

INTERACCION DE COBRE Y ALPECHINES

F. Cabrera, M. Soldevilla, F. Osta y P. de Arambarri

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto (C.S.I.C.). Apdo. 1052. 41080 Sevilla.

Palabras clave: Alpechin (olive-oil mill effluents), copper, water pollution, maximum complexing ability.

ABSTRACT

INTERACTIONS OF COPPER WITH OLIVE-OIL MILL EFFLUENTS (ALPECHIN)

Interactions of copper with alpechin (olive-oil mill effluents) have been studied. Alpechin has high ability to dissolve copper and other metal compounds contained in sediments. Solid residues from a sample of water polluted with alpechin and other organic pollutants adsorbed 128 $\mu\text{g Cu/mg}$ from solution.

The solid fraction of a sample of alpechin adsorbed 28.8 $\mu\text{g Cu/mg}$ and the soluble fraction showed a maximum copper complexing ability of 44.1 $\mu\text{g Cu/mg}$. The total binding ability of raw alpechin calculated for copper is 43.4 $\mu\text{g Cu/mg}$.

INTRODUCCION

El alpechin, agua residual procedente del proceso de obtención del aceite de oliva, se caracteriza por su elevado DBO, (23 - 33 g/l) y las altas concentraciones de N-Kjeldahl, P, K, Fe, Mn, Zn y Cu. Su gran poder contaminante se debe principalmente a su elevada concentración de materia orgánica (4 - 12 %) (Fiestas *et al.*, 1982).

Los vertidos en los ríos de alpechines sin tratar producen la disminución del oxígeno disuelto de las aguas, a veces hasta niveles de anoxia, dando lugar a la producción de malos olores, desarrollo de microorganismo nocivos, asfisia y muerte de la fauna acuática, etc.

En estudios realizados en los ríos Guadalquivir y Guadiana, se ha sugerido que la materia orgánica de los alpechines puede provocar además que la contaminación por metales pesados se extienda a lo largo de los ríos, más allá de lo previsible por los procesos de precipitación-adsorción que normalmente regulan la presencia de metales en disolución (Cabrera *et al.*, 1983, 1984; Arambarri *et al.*, 1984).

La materia orgánica de los alpechines, rica en compuestos alcohólicos, fenólicos y otros, todos ellos agentes quelantes muy activos, pueden contribuir tanto a mantener los metales pesados en disolución en condiciones del medio (pH, salinidad, etc.), en que normalmente estarían precipitados, como a la disolución de los metales pesados precipitados en los sedimentos de los cauces. Sin embargo, estas hipótesis no se han comprobado experimentalmente, ni se han en-

contrado en la bibliografía datos sobre la capacidad de retención (adsorción, complejación) de metales por los alpechines, que la apoyen.

En el presente trabajo: 1) se ha comprobado la capacidad de retención de cobre por la materia en suspensión de un agua supuestamente contaminada por alpechines y vinazas; 2) se ha estudiado el poder del alpechin para disolver el cobre y otros metales existentes en sedimentos; 3) se ha puesto a punto la metodología para la determinación de la capacidad de los alpechines para retener los metales existentes en disolución.

MATERIAL Y METODOS

Para la determinación de la capacidad de retención de Cu en disolución por la materia en suspensión de un agua contaminada, se homogeneizó el agua en un agitador magnético y se trasvasaron alícuotas de 40 ml a tubos de centrifuga previamente tarados. Se centrifugaron las muestras 20 min. a 15.000 r.p.m., se decantó el líquido sobrenadante, se dejaron secar los tubos a 45°C y se determinó por pesada el peso de los residuos totales en suspensión (r.t.s.). Seguidamente las muestras se agitaron con disoluciones con concentraciones crecientes de Cu (1 - 500 mg/l) durante 1/2 h a temperatura constante (25°C). se centrifugaron y se midió por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) las concentraciones de Cu en cada disolución sobrenadante. Las cantidades de Cu retenidas por el sólido se determinaron por diferencia entre las concentraciones iniciales y finales.

	No contaminada	Contaminada
pH	8,0	7,5
C.E. ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	571	2.300
O.D. ($\text{mg O}_2/\text{l}$)	9,0	0,0
O.P.P. ($\text{mg O}_2/\text{l}$)	26,9	295,5
r.i.t. (mg/l)	442	1.150
r.o.t. (mg/l)	64	898
N-Kjeldahl (mg/l)	3,84	89,1
P-total (mg/l)	1,14	20,64
K (mg/l)	8,99	190,81
Fe (mg/l)	0,50	0,79
Cu (mg/l)	0,02	0,03
Mn (mg/l)	0,02	0,28
Zn (mg/l)	0,04	0,09

Tabla 1.-Características de una muestra de agua contaminada por compuestos orgánicos en comparación con otra no contaminada. Characteristics of a water sample polluted with organic compounds compared with a unpolluted sample.

	pH	Fe	Cu	Mn	Zn	Pb	Ni
	$\mu\text{g}/\text{g}$						
	Contenido total						
	-	26,7 *	15,2 *	788	5.150	852	83
	Extractables DTPA						
Alpechín	7,30	2,0	618	6,0	173	3,0	1,6
	Extractables alpechín						
95,2	7,32	20,5	472,5	161,5	321,5	2,0	1,0
142,8	7,21	23,0	665,5	219,0	429,5	7,0	4,0
190,4	6,78	31,0	839,5	263,0	535,5	19,0	3,5
238,0	6,49	33,0	1.167,5	263,5	585,5	22,0	3,0
476,0	5,92	42,5	1.627,5	307,5	1.001,5	25,0	8,0

* (mg/g)

Tabla 2.-Contenidos totales de metales pesados de un sedimento contaminado del río Guadamar y resultados de las extracciones con DTPA y con cantidades crecientes de la fracción disuelta del alpechín.

Total heavy metal contents of a polluted sediment from the Guadamar river and results of the extractions with DTPA and with increasing amounts of the soluble fraction of alpechín.

En los restantes experimentos se utilizó un alpechín procedente de la Planta Experimental del Instituto de la Grasa y sus Derivados (C.S.I.C.). A partir del producto liofilizado se preparó una suspensión al 5% en agua destilada que se centrifugó a 15.000 r.p.m., durante 20 min., con lo que se lograron dos fracciones, una sólida y otra disuelta transparente con el 3,7 y 95,3% del producto original respectivamente.

El poder de disolución de los metales contenidos en

sedimentos por los alpechines, se determinó tratando muestras de 10 g de sedimento (02 mm) con 50 ml de soluciones con concentraciones crecientes de alpechín disuelto y 0,1N en KNO_3 . Las suspensiones así preparadas se agitaron durante 5 h a 25°C. y se centrifugaron 10 min. a 15 r.p.m. Las concentraciones de metales en las disoluciones sobrenadantes se determinaron por EAA atacando previamente las soluciones con $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$.

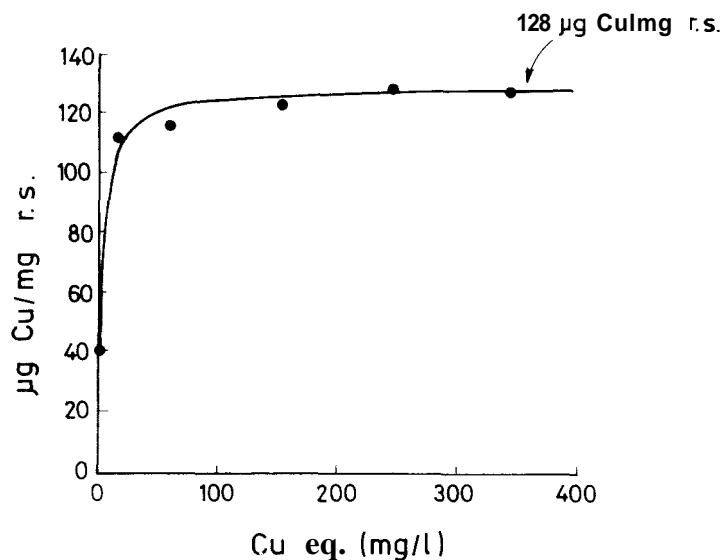


Figura 1.—Cobre retenido a partir de disoluciones con concentraciones crecientes de este elemento por los residuos en suspensión de un agua contaminada.

Copper sorbed by the suspended residues of a polluted water from solutions containing increasing concentrations of this element.

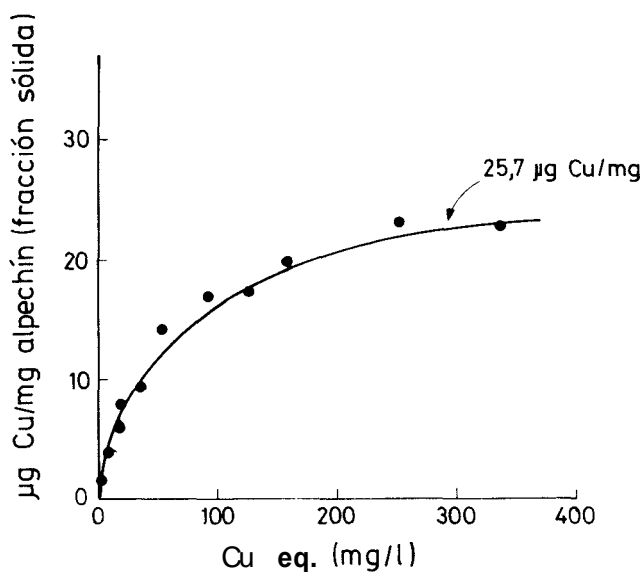


Figura 2.—Cobre retenido a partir de disoluciones con concentraciones crecientes de este elemento por la fracción sólida del alpechín.

Copper sorbed by the solid fraction of *alpechin* from solutions containing increasing concentrations of this element.

La retención de Cu por la fracción insoluble del alpechín se realizó tratando muestras de 70,2 mg de este producto con soluciones de concentraciones crecientes de Cu (50–500 mg/l) y 0,25 N en KCl. Después de 1 h de agitación a 25°C, se centrifugaron las

suspensiones y se determinó por EAA el Cu que permanece en solución. Las cantidades retenidas por el sólido se determinaron por diferencia entre las concentraciones iniciales y finales.

La complejación de Cu por la fracción disuelta del

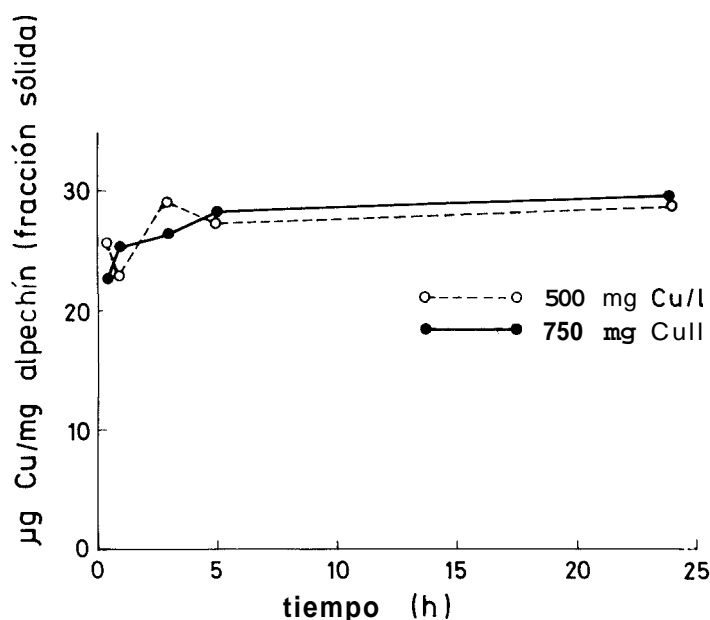


Figura 3.-Variación con el tiempo del cobre retenido por la fracción sólida del alpechín a partir de disoluciones con 500 y 750 µg Cu/l.

Change with time of the copper sorbed by the solid fraction of *alpechin* from solutions containing 500 and 750 µg Cu/l.

Conc. inicial Cu (mg/l)	Cu complejoado (ug/mg)	
	Total	En solución
100	7,3	16,9
200	16,9	15,7
300	28,3	21,1
400	35,8	25,3
500	44,1	34,6
550	44,2	35,7
600	44,1	34,6
650	44,2	34,7
700	44,0	34,7
750	44,0	35,8
800	44,2	34,6

Tabla 3.-Cobre complejoado por la fracción soluble del alpechín.

Copper complexed by the soluble fraction of alpechin.

alpechín, se determinó mediante el método de Zunino *et al.*, (1972), poniendo en contacto cantidades fijas de alpechín disuelto en disoluciones con concentraciones crecientes de Cu (60 - 800 mg/l) y 0,1N en KNO₃. Después de 24 h se observó precipitación en las mezclas, por lo que parte de ellas se filtró a través de filtros de nitrato de celulosa Sartorius (0,2 µ).

Las mezclas sin filtrar (experimento A) y filtradas (experimento B), se sometieron a agitación a 25°C en presencia de resina cambiadora Amberlita IR-120 en forma potásica. Al cabo de 5 h se separó la resina y se determinó por EAA el Cu total atacando previamente las muestras con HNO₃-H₂O₂. Al mismo tiempo se prepararon mezclas Cu-KNO₃-resina sin alpechín que se sometieron a igual tratamiento que las anteriores. La capacidad de complejación se determinó por diferencia entre las concentraciones de Cu en las mezclas con y sin alpechín.

RESULTADOS

La determinación de la capacidad de retención de Cu por los residuos en suspensión del agua contaminada, se realizó en una muestra recogida el 16 de febrero de 1983, en plena campaña de las industrias de transformación de productos agrarios, en el arroyo del Partido. Esta muestra en comparación con la tomada en el mismo lugar el 11 de noviembre de 1982, en que el agua aparecía sin contaminación orgánica, se caracteriza principalmente por sus altos valores de conductividad eléctrica (C.E.), oxidabilidad al permanganato potásico (O.P.P.), residuos inorgánicos y orgánicos totales (r.i.t., r.o.t.), N-Kjeldahl, P total y K, y por presentar contenido nulo de oxígeno disuelto (O.D.) (Tabla 1).

Las cantidades de Cu retenidas por los r.s. tienden a un valor constante, 128 ug Cu/mg de r.s., a partir de concentraciones de Cu en equilibrio superiores a 200 mg/l (Figura 1).

En la tabla 2 se recogen los valores de metales totales y extractables por el método de Lindsay y Norvell (1978) (solución 0,005 M en DTPA, 0,01 M en CaCl₂, 0,1 M en TEA a pH 7,30; razón sólido/solución 1:2) de un sedimento del río Guadamar con altas concentraciones de Fe, Cu, Mn, Zn y Pb. Asimismo, en dicha tabla se exponen las cantidades de Cu y otros metales extraídos del sedimento con cantidades creciente de la fracción disuelta del alpechín.

En general, se observa que a medida que aumenta la cantidad de alpechín, aumenta la cantidad de metal extraído y disminuye el pH de las soluciones sobrenadantes.

Las cantidades de Cu que toma de la solución la fracción sólida del alpechín tienden a un valor constante, 25,7 ug Cu/mg alpechín, a partir de concentraciones > 250 mg Cu/l en equilibrio (figura 2).

El estudio de la variación de la capacidad de retención de Cu con el tiempo, permite deducir que a las 24 h aproximadamente, la cantidad de Cu tomada por la fracción sólida del alpechín a partir de soluciones con concentraciones de este elemento suficientes para alcanzar el máximo (500 y 750 ug Cu/l), se estabiliza en 28,8 ug Cu/mg alpechín (figura 3). Este valor puede tomarse como la capacidad máxima de retención de Cu por la fracción sólida del alpechín y equivale a 1,4 ug Cu/mg de alpechín bruto.

En la tabla 3 se observa que para valores > 500 mg/l de Cu en solución, la cantidad de metal complejo por la fracción disuelta del alpechín aumenta hasta valores aproximadamente constantes, 44,1 y 35,0 ug Cu/mg, en los experimentos A y B respectivamente. La capacidad de complejación máxima es, por tanto, 44,1 ug Cu/mg alpechín disuelto, de los que 9,1 ug Cu/mg se encuentran formando un complejo insoluble que precipita, lo que equivale a 42,0 y 8,7 ug Cu/mg referido a alpechín bruto.

A partir de los resultados anteriores puede calcularse que la capacidad total de retención de Cu por el alpechín bruto es de 43,4 ug Cu/mg.

DISCUSION

La capacidad de retención de Cu por los r.s. del agua contaminada (128 ug Cu/mg) es cuatro veces mayor que la de la fracción sólida de la muestra de alpechín liofilizado (28,8 ug Cu/mg). Este hecho puede deberse, entre otras causas, a la diferente naturaleza de los r.s., que en el caso del agua comprende una fracción inorgánica muy activa que puede adsorber parte del Cu en solución, así como a la variable natu-

raleza de los alpechines. Por otra parte, el agua tomada en el arroyo del Partido recibe vertidos de vinazas (aguas residuales de alcohólicas), ricas en materia orgánica (8-9%) que presumiblemente tiene distinta naturaleza que la del alpechín

La fracción disuelta del alpechín estudiado es del orden de 1,5 veces más activa que la fracción sólida respecto a su interacción con el Cu en solución. El 3,2% del Cu que reacciona con el alpechín bruto, lo hace mediante adsorción química con los grupos superficiales del alpechín sólido. El restante 96,8% es complejo por la fracción soluble, permaneciendo en solución el 79,4% y precipitando el 20,6%. Por consiguiente, el 24,2% del Cu disuelto que reacciona con el alpechín pasa a la fase sólida.

Los resultados obtenidos en los experimentos de interacción alpechín-sedimento (tabla 2), ponen de manifiesto el poder de disolución de Cu y otros metales que tiene el alpechín. La disminución de los valores de pH en las soluciones sobrenadantes de alpechín (tabla 2), se debe, al menos en parte, al pH ácido (4,96) de la solución de alpechín al 5%. Las cantidades de metales disueltos por concentraciones crecientes de alpechín, están sin duda potenciadas por este descenso del pH, ya que la disolución de metales a partir del sedimento es función inversa del pH.

Las cantidades de metales extraídos por el alpechín son mayores que las extraídas con DTPA, a excepción de las de Cu y Pb extraídas con soluciones con 9,2 mg de alpechín (tabla 2). Las diferencias entre las cantidades de metales extraídos con ambos complejantes son difíciles de explicar con los datos de que se disponen hasta el momento, dado que las extracciones se llevaron a cabo en condiciones de pH, concentración de complejante, razón sólido/solución, etc., muy diferentes.

El orden de las cantidades absolutas de los diferentes metales extraídos por el alpechín, Cu > Zn > Mn > Fe > Pb > Ni, y por el DTPA, Cu > Zn > Mn > Pb > Fe > Ni, es muy similar, y coincide para el Cu, Zn y Mn con el de las series de Irving-Williams (1953) para la estabilidad de los complejos de metales divalentes, Pb > Cu > Ni > Zn > Mn.

Los resultados obtenidos en el presente estudio confirman la hipótesis establecida en trabajos previos (Cabrera et al., 1983, 1984; Arambarri et al., 1984) según la cual los altos niveles de metales en las aguas de algunos ríos con sedimentos ricos en metales y contaminados por alpechín, se debe al poder de disolución y complejación de éste.

BIBLIOGRAFIA

Arambarri, P. de; Cabrera, F. y Toca, C.G. 1984. Lu contaminación del río Guadamar y su zona de in-

fluencia, Marismas del Guadalquivir y Coto de Doñana, por residuos de industrias mineras y agrícolas. C.S.I.C. Madrid, 174 pp.

Cabrera, F.; Toca, C.G.; Díaz, E. y Arambarri, P. de. 1983. Influencia de los alpechines en la calidad del agua del río Guadiamar. V Congreso Nacional de Química. Química y Tecnología del Agua. Vol. III «Ciencia del agua y el agua como recurso natural»). 535-543.

Cabrera, F.; Toca, C.G.; Díaz, E. y Arambarri, P. de. 1984. Acid mine-water and agricultural pollution in a river skirting the Doñana national park (Guadiamar river, South West Spain). *Water Res.* 18: 1.469-1.482.

Fiestas Ros de Ursinos, J.A.; Navarro **Gamero, R.**; León Cabello, R.; García **Buendía, A.J.** y **Maestro-**Juan Sáez de Jáuregui, G.M. 1982. Depuración anaerobia del alpechín como fuente de energía. *Grassus y Aceites.* 33: 265-270.

Irving, **H.M.** y **Williams, R.J.P.** 1953. Order of stability of metal complexes. *Nature* 162: 746-747.

Lindsay, W.L. y **Norvell, W.A.** 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-426.

Zunino, H.; Peirano, P.; Aguilera, A. y Escobar, I. 1972. Determination of maximum complexing ability of water soluble complexants. *Soil Sci.* 114: 414-416.