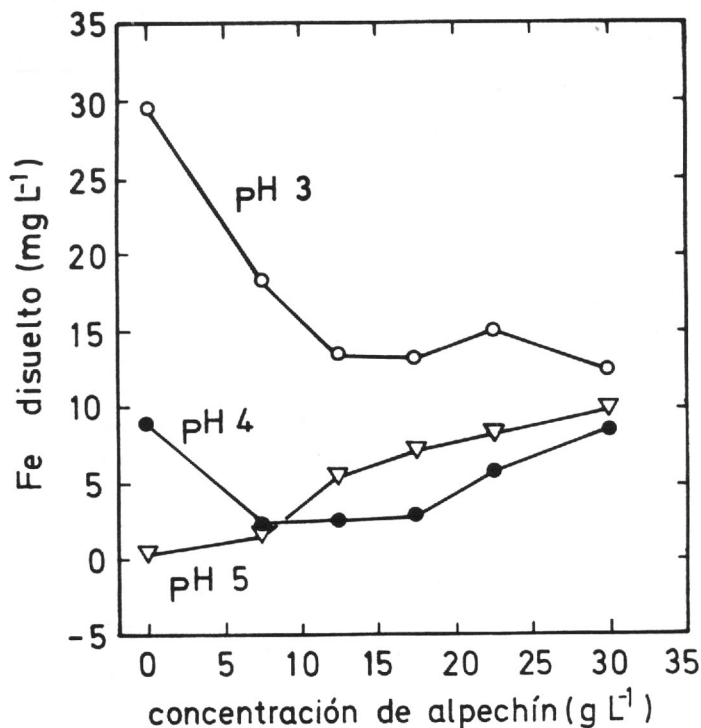


FIG. 3.—Cantidad de Fe extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH.

de alpechín en solución. En la Tabla 2 se presentan los datos de Fe análogos a los descritos en la Tabla 1 para Mn. Es interesante resaltar que la última columna, estimación del Fe "adsorbido" (con las reservas expresadas más arriba para el Mn), definen claramente un comportamiento diferente de este metal: los valores son casi constantes a pH 3, disminuyen al aumentar la concentración de alpechín a pH 4 y 5 y son menores mientras menos ácido es el pH, llegando a

valores negativos a pH 5. La observación de la figura 3 y la tabla 2 indica claramente que existe una concentración de Fe total en equilibrio con el alpechín, que es independiente del pH, de tal forma que en medio ácido, en el que en ausencia de alpechín se disuelven cantidades importantes del metal, parte de éste es readsorbido, mientras que a pH próximo a la neutralidad la disolución neta de Fe es considerablemente mayor que la que ocurriría en ausencia de alpechín. La

TABLA 2

*Concentraciones finales de Fe en cada tratamiento comparadas con los contenidos originales de las soluciones de alpechín.*

pH	Conc. alpechín (g L <sup>-1</sup> )	(1) Fe disuelto sin alpechín (mg L <sup>-1</sup> )	(2) Fe en solución de alpechín (mg L <sup>-1</sup> )	(3) Fe total solución (mg L <sup>-1</sup> )	(1) + (2) - (3)
3.0	—	29.58	—	—	—
	7.5		3.18	21.50	11.26
	12.5		5.12	18.57	16.13
	17.5		6.25	19.45	16.38
	22.5		7.65	22.62	14.61
	30.0		10.08	22.60	17.06
4.0	—	8.96	—	—	—
	7.5		3.23	5.62	6.57
	12.5		5.12	7.68	6.40
	17.5		6.88	9.90	5.94
	22.5		8.68	14.47	3.17
	30.0		11.02	19.53	0.45
5.0	—	0.35	—	—	—
	7.5		3.27	4.92	-1.30
	12.5		5.15	10.47	-4.97
	17.5		7.38	14.43	-6.70
	22.5		9.22	17.37	-7.80
	30.0		12.85	22.72	-9.52

formación de complejos materia orgánica-Fe explicaría este comportamiento, según lo cual la concentración de Fe independiente del pH sería el resultado neto de tres procesos simultáneos: disolución por acidez o por el electrolito de fondo, disolución por complejación y posiblemente adsorción de parte de los complejos formados. A pH ácido habría mayor disolución de Fe, y

la menor disociación de los grupos ácidos débiles del alpechín haría que hubiese menos Fe complejoado, ocurriendo lo contrario a pH más altos. Parte de los complejos formados a pH ácido puede adsorberse sobre las superficies sólidas, lo que explicaría que a ese pH el Fe total en solución sea considerablemente menor que el disuelto en ausencia de alpechín.

## CONCLUSIONES

La discusión precedente muestra que la adición de residuo de industria olivarera a fases acuosas en contacto con sedimentos con metales pesados en cantidades importantes puede tener un efecto movilizador de algunos de dichos metales, que depende de la naturaleza del metal y no de las cantidades que originalmente contenga el residuo añadido. El plomo, casi ausente en el alpechín originalmente, es disuelto por éste de forma creciente para concentraciones crecientes de alpechín, siendo la cantidad disuelta mayor mientras más ácido sea el pH. En cambio en el caso del Fe se da una competencia entre el efecto del pH y el de la presencia de residuo. A pH 3 se observa una "fijación" neta de Fe procedente del que contiene el alpechín, a pH cercano al de las aguas naturales se

da una movilización neta de este metal, y a pH intermedio parece haber cierta retención que se aproxima a cero para concentraciones altas de alpechín. Para estas concentraciones altas de residuo parece establecerse un equilibrio que es independiente del pH del medio. En cambio el Mn no parece sufrir ningún efecto movilizador, sino que por el contrario el sedimento actúa como sumidero de al menos parte del Mn originalmente contenido en el residuo.

Con los datos disponibles se puede también sugerir que algunos metales permanecen en la fase sólida en forma de complejos con los polímeros orgánicos, que quizás puedan pasar a la solución en caso de variación de la carga superficial de los componentes de carga variable del sedimento.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Dr. F. Cabrera por sus valiosas sugerencias; y al Dr. P.

J. Sánchez Soto por la confección de las figuras de este trabajo.



**BIBLIOGRAFIA**

- ARAMBARRI, P., CABRERA, F. y TOCA, C. G., 1984. La Contaminación del Río Guadamar y su Zona de Influencia, Marismas del Guadalquivir y Coto Doñana, por Residuos de Industrias Mineras y Agrícolas. C.S.I.C., Madrid.
- BUFFLE, J., 1988. Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach. Ellis Horwood Ltd., New York.
- CABRERA, F., TOCA, C. G., DIAZ, E. y ARAMBARRI, P., 1984. Acid minewater and agricultural pollution in a river skirting the Doñana national park (Guadamar river, South West Spain). *Water Res.* 18: 1469-1482.
- CABRERA, F., SOLDEVILLA, M., OSTA, F. y ARAMBARRI, P., 1986. Interacción de cobre y alpechines. *Limnética*, 2: 311-316.
- DIAZ BARRIENTOS, E., MADRID, L., CABRERA, F. y CONTRERAS, M. C., 1991. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 22: 1559-1568.
- FORSTNER, U. y WITTMAN, G. T. W., 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin.
- Mc BRIDE, M. B., 1989. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.*, 10: 1-56.

*Recibido: 2-3-92.*

*Aceptado: 12-6-92.*