

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

LICENCIATURA EN QUIMICA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

Biorreducción y biosorción de cromo
utilizando biomasa de algas y plantas

María Paz Salazar Landea

Director

Dr. Edgardo Donati

Co-directora

Dra. Josefina Plaza Cazón

Lugar de Trabajo

CINDEFI, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

2015

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
 - 1.1. Metales pesados
 - 1.2. Cromo
 - 1.2.1. Fuentes y usos
 - 1.2.2. Comportamiento ambiental
 - 1.2.3. Efectos sobre la salud
 - 1.2.4. Legislación
 - 1.3. Métodos convencionales de remoción de cromo
 - 1.3.1. Remoción de Cr(III)
 - 1.3.2. Remoción de Cr(VI)
 - 1.4. Tratamientos alternativos
 - 1.5. Biosorción
 - 1.5.1. Fundamentos de la biosorción
 - 1.5.2. Biosorbentes
 - 1.5.3. Sitios activos
 - 1.5.4. Principales factores que afectan el proceso de biosorción
 - i. Efecto del pH
 - ii. Efecto de la temperatura
 - iii. Otros factores
 - 1.6. Biosorción de cromo: antecedentes
 - 1.7. Bibliografía
2. OBJETIVOS
 - 2.1. Objetivo general
 - 2.2. Objetivos específicos
3. MATERIALES Y MÉTODOS
 - 3.1. Ensayos preliminares: Selección del material biosorbente
 - 3.1.1. Biomateriales estudiados
 - i. *Parastrephia lepidophylla*
 - ii. *Macrocystis pyrifera*
 - iii. *Undaria pinnatifida*
 - iv. Hollejo de uva
 - v. Cáscara de naranja
 - vi. *Smallanthus sonchifolia*
 - 3.1.2. Acondicionamiento de los biomateriales
 - 3.1.3. Pretratamientos
 - 3.1.4. Estudios en lote para la selección del material biológico
 - 3.2. Estudios cinéticos de remoción de Cr(III) y Cr(VI)
 - 3.2.1. Cinética de remoción de Cr(VI)

- 3.2.2. Cinética de remoción de Cr(III)
 - 3.3. Estudios en el equilibrio: Isotermas de remoción de Cr(VI) y Cr(III)
 - 3.3.1. Isotermas de remoción de Cr(VI)
 - 3.3.2. Isotermas de remoción de Cr(III)
 - 3.3.3. Intercambio de cationes
 - 3.3.4. Análisis de superficie
 - 3.4. Técnicas analíticas
 - 3.4.1. Cuantificación de Ca y Cr total
 - 3.4.2. Cuantificación de Cr(VI)
 - i. Técnica de la 1,5-difenilcarbocida
 - ii. Límite de detección y cuantificación de la técnica
 - 3.4.3. Cuantificación de Cr(III)
 - 3.4.4. Análisis de superficie: Espectroscopía FTIR
 - 3.5. Análisis de datos
 - 3.5.1. Evaluación de la remoción de Cr(VI)
 - 3.5.2. Cálculo de las capacidades de sorción
 - 3.5.3. Análisis de las curvas cinéticas experimentales
 - 3.5.4. Modelos cinéticos
 - i. Modelo cinético de Lagergren (pseudo-primer orden)
 - ii. Modelo cinético de Ho (pseudo-segundo orden)
 - iii. Modelo de difusión intraparticular
 - 3.5.5. Modelos de equilibrio: Isotermas de biosorción
 - i. Isoterma de Langmuir
 - ii. Isoterma de Freundlich
 - iii. Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)
 - 3.6. Bibliografía
4. Resultados y discusión: SELECCIÓN DE BIOMATERIALES
- 4.1. Desempeño en la remoción de Cr(VI) por los materiales sin tratamiento
 - 4.2. Desempeño en la remoción de Cr total (biosorción)
 - 4.3. Mecanismos de remoción del Cr(VI)
 - 4.4. Efecto del tratamiento sobre la remoción de Cr(VI)
 - 4.5. Conclusiones sobre los ensayos preliminares
 - 4.6. Bibliografía
5. Resultados y discusión: ESTUDIOS CINÉTICOS
- 5.1. Curvas experimentales: Cinética de remoción de Cr(VI)
 - 5.1.1. *U. pinnatifida*
 - 5.1.2. *P. lepidophylla*
 - 5.1.3. *M. pyrifer*
 - 5.1.4. Comparación de la remoción de Cr(VI) por los distintos biomateriales

- 5.2. Curvas experimentales: Cinética de biosorción de Cr(III)
- 5.3. Cinética de remoción de Cr(VI) y Cr(III): mecanismos de biosorción
- 5.4. Ajuste de los modelos cinéticos
 - 5.4.1. Cinética de remoción de Cr(VI): ajuste por modelos
 - 5.4.2. Cinética de remoción de Cr(III): ajuste por modelos
- 5.5. Conclusiones sobre los estudios cinéticos
- 5.6. Bibliografía

6. Resultados y discusión: ESTUDIOS EN EL EQUILIBRIO
 - 6.1. Isotermas de remoción de Cr(VI)
 - 6.2. Isotermas de biosorción de Cr(III)
 - 6.3. Análisis comparativo de las isotermas de biosorción de Cr de los sistemas de Cr(VI) y de Cr(III)
 - 6.4. Análisis del pH final
 - 6.5. Intercambio de calcio
 - 6.6. Conclusiones
 - 6.7. Bibliografía

7. Resultados y discusión: ANÁLISIS DE SUPERFICIE
 - 7.1. Conclusiones sobre los análisis de superficie
 - 7.2. Bibliografía

8. CONCLUSIONES GENERALES

9. Posibles extensiones del presente trabajo

Anexo 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Metales pesados

Los metales pesados, son un grupo difuso de elementos metálicos y algunos metaloides (como el arsénico y el selenio), de elevada densidad relativa y toxicidad, con aplicaciones en un sinnúmero de productos de uso cotidiano. Esto hace que, si bien se trata de elementos presentes en la naturaleza, su movilización, dispersión y reconcentración en determinados lugares sea, en gran medida, responsabilidad del hombre.

La contaminación del agua, suelo, aire y alimentos con metales pesados, ocasionada por inadecuados procesos de tratamiento y de disposición de productos y desechos, es un grave problema socio-ambiental. La preocupación que suscita la liberación de estos contaminantes al ambiente tiene tres causas principales. En primer lugar, todos ellos entran en la categoría de microcontaminantes, es decir que, incluso aquellos que en concentraciones traza son esenciales para la vida, producen efectos tóxicos a concentraciones relativamente bajas (<1 g/L) [17]; en segundo lugar, no son degradables: pueden cambiar su estado de oxidación o combinarse con otros elementos para formar distintos compuestos, pero no se pueden eliminar; y en tercer lugar, la mayoría de ellos tienen tendencia a bioacumularse dentro de los organismos y bioamplificarse a través de la cadena trófica, pudiendo alcanzar concentraciones tóxicas en los eslabones superiores [6].

La toxicidad de los metales pesados, al igual que la de cualquier sustancia, depende de la dosis, la duración y vía de exposición, del organismo y de si hay otros químicos presentes [2]. Entre los mecanismos moleculares de toxicidad de estos elementos se encuentran el desplazamiento de iones metálicos esenciales y el bloqueo de los grupos funcionales que ocupan y la desnaturalización de las conformaciones activas de biomoléculas, muchas veces debido a la fuerte afinidad de estos metales (en especial en sus formas catiónicas) por los grupos sulfhidrilo y otros grupos funcionales [18].

1.2. Cromo

El cromo (Cr) es el elemento químico de número atómico 24, perteneciente al grupo de los metales pesados. Es un elemento común en la naturaleza, presente en rocas, suelos, agua, aire y biota en concentración variable.

El cromo, como la mayoría de los metales de transición, puede existir en diversos estados de oxidación, pero en las condiciones de pH y potencial redox de las aguas naturales las especies más frecuentes son Cr(III) y Cr(VI) [14]. La forma metálica (Cr (0)) también se encuentra en la naturaleza pero solo en

menor medida. La especiación del Cr en el ambiente es de especial importancia porque va a determinar la toxicidad, la movilidad y el destino del mismo, así como el tratamiento a aplicar para su eventual remediación [9].

El Cr hexavalente es un oxidante enérgico, de elevada toxicidad y baja estabilidad (tiende a reducirse a la forma trivalente). La forma trivalente, más estable, es un metal esencial en cantidades traza para organismos superiores, relacionado con la el metabolismo de azúcares y grasas; en concentraciones mayores también resulta tóxico.

1.2.1. Fuentes y usos

En rocas, suelo y sedimentos, el Cr es un elemento traza natural de ocurrencia y concentración variable. Se encuentra presente en mayor concentración en suelos y rocas serpentinas, principalmente en forma de óxidos de Cr(III) (Cr_2O_3), pero también como hidróxido ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) y como cromita (FeCr_2O_4). Estos compuestos que forman parte del suelo son de escasa movilidad y en general quedan retenidos en el mismo. Esto hace que solamente un 30 % del Cr disponible en el ambiente esté relacionado con el ciclo biogeoquímico del elemento y el 70% restante tenga su origen en actividades humanas [3]. La mayoría del Cr de origen natural se encuentra en la forma trivalente, mientras que el Cr(VI) y el Cr(0) provienen casi en su totalidad de fuentes antrópicas [1].

Entre las fuentes antrópicas de Cr encontramos la minería y procesamiento de la ferrocromita, y las industrias que emplean el Cr extraído, entre las que se destacan:

Industria metalúrgica

En metalurgia el Cr tiene dos funciones principales: aporta resistencia a la corrosión y confiere al producto un acabado brillante; aplicaciones comunes son:

- Producción de aleaciones, en especial de acero inoxidable que es aquel que contiene más de un 12 % de Cr.
- Cromado, que consiste en depositar una capa protectora sobre la superficie metálica mediante electrodeposición, que le da al metal mayor resistencia a la corrosión, un acabado brillante y otras propiedades deseables.

Curtido de pieles

Uno de los agentes de curtido más común es el Cr(III), generalmente aplicado en la forma de hidrosulfato de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)$). El Cr participa en una reacción con las fibras de colágeno de la piel tratada, dando como resultado un cuero con la suavidad y flexibilidad deseadas y sobre todo resistente a la putrefacción.

El curtido de cueros es un proceso que se desarrolla en varias etapas, generando efluentes con un contenido promedio de cromo entre 120 y 140 ppm pero con muy distintas características en cada una de ellas: desde pHs muy altos (10-12) hasta pHs muy ácidos (2,5-3,5) y con altos contenidos de materia orgánica (principalmente proteínas y grasas), sales, compuestos sulfurados y amonio [15].

Producción de pigmentos

Debido a los variados colores de sus sales (que le dan el nombre de cromo a este elemento) tanto el Cr(III) como el Cr(VI) se emplean en colorantes y pinturas.

Tratamiento para preservar la madera

Una de las muchas sustancias que se pueden usar en tratamientos para preservar la madera es el óxido de Cr(VI) (CrO_3) [7].

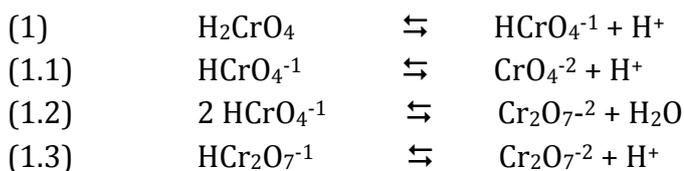
Tanto el Cr(VI) como el Cr(III) se encuentran en efluentes de estas industrias [4, 15].

Otras fuentes antrópicas de Cr en el ambiente son la aplicación de abonos fosfatados que lo contienen y la combustión de carbón en plantas de generación de electricidad (que dependiendo de la composición del carbón empleado es fuente de todo tipo de metales pesados que acaban en el humo, las cenizas o en los efluentes del lavado de gases) [12].

1.2.2. Comportamiento ambiental

El Cr puede ingresar a cuerpos de agua a través del vertido de efluentes industriales o por la erosión y solubilización de rocas y sedimentos que lo contienen. Otra posibilidad es que el Cr sea emitido al aire en incendios o procesos de combustión, o que sea movilizado de o depositado en suelos por actividades como la minería o la incorrecta disposición de residuos.

En la forma hexavalente, el Cr no se encuentra como ión libre sino que tiende a formar cromatos y dicromatos; que establecen los siguientes equilibrios en solución, dependiendo del pH y de la concentración total de Cr:



El Cr(VI) es un oxidante fuerte que en aguas ricas en hierro o materia orgánica se reduce a Cr(III). El Cr(III) puede absorberse a compuestos orgánicos o formar complejos, permaneciendo así en el cuerpo de agua en solución o

general y gases y polvo para trabajadores de la minería y la industria del cromo, trabajadores que utilizan cemento o pigmentos conteniendo cromo, o para población residente en las inmediaciones de industrias [12].

Sin duda la especie más tóxica del Cr es el catión hexavalente, que por su carácter de oxidante fuerte tiene un efecto irritante y corrosivo sobre los tejidos. Es una especie muy soluble que atraviesa con facilidad las membranas celulares (en particular en la forma de cromato). Su ingesta causa anemia y daño severo a estómago e intestinos, mientras que la inhalación produce daño en nariz y pulmones [3]. Además, el Cr(VI) es un reconocido carcinógeno vía inhalación (clasificado en el grupo 1 por la IARC), con evidencia de que causa cáncer de pulmón y posiblemente de nariz y senos paranasales [11].

El Cr(III) es un metal esencial en concentraciones traza, vinculado al funcionamiento de la insulina. En humanos, la ingesta diaria recomendada es de 50 a 200 µg, cantidad proporcionada por el consumo diario de alimentos que lo contienen. La toxicidad del Cr(III) se manifiesta cuando la dosis supera un umbral, por encima del cual resulta irritante y corrosivo y puede causar reacciones alérgicas en la piel [13, 14]. El Cr(III) es menos tóxico que el Cr(VI), y debido a su menor solubilidad, su movilidad y disponibilidad son limitadas.

Por su parte el Cr(0) es biológicamente inerte.

1.2.4. Legislación

En Argentina la Ley 24.051 y Decreto Reglamentario 831/93 anexo II establecen los niveles guía de calidad de agua para consumo humano, recreación, bebida para ganado, irrigación, pesca industrial y para protección de la vida acuática en sistemas de agua dulce, salobre y salina. Los valores pautados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Niveles guía para Cr(VI) y Cr tal según uso del agua, según lo reglamentado por la legislación argentina.

| Nivel guía para | Cr total (ppm) | Cr(VI) (ppm) |
|--|----------------|--------------|
| Fuente de bebida humana con tratamiento convencional | 0,05 | 0,05 |
| Protección de la vida acuática: agua dulce superficial | 0,002 | - |
| Protección de la vida acuática: aguas saladas superficiales | - | 0,018 |
| Protección de la vida acuática: aguas salobres superficiales | - | 0,05 |
| Agua para irrigación | 0,1 | - |
| Bebida de ganado | 1,0 | - |
| Recreación | - | - |
| Pesca industrial | - | - |

Tabla adaptada de [18].

1.3. Métodos convencionales de remoción de cromo

Existe un gran número de métodos que permiten la remoción de metales pesados de efluentes líquidos; sin embargo, para que tengan una aplicación práctica, hay un número de requisitos a cumplir que restringe las técnicas viables. Entre estos requisitos se encuentran:

- alta eficiencia de remoción, que permita alcanzar los niveles pautados por la normativa.
- bajo costo.
- que no generen desechos tóxicos de difícil disposición.
- capacidad para tratar altos volúmenes a gran velocidad, para así ser compatibles con la generación de residuos en la industria.
- de ser posible, que permitan la recuperación de los metales y la regeneración del sistema de remoción [14].

1.3.1. Remoción de Cr(III)

Entre las tecnologías convencionales para la remoción de iones metálicos de efluentes líquidos se encuentran [20]:

- Coagulación y filtración: en general se emplea cloruro férrico (FeCl_3) como agente coagulante y arena como filtro. La remoción es óptima a pH 7,5.
- Intercambio iónico: se utilizan resinas sintéticas de intercambio cargadas con cationes.
- Procesos de membrana: emplean membranas semipermeables que permiten pasar ciertas moléculas o iones pero no otras; los más efectivos son nanofiltración y ósmosis inversa.
- Precipitación química con cal: se agrega cal (Ca(OH)_2) en cantidad suficiente para subir el pH a alrededor de 10, de modo que se forman y precipitan los hidróxidos insolubles de los metales pesados, como así también de calcio y magnesio (por eso se conoce al proceso como ablandamiento, ya que también disminuye la dureza del agua). Requiere una separación posterior.
- Adsorción sobre carbón activado.
- Métodos electroquímicos.

En la Tabla 2 se enumeran las principales ventajas y limitaciones de cada una de estas técnicas. En líneas generales podemos decir que las mayores desventajas de los métodos convencionales están vinculadas al elevado costo y a la generación de residuos tóxicos o de difícil disposición, sumado a que la mayoría de ellos son ineficientes a bajas concentraciones, dificultando obtener efluentes que cumplan las normas de calidad de agua [19].

Tabla 2. Métodos convencionales de remoción de Cr(III): ventajas y desventajas.

| Método | Ventajas | Desventajas |
|--|--|---|
| Coagulación | Sencillo Efectivo | Elevado consumo de químicos Generación de lodos |
| Precipitación química | Sencillo Barato Remueve la mayoría de los metales | Produce grandes cantidades de lodos Ineficiente para bajas concentraciones de metal |
| Intercambio iónico | Recuperación del metal Selectividad por metales | Costoso Elevado consumo de químicos |
| Procesos de membrana | Alta eficiencia (>95%) Pocos desecho sólidos Bajo consumo de químicos | Costos iniciales y de mantenimiento altos Elevado consumo de energía Bajos caudales Deterioro de las membranas |
| Adsorción sobre carbón activado | Alta eficiencia (>99%) | Muy costoso El material no puede ser regenerado |
| Métodos electroquímicos | Alta selectividad por metales No hay consumo de químicos Recuperación del metal puro | Alto costo de inversión y mantenimiento Sensible a la presencia de interferencias |

Elaborado en base a [16] y [18].

De las tecnologías descritas, las más usadas para eliminar Cr(III) de efluentes, son la precipitación con cal y la coagulación y filtración.

1.3.2. Remoción de Cr(VI)

Si bien los métodos convencionales de precipitación química y coagulación y filtración pueden remover el Cr en su forma trivalente, no resultan eficientes para la eliminación del Cr hexavalente debido a la alta solubilidad de los iones cromato y dicromato [1]; por otra parte el Cr VI se encuentra en solución formando complejos aniónicos, lo que hace necesario recurrir a tecnologías distintas a las empleadas para la mayoría de los metales pesados, que suelen presentarse en forma de cationes [21]. Es por esto que el método más común para remover Cr(VI) es la reducción a Cr(III) a pH 2,0 (usando Fe^{+2} , Fe^0 , Mn^{+2} , S^{-2} , o compuestos orgánicos como agentes reductores) y posterior precipitación del hidróxido ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) con cal a pH 9-10. Esta técnica genera un residuo sólido que deberá ser separado por filtración y tratado o desechado posteriormente [14].

Otras tecnologías permiten la remoción directa de Cr(VI), sin necesidad de una reducción previa. Entre estas se encuentran el intercambio iónico con

resinas aniónicas, el uso de membranas de nanofiltración u ósmosis inversa y la adsorción en carbón activado (esta última es más eficiente para la remoción de Cr(VI) que de Cr(III), aunque el carbón activado puede actuar como reductor, transformándolo a la forma trivalente). Las ventajas y limitaciones de estas técnicas son similares a las mencionadas para la remoción de Cr(III) (Tabla 2).

1.4. Tratamientos alternativos

A medida que las normas de emisión se vuelven más restrictivas, las tecnologías convencionales resultan cada vez más inadecuadas y muchas veces no logran cumplir con los estándares, mientras que tecnologías más sofisticadas resultan demasiado costosas y a veces inaplicables. Es entonces cuando se plantea el desafío de investigación y desarrollo de nuevas tecnologías de mayor eficiencia y menor costo, que además deben cumplir – superar si es posible - los requisitos ya mencionados para los métodos convencionales (capacidad para tratar altos caudales, no generar residuos de difícil tratamiento, permitir recuperar el metal y también los materiales empleados en la remoción) [21].

Un campo de investigación prometedor es el de los tratamientos biológicos para la remoción de contaminantes. Los mismos pueden dividirse en dos grandes grupos, dependiendo de si la biomasa empleada está metabólicamente activa (o “viva”) o metabólicamente inactiva (“muerta”).

Dentro del primer grupo de tratamientos, aquellos que emplean biomasa metabólicamente activa y a los que llamaremos *tecnologías de biorremediación*, se encuentran el empleo de comunidades microbianas, algas hongos y plantas para remediar sistemas contaminados [5]. Existen distintos mecanismos por los que los contaminantes pueden ser removidos por estos organismos. Una de las posibilidades es que los organismos involucrados degraden los contaminantes o los transformen en compuestos de baja toxicidad como parte de su metabolismo (*biotransformación*). Como ya se mencionó antes, los metales pesados no pueden ser degradados (por su carácter de elementos químicos) pero si transformados en especies o compuestos menos tóxicos. Esto puede ocurrir por procesos de oxidación-reducción, precipitación o por la formación de distintos compuestos (orgánicos o inorgánicos) en los que el metal no se encuentra biodisponible. Las transformaciones pueden ocurrir dentro de los organismos pero también fuera, como consecuencia de la excreción de sustancias o de cambios en la química del entorno.

Otra posibilidad es que los organismos vivos remuevan contaminantes acumulándolos en su interior, lo que se conoce como *bioacumulación*. La bioacumulación es un proceso que se da en dos etapas: una primera en la que ocurre un proceso superficial de adsorción, y una segunda en la que se da el transporte activo del contaminante al interior de la célula, donde es acumulado con o sin transformaciones previas [18].

Dentro del segundo grupo de tecnologías biológicas, el que emplea biomasa metabólicamente inactiva, se destaca el proceso conocido como *biosorción*, que es el que será utilizado en este trabajo.

1.5. Biosorción

Los procesos de sorción, en los que un compuesto (o sorbato) es separado de un fluido por fenómenos de absorción/adsorción en una fase sorbente, son frecuentemente utilizados para la remoción de contaminantes de efluentes. La biosorción es un proceso de sorción, con la particularidad de que el sorbente empleado es un material de origen biológico metabólicamente inactivo.

Se han estudiado numerosos y variados materiales para usarlos como biosorbentes: bacterias y levaduras, micro y macroalgas, plantas, hongos e incluso materiales provenientes del reino animal [16]. Volesky [21] identifica dos fuentes principales para la búsqueda de biomasa para la biosorción de metales pesados, considerando la necesidad de obtener grandes cantidades a muy bajo costo: las comunidades microbianas presentes en desechos industriales (en particular como subproducto de fermentaciones a gran escala), y las algas marinas que se encuentran en gran cantidad en los océanos, y que tienen la ventaja adicional de presentar una estructura macroscópica rígida propia. Otras fuentes posibles son desechos de la industria agroalimentaria y de las industrias maderera y del papel, desechos domésticos y barros de plantas de tratamiento.

Estos materiales, de tan distinta naturaleza, van a presentar estructuras (rigidez, porosidad y flexibilidad) y composición química características, que determinan su desempeño como biosorbentes para distintos compuestos en distintas condiciones.

La elección de materiales de esta naturaleza trae consigo una serie de ventajas y particularidades que se mencionan en los siguientes apartados.

Sorbentes disponibles, de bajo costo, ecoamigables

Una de las principales ventajas por las que la mayoría de los autores fundamentan el uso de biosorbentes es su bajo costo en relación a materiales sintéticos. Esto es especialmente cierto cuando se usa como biosorbente un desecho cuyo tratamiento y/o correcta disposición implicaría un gasto de dinero significativo.

Por otra parte, al reemplazar tecnologías de descontaminación que implican la síntesis de materiales derivados muchas veces del petróleo y con un elevado costo energético, y recuperar un sub-producto que de otra forma se convertiría en un desecho, se logra una importante disminución del impacto ambiental de la producción del material sorbente (materiales más “eco-amigables”). Estos beneficios se ven incrementados si se usa biomasa local, con lo que se minimizan los costos económicos y energéticos del transporte [10].

Algunos autores también adjudican a los biosorbentes el carácter de renovables, porque son materiales abundantes que crecen “alimentados por el sol” [21]. Esto debería ser tomado entre pinzas teniendo en cuenta que en cuanto a un material se le encuentra un uso se convierte en un recurso, y la renovabilidad de cualquier recurso va a estar limitada por la tasa de extracción. Del mismo modo, cuando se crea un mercado para algo que antes era un desecho sus costos pueden aumentar.

Alta eficiencia y selectividad

Otra ventaja de los biosorbentes es que pueden alcanzar altas eficiencias de remoción, en especial a bajas concentraciones, cuando otras tecnologías resultan ineficientes (por ejemplo entre 1 y 100 ppm). Varios biomateriales estudiados también mostraron buenas velocidades de sorción/desorción y una alta selectividad, propiedades que los hacen aplicables a sistemas industriales de descontaminación y recuperación de metales [16].

Capacidad de operar en condiciones extremas

En comparación con tecnologías que emplean biomasa metabólicamente activa, la biosorción presenta dos grandes ventajas: no es necesario suministrar nutrientes ni generar las condiciones adecuadas para el crecimiento de los organismos, y el proceso no se ve afectado por la toxicidad del efluente a tratar (concentración del contaminante, temperatura, pH). Además, algunas células metabólicamente activas pueden repeler iones metálicos que resultan tóxicos para su organismo como mecanismo de defensa, lo que las haría inútiles para tratar efluentes que los contengan.

En este sentido, los únicos limitantes de las condiciones de operación en los procesos de biosorción son que no se pierda la integridad física del biomaterial y que el equilibrio químico sea favorable.

Potencial para regenerar el biosorbente y recuperar el metal

La reversibilidad del proceso de biosorción hace posible desorber el metal en una solución más concentrada y, si es conveniente, recuperarlo para el proceso productivo, lo que disminuye el consumo de materias primas y la generación de residuos peligrosos. Además, si se elige una solución eluyente adecuada, es posible recuperar el biomaterial sin dañar su estructura ni su capacidad para ser reutilizado en nuevos ciclos de sorción/desorción [16].

Generación limitada de residuos secundarios

En relación a algunas técnicas convencionales -como la coagulación y la precipitación- la biosorción no genera grandes cantidades de lodos o precipitados. Si se usan ciclos de desorción, los residuos generados son una solución concentrada del metal (de la que idealmente se puede recuperar el mismo) y el biomaterial que sólo es reemplazado cuando pierde su eficiencia

luego de varios ciclos de sorción/desorción. En los casos en que la recuperación del metal no resulta conveniente económicamente y el biosorbente empleado es muy barato, el material saturado con el contaminante es enterrado, o bien es incinerado generando como residuo cenizas con una elevada concentración del metal.

1.5.1. Fundamentos de la biosorción

Como ya se dijo antes la biosorción es un proceso de sorción sobre materiales de origen biológico metabólicamente inactivos. Al tratarse de células muertas, la interacción entre el compuesto de interés y el sorbente es un proceso pasivo basado en las propiedades fisicoquímicas de la pared celular. Y al tratarse de materiales de origen biológico, los biosorbentes comprenden distintos tipos de células con una estructura muy compleja formada por múltiples moléculas, cada una de las cuales puede presentar distintos sitios de unión para el sorbato. Más aún, incluso un mismo sitio activo puede participar de distinto modo dependiendo de las condiciones de su entorno químico [21].

Los mecanismos propuestos para la biosorción de metales son [18, 21]:

- Complejación: unión covalente a los sitios activos de la pared celular; dependiendo de si el metal queda enlazado por uno o más sitios de unión, se habla de complejos de coordinación o quelatos, respectivamente.
- Intercambio iónico: proceso rápido y reversible de intercambio entre iones de la solución y iones unidos a los grupos funcionales de la biomasa.
- Adsorción física: fenómeno superficial de interacción rápida y reversible por fuerzas débiles del tipo Van der Waals o de atracción electrostática.
- Microprecipitación: formación de un agregado insoluble entre el ión y un contraión (generalmente sulfatos, carbonatos, óxidos, oxalatos o fosfonatos), y precipitación promovida por condiciones locales en el entorno químico sobre o dentro de la biomasa.

La compleja composición de los biosorbentes hace que la biosorción de un determinado compuesto pueda ocurrir por diferentes mecanismos que, en general, actúan en forma simultánea, contribuyendo en distinto grado al proceso global de biosorción.

Además de las interacciones descritas, pueden ocurrir sobre la biomasa otras reacciones, en especial reacciones de óxido reducción de los iones metálicos.

Conocer el mecanismo de interacción entre el sorbato y la biomasa es de enorme utilidad; entre otras cosas, permite predecir el efecto de distintos

parámetros, establecer las condiciones óptimas de operación y elegir una técnica de desorción adecuada.

En las experiencias de biosorción pueden detectarse una serie de indicios que permiten, en muchos casos, suponer cuál o cuáles son los mecanismos predominantes. Entre estos indicios se encuentra la estimación de la fuerza de la unión, la naturaleza y el número de iones liberados al medio y la selectividad de la unión. Los dos primeros pueden dar indicios sobre qué tipo de uniones predominan: las uniones electrostáticas (fisisorción) o las uniones covalentes (quimisorción) y, en el último caso, si está ocurriendo intercambio iónico o complejación. Una alta selectividad de la unión, por otro lado, un fenómeno de complejación [21].

1.5.2. Biosorbentes

Los biosorbentes son materiales derivados de distintas biomásas a través de procedimientos sencillos que en general dan como resultado partículas de tamaños entre 0,1 y 3 mm, con una rigidez que les permita resistir la presión en una columna (que es en general la forma operativa elegida para el proceso) y que pueden o no estar tratados químicamente para mejorar su desempeño o su estructura [21].

1.5.3. Sitios activos

Muchos grupos químicos presentes en las paredes celulares han sido propuestos como responsables de los procesos de biosorción de metales. Varios autores coinciden en que los grupos carboxílicos son los principales responsables de la unión de los metales pesados a materiales biológicos. Sin embargo, se ha demostrado que también otros grupos funcionales comúnmente presentes en proteínas y otras macromoléculas y que contienen nitrógeno (N) o azufre (S), pueden jugar un rol importante en el proceso de biosorción. Entre ellos se encuentran los grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo, sulfhidrilo, sulfonato, tioeter, amina, imina, amida, imidazol. La contribución relativa de cada grupo al proceso global va a depender del número de sitios de cada tipo, la accesibilidad y el estado químico de los mismos (que determina si están disponibles para la unión) y la afinidad entre los sitios y el metal [9].

En la Tabla 3 se nombran algunos grupos funcionales, las macromoléculas en las que se encuentran presentes y sus constantes de disociación (pKa). Este último dato es de interés porque en la mayoría de los casos la disponibilidad del sitio para enlazar al metal va a depender de que esté o no cargado (es decir, del estado de protonación).

Tabla 3. Algunos grupos químicos involucrados en la biosorción de metales.

| Grupo químico | | pK _a | Átomo de unión | Biomoléculas que lo contienen |
|---------------------------|---------------------|-----------------|----------------|-------------------------------|
| Hidroxilo | -OH | 9,5-13 | O | PS, AU, PSS, AA |
| Carbonilo | >C=O | - | O | P |
| Carboxilo | -C=O | 1,7-4,7 | O | AU, AA |
| | OH | | | |
| Sulfhidrilo (tiol) | -SH | 8,3-10,8 | S | AA |
| Tioeter | >S | - | S | AA |
| Amina | -NH ₂ | 8-11 | N | Q, AA |
| Amida | -C=O | - | N | AA, P |
| | NH ₂ | | | |
| Imina | =NH | 11,6-12,6 | N | AA |
| Fosfonato | OH | 0,9-2,1 | O | FL |
| | -P=O | | | |
| | OH | 6,1-6,8 | | |

PS = polisacáridos; AU = ácido urónico; PSS = polisacáridos sulfatados; Q = quitosano; AA = aminoácidos; FL = fosfolípidos; P = péptidos.

Elaborada en base a [21].

1.5.4. Principales parámetros que afectan el proceso de biosorción

i. Efecto del pH

El valor del pH puede influir sobre el proceso de biosorción a través de los cambios generados sobre los sitios de unión en la superficie de la biomasa y del efecto sobre la especiación del metal a biosorber.

Entre los grupos funcionales usualmente involucrados en la biosorción (Tabla 3), se distinguen dos grandes grupos: aquellos que al protonarse son neutros y cargados negativamente cuando sube el pH por encima de sus pK_a, y aquellos que son neutros cuando están desprotonados y tienen carga positiva al ganar un protón. En el primer grupo se encuentran los grupos -OH, -COOH, -SO₃H, -SH, -H₂PO₃, mientras que en el segundo grupo están los grupos -NH₂, =NH, -CONH₂, imidazol. En especial si el mecanismo principal es el intercambio iónico o la atracción electrostática, el desempeño del biosorbente a distintos pHs va a depender del pK_a de los principales grupos involucrados y de la carga que deban tener para estar activos [21].

En cuanto a la especiación del metal, cada metal debería ser tratado en forma separada, pero en líneas generales podemos decir que si la especie metálica predominante es un anión, la sorción va a mejorar a pHs bajos, mientras que si se trata de un catión, la sorción va a ser favorecida por un aumento del pH, hasta alcanzar un pH suficientemente básico para generar la precipitación de hidróxidos.

De lo anterior se puede inferir que la capacidad de biosorción va a ser una función compleja del pH, que puede ejercer efectos contrarios sobre distintos factores.

ii. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre el proceso de biosorción va a depender principalmente de la naturaleza de la unión entre sorbato y sorbente (si la unión es física, va a ser favorable a bajas temperaturas, mientras que uniones químicas pueden verse favorecidas por un incremento en la temperatura). Como ya se dijo antes, la biosorción es un proceso complejo en el que generalmente no hay uno sino varios mecanismos involucrados, que pueden responder de diferente manera a un cambio de temperatura. De todos modos, para aplicaciones prácticas de biosorción puede esperarse un rango estrecho de temperaturas, dentro del cual el efecto de la temperatura es pequeño en relación al de otros factores [21].

iii. Otros factores

Otros factores que tienen influencia sobre el proceso de biosorción son parámetros físicos de las partículas del sorbente (tamaño, área superficial y porosidad), el pretratamiento que haya recibido, la dosis de biomasa en el sistema y la fuerza iónica [8].

Para los procesos de sorción suele ser conveniente emplear partículas de elevada porosidad y área superficial, que presenten un gran número de sitios de unión accesibles sobre la superficie. En cuanto al tamaño de partícula, estas deberían ser lo suficientemente pequeñas para maximizar el área superficial y la transferencia de masa, pero no tan pequeñas que generen problemas operativos como taponamiento o una caída de presión demasiado grande en la columna, o que resulte difícil separarlas en un sistema de lote.

Un aumento en la fuerza iónica genera usualmente un efecto negativo sobre el proceso de biosorción porque interfiere en las uniones de carácter electrostático y porque iones de la misma carga que el metal a sorber pueden competir por los sitios de unión. En el caso en que exista competencia entre cationes, la tendencia indica que los elementos más pesados se unen más fuertemente que los más livianos. Si se trata de aniones, la relación es más compleja y va a depender entre otras cosas del radio hidratado, de la polarizabilidad y de los contraiones presentes [21].

1.6. Biosorción de cromo: antecedentes

Existen numerosos reportes sobre el estudio de diversos materiales para la biosorción de Cr(III) y Cr(VI). Entre los sorbentes estudiados encontramos

distintas especies de algas verdes (*Ulva sp.*), rojas (*P. palmata*, *P. lanosa*) y pardas (*Sargassum sp.*, *Fucus sp.*), bacterias (*Bacillus*, *S. noursei*), hongos (*R. arrhizus*) y levaduras (*C. tropicalis*), material vegetal (hojas, cortezas, piñas y frutos secos, de distintos árboles, cáscaras de banana, coco, bagazo de caña, aserrín) y material de origen animal (escamas de pescado, exoesqueletos de crustáceos). En el Anexo 1 se incluye una tabla con referencias de distintos estudios de biosorción de Cr(III), Cr(VI) y Cr total, incluyendo trabajos citados en distintas revisiones. Se detallan el pH de las experiencias y los valores de los parámetros de Langmuir $q_{m\acute{a}x}$ y b , cuando los mismos han sido reportados. No obstante, los estudios han sido realizados bajo distintas condiciones experimentales (temperatura, velocidad de agitación, dosis de biomasa, rango de concentraciones) y, por lo tanto, cualquier comparación que se haga tiene serias limitaciones. Por otra parte, en un gran número de trabajos no se tuvo en cuenta la especiación del Cr y la posibilidad de que existan reacciones de óxido-reducción. Estos trabajos, en especial los que estudian la biosorción del Cr VI y no cuantifican el Cr total además del Cr VI, no deberían ser tomados en cuenta porque llevan a conclusiones erróneas sobre el desempeño de los biomateriales. Los estudios identificados en los que se comete este error fueron sacados de la revisión.

Debido a que en este trabajo se discutirán aspectos de la remoción de Cr por reducción-sorción, resulta indispensable acordar los términos que se utilizarán en adelante.

En las experiencias con Cr(III), la desaparición de Cr en presencia de un material biológico, será interpretada (suponiendo que no ocurre precipitación) como un proceso de sorción sobre el material; así, la remoción de Cr(III) por el material biológico es, en el contexto de este trabajo, sinónimo de sorción de Cr(III) sobre dicho material (biosorción). En cambio, en las experiencias con Cr(VI), por remoción nos referimos a la desaparición de esta especie de la solución, que puede ser ocasionada por la reducción a Cr(III) (biorreducción) y/o a la sorción de Cr(VI) o Cr(III) sobre la superficie (biosorción de Cr).

1.7. Bibliografía

1. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), (2010). *Cromo (VI) en el agua potable*. http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/upload/Cromo-VI-enelaguapotable_QAs.pdf.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (2012). *Toxicological Profile for Chromium*. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts7.pdf>
3. Albert, L.A., *Capítulo 14: Cromo*. <http://es.scribd.com/doc/97830861/cromo-capitulo#scribd>.
4. Autoridad de cuenca matanza riachuelo (ACUMAR), (2014). *Medición del estado del agua superficial y subterránea: análisis e interpretación de los resultados. Informe trimestral de Enero-Marzo 2014*.
5. http://www.biorremedia.com.mx/Biorremediacion/Biorremediacion_Definicion.html
6. Bird, C., (2001). Metales tóxicos pesados. En *Química ambiental* (pp. 390-429). Ed. Reverté.
7. Cromo en Wikipedia. <http://es.wikipedia.org/wiki/Cromo>.
8. Fundamentos teóricos de la biosorción.
<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/8884/Capitulo3.pdf>
9. Hawley, E.I., Deeb, R.A., Kavanaugh, M.C., Jacobs, J., (2004). Treatment technologies for Chromium (VI). En J. Guertin (Ed.), J. Jacobs (Ed.), C. P. Avakian (Ed.), *Chromium(VI) Handbook* (pp. 273-308). CRC Press.
10. Hubbe, M.A., Hasan, S.H., Dducoste, J.J., (2011). Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. *BioResources*, vol. 6, no.2, (pp.2161-2287).
11. IARC, *IARC Monographs: Chromium (VI) compounds*.
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-9.pdf>.
12. Matteoda, E., Blarasin, M., Damilano, G., Cabrera, A., Albo, G., (2009). Cromo en aguas subterráneas y superficiales en el entorno de una curtiembre: relación con valores de fondo natural. *Boletín Geológico y Minero*, (pp. 617-630).
13. Memon, J.R., Memon, S.Q., Bhangar, M.I., Khuhawar, M.Y., (2008). Banana Peel: A green and economical sorbent for Cr(III) removal. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, vol. 9, no. 1, (pp. 20-25).
14. Miretzky, P., Fernández Cirelli, A. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 9, no.1. (pp.25).
15. Naja, G.M., Volesky, B., (2009). Metals in the Environment: Toxicity and Sources. En Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.T., Shammass, N.K., eds., *Handbook on Heavy Metals in the Environment* (pp. 13-61). Taylor & Francis and CRC Press.
16. Oliveira, R.C., Palmieri, M.C., Garcia, O., (2011). Biosorption of Metals: State of the Art, General Features, and Potential Applications. En Shaukat, S. (Ed.), *Environmental and Technological Processes*. <http://www.intechopen.com/books/progress-in-biomass-and-bioenergy-production/biosorption-of-metalsstate-of-the-art-general-features-and-potential-applications-for-environmental>
17. Orozco Barrenetxea, C.C., Pérez Serrano, A., González Delgado, A., Rodríguez Vidal, F.J., Alfarjate Blanco, J.M., (2003). Algunos contaminantes específicos. En *Contaminación ambiental: una visión desde la química* (pp. 87-137). Ed. Thomson.
18. Plaza Cazón, J., (2012). Remoción de metales pesados empleando algas marinas. (Tesis de Doctorado). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. La Plata, Argentina.

19. Sen, M., Ghosh Dastidar, M., (2010). Chromium removal using various biosorbents. *Environ. Health. Sci. Eng.*, vol. 7, no. 3, (pp. 182-190).
20. US Department of the Interior Bureau of Reclamation, (2009). *Chromium fact sheet*.
21. Volesky, B., (2003). *Sorption and biosorption*. Montreal: BV Sorbex, Inc.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

- Evaluar procesos de remediación de Cr(VI) utilizando distintos biomateriales

2.2. Objetivos específicos

- Estudiar la capacidad de remoción de Cr(VI) y Cr(III) de seis materiales biológicos inactivos (*P. lepidophylla*, *M. pyrifera*, *U. pinnatifida*, hollejo de uva, cáscara de naranja y *S. sonchifolia*). Seleccionar los materiales con mejor desempeño.
- Evaluar el efecto de la aplicación de un pre-tratamiento sobre la biomasa, en la eficiencia del proceso.
- Determinar las cinéticas de remoción de Cr(VI) y Cr(III) utilizando los materiales biológicos seleccionados.
- Realizar estudios de equilibrio de remoción de Cr(VI) y Cr(III) utilizando los materiales biológicos seleccionados. Proponer los mecanismos que intervienen en la remoción de Cr(VI) para cada material biológico.
- Establecer la relación entre los mecanismos involucrados y los grupos funcionales detectados en la superficie de los distintos materiales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Ensayos preliminares: selección del material biosorbente

Con el objetivo de elegir los biosorbentes más adecuados de un conjunto de materiales biológicos disponibles para la remoción de Cr(VI) y determinar si sería conveniente aplicar un pretratamiento y cuál sería su efecto sobre el comportamiento del biomaterial, se realizaron una serie de ensayos preliminares.

3.1.1. Biomateriales estudiados

Los biomateriales disponibles fueron los siguientes: una planta de la región de la Puna (*Parastrephia lepidophylla* o tola de vaca), dos algas pardas de la costa atlántica patagónica (*Macrocystis pyrifera* y *Undaria pinnatifida*) y tres residuos agro-industriales (hollejo de uva, cáscara de naranja y hojas y raíces de *Smallanthus sonchifolia*). Los mismos se describen brevemente a continuación.

i. *Parastrephia lepidophylla*

Parastrephia lepidophylla (*P. lepidophylla*) es un arbusto resinoso que crece en clima semiárido seco y a altitudes de 3000 a 4700 metros sobre el nivel del mar; es típico de la ecorregión de la Puna, en la Cordillera de los Andes, donde se la conoce como tola de vaca o tola tola [7, 18].



Figura 2. *P lepidophylla*, comúnmente conocido como tola de vaca, es un arbusto resinoso propio de la región de la puna. Fuente: Instituto de Botánica Darwinion [7].

Este arbusto, que puede medir hasta 2 metros de altura y tiene un olor resinoso característico, tiene valor en la región como leña de alta calidad y en la medicina tradicional, por sus propiedades cicatrizantes y para acelerar el parto [21] (Figura 2).

ii. *Macrocystis pyrifera*

Macrocystis pyrifera (*M. pyrifera*), comúnmente conocida como sargazo gigante, huiroo cochayuyo, es un alga parda gigante (clase Phaeophyceae, orden Laminariales) que habita aguas calmas y frías, con temperaturas de 15°C o inferiores. Presenta una distribución geográfica bipolar, que incluye: en el hemisferio Norte las costas de Noruega, Escocia, Japón, Corea y las costas del Pacífico de México, norte de California y Alaska, y en el hemisferio Sur Nueva Zelanda, el sur de África y en Sudamérica las costas del Pacífico Sur desde Lima hasta el Cabo de Hornos y la costa Atlántica Argentina, desde Península de Valdez (Provincia de Chubut) hasta el canal de Beagle (Tierra del Fuego) [9].

Estas algas viven fijas sobre fondos rocosos de entre 6 y 20 m de profundidad y pueden llegar a medir hasta 45 metros de longitud y formar densos bosques submareales (Figura 3.a). Estos bosques tienen una importancia reconocida en los ecosistemas bentónicos ya que constituyen hábitat, refugio y alimento de una gran diversidad de especies de invertebrados y peces, así como sustrato para otras especies de algas. Asimismo, tienen un activo rol como productores primarios, contribuyendo al incremento de las tasas de sedimentación y fijación de carbono [8], y al juntar un gran número de individuos de gran tamaño alteran de manera significativa la disponibilidad de luz, el flujo de las corrientes oceánicas y la química de las aguas [11].

M. pyrifera tiene varios usos, por lo que en distintos lugares del mundo se la recolecta o incluso se la cultiva. En el mercado internacional se la emplea para la extracción de alginatos, que tienen propiedades espesantes, estabilizantes, emulsificantes o gelificantes y son utilizados en las industrias alimenticia, farmacéutica, cosmética, papelería, textil y de adhesivos. También es empleada como alimento para animales (en ganadería e icticultura), alimento para el hombre (más frecuentemente en Chile y Perú) y en farmacología por su elevado contenido de vitaminas A, B, E y D. En cuanto a su anatomía, consiste en un talo compuesto por un grampón ramificado y largas guías, donde penden las láminas con cistos en sus bases, que son pequeñas vesículas de aire que le sirven de flotadores (Figura 3.b).

M. pyrifera llega a las costas en arribazones, depositándose en las playas y causando mal olor, lo que genera un impacto negativo para las actividades turísticas y recreativas. En este trabajo se empleó biomasa de arribazón recolectada en la costa de Bahía de Camarones y del Golfo Nuevo (Patagonia Argentina) durante los meses de Noviembre a Diciembre de 2006 y 2009.

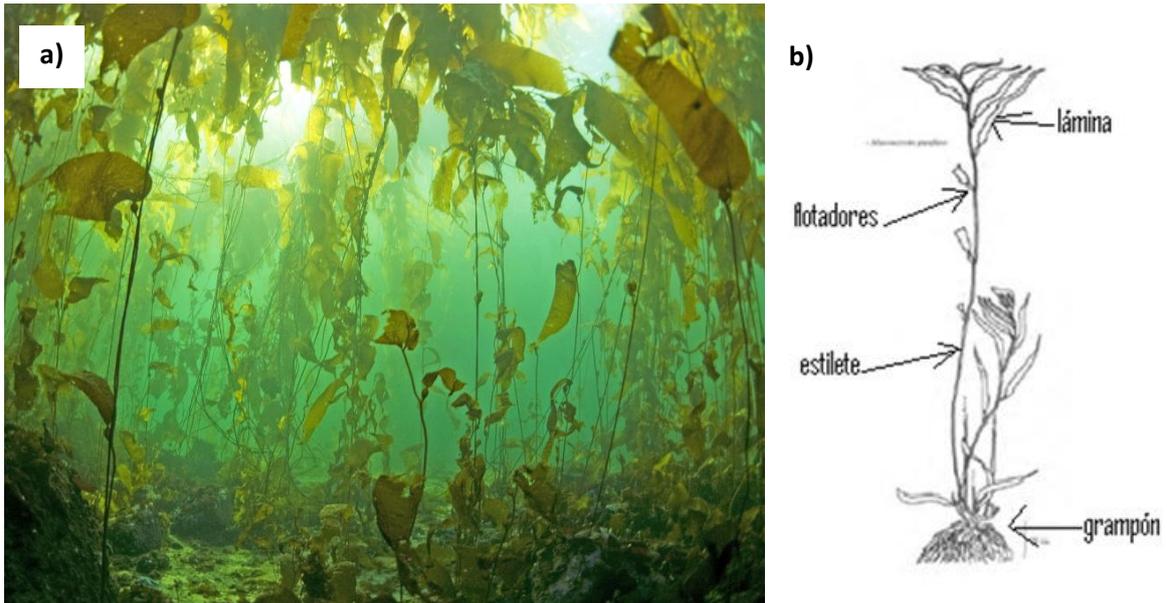


Figura 3. a. *M. pyrifera* crece fija a fondos rocosos y desarrolla alturas de hasta 45 metros, formando bosques subacuáticos. Fuente: Fundación Ictiológica [3]. **b.** Esquema del talo de *M. pyrifera*. Fuente: [19].

iii. *Undaria pinnatifida*

Undaria pinnatifida (*U. pinnatifida*), también conocida como alga wakame, es un alga parda (clase Phaeophyceae, orden Laminariales) originaria de las costas de Japón, China y Corea, donde se cultiva para consumo humano. Es una especie altamente invasora, siendo el tráfico naviero el vector más importante de dispersión. Es así como llegó a la Patagonia Argentina, donde fue detectada por primera vez en el Golfo Nuevo en 1992 [2] y a partir de ese momento se registró una progresiva expansión por la costa argentina. Actualmente, se la encuentra en toda la costa del Golfo y en otros puntos de las costas de Chubut y Santa Cruz [2].

U. pinnatifida crece en fondos rocosos y aguas transparentes llegando a alcanzar 2 metros de longitud [13]. Anatómicamente consiste en un talo compuesto por un grampón ramificado de donde parte el estipe que se prolonga dentro de la lámina, generalmente bipínnada, formando una evidente nervadura no ramificada (Figura 4) [19].

Entre los cambios que introduce *U. pinnatifida* en los hábitats que coloniza podemos mencionar la disminución de la penetración de la luz, cambios en la química del sustrato y en las corrientes marinas locales. Además, compite con otras algas por la luz y los nutrientes y, en virtud de su elevada tasa reproductiva, puede desplazar especies nativas de algas que son nicho de otras especies, como ser de peces y bivalvos valiosos para la pesca local.

Por otra parte *U. pinnatifida*, al igual que *M. pyrifera*, se acumula en las costas alterando el paisaje, lo que genera un impacto negativo para el uso recreativo y turístico de las playas [2].

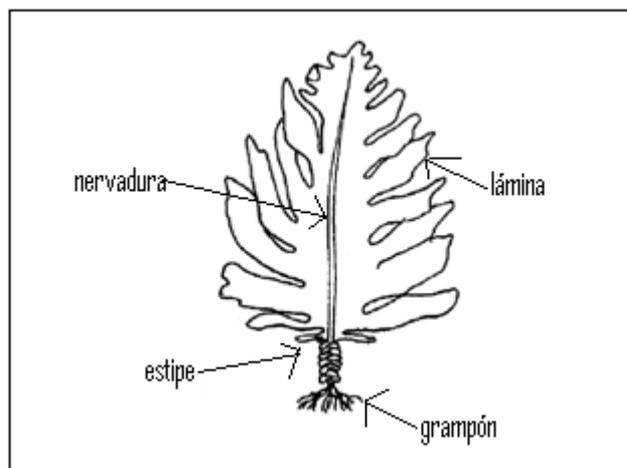


Figura 4. Esquema del talo de *U. pinnatifida*. Fuente: [19].

En este trabajo se empleó biomasa de arribazón recolectada en la costa de Bahía de Camarones y del Golfo Nuevo (Patagonia Argentina) durante los meses de Noviembre a Diciembre de 2006 y 2009.

iv. Hollejo de uva

El hollejo de uva es un residuo generado durante el prensado de las uvas en la primera etapa de la elaboración del vino, y está compuesto por la piel y las semillas de la fruta [23].

Este residuo puede convertirse en un subproducto si se le da una utilidad posterior, con la doble ventaja de disminuir la generación de residuos y el costo ambiental y económico de su eliminación, y de obtener un producto con valor agregado. Entre algunos usos que actualmente se le da al hollejo se encuentran la elaboración de alcohol, la extracción de colorantes naturales (que pueden ser empleados en bebidas, confitería, pastelería y farmacia) y la extracción de aceite de las semillas para la industria alimentaria, cosmética y jabonería. Además, una vez realizados uno o varios de estos procesos, aún se pueden usar los restos del orujo como sustrato en cultivos sin suelo (hidroponía) y para preparar abonos orgánicos de baja calidad o pienso [1].

En este trabajo se emplearon residuos generados en la elaboración del Vino de la Costa de la región de Berisso, en febrero de 2013.

v. Cáscara de naranja

La industria de producción de jugo y otros derivados de las naranjas generan grandes cantidades de cáscaras como residuo, ya que éstas constituyen entre un 45 y un 50 % del peso seco del cítrico.

Este residuo o subproducto se usa a menudo como pienso. Un proceso posterior más sofisticado permite la extracción de aceites esenciales y

pigmentos naturales de la cáscara, que pueden ser usados en la industria alimentaria, en jabones, perfumes y productos de limpieza [15]. Otro uso posible de las cáscaras es la extracción de pectinas y la elaboración de carbón activado con los residuos sólidos restantes [20].

En este trabajo se usaron cáscaras de naranja subproducto de la extracción de pectinas, provenientes de Paysandú, Entre Ríos (año 1992).

vi. *Smallanthus sonchifolia*

Smallanthus sonchifolia (*S. sonchifolia*), comúnmente conocida como yacón, es una planta cultivada en zonas cálidas y templadas de la Cordillera de los Andes, desde Ecuador hasta el noroeste argentino, por sus tubérculos de sabor dulce (Figura 5). Originalmente sólo se lo cultivaba para consumo familiar, pero actualmente existe un mercado para el yacón y se lo produce, asociado a otros cultivos, con fines de comercialización [12]. Esta planta originaria de América llegó a Nueva Zelanda y Australia a principios de los años 80 y a Japón en 1985, desde donde se expandió a Corea del Sur, China, Filipinas, Taiwán y posteriormente a Estados Unidos, Brasil y Paraguay (década del 90) [12]. Los tubérculos se consumen crudos, en jugos, dulces y en productos dietéticos.

El yacón llega a desarrollar una altura de 1,5 a 3 metros en los 6-12 meses que le lleva alcanzar la madurez, por lo que su cosecha genera una importante cantidad de residuos de hojas y raíces.

En este trabajo se usaron restos de yacón (hojas y raíz) que fueron enviadas desde Tucumán en el año 2012.

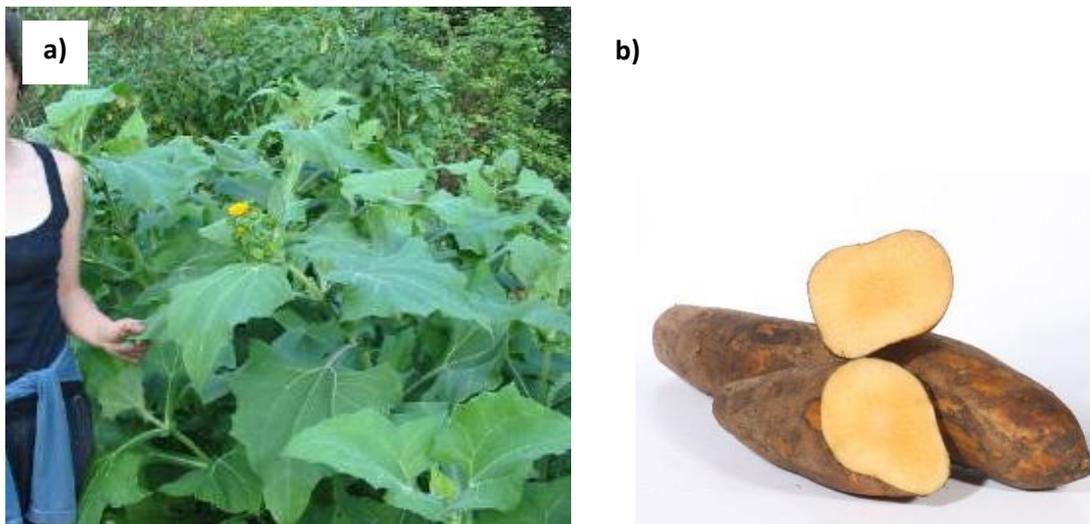


Figura 5. a) *S. sonchifolia*, planta de yacón **b)** Tubérculo comestible (Fuente: [10]).

3.1.2. Acondicionamiento de los biomateriales

La tola de vaca se separó en raíz y parte aérea, empleándose solamente la fracción más blanda de la parte aérea (aquella que se pudo triturar con facilidad).

De la biomasa de *U. pinnatifida* sólo se emplearon las láminas y de la de *M. pyrifera* los flotadores y láminas. Esta decisión fue tomada en base a un trabajo anterior [19], en el que se probaron las diferentes partes del talo de estas algas para la biosorción de Zn^{2+} y se determinó que, si bien existen diferencias entre los flotadores y las láminas, es conveniente usar ambos, los primeros por su mayor capacidad de absorción y las láminas por ser más abundantes (aprovechando así mayor cantidad de biomasa).

El hollejo de la uva secado al sol fue tamizado, separando las semillas de las pieles y conservando estas últimas.

Todos los biomateriales – láminas y flotadores de *M. pyrifera*, láminas de *U. pinnatifida*, hojas y raíces de *S. sonchifolia*, partes aéreas blandas de *P. lepidophylla*, las cáscaras de naranja y el hollejo de la uva - fueron triturados y luego tamizados, conservándose la fracción de 1,2-2,0 mm (10-16 mesh). Luego se lavó la biomasa varias veces con agua destilada y se secó en estufa a 50°C durante 48 horas.

3.1.3. Pretratamientos

Parte de la biomasa acondicionada de *P. lepidophylla*, *U. pinnatifida* y *M. pyrifera* (los materiales seleccionados) fue sometida a un tratamiento con $CaCl_2$ 0,2 M con el fin de determinar su efecto sobre el desempeño como biosorbentes. La biomasa se puso en contacto con una solución de $CaCl_2$ 0,2 M a pH = 5,0 durante 24 hs. Luego fue lavada con agua destilada, secada en estufa a 60°C durante 48 horas y almacenada hasta su uso en los ensayos de biosorción.

3.1.4. Estudios en lote para la selección del material biológico

Los estudios preliminares consistieron en poner 0,1 g de cada uno de los biomateriales en frascos Erlenmeyer con 100 mL de solución 10 ppm de Cr(VI) (pH=2,0). Los frascos Erlenmeyer se dejaron en agitación durante 24 hs a 180 rpm en cuarto estufa a 30 °C. Se realizó un control consistente en 0,1 g de biomasa en 100 mL de agua destilada (pH 2,0). Los ajustes de pH se realizaron con solución diluida de H_2SO_4 .

Transcurridas las 24 horas, se tomaron alícuotas de 5 mL que fueron filtradas a través de membrana de 0,45 micrones (GE Acetate Plus) para retener la biomasa. En todos los casos se determinó Cr(VI) y Cr total. También se midió el valor final del pH en cada sistema.

3.2. Estudios cinéticos de remoción de Cr(III) y Cr(VI)

Los estudios cinéticos fueron llevados a cabo para remoción de Cr en sistemas de Cr(VI) y Cr(III). En todos los casos 0,1 g de biomasa se pusieron en contacto con 100 mL de solución 10 ppm (pH=2,0), en frascos Erlenmeyer de 100 mL; los frascos se mantuvieron en agitación a 180 rpm en cuarto estufa a 30 °C. Los ensayos para cada uno de los biomateriales seleccionados con y sin tratamiento de CaCl₂, se hicieron por duplicado más un control de agua destilada a pH=2,0.

3.2.1. Cinética de remoción de Cr(VI)

Se tomaron muestras de la solución a distintos intervalos de tiempo (15, 30 min y 1, 2, 4, 6, 8, 10, 13, 24 y 27 horas). Las muestras (alícuotas de 10 mL) fueron filtradas a través de membrana de 0,45 micrones (GE Acetate Plus) y analizadas para determinar el contenido de Cr remanente en la solución (Cr(VI) y Cr total). También se midió el pH final de cada sistema.

3.2.2. Cinética de remoción de Cr(III)

Se tomaron muestras de 10 mL de solución transcurridos 2, 5, 8, 10, 20, 30 min y 1, 2, 4, 6, 8, 10 y 24 horas. Las muestras fueron filtradas a través de membrana de 0,45 micrones (GE Acetate Plus) y analizadas para determinar el contenido de Cr(III) remanente en la solución. Además, se midió el pH final en cada sistema.

3.3. Estudios en el equilibrio: Isotermas de remoción de Cr(VI) y Cr(III)

Para elaborar las isotermas se hicieron estudios en lote de 24 horas, para cada uno de los biomateriales seleccionados con y sin tratamiento de CaCl₂.

3.3.1. Isotermas de remoción de Cr(VI)

Se pusieron en contacto 0,1 g de cada biomaterial con 100 mL de solución de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm de Cr VI (pH=2,0) en frascos Erlenmeyer; para la experiencia con biomasa de *P. lepidophylla* se agregaron los puntos experimentales de 200, 300 y 400 ppm (en función de alcanzar la saturación). Todos los ensayos se hicieron por duplicado y se usó como control la misma cantidad de biomasa en 100 mL de agua destilada (pH=2,0). Además se agregó como segundo control 100 mL de la solución de 100 ppm, en ausencia de biomasa. Los frascos se mantuvieron en agitación a 180 rpm en cuarto estufa a 30 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se tomaron muestras de 5 mL de solución, que fueron filtradas a través de membrana de 0,45 micrones (GE

Acetate Plus) y analizadas para determinar el contenido de Cr(VI) y Cr total. Se midió el valor del pH en cada sistema al final de la experiencia.

3.3.2. Isotermas de remoción de Cr(III)

El mismo procedimiento descrito para las isotermas de Cr(VI) se realizó con soluciones de Cr(III) de las siguientes concentraciones: 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm. Para las isotermas con biomasa de *M. pyrifer* y *U. pinnatifida*, se agregaron los puntos experimentales correspondientes a 150, 200 y 300 ppm (de modo de alcanzar la saturación).

3.3.3. Intercambio de cationes

De cada sistema se tomó una alícuota de 10 mL que fue filtrada a través de membrana de 0,45 micrones (GE Acetate Plus) y analizada para determinar el contenido de Ca en solución.

3.3.4. Análisis de superficie

Al finalizar los ensayos de equilibrio se conservó la biomasa de cada uno de los controles y del sistema de mayor concentración de cada isoterma para los análisis de superficie. La biomasa se separó con un colador de la solución y se secó en estufa a 60 °C durante 24-48 horas.

3.4. Técnicas analíticas

3.4.1. Cuantificación de Ca y Cr total

El Ca y el Cr total en solución (sin distinguir la especiación) fue determinado por espectroscopía de absorción atómica (EAA) empleando un espectrofotómetro AA-6650 Shimadzu.

3.4.2. Cuantificación de Cr(VI)

La concentración de Cr(VI) en solución fue determinada por espectrofotometría UV-visible (espectrofotómetro UV-visible TGO PG Instruments) mediante la técnica de la 1,5-difenilcarbazida. A continuación se describe la técnica empleada.

i. Técnica de la 1,5-difenilcarbazida

La concentración de Cr(VI) se determina colorimétricamente por una reacción específica con difenilcarbazida (DFC) en medio ácido. En primer lugar

el Cr(VI) oxida la DFC a difenilcarbazona, reduciéndose a su vez a Cr(III). Estos iones Cr(III) se combinan con la carbazona formando un complejo coloreado intenso (representado esquemáticamente en la Ecuación 2).



donde H_4L representa a la DFC y H_2L la 1,5- difenilcarbazona [5].

Para estas determinaciones, se agrega solución de HNO_3 a cada alícuota hasta alcanzar un pH aproximado de 2 y agua destilada hasta obtener la dilución adecuada (concentración final menor a 1 ppm). Finalmente se agrega la difenilcarbazona; las muestras se dejan 15 minutos hasta el desarrollo de color.

Para cuantificar el Cr(VI) se usaron curvas de calibración de entre 0,1 y 1 ppm, hechas a partir de una solución patrón de concentración nominal 5 ppm, cuya concentración fue medida por espectroscopía de absorbanza atómica (Cr total) para así normalizar los resultados arrojados por estas dos técnicas.

ii. Límite de detección y cuantificación de la técnica

Para conocer los límites de la técnica empleada y poder reportar correctamente los valores obtenidos cercanos a cero, se calcularon los límites de detección y cuantificación de la técnica.

El límite de detección (LD) se define como la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado, es decir, la concentración mínima obtenida a partir de la medida de una muestra que contiene el analito que se puede diferenciar de la concentración obtenida a partir de la medida de un blanco.

El límite de cuantificación (LQ) es la menor concentración de analito en una muestra que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

Para determinar LD y LQ de la técnica utilizada, siguiendo con algunas modificaciones el protocolo descrito en [5], se prepararon diluciones a partir de una solución patrón de Cr(VI) de 5 ppm, de las siguientes concentraciones: 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 y 0,6 ppm, y se analizó cada una de las soluciones por espectrofotometría UV-visible. Con los valores de absorbanza obtenidos, se elaboró la curva de calibración y los límites de detección y cuantificación se calcularon mediante las siguientes ecuaciones (Ecuaciones 3 y 4):

$$(3) \quad LD = \frac{3S_b}{m}$$

$$(4) \quad LQ = \frac{10S_b}{m}$$

donde S_b es la desviación estándar del intercepto y m es la pendiente de la recta de la curva de calibración.

Los valores determinados fueron $LD = 0,02$ ppm y $LQ = 0,05$ ppm.

3.4.3. Cuantificación de Cr(III)

En los casos en los que la solución inicial era de Cr(III), y suponiendo que en contacto con la biomasa el Cr se puede reducir pero no oxidar (como se había probado en experiencias previas), los valores obtenidos por EAA se usaron para cuantificar el Cr(III) presente.

Cuando la solución inicial era de Cr(VI), suponiendo que no existen precipitados y que todo el Cr en solución se encuentra de dos formas, como Cr(VI) o reducido a Cr(III), se calculó la concentración de Cr(III) como la diferencia entre los valores de Cr total (medido por EAA) y de Cr(VI) (técnica de la 1,5-difenilcarbazida) siguiendo la Ecuación 5.

$$(5) \quad C_{Cr(III)} = C_{Cr\ tot} - C_{Cr(VI)}$$

3.4.4. Análisis de superficie: espectroscopía FTIR

Los análisis de superficie se hicieron por espectroscopía infrarroja de Fourier (FTIR) empleando un espectrofotómetro Bruker modelo Vertex 70. El espectro IR fue tomado en la región de $[500-4000]$ cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras fueron diluidas con bromuro de potasio (KBr) y compactadas en forma de pastilla.

El FT-IR permitió determinar los principales grupos funcionales presentes en cada biomaterial y si la presencia del metal indujo cambios en los mismos (lo que permite suponer que están directamente vinculados con la remoción).

3.5. Análisis de datos

3.5.1. Evaluación de la remoción de Cr(VI)

Como se ha mencionado en la introducción, en el estudio de la remoción de Cr(VI) debe considerarse que dicho proceso puede ser atribuido en principio a fenómenos distintos que pueden ocurrir simultáneamente: la sorción de Cr(VI) y la reducción de Cr(VI) a Cr(III) con o sin la sorción posterior de este último sobre la biomasa (y por lo tanto su eliminación de la solución) [14]. Suponiendo que no se han producido precipitados de Cr en forma independiente a la biomasa, podemos decir que:

a) el Cr(VI) removido puede ser calculado como el Cr(VI) que se encontraba inicialmente en solución menos el Cr(VI) que permanece en solución al finalizar el ensayo.

$$(6) \quad \% \text{ Cr(VI) removido} = \frac{(\text{Cr(VI)}_0 - \text{Cr(VI)}_f)}{\text{Cr(VI)}_0} \times 100 = \frac{(\text{Cr(VI)}_0 - \text{Cr(VI)}_f)}{\text{Cr total}_0} \times 100$$

b) el Cr total sorbido está dado por la diferencia entre la masa inicial y final de Cr total en solución.

$$(7) \quad \% \text{ Cr total sorbido} = \frac{(\text{Cr total}_0 - \text{Cr total}_f)}{\text{Cr total}_0} \times 100$$

c) el Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y queda en solución es igual a la diferencia entre el Cr total y el Cr(VI) en solución.

$$(8) \quad \% \text{ Cr(III) en solución} = \frac{(\text{Cr total}_f - \text{Cr(VI)}_f)}{\text{Cr total}_0} \times 100$$

3.5.2. Cálculo de las capacidades de sorción

En los estudios de biosorción, se describe la cantidad de sustancia sorbida mediante la capacidad de sorción q , que se define como la cantidad de sustancia sorbida (generalmente expresada en peso) por unidad de biosorbente empleado,

$$(9) \quad q_s = \frac{m_{\text{sorbida}}}{m_{\text{sorbente}}}$$

El q es entonces una medida de la concentración de una sustancia en el sorbente. Para los sistemas de Cr(III), el empleo de este parámetro es inmediato, ya que la única especie presente es la trivalente, y es la que establece el equilibrio entre las dos fases. Para evaluar la remoción de Cr(III), se estimó entonces la masa de Cr(III) desaparecida de la solución (respecto de un control), a partir de las medidas de EAA, por unidad de masa del material biológico. Basados en el supuesto que la remoción se debe exclusivamente a la sorción sobre la superficie del material biológico, remoción se asimila a sorción.

Como ya se mencionó antes, en la remoción de Cr(VI) existen en principio, dos procesos posibles (que podrían ocurrir en forma simultánea):

1) Adsorción directa de Cr(VI) sobre la superficie (con o sin reducción posterior sobre la superficie)

2) Reducción de Cr(VI) a Cr(III) en solución con adsorción parcial o total de este último sobre la superficie.

Si ocurriera la remoción de Cr(VI) únicamente por biosorción de esta especie, podría calcularse la capacidad de sorción de Cr(VI) según la ecuación anterior; si ocurriese el caso 2, la capacidad de remoción de Cr(VI) podría calcularse como la masa de Cr(VI) desaparecida de la solución por unidad de masa de material biológico, mientras que la capacidad de sorción del Cr(III) se podría estimar como la desaparición de la masa de Cr total de la solución por unidad de masa del material biológico.

Dado que los resultados experimentales de los ensayos de remoción de Cr(VI) indican que probablemente esté ocurriendo una combinación de los casos 1 y 2, nos encontramos con dos dificultades a la hora de cuantificar el desempeño de los biomateriales elegidos: 1) que la biosorción no es el único mecanismo de remoción de Cr(VI), dado que también ocurre reducción a Cr(III); 2) existen dos estados de oxidación del mismo metal en solución (Cr(VI) y Cr(III)), pudiendo ocurrir la biosorción de cualquiera de ellos o de los dos en simultáneo.

Por lo dicho antes, el empleo de q_s para describir el equilibrio no es del todo correcto, ya que no podemos determinar cuál es la especie química unida a la biomasa, y en caso de que se encuentren ambos estados de oxidación, no podemos cuantificar en qué grado se encuentra cada uno presente. Es por esto que, a los fines prácticos, se calcularon las fracciones de Cr que permanecen en solución como Cr(VI) y como Cr (III). Por otra parte, y aunque no es conceptualmente correcto, para poder aplicar los modelos cinéticos y de equilibrio se calculó $q_{Cr\ total}$, que representa la masa de Cr biosorbido en cualquier estado de oxidación por unidad de masa de biosorbente.

Las capacidades de sorción para cada uno de los casos (sistemas de Cr(III) y de Cr(VI)) se calcularon entonces según las siguientes fórmulas:

$$(10) \quad q_{s\ Cr(III)} = \frac{V (C_{Cr(III)\ o} - C_{Cr(III)\ f})}{m_{sorbente}}$$

$$(11) \quad q_{s\ Cr\ total} = \frac{V (C_{Cr\ total\ o} - C_{Cr\ total\ f})}{m_{sorbente}}$$

donde q_s es la capacidad de sorción ([mg.g⁻¹]); C_o y C_f son las concentraciones inicial y final ([mg.L⁻¹]); V es el volumen de solución [L] y m la masa seca del biosorbente [g]. Las concentraciones (tanto de Cr(III) en los sistemas de Cr(III), como de Cr total en los sistemas de Cr(VI)), corresponden a las medidas de EAA. Para simplificar, de aquí en adelante se omite el subíndice s.

3.5.3. Análisis de las curvas cinéticas experimentales

Los estudios cinéticos permiten determinar la velocidad con la que los contaminantes son removidos en determinadas condiciones y si el material es

capaz de remover cantidades significativas en tiempos lógicos para su aplicación práctica. También permiten calcular el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio, dato de gran utilidad para los estudios de equilibrio.

En el caso de la remoción de Cr(VI) por los biomateriales estudiados, es necesario contemplar tanto la biosorción como la reducción a la especie trivalente. Para esto se graficaron las fracciones del Cr (VI), Cr(III) y Cr total presentes en cada momento. Con el fin de facilitar la comprensión y el análisis de las cinéticas realizadas en el laboratorio, se formulan y describen a continuación algunas situaciones ideales.

Caso 1: Biosorción de Cr(VI)

En numerosos trabajos se ha propuesto la biosorción directa de las especies aniónicas de Cr(VI) (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) sobre sitios activos cargados positivamente [14]. Las especies adsorbidas pueden sufrir una reducción posterior.

En el caso de una sorción directa de Cr(VI), se producirá una disminución simultánea de las concentraciones de Cr(VI) y del Cr total en solución (Figura 6).

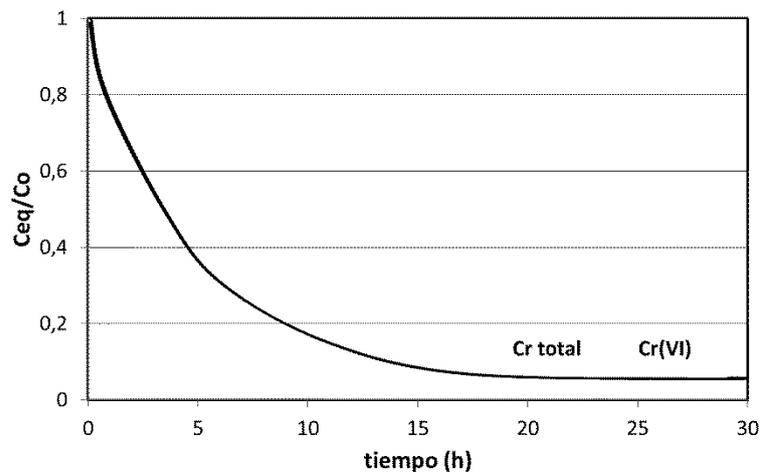


Figura 6. Biosorción de Cr(VI). Las concentraciones de Cr(VI) y de Cr total en solución disminuyen a la par a medida que el metal es sorbido por la biomasa.

Caso 2: Reducción a Cr(III)

El Cr(VI) se reduce a Cr(III), y las curvas de concentración de estas especies tienen un comportamiento especular (Figura 7). El Cr total permanece constante indicando que no existe biosorción (o bien que el metal no permanece ligado a la biomasa).

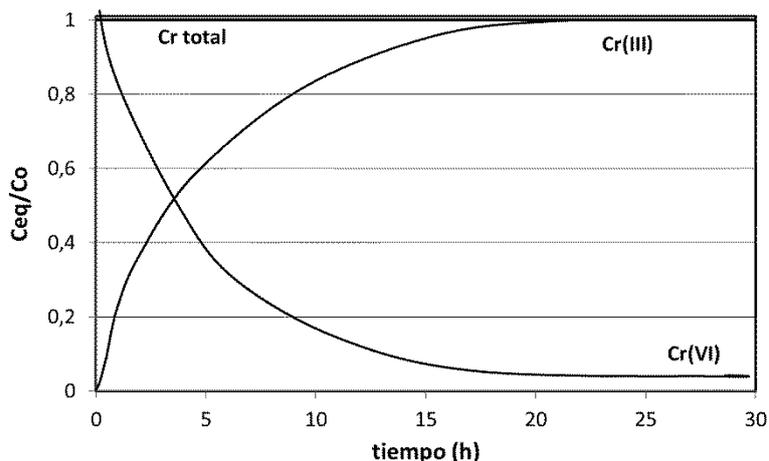


Figura 7. Reducción a Cr(III). La concentración de Cr(VI) disminuye al tiempo que la de Cr(III) aumenta. El Cr total se mantiene constante indicando que todo el metal permanece en solución.

Miretzky y Fernandez Cirelli [14] describen dos mecanismos por los cuales podría ocurrir este fenómeno:

a) Reducción directa

La reducción de Cr(VI) a Cr(III) ocurre en la fase acuosa, por interacción del metal con grupos donores de electrones presentes en la superficie del biomaterial. Estos grupos pueden ser grupos tiol, fenólicos, carboxilo, metoxi o carbonilo.

b) Adsorción con reducción indirecta

Este mecanismo ocurre en tres pasos:

- i) Las especies aniónicas de Cr(VI) se unen a grupos cargados positivamente en la superficie del biomaterial.
- ii) El Cr(VI) es reducido a Cr(III) por grupos donores de electrones adyacentes al sitio de adsorción.
- iii) El Cr(III) es liberado a la fase acuosa, debido a la repulsión de carga.

Si estos procesos fueran suficientemente rápidos, el resultado de la adsorción con reducción directa e indirecta sería el mismo y la evolución de las concentraciones en el tiempo coincidiría con el indicado en la Figura 7.

Caso 3: Reducción seguida de biosorción de Cr(III)

En este caso el proceso ocurriría en dos etapas sucesivas. Inicialmente el Cr(VI) se reduce a Cr(III). Una vez reducido ocurre la biosorción del catión trivalente. Un mecanismo posible es el de reducción directa (en la fase acuosa) con posterior biosorción del cromo trivalente. En la Figura 8, se supone que la primera etapa es mucho más rápida que la segunda aunque son posibles otras situaciones.

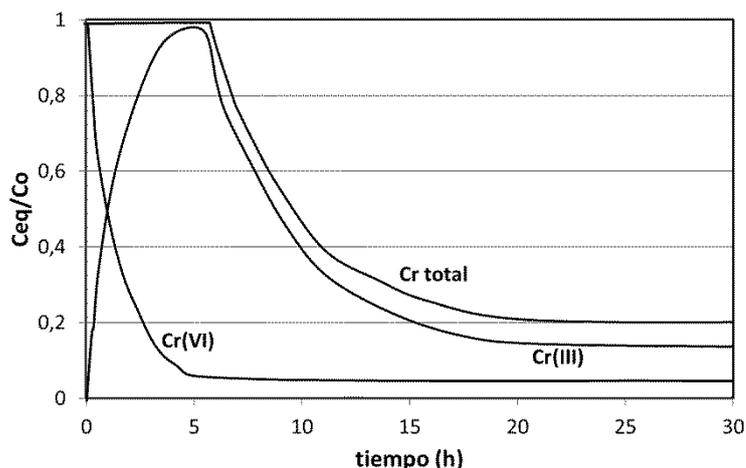


Figura 8. Reducción de Cr(VI) seguida de biosorción de Cr(III). Inicialmente la concentración de Cr(VI) disminuye a la par que aumenta la concentración de Cr(III), mientras que el Cr total se mantiene constante (reducción sin biosorción); cuando la reducción es completa, comienza a producirse la biosorción de Cr(III), y su concentración disminuye a la par del Cr total.

3.5.4. Modelos cinéticos

Existen distintos modelos que pueden describir la cinética de los procesos de sorción/biosorción. Un mecanismo común a cualquier proceso de adsorción sobre un sólido se da en las siguientes cuatro etapas [19]:

- 1) Transporte del metal desde el seno de la solución a la capa límite que rodea la pared celular (transferencia externa de masa).
- 2) Transporte a través de la capa límite hasta la pared celular (difusión interparticular).
- 3) Transporte del metal desde la pared celular a los sitios activos de enlace (difusión intraparticular).
- 4) Enlace del metal sobre los sitios activos (a través de complejación, intercambio iónico, adsorción física, etc.).

De estos pasos los primeros dos son los de más fácil manipulación, ya que un aumento en la velocidad de agitación en los estudios en lote puede generar un aumento en la velocidad del transporte convectivo y una disminución en el grosor de la capa límite suficientes para que estas etapas sean rápidas (y no limitantes de la velocidad).

Los modelos más utilizados (y que describen las dos últimas etapas del proceso) son los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, y de difusión intraparticular y transferencia externa de masa.

En este trabajo se aplicaron los modelos de pseudo-primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular, cuyas ecuaciones se expresan a continuación. En todos los casos se modelaron las cinéticas de biosorción; por lo tanto, en los sistemas de Cr(VI) los modelos fueron aplicados a los datos de Cr total. La bondad del ajuste de cada modelo se determinó a través del R^2 .

i. Modelo cinético de Lagergren (pseudo-primer orden)

Este modelo supone que la velocidad de sorción es linealmente proporcional a la masa de sorbato por unidad de masa de sorbente que aún resta ser sorbido. La ecuación que lo describe es la siguiente:

$$(12) \quad \frac{dq}{dt} = k_1 [q_{eq} - q(t)]$$

donde q_{eq} y $q(t)$ son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t , y k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden [19].

Integrando la expresión entre las condiciones límites $t=0$, $q(t=0)= 0$; y $t=t$, $q(t)= q(t)$ se llega a la siguiente expresión:

$$(13) \quad \log \frac{q_{eq}-q(t)}{q_{eq}} = -\frac{k_1}{2,303} t$$

Graficando el $\log (q_{eq} - q(t))$ vs t se obtiene una recta con cuya pendiente puede calcularse el valor de la constante cinética de pseudo-primer orden, k_1 .

ii. Modelo cinético de Ho (pseudo-segundo orden)

Este modelo supone una dependencia cuadrática de la velocidad de sorción con respecto a la masa de sorbato por unidad de masa de sorbente que aún resta ser sorbido.

$$(14) \quad \frac{dq(t)}{dt} = k_2 [q_{eq} - q(t)]^2$$

Integrando con las mismas condiciones de contorno se obtiene la siguiente ecuación:

$$(15) \quad q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{1 + q_{eq}^2 k_2 t}$$

donde q_{eq} [mg.g⁻¹] (la capacidad de adsorción una vez alcanzado el equilibrio) y k_2 [g.(mg.min)⁻¹] (la constante de velocidad de pseudo-segundo orden), pueden obtenerse a partir de la pendiente y de la ordenada al origen de la recta $t/q(t)$ vs t (Ecuación 16).

$$(16) \quad \frac{1}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

iii. Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular atribuye la velocidad total a los fenómenos de difusión en la película que rodea al sólido y dentro de los poros, y permite calcular la constante de velocidad de la difusión intra-partícula, asumiendo una geometría esférica para las partículas de biosorbente. El modelo sigue la siguiente ecuación:

$$(17) \quad q(t) = k_d t^{1/2} + C$$

donde k_d [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$] es la constante de difusión intraparticular, que es una medida del coeficiente de difusión correspondiente y C [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$], la intercepción del eje de la abscisa, es una constante directamente proporcional al grosor de la capa límite que rodea al sólido [9].

3.5.5. Modelos de equilibrio: Isotermas de biosorción

El proceso de biosorción, como cualquier otro proceso químico, ocurre hasta (o tendiendo a) alcanzar un equilibrio; en este caso, ese equilibrio se produce entre la cantidad de sustancia sorbida en la fase sólida y la cantidad remanente en solución. La concentración en cada una de las fases en este punto depende, entre otros factores, de la afinidad de la sustancia por el biosorbente, la concentración inicial y la temperatura. Los estudios de equilibrio se hacen mediante isotermas, que son curvas que muestran la composición del sistema en distintos puntos de equilibrio (la cantidad sorbida en relación a la que continúa en solución) para una misma temperatura.

La forma más común de graficar las isotermas es usando la capacidad de biosorción en el equilibrio (q_{eq}) en función de la concentración residual en solución. Esta forma es la que mejor representa el equilibrio químico, ya que relaciona la concentración de la sustancia de interés entre las dos fases (el sólido y la solución), y fue la utilizada para graficar las isotermas de Cr(III), donde la forma trivalente es la única especie de Cr presente. En el caso de las isotermas de Cr(VI), el análisis es más complejo porque existen dos estados de oxidación (Cr(VI) y Cr(III)) en equilibrio en la solución, y cada uno (o ambos en un grado que no podemos calcular) establecen equilibrio con las especies sorbidas en la fase sólida. Ante esta dificultad, los resultados de las isotermas de Cr(VI) se representaron mediante gráficos de barras, en los que puede observarse los porcentajes de Cr(III), Cr(VI) y Cr total (la suma de las barras) remanentes en solución, para cada una de las concentraciones iniciales nominales. Además, y con el fin de aplicar los modelos de equilibrio y calcular los parámetros que estos arrojan, se calculó la capacidad de biosorción de Cr total para los sistemas de Cr(VI). La misma se calculó a partir de las medidas de cromo total según la ecuación precedente (Ecuación 11) sin distinguir si el Cr

capturado por la biomasa es sorbido como Cr(VI), como Cr(III), o ambas formas. Si bien estos gráficos y la aplicación de los modelos no son estrictamente correctos, son de utilidad para cuantificar el desempeño de los biomateriales.

En general, para comparar el desempeño de distintos biomateriales en el equilibrio se utilizan dos parámetros: la capacidad de sorción en el equilibrio definida antes y la afinidad, medidos en las mismas condiciones experimentales¹.

En una isoterma típica, el q_{eq} va aumentando para concentraciones residuales cada vez mayores, hasta que alcanza una meseta (“plateau”) o punto de saturación ($q_{m\acute{a}x}$) donde concentraciones superiores no aumentan la capacidad de sorción (Figura 9).

El otro parámetro, la afinidad, está relacionada con la pendiente de la isoterma a bajas concentraciones. Una pendiente pronunciada cercana al eje de la abscisa indica buenos porcentajes de remoción a bajas concentraciones, un comportamiento especialmente deseable cuando la concentración residual en la solución debe ser muy baja para ajustarse a las normas [24].

Para comparar el desempeño de distintos materiales es necesario tener en cuenta estos dos parámetros, o lo que es equivalente mirar las isotermas completas, y tener en mente que para determinar cuál va a ser el mejor biosorbente puede ser necesario definir en qué condiciones nos interesa trabajar (Figura 9). Así, para lograr bajas concentraciones residuales (por ejemplo cuando los estándares de emisión son muy bajos) puede ser más importante que la afinidad del material por el soluto sea alta aunque no exhiba un valor elevado de $q_{m\acute{a}x}$. En cambio si la concentración residual no es tan importante como la posibilidad de recuperar grandes cantidades de soluto o reducir el grueso de la carga contaminante, $q_{m\acute{a}x}$ va a ser el parámetro a maximizar.

¹ Para que una comparación sea “legítima” existen dos criterios: comparar el desempeño bajo las mismas condiciones experimentales, o bien comparar el desempeño bajo las condiciones óptimas para cada material (aunque estas sean distintas) [21]. En este trabajo se optó por la primera, entre otras cosas porque no era el objetivo ni los tiempos permitieron determinar las condiciones óptimas de trabajo para cada biosorbente.

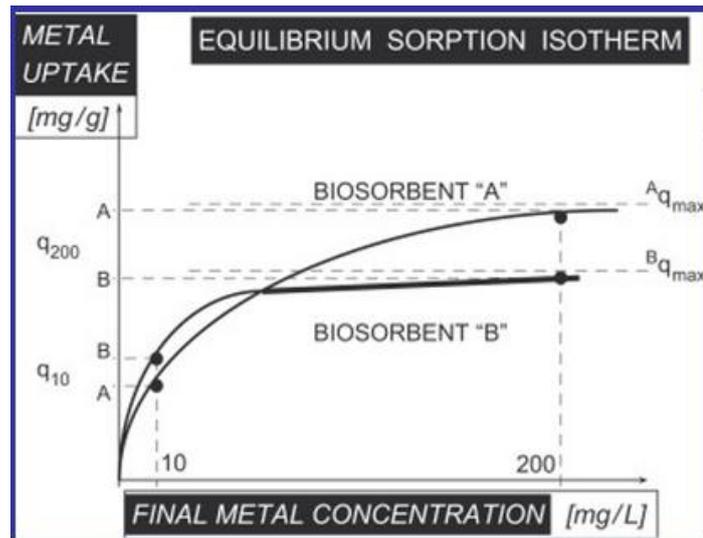


Figura 9. Dos isotermas típicas. Puede observarse que la capacidad aumenta con la concentración en solución hasta alcanzar una meseta que indica la saturación del material ($q_{m\acute{a}x}$). El biosorbente B muestra mayor afinidad por el sorbato a bajas concentraciones, lo que se vincula a mayores capacidades para igual concentración residual y una pendiente más pronunciada cerca del eje de la abscisa. Sin embargo, para altas concentraciones el biosorbente A muestra capacidades mayores y una mayor q_{max} . Fuente: [24].

Existen distintos modelos para describir los procesos de adsorción (Tabla 4), que difieren en el número de capas y el tipo de interacciones entre los sitios activos y el metal. Cada modelo conlleva una serie de suposiciones sobre la naturaleza del proceso y los mecanismos por los que ocurre, por fuera de las cuales un modelo con un buen ajuste no es más que una relación matemática capaz de seguir los datos experimentales. De la misma forma, un buen ajuste no permite asumir que el mecanismo real coincide con el que propone el modelo, aunque si justifica su uso para el cálculo de parámetros útiles [17].

Tabla 4. Modelos que describen los equilibrios de adsorción: ecuaciones, ventajas y desventajas.

| Modelo | Ecuación | Ventajas | Desventajas |
|---------------------------------|---|---|------------------------|
| Langmuir | $q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x}C_{eq}}{(b + C_{eq})}$ | Parámetros de fácil interpretación | Adsorción en monocapa, |
| Freundlich | $q_{eq} = kC_{eq}^n$ | Expresión simple, fácilmente linealizable | No pone límite a q |
| Combinación Langmuir Freundlich | $q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x}bC_{eq}^n}{(1 + bC_{eq})}$ | Combinación de las anteriores | |
| Dubinin-Radushkevich (R-D) | $\ln q_{eq} = \ln q_{m\acute{a}x} - \beta \varepsilon^2$ | Permite calcular la energía de sorción | |

Adaptado de [17].

Para modelar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, se usaron las isotermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich.

i. Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir, probablemente el más conocido y usado, es un modelo matemático inicialmente desarrollado para describir la adsorción de gases sobre la superficie de un sólido (carbón activado), que se basa en las siguientes suposiciones [4]:

- Existe un número definido de sitios activos sobre los que ocurre la adsorción.
- Todos los sitios son iguales.
- Hay un único sorbato.
- Cada molécula de sorbato reacciona con un único sitio activo.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- La energía de adsorción en los distintos sitios es constante.
- Las fuerzas que producen la adsorción no se extienden más allá del diámetro de una molécula, por lo tanto la adsorción está restringida a una monocapa.

Este modelo es muy utilizado porque permite obtener los dos parámetros que fueron discutidos más arriba y que son de fácil comprensión y gran utilidad: el $q_{m\acute{a}x}$ (cantidad máxima adsorbida) y b (relacionado con la afinidad del biomaterial por el metal en solución). La siguiente es la ecuación que describe la isoterma de Langmuir (Ecuación 18):

$$(18) \quad q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} C_{eq}}{b + C_{eq}}$$

dónde q_{eq} (el metal adsorbido en el equilibrio) y $q_{m\acute{a}x}$ (la cantidad máxima adsorbida) se expresan usualmente en mg.g^{-1} o mmol.g^{-1} ; C_{eq} es la concentración final en solución una vez establecido el equilibrio (dependiendo de la unidad elegida para q , esta concentración se expresa en $[\text{mg.L}^{-1}]$ o $[\text{mmol.L}^{-1}]$) y b es la afinidad o coeficiente de afinidad de Langmuir ($[\text{L.mg}^{-1}]$ o $[\text{L.mmol}^{-1}]$), que es en última instancia la constante de equilibrio para la reacción de adsorción [24]. Los parámetros del modelo se determinaron empleando la linealización de Weber:

$$(19) \quad \frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} b} + \frac{C_{eq}}{q_{m\acute{a}x}}$$

Graficando los valores experimentales de C_{eq}/q vs C_{eq} se obtuvo una recta de pendiente $1/q_{m\acute{a}x}$ y ordenada al origen $1/q_{m\acute{a}x} b$, a partir de la cual se calcularon los parámetros de Langmuir b y $q_{m\acute{a}x}$.

ii. Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich no es un modelo matemático sino una ecuación empírica de tipo exponencial (Ecuación 20), que representa un proceso de adsorción en monocapa, con energías de unión heterogéneas, donde primero son ocupados los sitios que forman enlaces más fuertes y la fuerza de la unión va disminuyendo con el grado de ocupación.

$$(20) \quad q = k C_{eq}^n$$

donde k y n son constantes propias del modelo de Freundlich, la primera relacionada con la capacidad de adsorción del material y la segunda con la intensidad de la adsorción [22]. Estos parámetros se obtienen fácilmente aplicando los logaritmos para linealizar la ecuación:

$$(21) \quad \log q = \log k + n \log C_{eq}$$

El modelo de Freundlich no indica una capacidad finita de sorción, por lo tanto sólo puede ser aplicada razonablemente para concentraciones bajas o medias. La principal ventaja de este modelo es la simplicidad de los cálculos.

iii. Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)

La isoterma D-R es un modelo que implica cálculos más complejos, pero resulta de enorme utilidad porque, a diferencia de los anteriores, permite estimar la energía de sorción y a partir de ésta, caracterizar el proceso como físico o químico.

La ecuación que describe la isoterma es la siguiente:

$$(22) \quad \ln(q_{eq}) = \ln(q_{m\acute{a}x}) - \beta \varepsilon^2$$

donde β es una constante a la que se da el nombre de coeficiente de actividad de biosorción, y ε es el potencial de Polanyi, que se calcula según la siguiente ecuación:

$$(23) \quad \varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_{eq}}\right)$$

La energía de sorción (E) se calcula como:

$$(24) \quad E = \frac{1}{-2\beta}$$

Si el valor de E está entre 8 y 16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, la energía es del orden de la esperada para un proceso de quimisorción y si es menor a 8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, será fisisorción [22].

3.6. Bibliografía

1. Agroterra. (09/08/2013). *Subproductos de la industria vitivinícola, una oportunidad de negocio*. <http://www.agroterra.com/blog/descubrir/subproductos-de-la-industria-vitivinicola-una-oportunidad-de-negocio/77885/>.
2. Argentina, Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, Proyecto Marino Patagónico, Proyecto PNUD, (2007). *Educación Ambiental: especies exóticas - Aportes para el Aula 3*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires.
3. *Fundamentos teóricos de la biosorción*.
<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/8884/Capitulo3.pdf>.
4. Fundación Ictiológica, *El huiro (Macrocystis pyrifera), la "selva subtropical" de la Patagonia*.
<http://fundacionictiologica.org/conservacion/>
5. Gil Solano, J.C., (2012). *Tratamiento electroquímico para la remoción de metales pesados en residuos líquidos peligrosos generados en los laboratorios de docencia de la Universidad de Cauca*. Universidad del Valle, Santiago de Cali.
<http://bibliotecadigital.univalle.edu.co/bitstream/10893/7642/1/7720-0445648.pdf>.
6. Hubbe, M.A., Hasan, S.H., Dducoste, J.J., (2011). Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. *BioResources*, vol. 6, no.2, (pp.2161-2287).
7. Instituto de Botánica Darwinion, *Catálogo de las Plantas Vasculares*.
<http://www2.darwin.edu.ar/Proyectos/FloraArgentina/DetalleEspecie.asp?forma=&variedad=&subespecie=&especie=quadrangularis&genero=Parastrephia&espcod=17341>
8. Instituto del mar del Perú (IMARPE), *Macrocystis pyrifera (Linnaeus) C. Agardh 1820*.
http://www.imarpe.pe/imarpe/archivos/macro_algas/arch_macroal/Macrocystis.pdf
9. Itodo, A.U., Abdulrahman, F.W., Hassan L.G., Maigandi, S.A., Itodo, H.U., (2010). *Intraparticle diffusion and intraparticulate diffusivities of herbicide on derived activated carbon*.
http://www.sciencepub.net/researcher/research0202/09_2341_Itodo_research0202_74_86.pdf.
10. Jarabe de yacón (5/1/2015). Recuperado de <http://elyaconsyrup.com/jarabe-de-yacon-comentarios/>)
11. *Macrocystis pyrifera* en Wikipedia. http://es.wikipedia.org/wiki/Macrocystis_pyrifera
12. Maldonado, S., Luna Pizarro, P., Martínez, V., Villatarco, M. y Singh, J., (2008). Producción y comercialización de yacón (*Smallanthus sonchifolius*) en comunidades rurales del noroeste argentino. *Agroalimentaria*, vol. 13, no. 26. Mérida.
http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S1316-03542008000100009&script=sci_arttext.
13. Martín, J. P. y Bastida, R., (2008). El alga invasora *Undaria pinnatifida* (Harvey) Suringar en la Ría Deseado (Patagonia austral, Argentina): ciclo del esporofito y factores ambientales determinantes de su distribución. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, vol. 43, no. 2, (pp. 335-344).
14. Miretzky, P., Fernández Cirelli, A., (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, (pp. 1–19).
15. Moreno Alvarez, M.J., Belén, D.R., García, D., Mendoza, L. (2006), Evaluación del contenido de carotenoides totales en cáscaras de algunas variedades de naranjas venezolanas. *Revista de la Facultad de Agronomía*, vol. 23, no. 3. Caracas.
16. Murphy, V., Hughes, H., McLoughlin, P., (2007). Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. *Science Direct*, (pp. 1128-1134).

17. Oliveira, R.C., Palmieri, M.C., Garcia, O., (2011). Biosorption of Metals: State of the Art, General Features and Potential Applications. En Shaukat, S. (Ed.), *Environmental and Technological Processes*. <http://www.intechopen.com/books/progress-in-biomass-and-bioenergy-production/biosorption-of-metalsstate-of-the-art-general-features-and-potential-applications-for-environmental>.
18. *Parastrephia lepidophylla* en Wikipedia.
http://en.wikipedia.org/wiki/Parastrephia_lepidophylla.
19. Plaza Cazón, J., (2012). *Remoción de metales pesados empleando algas marinas*. (Tesis de Doctorado). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. La Plata, Argentina.
20. Quijano, E.M., Lopez, J.R., (1999). Determinación del área de superficie específica del carbón activado de cáscaras de naranja, *Información tecnológica*, vol. 10, no. 3. México.
21. Reynel Rodríguez, C., (1988). *Plantas para Leña en el Sur-occidente de Puno*. Proyecto Arbolandino-Puno.
22. Srividya, K. y Mohanty, K., (2009). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*, (pp. 666-673).
23. Ventosa, E., Clemente, R., Pereda, L., (2011). *Gestión integral de residuos y análisis del ciclo de vida del sector vinícola: de residuos a productos de alto valor añadido*. Recuperado en: www.haprowine.eu.
24. Volesky, B., (2003). *Sorption and biosorption*. Montreal: BV Sorbex, Inc.

4. Resultados y discusión: SELECCIÓN DE BIOMATERIALES

En los ensayos preliminares de bioremediación de Cr(VI) y Cr(III), que tuvieron como objetivo seleccionar los biomateriales a estudiar, se obtuvieron los siguientes resultados.

4.1. Desempeño en la remoción de Cr(VI) por los materiales sin tratamiento

Los distintos biomateriales mostraron distinta capacidad para remover Cr(VI). Esto puede verse en el porcentaje de Cr(VI) remanente en solución (Tabla 5). Los materiales con mejor desempeño fueron *S. sonchifolia*, el hollejo de uva, *U. pinnatifida* y *P. lepidophylla*, que lograron reducir el Cr(VI) a un 3,82, 6,48, 15,44 y 16,01% de la concentración inicial en solución, respectivamente. Por el contrario, la biomasa de *M. pyrifera* y la cáscara de naranja no fueron eficientes en la remoción de Cr(VI), registrándose más del 50 % de esta especie en solución una vez finalizado el ensayo.

4.2. Desempeño en la remoción de Cr total (biosorción)

Por otra parte, las diferencias halladas entre las medidas de Cr(VI) y de Cr total indican que no todo el Cr(VI) removido es sorbido por la biomasa, sino que parte es reducido a Cr(III) y permanece en solución en esta forma. En la Tabla 5 se observa que *U. pinnatifida* fue la más efectiva en la sorción de Cr, alcanzando una concentración final en solución del 48,04 % de la concentración inicial luego de la experiencia. Los otros materiales retuvieron una baja cantidad de Cr quedando mayoritariamente este en solución como Cr(III) para *P. lepidophylla* y como Cr(VI) para *M. pyrifera*.

Tabla 5. Porcentajes de Cr(VI) y Cr total remanentes en solución empleando diferentes materiales biológicos sin tratamiento.

| BIOMASA | % Cr(VI) en solución | % Cr total en solución |
|------------------------|----------------------|------------------------|
| Mosto de uva | 6,48 | * |
| <i>S. sonchifolia</i> | 3,82 | * |
| <i>P. lepidophylla</i> | 16,01 | 89,14 |
| <i>M. pyrifera</i> | 70,23 | 88,74 |
| <i>U. pinnatifida</i> | 15,44 | 48,04 |
| Cáscara de naranja | 55,78 | 96,25 |

(Ensayo en lote: t = 24 hs; masa de biosorbente= 0,1 g; volumen= 100 mL; pH_i = 2,00; T = 30°C; C_o de Cr(VI) = 10 ppm)

*Nota: no se pudo medir Cr total.

En el caso del hollejo de uva y *S. sonchifolia*, no se pudo medir la concentración de Cr total debido a problemas operativos.

4.3. Mecanismos de remoción de Cr(VI)

Como se mencionó antes, los resultados obtenidos indican que la remoción de Cr(VI) puede ser atribuida en principio a fenómenos distintos que pueden ocurrir simultáneamente: la reducción de Cr(VI) a Cr(III) y la sorción del metal en la biomasa (y por lo tanto su eliminación de la solución), ya sea como Cr(III) o como Cr(VI) [2]. Es importante aclarar que si bien el Cr(III) es contaminante, la reducción del Cr(VI) a este compuesto se considera deseable como un primer paso para aplicar otros tratamientos de remoción y porque su toxicidad es más baja que la de la forma hexavalente [1].

En la Figura 10 se puede apreciar en qué medida ocurre cada uno de los procesos de remoción de Cr(VI) (reducción sin biosorción y biosorción) en presencia de cada uno de los cuatro biomateriales para los que se pudo medir sin dificultad². Al comparar *P. lepidophylla* con *U. pinnatifida*, es claro que si bien con ambos materiales se obtiene un porcentaje similar de Cr(VI) remanente en solución (16 y 15 %, respectivamente), el mecanismo de remoción es distinto: *P. lepidophylla* demuestra ser un buen reductor (73 % permanece como Cr(III) en solución) pero solo biosorbe un 11 % del Cr total; *U. pinnatifida*, en cambio, es el que mejor se desempeña como biosorbente (52 %), siendo un reductor moderado (33 % de Cr(III) en solución). En todos los casos al mencionar la capacidad de reducción nos referimos al Cr(III) que queda como tal o es liberado a la solución, sin considerar que el Cr sorbido puede encontrarse reducido a la especie trivalente.

Por su parte *M. pyrifera* y la cáscara de naranja no resultaron buenos materiales para la remoción de Cr(VI), presentando eficiencias menores al 50 %. La cáscara de naranja funciona como un reductor moderado (un 40 % del Cr permanece como Cr(III) en solución) con baja capacidad de sorción (sólo 4 %). *M. pyrifera* no dio buenos resultados ni como mero reductor (19 % del Cr) ni como biosorbente (11%).

²No se ilustran el hollejo de uva ni *S. sonchifolia* por no contar con los datos de Cr total.

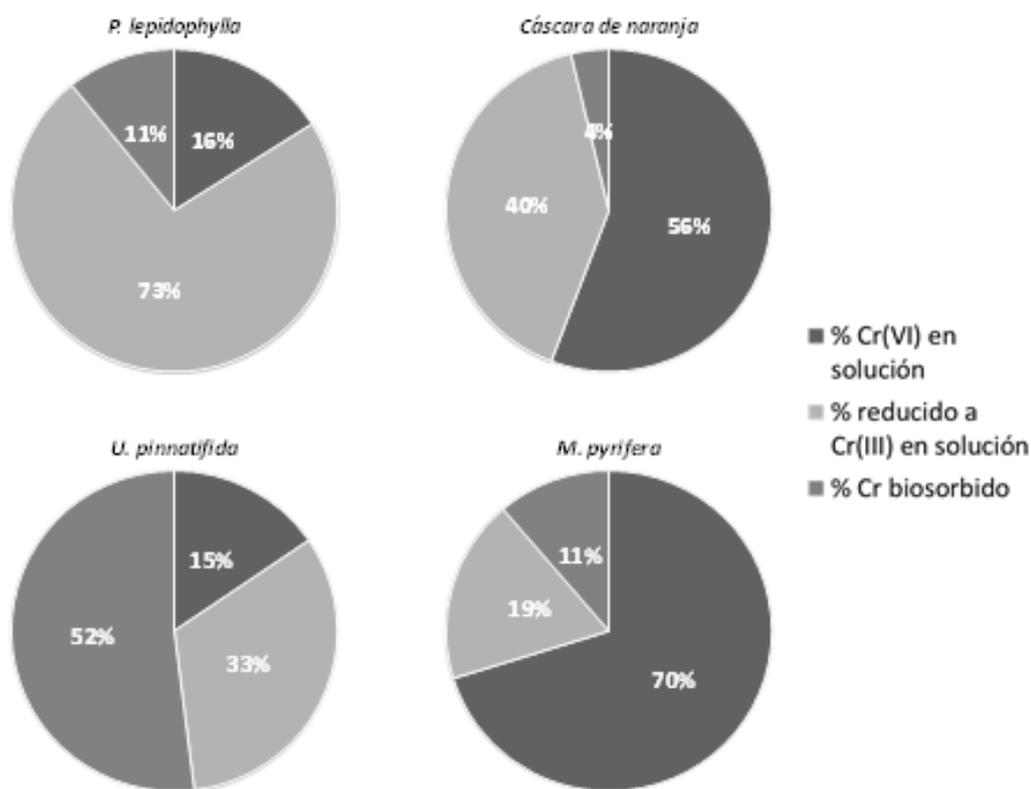


Figura 10. Eficiencia de los distintos mecanismos de remoción de Cr(VI) (biosorción y reducción) para cada biomaterial. Se representan el porcentaje del Cr total que permanece como Cr(VI) en solución, el porcentaje que es reducido a Cr(III) y permanece como tal en solución y el porcentaje que es biosorbido.

(Ensayo en lote: $t = 24$ hs; masa de biosorbente = 0,1 g; volumen: 100 mL; $pH_i = 2,00$; $T = 30^\circ C$; C_o de Cr(VI) = 10 ppm).

4.4. Efecto del tratamiento sobre la remoción de Cr(VI)

Tres de los materiales anteriores (*U. pinnatifida*, *M. pyrifera* y *P. lepidophylla*) fueron escogidos para continuar con los estudios de biosorción. Parte de la biomasa de estos materiales fue pretratada con solución de $CaCl_2$ 0,2 M, con el fin de determinar si mejoraba el desempeño en la biosorción. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los biosorbentes con y sin tratamiento.

Para *P. lepidophylla*, el tratamiento disminuyó significativamente la capacidad de remoción de Cr(VI) y mejoró apenas la capacidad de sorción (es decir que la capacidad para reducir el Cr(VI) se vio disminuida). En el caso de *M. pyrifera*, la aplicación del tratamiento no generó cambios significativos ni en la remoción ni en la sorción. Finalmente, para *U. pinnatifida*, el tratamiento no modificó la capacidad de remover Cr(VI) pero influyó negativamente sobre la capacidad de sorción (a favor de la capacidad de reducción).

Tabla 6. Porcentajes de Cr(VI) y Cr total remanentes en solución para las biomazas sin y con tratamiento.

| Biomasa | Sin tratamiento | | Con tratamiento* | |
|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| | % Cr(VI) en solución | % Cr total en solución | % Cr(VI) en solución | % Cr total en solución |
| <i>P. lepidophylla</i> | 16,01 | 89,14 | 58,30 | 79,05 |
| <i>M. pyriferá</i> | 70,23 | 88,74 | 75,85 | 87,40 |
| <i>U. pinnatifida</i> | 15,44 | 48,04 | 15,34 | 62,24 |

(Ensayo en lote: t = 24 hs; masa de biosorbente = 0,1 g; volumen: 100 mL; pH_i = 2,00; T = 30°C; C₀ de Cr(VI) = 10 ppm).

* (tratamiento con solución de CaCl₂ 0,2 M).

Tanto la disminución como el aumento de la capacidad de biosorción al aplicar distintos tratamientos ya habían sido reportados por otros autores [5-6]. Estudios anteriores también indican que los tratamientos estabilizan el biomaterial, minimizando el lixiviado de compuestos orgánicos y reduciendo el efecto “swelling” (que consiste en la hinchazón y reducción de las partículas por ganancia y pérdida de agua), ayudando así a conservar la estructura y rigidez de la pared celular [4].

El tratamiento con CaCl₂ en particular, se elige para algas pardas porque genera un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas del alginato responsable de la biosorción, evitando su lixiviado [5]. En este sentido, Yang y colegas [7] encontraron que el tratamiento con CaCl₂ en el alga parda *Sargassum* generó una disminución menor en la capacidad de remoción de Cr(VI) y, en cambio, disminuyó en buena medida la pérdida de compuestos orgánicos. Por otra parte, la biomasa tratada con CaCl₂ queda cargada con iones calcio (Ca²⁺) que se encuentran débilmente unidos a la biomasa, lo que facilita su reemplazo en procesos de intercambio iónico [6]. Otros autores proponen otros tratamientos para la biomasa - y en particular para las algas pardas - pero que implican el uso de productos químicos más tóxicos y costosos (por ejemplo el uso de formaldehído, formaldehído-urea, divinilsulfona-glutaraldehído). Tratamientos más sencillos con iones Na⁺ y K⁺ se descartan porque tienden a solubilizar el alginato [6].

La bibliografía indica que la aplicación de tratamientos se prefiere en la mayoría de los casos, aun cuando la capacidad de biosorción no mejora significativamente o incluso cuando disminuye una cantidad aceptable, porque el tratamiento otorga estabilidad física a la biomasa [5]. Visto y considerando que sí se decidiera usar estos biomateriales en sistemas dinámicos sería necesario mantener la altura de la columna, disminuir los sólidos orgánicos en suspensión y mantener la estructura y los compuestos de la pared celular responsables de la biosorción (manteniendo de esta forma la eficiencia de la

columna durante varios ciclos de adsorción), el estudio de los biomateriales con tratamiento es de especial interés.

4.5. Conclusiones sobre los ensayos preliminares

Los estudios preliminares permitieron elegir las biomasas de *U. pinnatifida*, *M. pyrifera* y *P. lepidophylla* como biomateriales para los siguientes ensayos.

U. pinnatifida resulta de interés por mostrar una alta capacidad de remoción de Cr(VI) y la más alta capacidad de sorción de Cr. Si bien *P. lepidophylla* no resultó un buen sorbente para el Cr, se estudia porque mostró una fuerte capacidad reductora. Por su parte, *M. pyrifera* se eligió por ser un alga que hasta el momento mostraba un comportamiento muy similar a *U. pinnatifida* en la biosorción de diversos metales pesados (Cr(III) en [3], Hg(II) y Cd(II) en [4]), y que en este estudio demostró por primera vez un comportamiento distinto (baja capacidad de reducción y de remoción). Esta diferencia podría aportar información para discernir los mecanismos involucrados en la remoción de Cr(VI) por distintas algas pardas.

No se eligieron el hollejo de uva ni el yacón por la dificultad para determinar Cr total en las muestras sin tratamiento, a pesar de que estos biomateriales presentaron las mayores capacidades de remoción de Cr(VI).

El pre-tratamiento con solución de CaCl₂ no mostró claras ventajas (e incluso en algunos casos influyó negativamente en el desempeño) respecto de las biomasas no tratadas. No obstante, considerando que el uso de biosorbentes en una aplicación a gran escala exige el pretratamiento de las biomasas, se mantendrá en los estudios posteriores.

4.6. Bibliografía

1. Hawley, E.I., Deeb, R.A., Kavanaugh, M.C. y Jacobs, J., (2004). Treatment technologies for Chromium (VI). En J. Guertin (Ed.), J. Jacobs (Ed.), C.P. Avakian (Ed.), *Chromium (VI) Handbook*, (pp. 273-308). CRC Press.
2. Miretzky, P., Fernandez Cirelli, A., (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, (pp. 1-19).
3. Plaza Cazón, J., Benítez, L., Donati, E., Viera, M., (2012). Biosorption of chromium(III) by two brown algae *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida*: equilibrium and kinetic study. *Eng. Life Sci.*, vol. 12, no. 1, (pp. 95-103).
4. Plaza Cazón, J. (2012). *Remoción de metales pesados empleando algas marinas*. (Tesis de Doctorado). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. La Plata, Argentina.
5. Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L. y Muñoz, J.A., (2006). Biosorption with algae: a statistical review. *Critical reviews in biotechnology: ProQuest Biology Journals*, no. 26, (pp. 223-235).
6. Volesky, B., (2003). *Sorption and biosorption*. Montreal: BV Sorbex, Inc.
7. Yang, A.L. y Paul Chen, J., (2008). Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum sp.*. *Bioresource Technology*, no. 99, (pp. 297-307).

5. Resultados y discusión: ESTUDIOS CINÉTICOS

5.1. Curvas experimentales: cinética de remoción de Cr(VI)

5.1.1. *U. pinnatifida*

La figura 11 muestra las concentraciones de Cr(VI), Cr(III) y Cr total en función del tiempo, cuando se utiliza la biomasa sin tratamiento (izquierda) y con tratamiento (derecha).

En el gráfico de la cinética de *U. pinnatifida* sin tratamiento (Figura 11.i) podemos observar dos zonas: en un primer momento, la concentración de Cr total disminuye en el tiempo (indicando una biosorción) aunque a una velocidad menor al descenso de la concentración de Cr(VI). Este último hecho sugiere que inicialmente hay reducción de Cr(VI) y posteriormente ocurre una sorción de Cr(III). Aunque la reducción es total, la sorción no lo es, quedando una concentración significativa de Cr(III) en solución a partir de las 13-15 hs.

A partir de las 13 horas las tres curvas tienden a un valor constante, indicando que se alcanzó el equilibrio. En el mismo la concentración de Cr(VI) está por debajo del límite de detección (0,02 ppm).

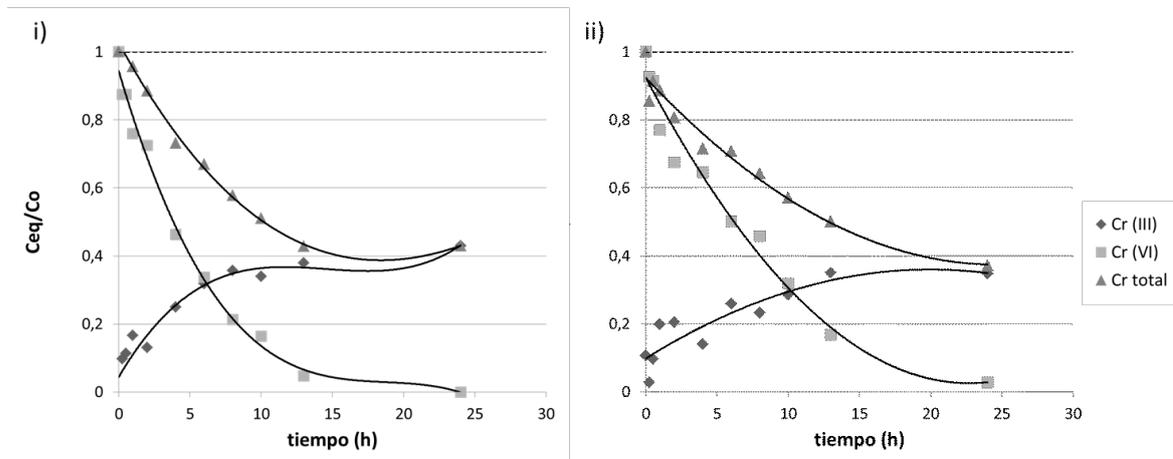


Figura 11. Cinética de remoción de Cr(VI) por *U. pinnatifida* sin tratamiento (i) y con tratamiento (ii). (Ensayo en lote: masa de biosorbente= 0,1 g; volumen= 100 mL; $\text{pH}_i = 2,00$; $T = 30^\circ$; C_o de Cr(VI) = 10 ppm).

En el caso de la biomasa con tratamiento, el comportamiento cualitativamente es el mismo y se alcanza una concentración final de Cr(III) semejante a la obtenida con la biomasa sin tratamiento, con la diferencia de que los procesos son más lentos. Esto se evidencia en curvas de menor pendiente que alcanzan el equilibrio recién transcurridas 17-20 horas (Figura 11.ii).

5.1.2. *P. lepidophylla*

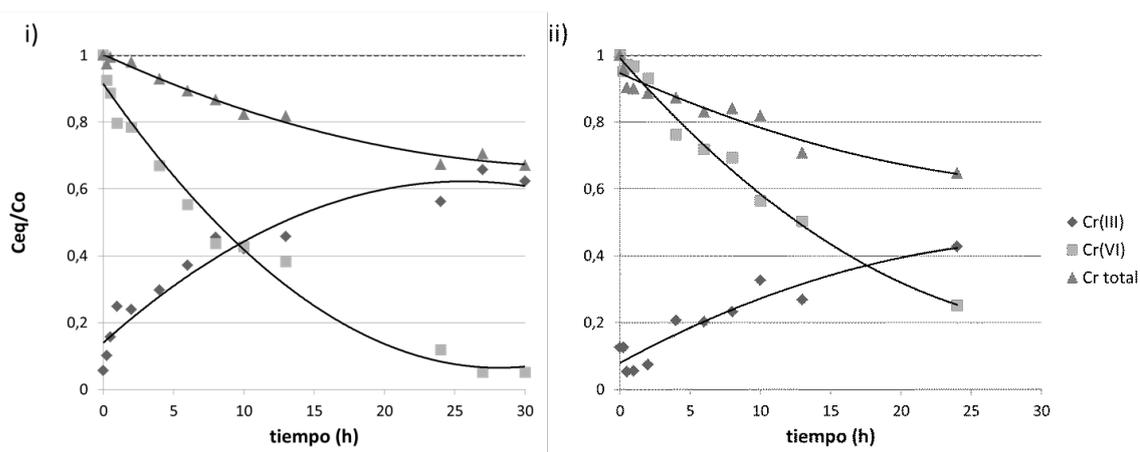


Figura 12. Cinética de remoción de Cr(VI) por *P. lepidophylla* sin tratamiento (i) y con tratamiento (ii). (Ensayo en lote: masa de biosorbente= 0,1 g; volumen= 100 mL; $\text{pH}_i = 2,00$; $T = 30^\circ\text{C}$; C_0 de Cr(VI) = 10 ppm)

La evolución de las concentraciones de Cr(VI) y Cr(III) cuando se utiliza biomasa de *P. lepidophylla* es similar a la observada para *U. pinnatifida*, aunque no se alcanza una reducción total del Cr(VI), la sorción no es tan eficiente y la cinética es más lenta (la sorción se estabiliza recién a las 24 hs). De modo similar al caso anterior, la biomasa tratada produce la reducción y la sorción mucho más lentamente (en el gráfico no se observa la zona de equilibrio químico por falta de puntos experimentales pasadas las 24 horas). Esta reducción de la velocidad de remoción por la biomasa previamente tratada puede ser explicada considerando que el entrecruzamiento de cadenas que aumenta la resistencia mecánica puede aumentar también la resistencia a la transferencia de masa, disminuyendo la velocidad del proceso [8].

Otros autores obtuvieron curvas de remoción de Cr muy similares a las obtenidas para *P. lepidophylla* y *U. pinnatifida*, utilizando como biosorbentes residuos industriales del microalga *N. oculata* [4] y las algas pardas *Sargassum* sp. [7] y *S. filipendula* [1].

5.1.3. *M. pyrifera*

El comportamiento observado en la cinética de remoción de Cr(VI) por biomasa de *M. pyrifera* es semejante a lo observado en las cinéticas anteriores, es decir, la reducción parece preceder la sorción sugiriendo que se adsorbe Cr(III) mayoritariamente. No obstante, las diferencias principales respecto de los casos anteriores son las siguientes: 1) la reducción de Cr(VI) dista de ser completa, 2) la sorción ocurre más rápidamente una vez ocurrida la reducción de modo que no llega a acumularse demasiado Cr(III) y 3) finalmente queda una cantidad residual de Cr(III) inferior a la conseguida en los casos anteriores. El comportamiento en el caso de biomasa con tratamiento es similar pero

nuevamente más lento (se necesitan aproximadamente 10 hs para alcanzar el equilibrio en el primer caso mientras que para la biomasa pretratada, el equilibrio parece alcanzarse recién hacia las 25 hs).

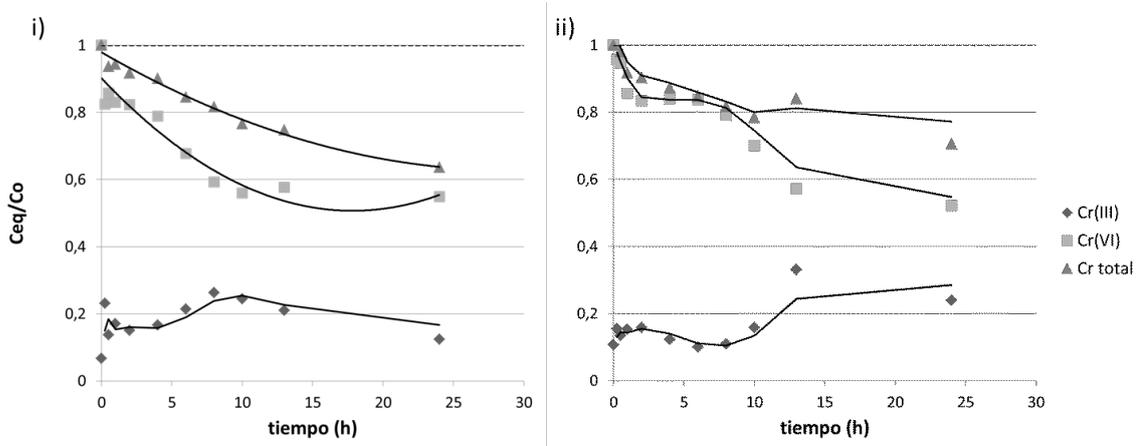


Figura 13. Cinética de remoción de Cr(VI) por *M. pyriferá* sin tratamiento (i) y con tratamiento (ii). (Ensayo en lote: masa de biosorbente= 0,1 g; volumen= 100 mL; pH_i = 2,00; T = 30°C; C_o de Cr(VI) = 10 ppm).

Un comportamiento similar al mostrado en la Figura 13 para la biomasa tratada, fue obtenido por Bertagnolli y colegas para la biosorción de Cr(VI) empleando el residuo de la extracción de alginato de *S. filipendula*, donde se observaron varios segmentos que fueron atribuidos a dos o más pasos limitantes de la velocidad [1].

También Kim y colegas observaron un comportamiento similar en la remoción de Cr(VI) por biomasa del microalga *N. oculata*, con una disminución inicial de la concentración rápida, seguida de una etapa de disminución más lenta [4]. Estos autores sugirieron que la primer etapa podría corresponder a la sorción rápida a sitios superficiales de la biomasa, mientras que la velocidad de la segunda etapa estaría limitada por la difusión dentro de la biomasa (difusión en los poros), formación de complejos y precipitados superficiales y otras reacciones químicas lentas.

5.1.4. Comparación de la remoción de Cr(VI) por los distintos biomateriales

En la Figura 14 se comparan las cinéticas de biosorción de Cr y de remoción de Cr(VI) para cada uno de los biomateriales sin tratamiento. Puede observarse que la biosorción (remoción de Cr total) fue más rápida para *U. pinnatifida*, seguida por *M. pyriferá* y *P. lepidophylla* en último lugar. Hasta los tiempos observados (para los cuales ya se observa que se alcanza el equilibrio, la capacidad de cada biomaterial de sorber Cr siguió la misma tendencia (*U. pinnatifida* > *M. pyriferá* > *P. lepidophylla*). Las cinéticas de remoción de Cr(VI) siguieron un orden de velocidad y capacidad distinto: *U. pinnatifida* > *P.*

lepidophylla > *M. pyrifer*, aunque este último material mostró una cinética inicial más rápida en los primeros minutos.

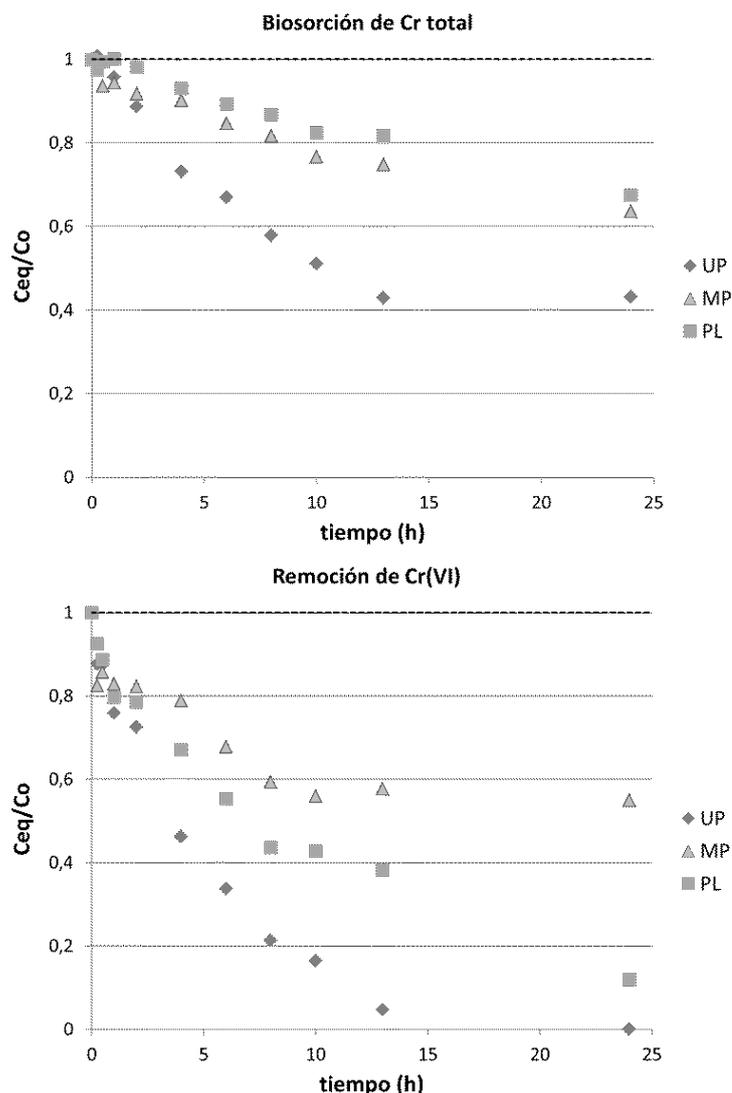


Figura 14. Cinéticas de remoción de Cr(VI) para los tres biomateriales sin tratamiento: *U. pinnatifida* (UP), *M. pyrifer* (MP) y *P. lepidophylla* (PL). i) Curva de biosorción de Cr total ii) Curva de remoción de Cr(VI). (Ensayo en lote: masa de biosorbente= 0,1 g; volumen= 100 mL; $pH_i = 2,00$; $T = 30^\circ C$; C_o de Cr(VI) = 10 ppm).

Los tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio (de entre 20 y 25 horas en la mayoría de los casos) fueron similares a los reportados en otros trabajos para algas pardas: 30 horas para *S. muticum* [2], 24 horas para *S. filipendula* [1] y 20 horas para *Sargassum sp.* [7]. Sólo *U. pinnatifida* sin tratamiento mostró una cinética bastante más rápida, alcanzando el equilibrio en 13 horas.

5.2. Curvas experimentales: cinética de biosorción de Cr(III)

A continuación se representan los resultados de los ensayos cinéticos de biosorción de Cr(III) sin y con pre-tratamiento (Figura 15). Estos gráficos

permiten ver que, a pesar de que en la literatura se encuentra que la biosorción de la forma trivalente es despreciable a pH=2 (por el efecto repulsivo de los grupos funcionales cargados positivamente en la pared de los biomateriales y, en menor medida, por impedimentos estéricos de los iones de Cr(III) hexahidratados) [5], el fenómeno existe y ocurre en forma significativa. La biosorción de Cr(III) es un proceso relativamente rápido, completándose en un 80 % en aproximadamente 3, 4 y 6 horas para las biomásas de *U. pinnatifida*, *M. pyrifera* y *P. lepidophylla*, respectivamente y alcanzando el equilibrio entre las 8 y las 10 horas. Transcurridas 24 horas los valores de cromo remanente en solución fueron del 62, 67 y 77 % para *P. lepidophylla*, *U. pinnatifida* y *M. pyrifera* con tratamiento, respectivamente.

Al mirar las curvas cinéticas sin tratamiento (Figura 15.i), podemos ver que la velocidad inicial para los tres materiales fue muy similar, y que si bien la curva de *P. lepidophylla* (PL) se estabiliza más rápidamente, también alcanza el equilibrio con una capacidad de remoción bastante más baja. Las curvas cinéticas para las dos algas pardas sin tratamiento fueron sorprendentemente similares.

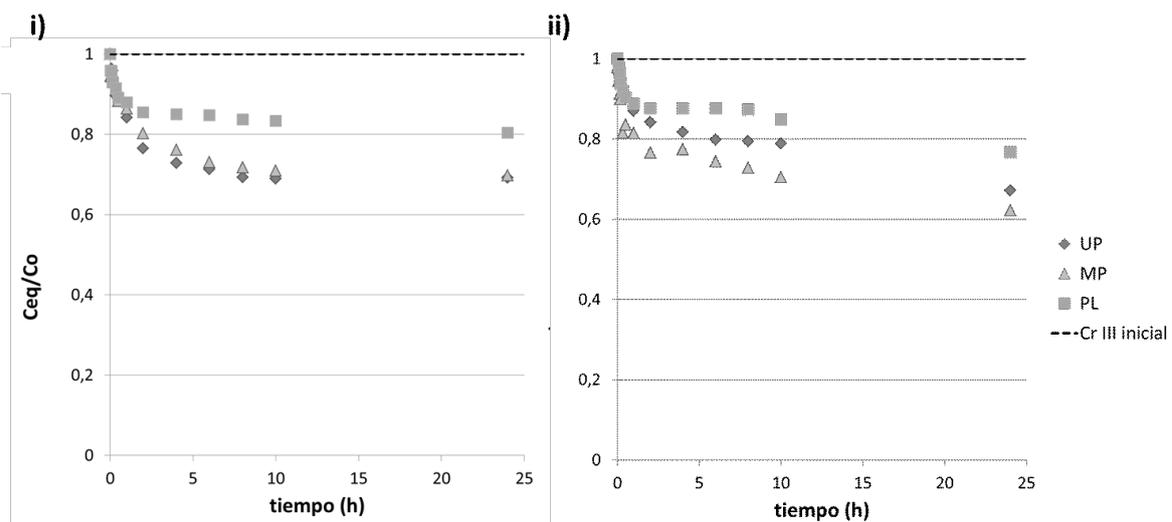


Figura 15. Cinética de biosorción de Cr(III) por *U. pinnatifida* (UP), *M. pyrifera* (MP) y *P. lepidophylla* (PL) sin tratamiento (i) y con tratamiento (ii). (Ensayo en lote: masa de biosorbente= 0,1 g; volumen= 100 mL; pH_i = 2,00; T = 30°C; C_o de Cr(III) = 10 ppm).

El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue algo mayor al calculado por Plaza Cazón para la biosorción de Cr(III) por *U. pinnatifida* y *M. pyrifera* (6 horas), aunque en esa ocasión se trabajó en el rango de pH óptimo para la biosorción de Cr(III) (pH=[3-5]) y se comprobó que la cinética de sorción era pH dependiente [6]. En ese mismo trabajo se menciona que el tiempo de equilibrio encontrado para estas algas fue mayor al determinado por Murphy y colegas para otros biomateriales: 30, 60 y 120 minutos para *P. lanosa*, *U. laticuca* y *F. vesiculosus*, respectivamente [6].

Para mayor claridad, los datos se muestran en la Figura 16, comparando para cada biomaterial las curvas de las cinéticas con y sin tratamiento. En la

misma se observa que la aplicación del tratamiento sólo genera diferencias significativas para el caso de *U. pinnatifida*: la cinética con la biomasa pre-tratada fue más lenta. Si bien la cantidad removida por esta alga transcurridas 24 horas fue igual para la biomasa con y sin tratamiento, los comportamientos parecen sugerir que quizás puedan alcanzarse mayores capacidades de remoción a tiempos mayores, aunque en nuestro trabajo no se midió más allá de las 24 hs.

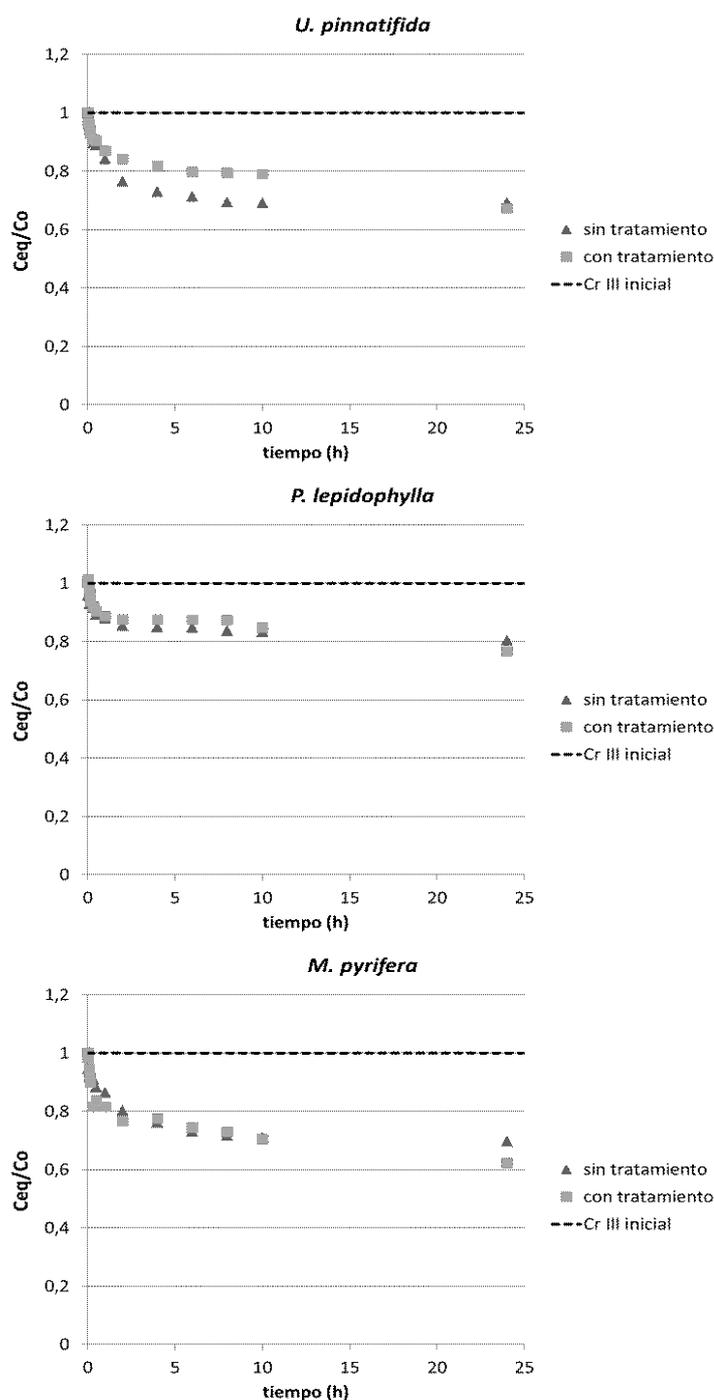
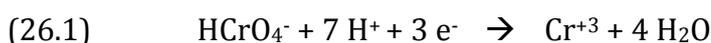
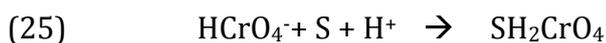


Figura 16. Cinética de biosorción de Cr(III) para cada uno de los biomateriales con y sin tratamiento. (Ensayo en lote: masa de biosorbente= 0,1 g; volumen= 100 mL; pH_i = 2,00; T = 30°C; C_o de Cr(III) = 10 ppm).

5.4. Cinéticas de biosorción de Cr en los sistemas de Cr(VI) y Cr(III): mecanismos de biosorción

Los resultados de las cinéticas de biosorción de Cr(VI) y Cr(III) indican que, aún a pH 2,0 (que es un valor de pH adecuado para la biosorción de Cr(VI) pero muy ácido para la biosorción eficiente de cationes y, en particular, de Cr(III)), la sorción es más rápida para la forma trivalente: 8 contra 24 horas para *M. pyrifer* y *P. lepidophylla* y 10 contra 13 horas para *U. pinnatifida*. También Bertagnolli y colegas observaron una cinética más rápida de biosorción de Cr(III), concluyendo que la reducción al ion trivalente era el paso limitante en el proceso de remoción de Cr(VI) [1].

Por otra parte, la biosorción de Cr(III) a pH = 2,0, al igual que el doble mecanismo biosorción-reducción por el que disminuye la concentración de Cr(VI), respalda la suposición hecha por varios autores de que el mecanismo predominante en la remoción de Cr(VI) por materiales biológicos es el propuesto por Yang [7]. Este autor postula que las especies aniónicas de Cr(VI) pueden formar complejos en la superficie, uniéndose a grupos funcionales protonados (por ejemplo -COOH, -NH₂ y SO₃H) presentes a pH ácido. Una vez unidos a la superficie, los complejos aniónicos pueden oxidar grupos funcionales adyacentes (como ser alcoholes secundarios, grupos tiol, fenólicos, carboxilo, metoxi o carbonilos [5]), reduciéndose así a Cr(III). Los cationes de Cr(III) formados sobre la superficie pueden entonces unirse por intercambio iónico con otros cationes, principalmente metales alcalinos como el calcio, o formar complejos de coordinación con grupos carboxilo (Ecuaciones 25-26).



donde S representa a sitios activos sobre la biomasa.

También puede ocurrir que los cationes de Cr(III) formados sean repelidos por la carga superficial negativa de la biomasa a pH ácido (Ecuación 27). En ese caso el Cr(III) es liberado a la solución, y nos encontramos frente al mecanismo de reducción indirecta descrito antes.

Otros estudios de biosorción apoyan esta teoría de reducción indirecta: Cabatingan y colegas probaron que para el alga parda *S. siliquosum* la reducción de Cr(VI) ocurre tras la sorción de esta especie y no en la fase líquida [1]; la misma observación fue hecha por Miretzky y Cirelli para la reducción de Cr(VI) por plantas vivas, bacterias y biomasa de plantas y hongos [1].

Nuestros resultados no son concluyentes respecto de él o los mecanismos operantes.

5.4. Ajuste de los modelos cinéticos

5.4.1. Cinéticas de remoción de Cr(VI): ajuste por modelos

En la Tabla 7 se vuelcan los resultados obtenidos para el ajuste de los datos experimentales con los tres modelos usados. El modelo de difusión intraparticular fue el que mejor ajustó para las tres biomazas aunque los valores de regresión no fueron tan buenos en el caso de la biomasa de *P. lepidophylla*. Esto refleja la importancia de esta etapa del transporte como limitante de la velocidad global. Al mismo tiempo, todos los ajustes mostraron valores de C (ordenada al origen) lejanos de 0, lo que indica que existen otros pasos limitantes de la velocidad [3].

Para ambas algas pardas (*U. pinnatifida* y *M. pyrifera*) las cinéticas fueron descritas mejor por el modelo de pseudo-primer orden que por el de pseudo-segundo orden. Para *P. lepidophylla*, el coeficiente de correlación fue mayor para el modelo de pseudo-primer orden para la biomasa sin tratamiento, y de pseudo-segundo orden para la biomasa tratada, aunque ninguno de los dos ajustes fue demasiado bueno (0,82 y 0,81 respectivamente).

Tabla 7. Parámetros de los modelos cinéticos – Biosorción de Cr en sistemas de Cr(VI)

| Parámetros | U. pinnatifida | | M. pyrifera | | P. lepidophylla | |
|--|----------------|--------|-------------|--------|-----------------|--------|
| | s/trat | c/trat | s/trat | c/trat | s/trat | c/trat |
| Pseudo-primer orden | | | | | | |
| K ₁ [min ⁻¹] | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,002 | 0,0004 | 0,005 |
| R ² | 0,97 | 0,95 | 0,85 | 0,96 | 0,82 | 0,73 |
| Pseudo-segundo orden | | | | | | |
| q _{eq} [mg.g ⁻¹] | 9,31 | 6,22 | 2,04 | 2,69 | 2,79 | 3,14 |
| K ₂ | 0,94 | 0,98 | 0,06 | 0,09 | 0,02 | 0,13 |
| R ² | 0,73 | 0,90 | 0,51 | 0,83 | 0,59 | 0,81 |
| Difusión intraparticular | | | | | | |
| K _{dif} [mg.(g.min ^{1/2}) ⁻¹] | 0,24 | 0,15 | 0,12 | 0,08 | 0,09 | 0,08 |
| C [mg.g ⁻¹] | -1,39 | 0,15 | -1,70 | -0,05 | -0,67 | 0,13 |
| R ² | 0,997 | 0,997 | 0,99 | 0,97 | 0,85 | 0,93 |
| q _{eq exp} | 5,17 | 5,89 | 2,63 | 2,76 | 2,36 | 1,50 |

Las constantes de velocidad para la difusión intraparticular fueron siempre mayores para la biomasa sin tratamiento, lo que respalda la afirmación de que el tratamiento puede aumentar la resistencia a este proceso [8].

5.4.2. Cinéticas de biosorción de Cr(III): ajuste por modelos

La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos para el ajuste de los datos experimentales con los tres modelos usados. En este caso, ningún modelo ajustó de modo concluyente para las tres biomásas. Para la sorción con biomasa de *U. pinnatifida*, el modelo que mejor ajustó las curvas cinéticas fue el de pseudo-primer orden. El modelo de pseudo-segundo orden fue el que mejor ajustó las curvas de *P. lepidophylla* y *M. pyrifera*, aunque para esta última el ajuste del modelo de pseudo-primer orden también fue bueno.

Las constantes de velocidad de primer orden fueron más altas para las biomásas tratadas que sin tratar, lo que indica que el proceso fue más rápido antes de aplicar el tratamiento. Lo mismo ocurrió con las constantes de velocidad de segundo orden para *U. pinnatifida* y *P. lepidophylla*; por el contrario, la constante para *M. pyrifera* fue levemente mayor para la biomasa tratada, en concordancia con lo observado en las curvas de una mayor velocidad al aplicar el tratamiento.

Tabla 8. Parámetros de los modelos cinéticos – Biosorción de Cr(III)

| Parámetros | <i>U. pinnatifida</i> | | <i>M. pyrifera</i> | | <i>P. lepidophylla</i> | |
|--|-----------------------|--------|--------------------|--------|------------------------|--------|
| | s/trat | c/trat | s/trat | c/trat | s/trat | c/trat |
| Pseudo-primer orden | | | | | | |
| K ₁ [min ⁻¹] | 0,010 | 0,002 | 0,006 | 0,002 | 0,003 | 0,001 |
| R ² | 0,93 | 0,97 | 0,96 | 0,97 | 0,80 | 0,813 |
| Pseudo-segundo orden | | | | | | |
| q _{eq} [mg·g ⁻¹] | 3,40 | 2,83 | 3,07 | 3,60 | 1,92 | 1,96 |
| K ₂ | 0,38 | 0,26 | 0,69 | 0,75 | 0,20 | 0,09 |
| R ² | 0,84 | 0,94 | 0,997 | 0,97 | 0,999 | 0,91 |
| Difusión intraparticular | | | | | | |
| K _{dif} [mg·(g·min ^{1/2}) ⁻¹] | 0,17 | 0,09 | 0,14 | 0,22 | 0,07 | 0,12 |
| C [mg·g ⁻¹] | 0,09 | 0,26 | 0,24 | 0,19 | 0,41 | 0,03 |
| R ² | 0,95 | 0,93 | 0,97 | 0,86 | 0,81 | 0,87 |
| q _{eq} exp | 3,06 | 3,00 | 3,01 | 3,71 | 1,95 | 2,13 |

El modelo de difusión intraparticular dio un buen ajuste para *U. pinnatifida* con y sin tratamiento y también para *M. pyrifera* sin tratamiento. Esto indicaría que la transferencia de masa en el interior de los poros es, probablemente, un paso determinante de la velocidad del proceso global de biosorción. En el caso de *M. pyrifera*, la diferencia entre la velocidad global de la biomasa tratada y sin tratar podría explicarse porque el tratamiento parece reducir la resistencia a la transferencia de masa en la difusión intraparticular.

Por otra parte, las regresiones lineales que se obtienen con este modelo no pasan por el origen para la biomasa tratada de *U. pinnatifida* y para la biomasa de *M. pyrifera*, lo que indicaría que la difusión intraparticular no sería el único paso limitante de la velocidad, sino que probablemente también jueguen un papel limitante la difusión en la capa límite y/o la adsorción en los sitios activos

[3]. Esto también puede deberse a una mayor resistencia a la transferencia externa de masa [1].

El ajuste mediante el modelo de difusión intraparticular no fue demasiado bueno para la biomasa de *P. lepidophylla*, lo que indica preliminarmente que esta etapa del transporte no es limitante de la velocidad; esto podría estar vinculado a su mayor área superficial ($0,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ frente a $0,2$ y $0,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para las biomásas de *U. pinnatifida* y de *M. pyrifera*).

Los ajustes obtenidos no siempre coincidieron con los hallados en la literatura, donde se reportan cinéticas de sorción que ajustan con distintos modelos sin que parezca posible una generalización al respecto. Por ejemplo, para la sorción sobre materiales lignocelulósicos, el modelo de pseudo-primer orden fue el que mejor ajustó en la mayoría de los casos [5]; para la sorción de Cr(III) por biomasa de *U. pinnatifida* (a valores de pH mayores que los usados aquí), el modelo de pseudo-segundo orden ajustó mejor [6], mientras que en este trabajo el ajuste de pseudo-primer orden fue mejor. En cuanto al modelo de difusión intraparticular, Bertagnolli y colegas [1] no encontraron esta etapa como un paso limitante de la velocidad para la biosorción de Cr III por *S. filipendula*. Plaza Cazón [6] había reportado que el ajuste era peor que el de pseudo-segundo orden para la biosorción de Cr III por *U. pinnatifida* y *M. pyrifera*.

5.5. Conclusiones sobre los estudios cinéticos

La remoción de Cr de la solución por los biomateriales estudiados se debe a dos procesos (que ocurren en distinto grado dependiendo del biomaterial): reducción de Cr(VI) a Cr(III) y biosorción de Cr.

Las velocidades de remoción de Cr(VI) son mayores a las velocidades de sorción para los tres materiales, sugiriendo que inicialmente debe producirse la reducción y que es el Cr(III) el sorbido sobre la superficie. De todos modos, no puede descartarse una adsorción del anión inicialmente, una reducción sobre la superficie y una liberación parcial del Cr(III).

Los estudios cinéticos por si solos no nos brindan suficiente información para conocer cuáles son los mecanismos involucrados.

En las cinéticas de remoción de Cr(VI), se observó el siguiente orden de velocidades (que coincidió con el orden de capacidades de remoción):

- *U. pinnatifida* > *M. pyrifera* > *P. lepidophylla* para biosorción de Cr total
- *U. pinnatifida* > *P. lepidophylla* > *M. pyrifera* para remoción de Cr(VI)

Se comprobó que existe biosorción de Cr(III) a pH 2 y que el proceso es relativamente rápido (se llega al equilibrio antes de las 5 horas) pero poco eficiente (entre un 20 y un 30 % de Cr sorbido).

Tanto las cinéticas de remoción de Cr(VI) para los tres biomateriales como de Cr(III) para *U. pinnatifida* y *M. pyrifera*, fueron más rápidas cuando se utilizaron los materiales biológicos sin tratamiento que con tratamiento,

posiblemente porque el tratamiento con CaCl_2 aumente la resistencia a la difusión intraparticular.

La difusión intraparticular es un paso determinante – aunque no el único – de la velocidad global del proceso de biosorción de Cr.

5.7. Bibliografía

1. Bertagnolli, C., da Silva, C., Guibal, E., (2014). Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. *Chemical Engineering Journal*, no. 237, (pp. 362-371).
2. González Bermúdez, Y., Rodríguez Ricoa, I.L., Guibal, E., Calero de Hoces, M., Martín-Larac, M.A., (2012). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga: Application of statistical design for process optimization. *Chemical Engineering Journal*, no. 183, (pp. 68– 76).
3. Itodo, A.U., Abdulrahman, F.W., Hassan L.G., Maigandi, S.A., Itodo, H.U., (2010). *Intraparticle diffusion and intraparticulate diffusivities of herbicide on derived activated carbon*. http://www.sciencepub.net/researcher/research0202/09_2341_Itodo_research0202_74_86.pdf.
4. Kim, E.U., Park, S., Hong, H., Choi, Y., Yang, J., (2011). Biosorption of chromium (Cr(III)/Cr(VI)) on the residual microalga *Nannochlori oculata* after lipid extraction for biodiesel production. *Bioresource Technology*, no. 102, (pp. 11155–11160).
5. Miretzky, P., Fernandez Cirelli, A., (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, (pp. 1–19).
6. Plaza Cazón, J., (2012). Remoción de metales pesados empleando algas marinas. (Tesis de Doctorado). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. La Plata, Argentina.
7. Yang, A.L. y Paul Chen, J., (2008). Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum sp.*. *Bioresource Technology*, no. 99, (pp. 297-307).
8. Volesky, B., (2003). *Sorption and biosorption*. Montreal: BV Sorbex, Inc.

6. Resultados y discusión: ESTUDIOS EN EL EQUILIBRIO

Establecido el tiempo de equilibrio y los posibles mecanismos por los que ocurre la remoción de Cr(VI) para cada material biológico se procedió a realizar los estudios de equilibrio para establecer la capacidad de biosorción de Cr. Todos los estudios de equilibrio se hicieron con la biomasa tratada con CaCl₂.

6.1. Isotermas de remoción de Cr(VI)

En la Figura 17 se observan los porcentajes de Cr (III), Cr (VI) y Cr total que quedan en solución una vez alcanzado el equilibrio químico (24 horas). Las isotermas de *M. pyrifer*a y *U. pinnatifida* alcanzaron el plateau de saturación a partir de los sistemas de 60 ppm de concentración inicial, mientras que *P. lepidophylla* no alcanzó la saturación en el rango de concentraciones ensayado (concentración inicial máxima de 100 ppm). Esto se ve con más claridad en los gráficos de *q* total (Figura 18).

En la Figura 17 puede observarse que, una vez alcanzados los plateaus de saturación, existen en los sistemas finales distintas relaciones entre el Cr(III) y el Cr(VI) remanentes. Para *U. pinnatifida* y *M. pyrifer*a, a medida que aumenta la concentración inicial, la concentración de Cr(VI) en el equilibrio es mayor en relación a la de Cr(III). Dado que en estos puntos ya se alcanzó la capacidad máxima de biosorción, esta diferencia podría deberse a que se agota la capacidad para reducir el Cr [4]. Otra posibilidad es que se haya alcanzado la concentración de saturación de Cr(III) en solución (debido a su baja solubilidad a pH 2). Para *P. lepidophylla*, por el contrario, los sistemas finales son cada vez más ricos en Cr(III).

El porcentaje de Cr reducido que permanece como Cr(III) en la solución fue mayor en el caso de *M. pyrifer*a, mientras que *P. lepidophylla* y *U. pinnatifida* ocuparon el segundo y tercer lugar, respectivamente.

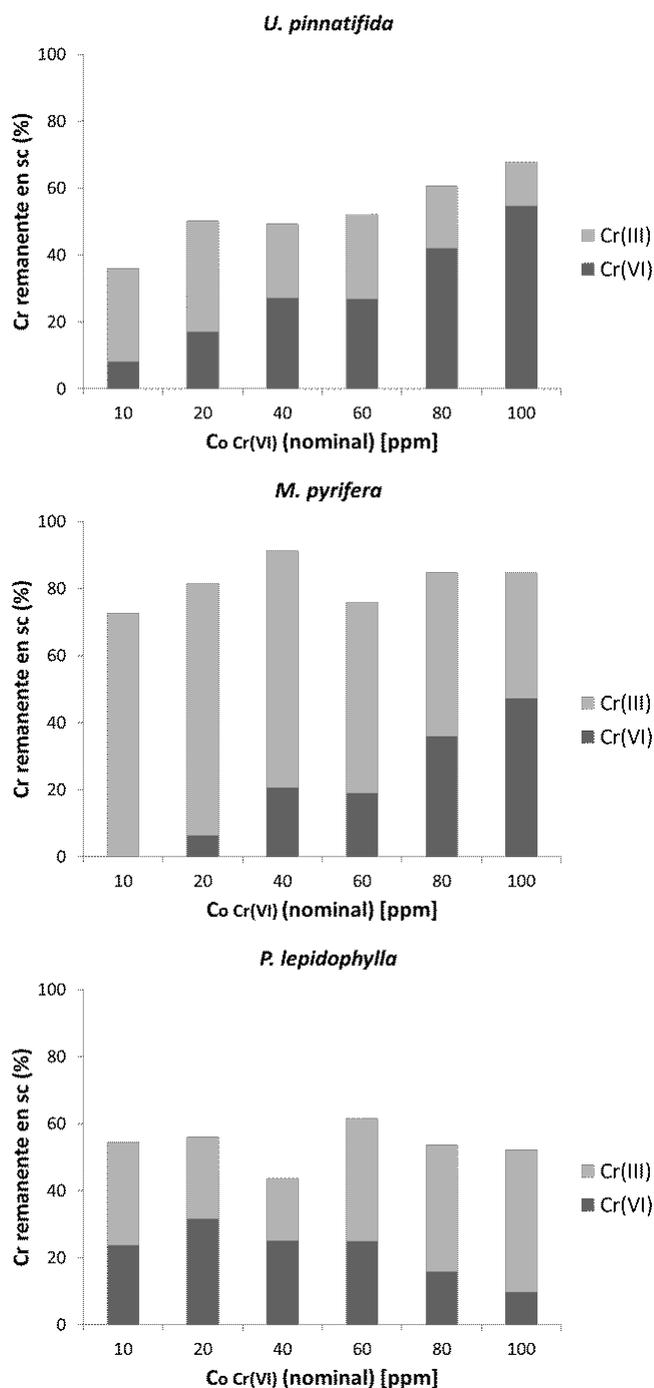


Figura 17. Isothermas de remoción de Cr(VI) para los tres biomateriales con tratamiento de CaCl₂. Se grafican los porcentajes de Cr(III), Cr(VI) y Cr total (la suma de las barras) remanentes en solución, para cada una de las concentraciones iniciales. (Ensayo en lote: masa de biosorbente= 0,1 g; volumen= 100 mL; pH_i = 2,00; T = 30°C; t= 24 hs).

En cuanto a los modelos aplicados (Tabla 9), la isoterma de Freundlich fue la que mejor ajustó los datos experimentales para *M. pyriferia* y *U. pinnatifida*, mientras que el modelo de Langmuir arrojó mejores resultados para *P. lepidophylla* y también logró un buen ajuste para *U. pinnatifida*.

Tabla 9. Isotermas de biosorción de Cr para sistemas de Cr(VI)

| Isoterma de Langmuir | | | |
|---|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| | <i>U. pinnatifida</i> | <i>M. pyrifera</i> | <i>P. lepidophylla</i> |
| $q_{m\acute{a}x}$ [mg.L ⁻¹] | 34,60 | 11,72 | 71,94 |
| b [L.mg ⁻¹] | 0,059 | 3,89x10 ⁻⁶ | 0,006 |
| R ² | 0,926 | 0,672 | 0,923 |

| Isoterma de Freundlich | | | |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------|
| | <i>U. pinnatifida</i> | <i>M. pyrifera</i> | <i>P. lepidophylla</i> |
| n | 0,809 | 0,603 | 0,822 |
| K [L.g ⁻¹] | 1,475 | 0,864 | 0,726 |
| R ² | 0,940 | 0,845 | 0,865 |

| Isoterma D-R | | | |
|--|-----------------------|--------------------|------------------------|
| | <i>U. pinnatifida</i> | <i>M. pyrifera</i> | <i>P. lepidophylla</i> |
| $q_{m\acute{a}x}$ [mol.g ⁻¹] | 30,11 | 11,46 | 31,88 |
| E [kJ.mol ⁻¹] | 3,54 | 2,89 | 2,36 |
| R ² | 0,91 | 0,57 | 0,79 |

Las capacidades máximas calculadas por el modelo de Langmuir dieron resultados muy congruentes con las curvas experimentales (Figura 18), con el siguiente orden de capacidad máxima de adsorción ($q_{m\acute{a}x}$) *P. lepidophylla* (71,94 mg.g⁻¹) > *U. pinnatifida* (34,60 mg.g⁻¹) > *M. pyrifera* (11,72 mg.g⁻¹). El coeficiente de afinidad de Langmuir (b) fue un orden de magnitud mayor para *U. pinnatifida* que para *P. lepidophylla*.

Para los materiales que ajustaron mejor al modelo de Freundlich (*M. pyrifera* y *U. pinnatifida*), los valores del parámetro n entre 0 y 1 indican una sorción favorable [7]. Por otra parte el parámetro K , relacionado con la capacidad, fue casi el doble para *U. pinnatifida*, lo que se condice con la mayor capacidad de este material.

El modelo D-R ajustó muy bien los datos experimentales de *U. pinnatifida* (R²=0,91). La energía media de enlace calculada a partir de este modelo fue de 3,54 kJ.mol⁻¹ para *U. pinnatifida*, y de 2,89 y 2,36 kJ.mol⁻¹ para *M. pyrifera* (R²=0,57) y *P. lepidophylla* (R²=0,79). Esto indica que la unión del metal es predominantemente física, lo que descartaría en un principio la complejación y el intercambio iónico como mecanismo de enlace [9].

En estudios de remoción de Cr(VI) a pH=2,0 por otros biomateriales las capacidades máximas reportadas fueron muy variadas. Las más bajas fueron similares a la de *U. pinnatifida* (34,6 mg.g⁻¹): 31,3 mg.g⁻¹ para el alga parda *Sargassum* sin tratamiento [8]; 37,7 mg.g⁻¹ para el microalga *N. oculata* [3]; 42,6 mg.g⁻¹ para el alga parda *S. filipendula* [1]. Ninguno de los materiales reportados presentó una capacidad máxima tan baja como la hallada para *M. pyrifera* (11,46 mg.g⁻¹).

La capacidad máxima de *P. lepidophylla* (71,94 mg.g⁻¹) fue mayor que la de estos y otros biomateriales: las bacterias del género *Bacillus* (60 mg.g⁻¹) y el alga parda *Sargassum* con tratamiento (58,4 mg.g⁻¹) [8]. Otros materiales mostraron capacidades muy superiores; es el caso de las algas pardas *S. muticum* [2] y *S. filipendula* [1], aunque estos dos últimos estudios se hicieron con el doble de biomasa en relación al volumen de solución y el de *S. filipendula* a una temperatura mayor (50 °C), lo que puede haber mejorado el desempeño.

En cuanto a las energías de sorción, en otros estudios de biosorción de Cr(VI) se reportan energías por debajo de los 8 kJ/mol, respaldando el carácter físico de la unión [5,10]

6.2. Isotermas de biosorción de Cr(III)

En la Figura 18 y la Tabla 10 se muestran las isotermas de biosorción de Cr(III) y los parámetros de los modelos de equilibrio para cada uno de los biomateriales. En la Figura 18 también se muestran las isotermas de biosorción de Cr para los sistemas de Cr(VI). Las curvas experimentales de biosorción de Cr(III) mostraron el siguiente orden de capacidad máxima: *M. pyrifer*a > *U. pinnatifida* > *P. lepidophylla*.

En los casos de *U. pinnatifida* y *M. pyrifer*a fue el modelo de Langmuir el que mejor representó los datos experimentales. La capacidad máxima calculada por este modelo fue mayor para *P. lepidophylla*, aunque los parámetros de Langmuir para esta isoterma no van a ser tenidos en cuenta porque no tienen relación con lo observado en las curvas; esto puede deberse a que el modelo no logra explicar las bajas capacidades obtenidas para los sistemas de menor concentración. La capacidad máxima de *U. pinnatifida* (27,70 mg.g⁻¹) fue muy similar a la obtenida experimentalmente. La capacidad máxima de *M. pyrifer*a fue menor (10,82 mg.g⁻¹), pero no tuvo relación con la curva experimental. Esto podría deberse a que no se llegó al plateau de saturación con este material.

El orden de afinidad por el Cr(III) (según el coeficiente de Langmuir (*b*)) fue: *U. pinnatifida* > *M. pyrifer*a >> *P. lepidophylla*.

Para *P. lepidophylla*, el modelo que mejor ajusto fue el de Freundlich, aunque el ajuste no fue demasiado bueno ($R^2=0,80$). Este modelo arroja la menor constante de Freundlich (*K*) para este material, lo que indica una baja capacidad para biosorber Cr(III). El parámetro de Freundlich *n*, relacionado con la intensidad de la biosorción, fue superior a 1 (1,097), cuando valores de *n* entre 0 y 1 indican que la sorción es favorable [F7].

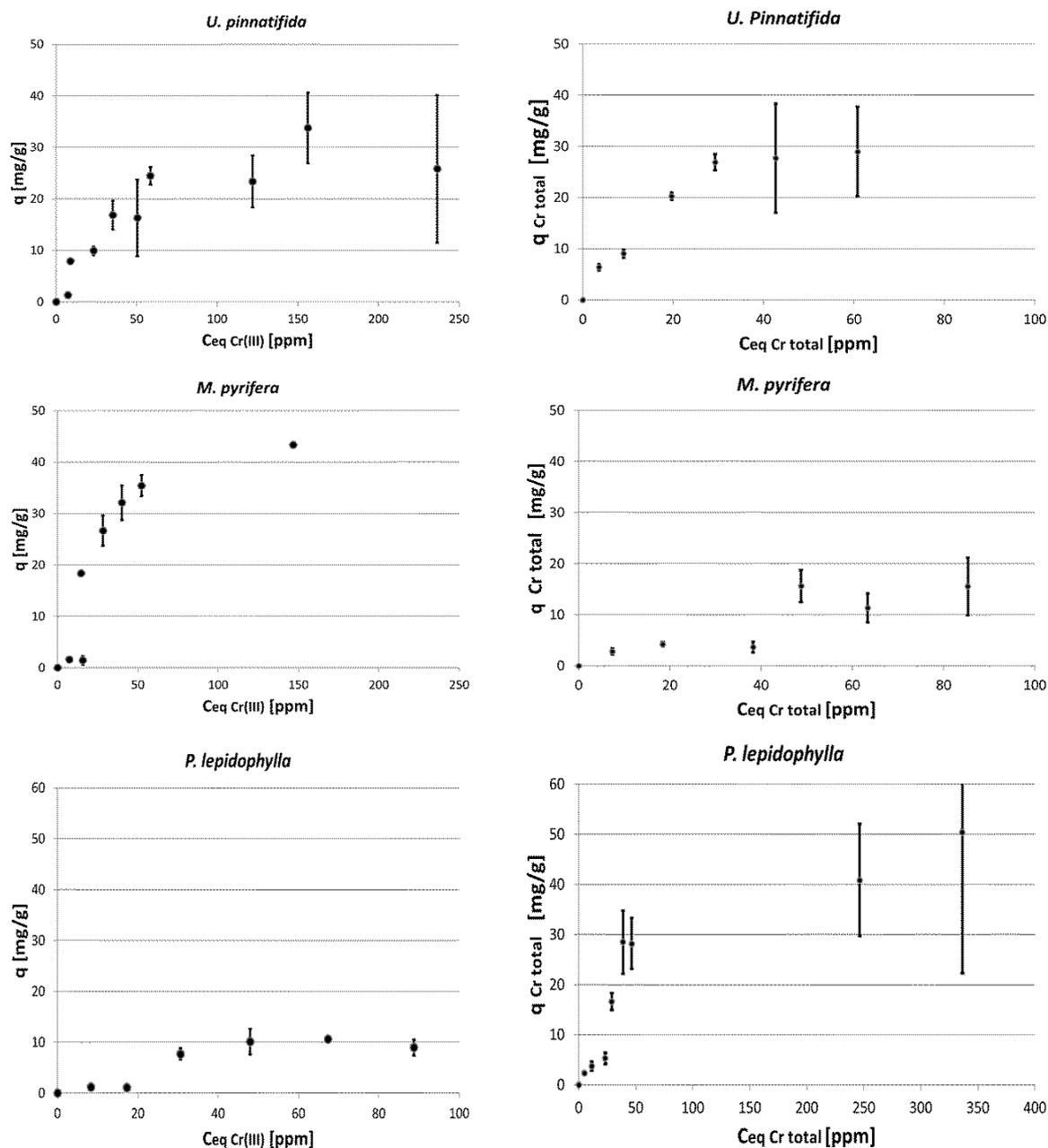


Figura 18. Isotermas de biosorción de Cr para los sistemas de Cr(III) (i) y de Cr(VI) (ii) para los tres biomateriales con tratamiento de $CaCl_2$. (Ensayo en lote: masa de biosorbente= 0,1 g; volumen= 100 mL; $pH_i = 2,00$; $T = 30^\circ C$; $t = 24$ hs).

En cuanto al modelo D-R, las energías de enlace calculada fueron de $2,36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para *U. pinnatifida* ($R^2 = 0,84$) y de $2,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para *M. pyrifera* ($R^2 = 0,68$) y *P. lepidophylla* ($R^2 = 0,77$), lo que indicaría que el fenómeno de sorción es predominantemente físico. El modelo describió muy bien la capacidad máxima experimental de los biomateriales: *M. pyrifera* ($47,72 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > *U. pinnatifida* ($27,12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > *P. lepidophylla* ($11,18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Tabla 10. Isotermas de biosorción de Cr(III)

| Isoterma de Langmuir | | | |
|---|-----------------------|-------------------|------------------------|
| | <i>U. pinnatifida</i> | <i>M. pyrifer</i> | <i>P. lepidophylla</i> |
| $q_{m\acute{a}x}$ [mg.L ⁻¹] | 27,70 | 10,82 | 30,21 |
| b [L.mg ⁻¹] | 0,041 | 0,020 | 0,005 |
| R ² | 0,86 | 0,84 | 0,72 |

| Isoterma de Freundlich | | | |
|-------------------------------|-----------------------|-------------------|------------------------|
| | <i>U. pinnatifida</i> | <i>M. pyrifer</i> | <i>P. lepidophylla</i> |
| n | 0,696 | 1,17 | 1,097 |
| K [L.g ⁻¹] | 0,951 | 0,251 | 0,099 |
| R ² | 0,724 | 0,605 | 0,80 |

| Isoterma D-R | | | |
|---|-----------------------|-------------------|------------------------|
| | <i>U. pinnatifida</i> | <i>M. pyrifer</i> | <i>P. lepidophylla</i> |
| $q_{m\acute{a}x}$ [mg.g ⁻¹] | 27,12 | 47,72 | 11,18 |
| E [kJ.mol ⁻¹] | 2,36 | 2,24 | 2,24 |
| R ² | 0,84 | 0,68 | 0,77 |

Comparar los resultados obtenidos con los de la bibliografía es difícil porque la mayoría de los estudios fueron llevados a cabo a pH 4-5, el pH óptimo para la biosorción de Cr(III), mientras que este trabajo se hizo a pH 2,0, pH al cual la biosorción es mínima. Sin embargo es posible decir que aún la menor $q_{m\acute{a}x}$ encontrada (11,18 mg.g⁻¹ para *P. lepidophylla*) fue superior a la informada para algunas bacterias y hongos.

La capacidad máxima obtenida para *U. pinnatifida* a pH 2,0 (27,12 mg.g⁻¹) fue bastante menor que la obtenida por Plaza Cazón a pH 4,0 [6] (36,9 mg.g⁻¹). La capacidad máxima experimental de *M. pyrifer* (47,72 mg.g⁻¹), en cambio, superó a la reportada por la misma autora a pH 4,0 (40,0 mg.g⁻¹), aunque no ocurrió lo mismo con la $q_{m\acute{a}x}$ calculada por el modelo de Langmuir (10,82 mg.g⁻¹). La capacidad máxima experimental de esta alga parda fue mayor a la de varios materiales a pH = 4-5 (la bacteria *S. noursei*, los hongos *C. tropicalis* y *R. arrhizus*, el alga parda *S. filipendula*, el alga verde *U. lactuca*, las algas rojas *P. palmata* y *P. lanosa*, la microalga *N. oculata* y las plantas *C. cinensis* y *H. splendens*), y menor a la de otros (las algas pardas *F. vesiculosus* y *F. spiralis*, las bacterias *Bacillus* y *R. opacus* y el líquen *P. tiliaceae*). Tanto las capacidades máximas como las referencias de estos trabajos pueden encontrarse en el Anexo I. Las afinidades informadas en la bibliografía fueron, en su mayoría, cercanas a las calculadas para las dos algas pardas.

La energía de unión calculada por el modelo D-R fue mucho menor a la calculada para *M. pyrifer* y *U. pinnatifida* en [6], donde el valor de entre 13 y 14 kJ/mol sugería un enlace químico; de todas maneras el pH en ese trabajo fue de 4, lo que permite explicar mecanismos y energías de unión distintas.

6.3. Análisis comparativo de las isotermas de biosorción de Cr para los sistemas de Cr(VI) y de Cr(III)

Comparando la biosorción de Cr en los sistemas de Cr(III) y de Cr(VI) para cada biomaterial (Figura 18), encontramos que la capacidad de biosorción de Cr(III) fue similar a la de Cr total en los sistemas de Cr(VI) para *U. pinnatifida*, mayor que la de Cr(VI) para *M. pyriferá* y menor para *P. lepidophylla*, mientras que la afinidad por el Cr en los sistemas de Cr(III) fue mayor que en los sistemas de Cr(VI) en los casos de *M. pyriferá* y *P. lepidophylla*, lo que explicaría que la cinética sea más rápida (resultados similares para *S. filipendula* en [1]).

La notable diferencia entre las capacidades de biosorción de Cr por *P. lepidophylla* cuando este se encuentra inicialmente como Cr(III) o como Cr(VI) sugiere que la biosorción por este material a pH 2 se da en gran medida por algún mecanismo que implica la biosorción de Cr(VI). El hecho de que este material sea el mejor reductor y el que más Cr(VI) remueve pero el que menos Cr(III) biosorbe, podría indicar que:

a) el material es capaz de biosorber Cr(VI) y Cr(III), siendo mayor la capacidad para biosorber Cr(VI); una vez biosorbido puede ser que parte del Cr(VI) se reduzca y sea liberado porque el material no es capaz de enlazarlo.

b) el material es capaz de biosorber Cr(III), pero el mismo no puede ser capturado de la solución eficientemente a pH tan bajo; en cambio sí puede ser biosorbido cuando es reducido sobre la biomasa (mecanismo de adsorción-reducción). Parte del Cr(III) biosorbido es retenido, mientras que una fracción es liberado a la solución. Esta opción es más coherente con las energías de enlace, casi iguales en ambas isotermas.

En el caso de *M. pyriferá*, en el que la biosorción de Cr(III) fue mayor que la de Cr(VI), todo indicaría que es posible que el material biosorba el Cr en la forma trivalente. En ese caso, la poca biosorción de Cr para los sistemas de Cr(VI) debería ser atribuida a que este material es un buen reductor.

En cuanto a las energías de enlace, para las dos isotermas estuvieron por debajo de los 8 kJ.mol⁻¹, indicando una interacción física. En las isotermas de Cr(VI), la energía de unión fue mayor a la de Cr(III) para *U. pinnatifida* y *M. pyriferá* (3,54 y 2,89 frente a 2,36 y 2,24 kJ.mol⁻¹, respectivamente). Esto permite suponer que existe biosorción de Cr(VI) además de la de Cr(III). En cambio para *P. lepidophylla* la energía de biosorción fue casi igual para los sistemas de Cr(VI) y Cr(III), lo que sugiere que el enlace es el mismo (Cr (III)).

En ninguno de los casos se alcanzan las concentraciones de Cr pautadas por los niveles guía (ni siquiera por los menos restrictivos: 0,1 ppm para irrigación y 1 ppm para bebida de ganado), pero es necesario tener en cuenta que la capacidad de los sistemas en lote es también función de la relación entre la masa de sorbente y el volumen de la solución, y que los sorbentes suelen usarse en columnas que tienen mayor capacidad debido al gradiente de concentraciones que generan.

6.4. Análisis del pH final

En la Figura 19 se ilustran los cambios de pH (dpH) para las isoterma de Cr(VI) y de Cr(III) de cada uno de los biomateriales, en función de la concentración inicial. No se usa la concentración final porque, en el caso de las isoterma de Cr(VI), nos encontramos con la dificultad de tener que decidir si graficar el Cr total o el Cr(VI), cuando no sabemos si los cambios de pH son originados por la biosorción de Cr, por la reducción del mismo o por ambos.

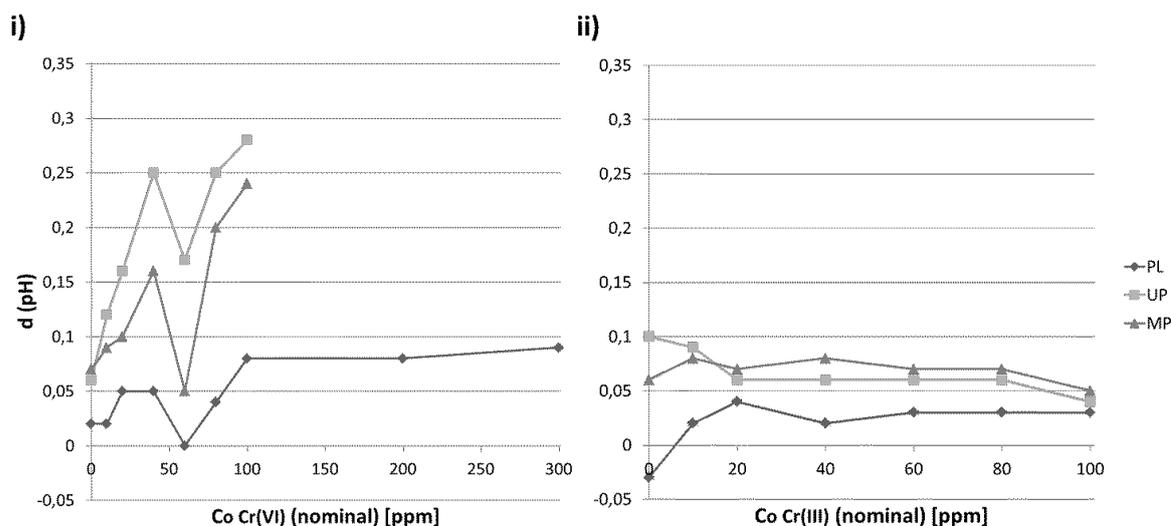


Figura 19. Cambios en el pH final para las distintas concentraciones de las isoterma de Cr(VI) (i) y Cr(III) (ii) por *P. lepidophylla* (PL), *U. pinnatifida* (UP) y *M. pyriferia* (MP). (Ensayo en lote: masa de biosorbente= 0,1 g; volumen= 100 mL; pH_i = 2,00; T = 30°C; t= 24 hs).

Las isoterma de Cr(VI) muestran - para los tres biomateriales - un aumento en el pH final a medida que aumenta la concentración de Cr; el aumento es más pronunciado para *U. pinnatifida* (dpH_{máx} = 0,28), le sigue *M. pyriferia* (dpH_{máx} = 0,24), y es bastante menor para *P. lepidophylla* (dpH_{máx} = 0,09), para la que se vuelve constante a partir del sistema de 100 ppm de concentración inicial. El aumento de pH no sigue el orden de capacidad de biosorción (*P. lepidophylla* > *U. pinnatifida* > *M. pyriferia*), ni el orden de porcentajes de Cr(III) remanentes en solución (*M. pyriferia* > *P. lepidophylla* > *U. pinnatifida*).

Las isoterma de Cr(III) presentaron un pH casi constante, que no superó el 5 % de aumento respecto al pH inicial de 2,00. Esto significa que el aumento en el pH de los sistemas de Cr(VI) no debería adjudicarse al proceso de biosorción de Cr(III), en cambio podría deberse a la reducción de Cr(III) sobre la biomasa o a la biosorción de Cr(VI).

En cuanto al pH final de los sistemas blanco (concentración inicial de 0 ppm), se ve que la presencia de las algas genera un pequeño aumento en el pH (de entre 0,05 y 0,1), que indica que la biomasa captura protones del medio. La presencia de *P. lepidophylla* no genera un cambio mayor de pH.

Las causas del cambio de pH son difíciles de determinar porque, como ya se dijo antes, es posible que haya varias reacciones y procesos ocurriendo en simultáneo.

Para los sistemas de Cr(III), se sabe que el ion en solución establece el siguiente equilibrio (Ecuación 28):



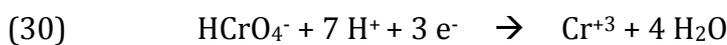
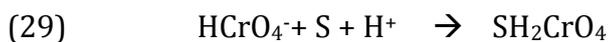
Durante la biosorción de Cr y por desplazamiento de este equilibrio siguiendo el principio de Le Châtelier, pueden liberarse o consumirse protones. Así, si la especie que está siendo biosorbida (o cuya biosorción es mayoritaria) fuera el Cr^{+3} , el pH aumentaría por consumo de protones a medida que el equilibrio se desplaza a la izquierda. De la misma manera, si la especie que se biosorbe fuera el CrOH^{+2} , el pH disminuiría [4].

La biosorción de Cr^{+3} , entonces, explicaría un pequeño aumento gradual del pH que se detiene cuando el material alcanza la capacidad máxima de biosorción. Este no es nuestro caso, porque el aumento de pH no acompaña un aumento en la cantidad de Cr biosorbida.

Por otra parte, el pH aproximadamente constante permite descartar el mecanismo de intercambio de protones, ya que este generaría una disminución de pH, indistintamente de si se biosorbe Cr^{+3} o CrOH^{+2} [4]. Además, el hecho de que la biomasa se encuentre tratada con CaCl_2 hace que sea más propensa a intercambiar iones Ca^{+2} , unidos más débilmente que los protones.

Si la solución inicial es de Cr(VI), debemos considerar los cambios de pH ocurridos por la biosorción de sus especies aniónicas, por la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en la superficie y por la liberación de la especie trivalente, así como también los equilibrios anteriores de esta especie en solución.

Como ya se mencionó antes, uno de los mecanismos más aceptados de interacción entre el Cr(VI) y distintos biosorbentes es el de adsorción-reducción propuesto por Yang [8]. En el mismo se propone que las especies aniónicas de Cr(VI) pueden biosorberse sobre sitios específicos en el biomaterial (Ecuación 29), pueden ser reducidas sobre el biomaterial por grupos adyacentes (Ecuación 30) y por último el Cr trivalente formado puede quedar unido a la biomasa o ser liberado a la solución (Ecuación 31) [4]:



donde S representa sitios de unión sobre la biomasa.

Ese mecanismo puede extenderse fácilmente a otras especies de Cr(VI) que puedan estar presentes en solución. A pH 2-6 las especies más abundantes son el HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. La reducción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ consume protones en número equivalente a la del HCrO_4^- (Ecuación 32) [5].



Las ecuaciones anteriores permiten ver el gran número de reacciones en las que se consumen protones y que permitirían explicar un aumento en el pH: la biosorción del Cr(VI), su reducción y la liberación del Cr(III) a la solución. Por otra parte, la liberación de los iones trivalentes y su hidrólisis (Ecuación 28) generaría protones revirtiendo en alguna medida el aumento de pH.

El intercambio protónico no parece ser un mecanismo de captura del Cr(VI). De todas maneras, si así lo fuera no resultaría posible determinar la estequiometría del intercambio a partir de los cambios de pH, ya que los protones participan de varias reacciones en simultáneo [4].

6.5. Intercambio de calcio

En la Figura 20 se observa la cantidad de milimoles de iones calcio (Ca^{2+}) liberados para cada sistema de las isotermas, transcurridas 24 horas. El Ca^{2+} liberado no muestra ninguna tendencia clara, si no que parecería permanecer constante para las distintas concentraciones iniciales de Cr(III) y de Cr(VI). Es más, para la isoterma de biosorción de Cr(III) por *U. pinnatifida*, los sistemas en los que hay Cr tienden a liberar menos iones que el blanco, quizás debido a la mayor fuerza iónica del medio.

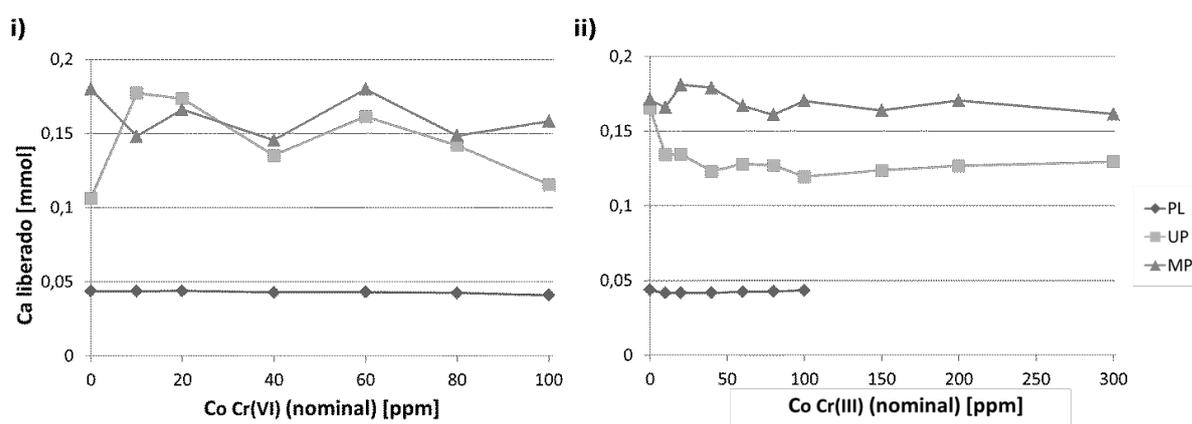


Figura 20. Intercambio de iones Ca^{2+} para las distintas concentraciones de las isotermas de Cr(VI) (i) y Cr(III) (ii) por *P. lepidophylla* (PL), *U. pinnatifida* (UP) y *M. pyriferia* (MP) tratadas con CaCl_2 0,2 M. (Ensayo en lote: masa de biosorbente= 0,1 g; volumen= 100 mL; $\text{pH}_i = 2,00$; $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 24$ hs).

Como las capacidades de biosorción de Cr son distintas para cada uno de

estos sistemas, se puede concluir que el enlace del Cr no se da por un mecanismo de intercambio iónico con los iones Ca^{+2} .

Por otra parte el intercambio de iones calcio en las algas pardas (*M. pyrifer*a y *U. pinnatifida*) fue mucho mayor y más variable ente sistemas que el de *P. lepidophylla*, lo que se explica si consideramos que las algas son intercambiadores naturales de iones.

6.6. Conclusiones

Una vez alcanzados los plateaus de saturación, existen en los sistemas finales distintas relaciones entre el Cr(III) y el Cr(VI) remanentes. Para *U. pinnatifida* y *M. pyrifer*a, se observó una concentración de Cr(VI) creciente en relación a la de Cr(III), que podría deberse a que se agota la capacidad para reducir Cr.

La bondad de los ajustes de los modelos varió de un material a otro y entre las isotermas de Cr(VI) y Cr(III).

Las isotermas de Cr(III) dieron un mejor ajuste con Langmuir para *M. pyrifer*a y *U. pinnatifida*, y con Freundlich para *P. lepidophylla*.

Las isotermas de los sistemas de Cr(VI) dieron un mejor ajuste con Langmuir para *U. pinnatifida* y *P. lepidophylla*, y con Freundlich para *M. pyrifer*a.

Las capacidades máximas de biosorción de Cr en los sistemas de Cr(VI) siguieron el siguiente orden: *P. lepidophylla* > *U. pinnatifida* > *M. pyrifer*a.

La afinidad de biosorción de Cr en los sistemas de Cr(VI) fue mayor para *P. lepidophylla* que para *U. pinnatifida*.

Las capacidades máximas experimentales de biosorción de Cr(III) fueron: *M. pyrifer*a > *U. pinnatifida* > *P. lepidophylla*. Las capacidades de biosorción de Cr(III) fueron comparables a las de otros biomateriales.

El orden de afinidad de los biomateriales por el Cr(III) fue: *U. pinnatifida* > *M. pyrifer*a >> *P. lepidophylla*.

La capacidad de biosorción de Cr en los sistemas de Cr(III) fue similar a la de los sistemas de Cr(VI) para *U. pinnatifida*, mayor que la de los sistemas de Cr(VI) para *M. pyrifer*a y menor que la de los sistemas de Cr(VI) para *P. lepidophylla*.

El mecanismo de biosorción de Cr en los sistemas de Cr(III) y Cr(VI) no parece involucrar intercambio iónico; las energías medias de enlace calculadas con el modelo D-R indican que podría tratarse de un proceso físico.

Durante la biosorción de Cr en los sistemas de Cr(VI) ocurre un aumento de pH que podría deberse a los procesos de biosorción de Cr(VI), reducción a Cr(III) y a la liberación del Cr(III) a la solución.

6.7. Bibliografía

1. Bertagnolli, C., da Silva, C., Guibal, E., (2014). Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. *Chemical Engineering Journal*, no. 237, (pp. 362-371).
2. González Bermúdez, Y., Rodríguez Ricoa, I.L., Guibal, E., Calero de Hoces, M., Martín-Larac, M.A., (2012). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga: application of statistical design for process optimization. *Chemical Engineering Journal*, no 183, (pp. 68– 76).
3. Kim, E.U., Park, S., Hong, H., Choi, Y., Yang, J., (2011). Biosorption of chromium (Cr(III)/Cr(VI)) on the residual microalga *Nannochlori oculata* after lipid extraction for biodiesel production. *Bioresource Technology*, no. 102, (pp. 11155–11160).
4. Kratochvil, D., Pimentel, P. y Volesky, B., (1998). Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environmental Science & Technology*, no. 32, (pp. 2693-2698).
5. Miretzky, P., Fernandez Cirelli, A., (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, (pp. 1–19).
6. Plaza Cazón, J., (2012). *Remoción de metales pesados empleando algas marinas*. (Tesis de Doctorado). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. La Plata, Argentina.
7. Srividya, K. y Mohanty, K., (2009). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*, (pp. 666-673).
8. Yang, A.L. y Paul Chen, J., (2008). Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum sp.*. *Bioresource Technlogy*, no. 99, (pp. 297-307).
9. Volesky, B., (2003). *Sorption and biosorption*. Montreal: BV Sorbex, Inc.
10. Moussavi, G., y Barikbin, B., (2010). Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, no. 162, (pp. 893-900).

7. Resultados y discusión: ANÁLISIS DE SUPERFICIE

Con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de los biomateriales estudiados, se realizaron espectroscopías FT-IR de cada uno de los materiales provenientes de los sistemas que contenían las máximas concentraciones de Cr y del sistema control.

Además de caracterizar los grupos funcionales presentes, la espectroscopía FT-IR permite suponer cuales grupos están o no vinculados al proceso de remoción, ya que la interacción con el metal puede generar un desplazamiento de los picos en el espectro [5]. Este desplazamiento puede hacer que se visualicen picos antes enmascarados por otros, o bien lo opuesto, que ciertos picos al ser desplazados queden ocultos tras picos mayores. Por otra parte, la aparición o desaparición de picos puede deberse a la transformación de los grupos funcionales por reacción química con el metal (por ejemplo durante la reducción a Cr(III)) [4].

Los espectros de absorción obtenidos se muestran en la Figura 21, y en las tablas 11-13 se especifican las longitudes de onda de los picos más representativos y los grupos funcionales a los que pueden ser atribuidos.

Los espectros de *U. pinnatifida* para la biosorción de Cr(VI) y de Cr(III) fueron muy similares entre sí. Se observa la aparición de un pico a 3747 cm⁻¹ que puede atribuirse a los estiramientos N-H u O-H de alcoholes o aminas. Al mismo tiempo, la biomasa cargada presenta una desaparición o enmascaramiento del pico presente en el control a 3448 cm⁻¹, que puede deberse a estos mismos grupos (Tabla 11).

Tabla 11. Número de onda (cm⁻¹) de los picos dominantes del espectro FT-IR para la biomasa sin cromo (control), cargada con Cr(VI) y cargada con Cr(III) de *U.pinnatifida*.

| <i>U. pinnatifida</i> | | | | |
|-----------------------|--------|---------|--|-------------|
| Control | Cr(VI) | Cr(III) | Grupo funcional | Referencias |
| - | 3747 | 3747 | O-H N-H | [2] |
| 3448 | | | -OH -NH ₂ | [1] [5] |
| 2926 | 2926 | 2936 | C-H -OH | [1] [4] |
| - | 2363 | 2367 | C-H H ₃ O ⁺ | [1] [2] |
| - | 1648 | 1648 | -CN (aminas) C=O (aldehídos y cetonas) | [1][2][6] |
| - | 1519 | 1517 | C=O N-H (aminas) | [1] [6] |
| - | 672 | - | -SO ₃ | [2] |

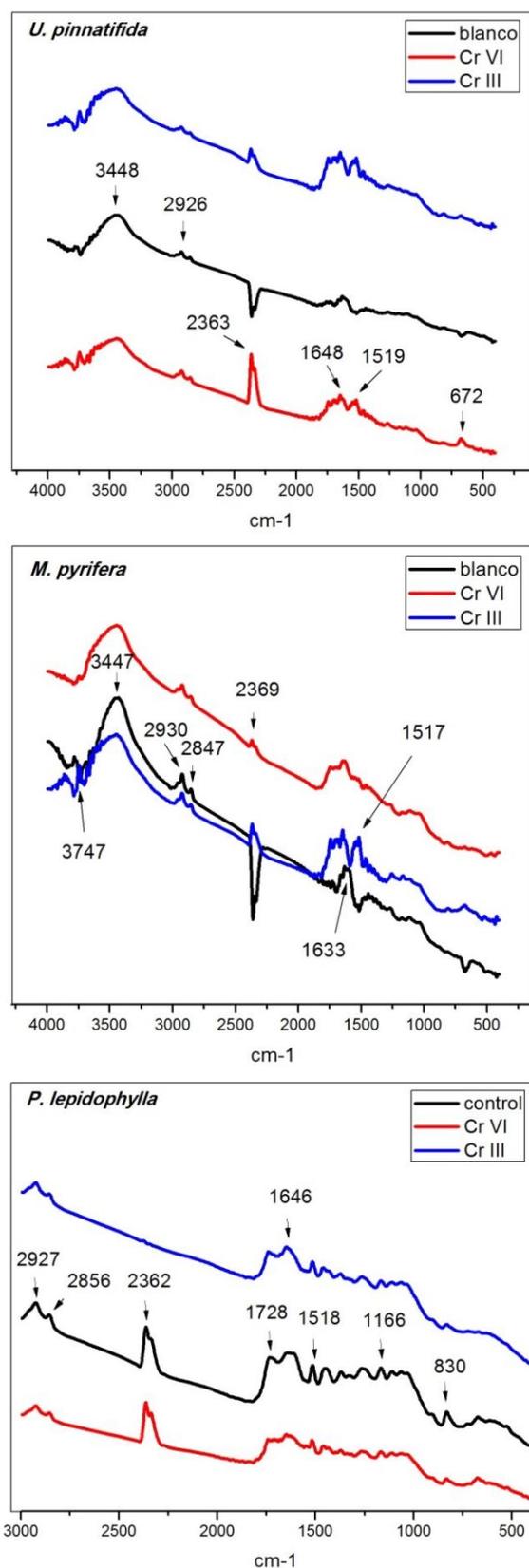


Figura 21. Espectros de absorbancia de FT-IR de cada uno de los biomateriales.

También se observa, tanto para Cr(VI) como para Cr(III), la presencia de picos en 2363-2367, 1648 y 1517-1519 cm⁻¹, ausentes en el control; el pico en 2363-2367 cm⁻¹ es atribuible a protones sobre la biomasa y los dos últimos a los estiramientos de los grupos carbonilo (C=O) de aldehídos y cetonas o a los estiramientos -CN y N-H de aminas.

Por último, en el espectro correspondiente a la biomasa en contacto con Cr(VI) se aprecia la aparición de un pico a 672 cm⁻¹ vinculado al grupo sulfonato característico de estas algas [11].

El análisis de los espectros de *M. pyrifera* arroja resultados similares. Tanto para el Cr(III) como para el Cr(VI), se observa un achatamiento en el pico de los alcoholes o aminas, presente en el control a 3447 cm⁻¹ (Tabla 12). También se observa un corrimiento en el pico de 1633 a 1648 cm⁻¹, y la aparición de un nuevo pico a 1517 cm⁻¹, atribuibles tanto a cambios en la absorción de los grupos carbonilos como de los grupos amino. Para la biomasa cargada con Cr(VI), al igual que para *U. pinnatifida*, se observa la aparición de un pico a 674 cm⁻¹ asociado a los grupos sulfonato.

Tabla 12. Números de onda (cm⁻¹) de los picos dominantes del espectro FT-IR para la biomasa de *M. pyrifera* sin cromo (control) y cargada con Cr en sistemas de Cr(VI) y Cr(III).

| <i>M. pyrifera</i> | | | | |
|--------------------|--------|---------|---|-------------|
| Control | Cr(VI) | Cr(III) | Grupo funcional | Referencias |
| 3782 | 3747 | 3747 | O-H N-H | [2] |
| 3447 | - | - | -OH (hidroxilos) C-H -NH (aminas) | [1] [2] [4] |
| 2930 | 2926 | - | C-H | [1] [4] |
| 2847 | 2862 | - | C-H | [1] |
| - | 2396 | 2367 | C-H H ₃ O ⁺ | [1] [2] |
| 1633 | 1648 | 1648 | N-H C=O (aldehídos y cetonas) | [1] [2] [6] |
| - | 1517 | 1517 | C=O N-H | [1] [6] |
| - | 674 | - | -SO ₃ | [2] |

Varios autores reportaron la aparición de los picos de los grupos carbonilo y la desaparición de los picos de los grupos alcoholes como una evidencia de que la reducción de Cr(VI) a Cr(III) es ocasionada por la oxidación de alcoholes a aldehídos o cetonas [3, 14]. Sin embargo, el hecho de que los cambios observados en estos picos ocurrieran por igual en sistemas de Cr(VI) y Cr(III) no permite confirmar (ni tampoco refutar) esta hipótesis, ya que el Cr(III) no es oxidante. Lo que si puede inferirse es que, para las dos algas pardas, tanto los grupos carbonilo como amino y alcohol están involucrados en la remoción de Cr(VI) y Cr(III), mientras que los grupos sulfonato contribuyen a la remoción sólo cuando está presente la forma hexavalente. Estos resultados son respaldados por trabajos previos que indican que los grupos alcohol, sulfonato y amino pueden contribuir a la biosorción de cationes metálicos [3, 15, 14] y de que los complejos aniónicos metálicos se unen muy eficientemente a biomasa con abundantes grupos amino [9]. Precisamente, otros autores han vinculado la biosorción de Cr(VI) a pH ácido (pH=1,0) con los grupos amino (en escamas de pescado [13]) y también con los grupos hidroxilo (en cáscaras de pistacho [7]). También la contribución de los grupos amino en la biosorción de Cr(III) por *U. pinnatifida* y *M. pyrifera* ha sido reportada antes [11].

Por otra parte, la participación de los grupos sulfonato había sido informada en la biosorción de Cr(III) por *U. pinnatifida* (y no por *M. pyrifera*) a valores mayores de pH [11]. No obstante, en el presente trabajo no se encontró participación de estos grupos en la biosorción de Cr(III) aunque los resultados sugieren que esos grupos participan en la remoción de la forma hexavalente por la biomasa de las dos especies de algas.

En el caso de *P. lepidophylla* (Tabla 13) se observa la desaparición del grupo carbonilo en la biomasa cargada con Cr(VI); en el caso de la biomasa con Cr(III),

el pico correspondiente a ese grupo está desplazado respecto del control (ver Tabla 12). Para el sistema cargado con Cr(III), también se observa la aparición de un pico a 1646 cm^{-1} atribuible a los carbonilos, o bien a las aminas. Por otra parte, un pico presente en el control a 830 cm^{-1} y que podría ser ocasionado por la presencia de aminas o grupos sulfonato, no se aprecia en los espectros de la biomasa cargada con Cr, independientemente de su estado de oxidación.

Tabla 13. Números de onda (cm^{-1}) de los picos dominantes del espectro FT-IR para la biomasa de *P. lepidophylla* sin cromo (control) y cargada con Cr en sistemas de Cr(VI) y Cr(III).

| <i>P. lepidophylla</i> | | | | |
|------------------------|--------|---------|----------------------------------|---------------|
| Control | Cr(VI) | Cr(III) | Grupo funcional | Referencias |
| 2927 | 2926 | 2927 | C-H | [1] [10] |
| 2858 | 2858 | 2858 | C-H | [1] |
| 2362 | 2365 | - | C-H | [1] [13] |
| | | | H ₃ O ⁺ | |
| 1728 | - | 1742 | C=O | [1] [14] |
| - | - | 1646 | C=O | [1] [13] [12] |
| | | | (aldehídos y cetonas) | |
| 1518 | 1517 | 1517 | C=O | [12] |
| 1166 | 1166 | 1168 | C-N (aminas) | [10] |
| | | | -SO ₃ | |
| 830 | - | - | N-H (aminas) | [10] |
| | | | -SO ₃ (ac. sulfónico) | [3] |

A partir de estos datos es posible concluir que los grupos carbonilo, amino y sulfonato pueden ser responsables de la biosorción de Cr(III) y de la remoción de Cr(VI) por biomasa de *P. lepidophylla*.

En ninguno de los espectros se observan los picos característicos de los grupos carboxílicos, que suelen ser descriptos como los principales responsables de la biosorción de cationes metálicos [6, 11, 3], aún cuando se sabe que estos grupos están presentes en los biomateriales estudiados [11]. Es posible que estos picos se encuentren enmascarados por otros picos, o que a pH tan ácido los grupos carboxilo, completamente protonados, no participen de la unión (y por lo tanto no sean desenmascarados por un corrimiento).

El pH óptimo de biosorción de Cr(III) ronda 4,5, ya que a este pH los grupos carboxílicos están en su mayoría cargados negativamente y pueden unir cationes metálicos; a valores de pH más bajo cobra importancia la contribución de los grupos sulfonato, cuyos pKa son menores (1,0-2,5) [8]. El pH óptimo para la biosorción de Cr(VI), en cambio, es de 2,0, pH al cual los grupos amino y carboxilo se encuentran protonados [8].

7.1. Conclusiones sobre los análisis de superficie

Los grupos carbonilo, amino y alcohol están involucrados en la remoción de Cr(VI) y Cr(III) por las biomasa de *U. pinnatifida* y *M. pyrifer*, mientras que los

grupos sulfonato solamente contribuyen a la remoción cuando es el Cr(VI) la especie presente.

Los grupos carbonilo, amino y sulfonato pueden ser responsables de la biosorción de Cr(III) y la remoción de Cr(VI) por la biomasa de *P. lepidophylla*.

Existen sobre los biomateriales grupos reductores que pueden ser responsables de la reducción de Cr(VI) a Cr(III).

7.2. Bibliografía

1. Ashokkumar, R. y Ramaswamy, M., (2014). Phitochemical screening by FTIR spectroscopic analysis of leaf extracts of selected Indian medicinal plants. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, vol. 3, no. 1, (pp. 395-406).
2. Baig, J.A., Kazi, T.G., Shah, A.Q., Kandhro, G.A. y Afridi, H.I., (2010). Biosorption studies on powder of stem of *Acacia nilotica*: removal of arsenic from surface water. *Journal of hazardous materials*, no. 178, (pp. 941-948).
3. Bertagnolli, C., da Silva, C., Guibal, E., (2014). Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. *Chemical Engineering Journal*, no. 237, (pp. 362-371).
4. Hubbe; M.A., Hasan, S.H., Dducoste, J.J., (2011). Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. *BioResources*, vol. 6, no.2.
5. Kim, E.U., Park, S., Hong, H., Choi, Y., Yang, J., (2011). Biosorption of chromium (Cr(III)/Cr(VI)) on the residual microalga *Nannochlori oculata* after lipid extraction for biodiesel production. *Bioresource Technology*, no. 102, (pp. 11155–11160).
6. Memon, J.R., Memon, S.Q., Bhangar, M.I., Khuhawar, M.Y., (2008). Banana peel: a green and economical sorbent for Cr III removal. *Pa. J. Anal. Environmental Chemical*, no. 1, (pp. 20-25)
7. Moussavi, G. y Barikbin, B., (2010). Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, no. 162, (pp. 893-900).
8. Murphy, V., Hughes, H., McLoughlin, P., (2007). Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. *Science Direct*, (pp. 1128-1134).
9. Niu, H. y Volesky, B., (2001). *Biosorption of anionic metal complexes*.
<http://www.mcgill.ca/biosorption/biosorption.htm>.
10. Noussavi, G. y Barikbin, B., (2010). Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, no. 162, (pp. 893-200).
11. Plaza Cazón, J., (2012). Remoción de metales pesados empleando algas marinas. (Tesis de Doctorado). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. La Plata, Argentina.
12. Sari, A., Uluozlü, Ö. D. y Tüzen, M. (2011). Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia genuflexa*) biomass. *Chemical Engineering Journal*, no. 167, (pp. 155-161).
13. Srividya, K. y Mohanty, K., (2009). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*, (pp. 666-673).
14. Yang, A. L. y Paul Chen, J., (2008). Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum sp.*. *Bioresource Technology*, no. 99, (pp. 297-307).
15. Volesky, B., (2003). *Sorption and biosorption*. Montreal: BV Sorbex, Inc.

8. CONCLUSIONES GENERALES

La cinética de remoción de Cr(VI) es rápida para la biomasa de *U. pinnatifida* (alcanza el equilibrio en 13 horas) y moderada para las biomásas de *M. pyrifer* y *P. lepidophylla* (24 horas)

Las cinéticas de biosorción de Cr en sistemas de Cr(VI) fueron de pseudo-primer orden, siendo probablemente la reducción de Cr(VI) a Cr(III), la etapa limitante de la velocidad

La biomasa de *M. pyrifer* mostró una importante capacidad reductora pero con muy baja biosorción

La biomasa de *U. pinnatifida* fue el material que mostró mayor capacidad de biosorber Cr a bajas concentraciones (hasta 60 ppm) y, además, mostró una capacidad moderada de reducir Cr(VI)

La biomasa de *P. lepidophylla* tuvo la mayor capacidad para biosorber Cr a altas concentraciones (a partir de 80 ppm) y una alta capacidad de reducción de Cr(VI)

Los grupos carbonilo, amino y alcohol parecen estar involucrados en la biosorción de Cr, tanto en los sistemas de Cr(VI) y de Cr(III), por biomásas de *U. pinnatifida* y *M. pyrifer*, mientras que los grupos sulfonato parecen contribuir a la biosorción cuando está presente la forma hexavalente

Los grupos carbonilo, amino y sulfonato parecen ser responsables de la biosorción de Cr, tanto en sistemas de Cr(VI) y de Cr(III), por biomasa de *P. lepidophylla*

La aplicación del tratamiento de CaCl₂ 0,2 M no generó grandes cambios en la velocidad ni en la capacidad de remoción de Cr(VI) y de Cr(III), aunque en cualquier caso es conveniente porque aumenta la resistencia de los biomateriales

Resumiendo, los tres biomateriales estudiados – *U. pinnatifida*, *M. pyrifer* y *P. lepidophylla* - son capaces de disminuir la concentración de Cr(VI) de una solución, por una combinación de dos procesos: reducción de Cr(VI) a Cr(III) y biosorción de Cr; estos procesos ocurren en distinto grado dependiendo del biomaterial.

Las capacidades para remover Cr(VI) (por biosorción o por reducción) de las biomásas siguieron los siguientes órdenes:

- *M. pyrifera* > *U. pinnatifida* > *P. lepidophylla* a bajas concentraciones (hasta 20 ppm)
- *P. lepidophylla* > *M. pyrifera* > *U. pinnatifida* a concentraciones superiores

Las capacidades máximas de biosorción de Cr de las biomásas siguieron el siguiente orden: *P. lepidophylla* > *U. pinnatifida* > *M. pyrifera*.

Como conclusión general de este trabajo, se ha comprobado la posibilidad de utilizar biomásas de algas pardas *U. pinnatifida* y *M. pyrifera* y de la planta *P. lepidophylla* para la remoción de Cr(VI) de efluentes, siendo la última más adecuada para retener Cr. Una de las ventajas para el uso de este método de tratamiento de efluentes con Cr(VI) es que se usan materiales de bajo costo aunque de diferente disponibilidad: la última es una planta nativa de la puna mientras que las dos primeras son residuos abundantes y sin ningún uso alternativo, provenientes de las costas del sur de nuestro país.

9. Posibles extensiones del presente trabajo

Estudiar el efecto de la dosis de biosorbente sobre la capacidad de remoción de Cr(VI) en sistemas de lote.

Estudiar la capacidad de remoción en sistemas multicomponentes, en presencia de otros iones posiblemente presentes en un efluente real

Estudiar la remoción de Cr(VI) en continuo: obtención de las curvas de ruptura

Estudiar posibles eluyentes para la recuperación posterior del metal y evaluar el efecto de la elución sobre los biomateriales para su eventual reutilización. Estudiar la eficiencia como función del número de ciclos de sorción desorción.

Determinar la especiación del Cr(VI) ligado a la biomasa mediante análisis de superficie.

Anexo 1.

Tabla 1. Tabla comparativa de las afinidades y capacidades de biosorción de Cr(III) por distintos biomateriales.

| Naturaleza del biosorbente | Biosorbente | pH | m.V ⁻¹ (g.L ⁻¹) | q _{máx} (mg.g ⁻¹) | b (L.mg ⁻¹) | Referencias |
|--|------------------------------|------------|--|--|-------------------------|---------------------------|
| Líquén | <i>Parmelia tiliaceae</i> | 5,0 | - | 52,0 | 0,010 | Uluozlu y col., 2008 |
| Planta | <i>Citrus cinensis</i> | 4,0 | - | 40,0 | 0,220 | Pérez Marín y col., 2009 |
| Planta (musgo) | <i>Hylocomium splendens</i> | 5,0 | - | 41,6 | 0,030 | Sari y col., 2008 |
| Bacteria | <i>Rhodococcus opacus</i> | 6,0 | - | 72,8 | 0,021 | Bueno y col., 2008 |
| Alga parda | <i>Fucus vesiculosus</i> | 4,5 | - | 62,9 | 0,036 | Murphy y col., 2008 |
| Alga parda | <i>Fucus spiralis</i> | 4,5 | - | 60,8 | 0,034 | Murphy y col., 2008 |
| Alga verde | <i>Ulva lactuca</i> | 4,5 | - | 36,9 | 0,038 | Murphy y col., 2008 |
| Alga verde | <i>Ulva sp.</i> | 4,5 | - | 53,0 | 0,027 | Murphy y col., 2008 |
| Alga roja | <i>Palmaria palmata</i> | 4,5 | - | 29,6 | 0,095 | Murphy y col., 2008 |
| Alga roja | <i>Polysiphonia lanosa</i> | 4,5 | - | 33,8 | 0,026 | Murphy y col., 2008 |
| Alga parda | <i>Undaria pinnatifida</i> | 4,0 | 10 | 36,9 | 0,026 | Plaza Cazón, 2012 |
| Alga parda | <i>Macrocystis pyrifera</i> | 4,0 | - | 40,0 | 0,030 | Plaza Cazón, 2012 |
| Bacteria | <i>Bacillus</i> | - | - | 118 | - | Brierley y cl., 1993 |
| Bacteria | <i>Streptomyces noursei</i> | - | - | 1,8 | - | Mattuschka y col., 1993 |
| Levaduras | <i>Candida tropicalis</i> | - | - | 4,6 | - | Mattuschka y col., 1993 |
| Hongo | <i>Rhizopus arrhizus</i> | - | - | 31 | - | Tobin y col., 1984 |
| Alga (residuo de la extracción de alginato) | <i>Sargassum Filipendula</i> | 3,0 (T=50) | 2 | 53,8 | 1,13 | Bertagnolly y col., 2014. |
| | | 3,0 (T=20) | 2 | 33,0 | 3,20 | |
| Microalga (residuo de la elaboración de biodiesel) | <i>Nannochloris oculata</i> | 5,0 | 1 | 31,7 | 0,045 | Kim y col., 2011 |

Tabla 2. Tabla comparativa de las afinidades y capacidades de biosorción de Cr(VI) por distintos biomateriales.

| Naturaleza del biosorbente | Biosorbente | pH | m.V ⁻¹ (g.L ⁻¹) | q _{máx} (mg.g ⁻¹) | b (L.mg ⁻¹) | Referencias |
|--|------------------------------|------------|--|--|-------------------------|---------------------------|
| Bacteria | <i>Bacillus</i> | | | 60 | | Brierley y col., 1993 |
| Alga parda (residuo de la extracción de alginato) | <i>Sargassum Filipendula</i> | 2,0 (T=50) | 2 | 129,6 | 0,019 | Bertagnolly y col., 2014. |
| | | 2,0 (T=20) | 2 | 42,6 | 0,050 | |
| Alga parda | <i>Sargassum muticum</i> | 2,0 (T=20) | 2 | 196,1 | 0,02 | Bermúdez y col., 2012. |
| | | 2,0 (T=50) | 2 | 185,2 | 0,03 | |
| Alga parda | <i>Sargassum</i> sp. | 2,0 (s/t) | 3 | 31,3 | 0,013 | Yang y col., 2008 |
| | | 2,0 (c/t) | 3 | 58,4 | 0,042 | |
| Microalga (residuo de la elaboración de biodiesel) | <i>Nannochloris oculata</i> | 2,0 | 1 | 37,7 | 0,0102 | Kim y col., 2011 |

Notas:

Los trabajos en los cuales no se diferenciaron Cr(III) y Cr(VI) en solución y que, consecuentemente, evaluaron erróneamente la capacidad de sorción, no fueron incluidos en esta revisión cuando pudieron ser identificados.

Las capacidades de biosorción indicadas no son necesariamente las máximas, ya que no en todos los trabajos se determinaron las condiciones de óptimo desempeño.

(m.V⁻¹) se refiere a la relación entre la masa de biosorbente y el volumen de solución en los ensayos en lote.

Los datos faltantes (pH, relación m/V) no se especificaban en los trabajos.

La biomasa no necesariamente se encontraba en su estado natural. En la mayoría de los casos, no se especificaron aquí los pretratamientos. (s/t) y (c/t) indican sin y con tratamiento, respectivamente, cuando fue la variable de mayor interés.