

2011

“Aplicación de técnicas de biorremediación para el tratamiento de residuos industriales con alto contenido de metales pesados”

Ing. Nadia Yagnentkovsky

Tesis Doctoral





UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química

Trabajo de Tesis Doctoral

“Aplicación de técnicas de biorremediación para el
tratamiento de residuos industriales con alto
contenido de metales pesados”

Ing. Nadia Yagnentkovsky

Tesista

Dra. Marisa R. Viera

Directora

Año 2011



“Aplicación de técnicas de biorremediación para el
tratamiento de residuos industriales con alto
contenido de metales pesados”

El presente trabajo de tesis, para optar al título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, fue realizado en el Centro de Investigaciones y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, con el financiamiento del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Tesista: Ing. Nadia Yagnentkovsky

Directora: Dra. Marisa R. Viera

Año 2011

A mamá, papá, Lú y Bar

A mis abuelos

A Gus

Agradecimientos

A mi Directora de Tesis, la Dra. Marisa Viera, por su dedicación, por haber aceptado dirigirme y darme la oportunidad de realizar mi tesis doctoral.

Al Dr. Edgardo Donati, por permitirme trabajar en su grupo de investigación, aportar sus conocimientos a este trabajo y por las oportunidades que me ha brindado para desarrollar mi formación científica.

Al Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI) y a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata por permitirme llevar a cabo mis estudios de postgrado. Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por el financiamiento económico brindado.

A todos mis compañeros del laboratorio, por los momentos y horas de trabajo que hemos compartido a lo largo de esta etapa. Un especial agradecimiento a Fedé, por su predisposición para ayudarme a resolver todo tipo de problemas. A Pame, por alentarme e incentivar me siempre en mi profesión. A Juli, Iane y Luciene, por la amistad que nos une a pesar de la distancia.

A los integrantes del Cindefi, por el trato amable que han tenido conmigo y ayudarme siempre que lo he necesitado. Especialmente a Lore, por toda su ayuda y aliento durante la escritura de este trabajo.

A los Dres José Manuel Gómez y Domingo Cantero, por recibirme en su grupo de trabajo y tratarme tan amablemente durante mi estadía en Cádiz. A la Dra. Gema Cabrera Revuelta, por su dedicación en mi trabajo de tesis y contención durante esa etapa. A los integrantes del departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz, por su cariño y por los lindos momentos compartidos. Un agradecimiento muy especial a Belén, Cristina y Martín por la compañía y la amistad.

A mis amigos, que me acompañan a pesar de la distancia. A Gabi, por ayudarme y alentarme siempre. A Cin y Naty, por la amistad que nos une después de tantos años. A Mari, Ceci B. y Gise, por el cariño y apoyo constante. A Agus, Ceci y Vicky, por los consejos y la contención en todo momento.

A mi familia, por estar siempre a mi lado, especialmente a mi abuela "Chita", a mis cuñados, a mis tíos, primos y a mi sobrina.

A mi papá, por enseñarme la importancia del estudio, incentivar me y confiar siempre en que lograría toda meta propuesta.

A mi mamá, por su apoyo incondicional, su ejemplo de lucha constante, por enseñarme que ni en los peores momentos debo bajar los brazos. Por su compañía en cada momento de mi vida.

A mis hermanas, Lú y Bar, por la alegría, por confiar siempre en mí, por apoyarme incondicionalmente y contenerme en cada momento.

A Gus, por el aliento constante, por apoyar mis decisiones y cuidarme tanto. Por su amor incondicional a lo largo de estos años.

“Cuando nuestras actitudes superan nuestras habilidades, aún lo imposible se hace posible.”

John Maxwell

LISTA DE ABREVIATURAS

Bact= bacterias

cm = centímetro

COD = carbono orgánico disuelto

d = día

g = gramo

g = fuerza g

h = hora

L = litro

mg = miligramo

min = minuto

mL = mililitro

mm = milímetro

mmol = milimol

mS = miliSiemens

μm = micrómetro

N = concentración normal [eq L⁻¹]

nm = nanómetro

p/v = peso/volumen

rpm = revoluciones por minuto

v/v = volumen/volumen

vvm = volúmenes de aire por volumen de líquido por minuto

°C = grados centígrados

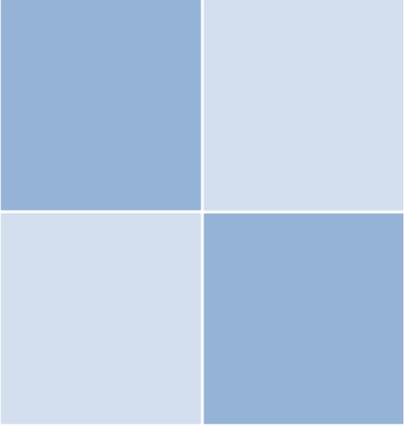
INDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL	2
1.1 INTRODUCCIÓN.....	2
1.1.1 Contaminación por metales pesados	2
1.1.2 Tratamiento de residuos industriales contaminados con metales pesados.....	6
1.2 OBJETIVOS	12
1.3 PLAN DE TRABAJO.....	13
CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS INDUSTRIALES	15
2.1 INTRODUCCIÓN.....	15
2.2 MATERIALES Y MÉTODOS	16
2.2.1 Origen de los residuos	16
2.2.2 Caracterización fisicoquímica	16
2.2.3 Extracción secuencial	19
2.2.4 Ensayo de toxicidad.....	20
2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
2.3.1 Caracterización del residuo de galvanizado.....	23
2.3.2 Caracterización del residuo de cromado.....	28
2.4 CONCLUSIONES.....	32
CAPÍTULO 3: LIXIVIACIÓN DE METALES PESADOS CONTENIDOS EN RESIDUOS INDUSTRIALES	35
3.1 INTRODUCCIÓN.....	35
3.2 MATERIALES Y MÉTODOS	39
3.2.1 Residuos industriales.....	39
3.2.2 Lixiviación abiótica con ácido sulfúrico comercial.....	39
3.2.3 Biolixiviación en sistema de lote	39

3.2.3.1 Microorganismos y medio de cultivo empleados	39
3.2.3.2 Biolixiviación con <i>A. ferrooxidans</i> y <i>A. thiooxidans</i>	40
3.2.4 Lixiviación de residuos en columna.....	41
3.2.4.1 Generación de ácido sulfúrico por <i>A. thiooxidans</i> inmovilizado ..	41
3.2.4.2 Lixiviación de los residuos con el bioácido generado en columna	42
3.2.4.3 Producción de ácido en reactor de tanque agitado con bacterias azufre-oxidantes en suspensión y lixiviación del residuo de cromado empleando columna empacada	43
3.2.5 Métodos analíticos empleados.....	41
3.2.6 Determinación de la concentración celular.....	441
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.3.1 Lixiviación en lote del residuo proveniente de una planta de galvanizado .	45
3.3.1.1 Lixiviación abiótica con ácido sulfúrico comercial	45
3.3.1.2 Biolixiviación empleando <i>A. ferrooxidans</i> y <i>A. thiooxidans</i>	47
3.3.2 Lixiviación en lote de un residuo procedente de un proceso de cromado..	57
3.3.2.1 Lixiviación abiótica con ácido sulfúrico comercial	57
3.3.2.2 Biolixiviación con <i>A. ferrooxidans</i> y <i>A. thiooxidans</i>	58
3.3.3 Lixiviación en columna.....	66
3.3.3.1 Inmovilización de <i>A. thiooxidans</i> sobre perlas de azufre y generación de acido	66
3.3.3.2 Lixiviación en columna del residuo proveniente de una planta de galvanizado con el ácido biogenerado	70
3.3.3.3 Lixiviación en columna del residuo procedente de un proceso de cromado	76
3.3.3.4 Lixiviación del residuo procedente del proceso de cromado mediante ácido generado por <i>A. thiooxidans</i> en suspensión	78
3.4 CONCLUSIONES	80

CAPÍTULO 4: RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS POR BIOSORCIÓN	83
4.1 INTRODUCCIÓN	83
4.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	91
4.2.1 Preparación del biosorbente	91
4.2.2 Influencia de los iones calcio y sodio en la estructura del alga.....	92
4.2.3 Experiencias de adsorción con soluciones monometálicas de Zn(II), Ni(II) y Cr(III)	94
4.2.4 Experiencias con lixiviados reales.....	96
4.2.4.1 Lixiviado del residuo de la planta de galvanizado.....	96
4.2.4.2 Lixiviado del residuo del proceso de cromado.....	96
4.2.5 Parámetros obtenidos a partir de las curvas de ruptura	97
4.2.6 Modelos aplicados	99
4.2.6.1 Modelo de Thomas	99
4.2.6.2 Modelo de Yoon y Nelson	100
4.2.6.3 Modelo de Dosis-Respuesta	101
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	102
4.3.1 Estudio del desplazamiento de los iones sodio y calcio	102
4.3.2 Determinación de la cantidad de calcio para contrarrestar el efecto del ion sodio.....	103
4.3.3 Experiencias con soluciones monometálicas de Zn(II), Ni(II) y Cr(III)	105
4.3.3.1 Adsorción de Zn(II) en columnas.....	106
4.3.3.2 Adsorción de Ni(II) en columnas	111
4.3.3.3 Adsorción de Cr(III) en columnas	116
4.3.4 Experiencias con lixiviados reales.....	124
4.3.4.1 Lixiviado proveniente de planta de galvanizado	124
4.3.4.2 Lixiviado proveniente de un proceso de cromado.....	135
4.4 CONCLUSIONES	140

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES GENERALES.....	143
BIBLIOGRAFIA.....	147
ANEXO.....	159
Espectroscopia de absorción atómica.....	159
Espectroscopia de emisión atómica (EEA).....	161



Introducción general

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 INTRODUCCIÓN

1.1.1 Contaminación por metales pesados

La denominación “metal pesado”, a pesar de ser controvertida, por imprecisa, es empleada ampliamente en el ámbito científico. Los elementos comprendidos bajo esta denominación presentan como característica en común una elevada densidad¹. Según la definición más difundida, metal pesado es aquel elemento que tiene una densidad igual o superior a 5 g cm^{-3} cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos) que en concentraciones bajas pueden dañar los seres vivos y tienden a acumularse en la cadena alimentaria². Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0,1% y casi siempre menor del 0,01%. Junto a estos metales pesados existen otros elementos químicos que, aunque son metales ligeros o no metales, se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados; es éste el caso del arsénico, boro, bario y selenio.

Dentro de los metales pesados se distinguen dos grupos:

- *Oligoelementos o micronutrientes*: son aquellos requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza, por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral de concentración se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo se encuentran: arsénico, boro, cobalto, cromo, cobre, molibdeno, manganeso, níquel, selenio y cinc.
- *Metales pesados sin función biológica conocida*, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Ellos son, principalmente: cadmio, mercurio, plomo, antimonio y bismuto.

La toxicidad de los metales pesados está relacionada con su acción directa sobre los seres vivos, a través del bloqueo de las actividades biológicas, causando daños irreversibles en los diferentes organismos. El bloqueo de canales, la reacción de los cationes metálicos con sitios aniónicos de la pared de la membrana, o la capacidad de los metales pesados de atravesar las membranas celulares claramente constituyen un factor crítico en muchas de sus acciones tóxicas. Además, la transferencia de los metales a través de la membrana también pueden estar implicados en su absorción, distribución en el cuerpo, y la excreción, y por lo tanto la transferencia a través de la membrana ayuda a determinar la toxicocinética de metal.

Debido a su alta afinidad por las proteínas y muchas otras moléculas biológicas, los metales pesados no existen en los sistemas biológicos en una forma libre o independiente.

Para que los metales pesados puedan ejercer su toxicidad sobre un ser vivo, deben encontrarse disponibles para ser captados por éste, es decir que el metal debe estar biodisponible. El concepto de biodisponibilidad se encuentra íntimamente relacionado con las condiciones fisicoquímicas del ambiente, que determinan la especiación y por lo tanto la concentración de metal libre y lábil. Por ello es fundamental cuando se pretende determinar el grado de contaminación por metales pesados de un ambiente, conocer su biodisponibilidad.

El contenido de metales pesados en suelos debería ser únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafogénicos que dan lugar al suelo. Sin embargo, la actividad humana incrementa el contenido de estos metales en el suelo en cantidades considerables, siendo ésta, sin dudas, la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas. Como resultado, se emiten grandes cantidades de partículas que, después de un cierto tiempo de permanencia en la atmósfera, precipitan en los suelos lejos del lugar donde han sido vertidas³.

La rápida expansión de la industria y el incremento de las actividades domésticas han dado lugar a un aumento considerable de la cantidad de residuos emitida al medio ambiente. Plantas de aguas residuales municipales e

industriales generan millones de toneladas de lodos residuales que requieren costos y esfuerzos⁴. Las principales fuentes de contaminación ambiental con metales pesados son los residuos procedentes de los vertidos industriales, actividades mineras, aplicación de plaguicidas y también del tráfico rodado.

El suelo acumula y concentra los metales pesados, debido a su capacidad de retención, sobre todo en las capas superficiales. De hecho, la acumulación de los metales pesados tiene lugar en la parte biológicamente más activa del suelo, de modo que los metales pueden ser fácilmente accesibles para los cultivos⁵. Las reacciones químicas, que tienen lugar en el suelo, controlan el movimiento de los metales dentro del suelo y su absorción por las plantas.

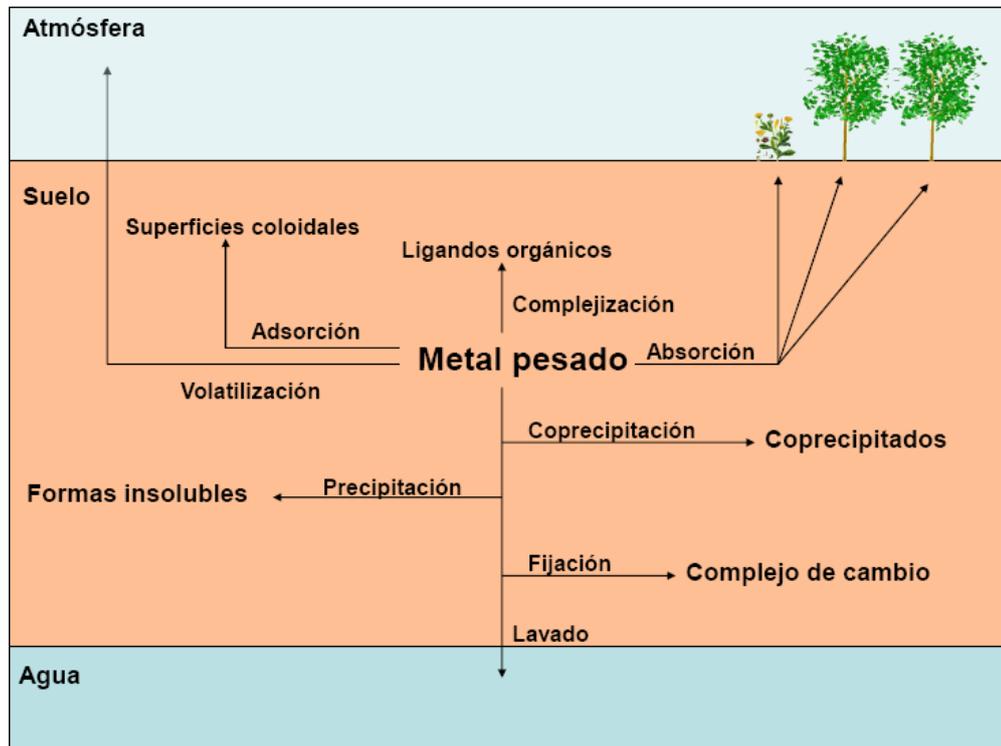


Figura 1.1 Esquema de las distintas vías por la cual ingresan los metales en el ambiente

Los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro vías diferentes (ver Figura 1.1):

1. Pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación.

2. Pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas.
3. Pueden pasar a la atmósfera por volatilización.
4. Pueden mobilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

Pueden dispersarse tanto horizontal como verticalmente a medida que migran por el suelo.

Para evitar su posible propagación en el medio ambiente; los metales pesados deben ser removidos antes de la eliminación final de los lodos. Por otro lado, los materiales de residuos industriales (por ejemplo, escorias, lodos de galvanización, filtros, cenizas) a menudo resultan valiosos ya que contienen metales concentrados. Los tratamientos biológicos de estos materiales pueden resultar económicamente factibles y se consideran que son importantes procesos industriales para reciclar elementos⁶.

Una alternativa que tienen las industrias es disponer sus lodos en suelos. Esto puede mejorar propiedades físicas del mismo tales como aumentar la porosidad y la conectividad de poros del suelo, y afectar la actividad enzimática^{7 8}. Los lodos por lo general contienen considerables cantidades de materia orgánica, nitrógeno y fósforo, macro y micronutrientes que los hacen útiles como fertilizantes⁹. Sin embargo, los lodos generados en plantas de aguas residuales de algunas industrias pueden contener altas cantidades de metales pesados u otros contaminantes originados en el proceso industrial, lo que limita su uso para esta aplicación¹⁰. El cinc, el cobre, el níquel, el plomo y el cromo son los principales limitantes del reciclaje de lodos en tierras agrícolas. Debido a su potencial acumulación a través de la cadena alimentaria y en tejidos humanos provocan preocupación por su efecto tanto en el medio ambiente como en la salud humana¹¹.

La presencia de metales pesados es especialmente problemática debido a su persistencia y toxicidad, lo cual, como se mencionó anteriormente, no depende sólo de su concentración, sino también de su grado de biodisponibilidad. Como los metales pesados no pueden ser degradados (como puede ocurrir con compuestos orgánicos contaminantes), deben tratarse de

manera de disminuir su toxicidad y/o disponibilidad. Ello puede lograrse realizando distintas transformaciones:

1. Cambio en el estado de oxidación.

Algunos metales pesados cuando se encuentran en un alto estado de oxidación, como U (VI), Se (VI), Se (IV), Cr(VI), Tc(VII), Mo(VI), As(V), son más solubles, móviles, reactivos y tóxicos que cuando poseen menor estado de oxidación, volviéndose más insolubles, menos tóxicos y menos biodisponibles.

2. Compuesto orgánico ↔ Compuesto inorgánico

Algunos compuestos son más tóxicos cuando están formando compuestos orgánicos o viceversa. Por ejemplo, el mercurio es más tóxico cuando está presente en forma de metilmercurio que cuando se encuentra formando algún compuesto inorgánico.

3. Movilización ↔ Inmovilización

Los metales pesados pueden ser movilizados o inmovilizados para extraerlos desde matrices sólidas o de soluciones, respectivamente, de modo de disponer de ellos adecuadamente.

En general, la legislación establece los límites de vertido de los residuos procedentes de las industrias, por ello la importancia de evitar vertidos con alto contenido de metales pesados o, en su caso, tratar los residuos de estas características con técnicas económica y ecológicamente viables. A nivel nacional, existen regulaciones en cuanto al vertido de líquidos y sólidos que contienen metales pesados. Los mismos se mencionan en el Decreto 831/93 Anexo VI de la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable¹².

1.1.2 Tratamiento de residuos industriales contaminados con metales pesados

Existe un gran número de tratamientos a los que se pueden someter los residuos tóxicos y peligrosos, cuya finalidad se dirige básicamente a la recuperación de recursos (materiales y energéticos), la detoxificación, y la reducción de volumen previa a su disposición final.

Como se mencionó anteriormente, los metales pesados no pueden ser degradados, sino sólo movilizados o inmovilizados para extraerlos desde matrices sólidas o de soluciones, respectivamente, a fin de disponer de ellos de modo seguro.

En bibliografía se encuentran descritas una gran cantidad de técnicas, incluyendo tratamientos físicos, químicos y biológicos^{4 13 14 15 16} para tratar la contaminación con metales pesados. Entre los tratamientos físicos y químicos se pueden mencionar:

- **Lavado:** implica la adición de una solución a los sedimentos contaminados para que ocurra la transferencia de los contaminantes desde los sedimentos a la solución de lavado. Es más apropiado para los metales ligados débilmente en forma de hidróxidos, óxidos y carbonatos.

- **Precipitación:** El método tradicional de eliminación de metales pesados a partir de soluciones, es la alcalinización del efluente (comúnmente con carbonato o soda cáustica). El aumento de pH provoca la precipitación de los metales pesados como hidróxidos. Estos últimos suelen ser precipitados coloidales, por lo que ocupan gran volumen y coprecipitan con otros elementos¹⁷. Por ejemplo, se estima que la precipitación como hidróxido de 100 mg L⁻¹ de Cu(II), Cd(II), Hg(II) producen alrededor de 1000, 900 y 500 mg L⁻¹ de desechos sólidos, respectivamente¹⁸. La generación de grandes volúmenes de hidróxidos es claramente un inconveniente en este proceso. También se pueden mencionar otras limitaciones como, por ejemplo, la baja eficiencia al tratar efluentes diluidos, la presencia de elementos anfóteros o complejantes en la solución, la necesidad de trabajar con pH muy altos y la baja selectividad.

- **Solidificación/estabilización:** el propósito de esta técnica es reducir la movilidad de los metales pesados mediante la adición de un agente que solidifica y luego inmoviliza los metales. La solidificación se refiere al proceso que encapsula los materiales de desecho en un sólido monolítico de alta integridad estructural.

- **Electrocínética:** los procesos electrocinéticos implican pasar una corriente eléctrica de baja intensidad entre un cátodo y un ánodo incrustados en los sedimentos contaminados. Iones y pequeñas partículas cargadas,

además de agua, son transportados entre los electrodos. El gradiente eléctrico inicia una serie de procesos: el movimiento por electromigración (movimiento de cargas químicas), electro-ósmosis (movimiento de fluidos), electroforesis (movimiento de partículas cargadas) y electrólisis (reacciones químicas debido al campo eléctrico). Los metales pueden ser removidos por electrodeposición o precipitación/coprecipitación en los electrodos, mediante resinas de intercambio iónico o ser recuperados mediante el bombeo de los residuos a la superficie. El proceso se puede utilizar *in situ* o con el suelo excavado. Metales en forma de iones solubles y unidos a los suelos como los óxidos, hidróxidos y carbonatos se eliminan por este método. Otros componentes no iónicos también puede ser transportados por la corriente.

- **Encapsulación:** es una alternativa de recuperación que comprende el aislamiento físico y la contención del material contaminado. En esta técnica, los suelos afectados se encuentran aislados por capas de baja permeabilidad. Estas capas, de tejidos sintéticos o arcillas, son diseñadas para limitar la infiltración de la precipitación y por lo tanto evitar la lixiviación y la migración de contaminantes fuera del sitio y en las aguas subterráneas.

- **Separación mecánica:** el objetivo de los procesos de selección de tamaño es quitar las partículas más grandes y más limpias, de las más pequeñas y más contaminadas. La caracterización en términos de tamaño de partículas y nivel de contaminantes en cada fracción es el parámetro más importante para determinar la idoneidad de este proceso.

- **Separación pirometalúrgica:** los procesos pirometalúrgicos emplean altas temperaturas para volatilizar metales en suelos contaminados. Temperaturas entre 200-700 °C son empleadas para volatilizar los metales. Luego de la volatilización, los metales son recuperados e inmovilizados. Este método es aplicado a mercurio. Otros metales como arsénico, plomo, cadmio y cromo pueden requerir pretratamientos con agentes reductores o fundentes para ayudar a la fusión.

- **Vitrificación:** implica la inserción de electrodos en el suelo que debe ser capaz de transportar la corriente para fundir silicatos y luego solidificar al enfriarse. Las temperaturas pueden llegar a 3000 °C, por lo que durante el

proceso pueden generarse gases tóxicos. Los costos de esta operación pueden ser altos. Un alto contenido orgánico también puede disminuir la eficiencia. Es aplicable para una amplia variedad de metales.

- **Intercambio iónico:** para el desarrollo de esta técnica se emplean resinas de intercambio iónico compuestas de una alta concentración de grupos polares, ácidos o básicos, incorporados a una matriz de un polímero sintético (resinas estirénicas, resinas acrílicas, etc.) y actúan tomando iones de las soluciones (generalmente acuosas) y cediendo cantidades equivalentes de otros iones. La principal ventaja de las resinas de intercambio iónico es que pueden recuperar su capacidad de intercambio original, mediante el tratamiento con una solución regenerante.

- **Oxidación/reducción química:** la oxidación/reducción de metales pesados es otro método para remediar los sedimentos *ex situ*. Una tecnología llamada desintoxicación TR-DETOX involucra la filtración de los reactivos orgánicos e inorgánicos de metales pesados para reducir a su más bajo estado de valencia y de forma estable complejos organometálicos. Uno de los principales productos químicos es el politiocarbonato de sodio que forma un precipitado que se hace menos soluble en el tiempo. El residuo tratado ya no es lixiviable. No es necesario el agregado de cal, silicatos y cemento *Portland* y los costos son, por lo general, alrededor de una cuarta parte de los procesos de estabilización/solidificación. Se requieren pruebas piloto para determinar la formulación más adecuada.

Las técnicas mencionadas anteriormente presentan problemas técnicos y económicos. Debido a ello, en la actualidad han aparecido otras alternativas como los bioprocesos, que involucran distintas interacciones entre los microorganismos y los metales realizando transformaciones que permiten la extracción o estabilización de los metales. Todas las interacciones entre los microorganismos y los metales u otros elementos como carbono, nitrógeno, azufre y fósforo son componentes fundamentales de los ciclos biogeoquímicos. Las interacciones metal-microbiota son estudiadas entonces en profundidad en el contexto de la biotecnología ambiental, con el objeto de implementar

métodos de remoción, recuperación o detoxificación de metales pesados y radionúclidos. Los procesos biológicos presentan ciertas ventajas frente a otras alternativas tradicionales; ya que son mucho más selectivos, económicos, menos contaminantes y de mayor eficacia para grandes volúmenes y pequeñas concentraciones.

Dentro de la amplia diversidad microbiana, existen microorganismos resistentes y microorganismos tolerantes a metales. La resistencia o tolerancia experimentada por microorganismos es posible gracias a la acción de diferentes procesos. Los resistentes se caracterizan por poseer mecanismos de detoxificación codificados genéticamente, inducidos por la presencia del metal. En cambio, los tolerantes son indiferentes a la presencia o ausencia de metal. Tanto los microorganismos resistentes como tolerantes son de particular interés como captores de metales en sitios contaminados, debido a que ambos pueden extraer los contaminantes.

Los procesos de biorremediación de contaminaciones con metales pesados pueden dividirse en dos grupos: de movilización (entre ellos, lixiviación, quelación, y metilación) e inmovilización (como sorción, precipitación y fitorremediación).

A continuación se describirán las características más importantes de cada uno de ellos.

- **Biolixiviación:** está basada en la habilidad de ciertos microorganismos para solubilizar metales pesados presentes en matrices insolubles transformándolos en formas solubles que son extraídas fácilmente del medio en que se encuentran y posibilitando su recuperación posterior⁶. Esta capacidad implica principalmente la formación de ácidos orgánicos e inorgánicos.

- **Quelación:** emplea agentes generados por microorganismos que tienen la capacidad de formar complejos estables con metales. Su uso ofrece un enfoque prometedor para la extracción de los metales de los suelos contaminados. Hay cinco factores principales en la selección de agentes quelantes para la extracción de metales de los suelos: (1) Los agentes quelantes deben ser capaces de formar complejos muy estables en un amplio

rango de pH, (2) los complejos metálicos que se forman no se deben adsorber en la superficie del suelo, (3) los agentes quelantes deben tener una baja biodegradabilidad si los reactivos deben ser reciclados para su reutilización en el proceso, (4) los reactivos utilizados deben ser rentables; (5) la recuperación del metal debe ser rentable.

- **Metilación:** la metilación de mercurio, arsénico, selenio, estaño, telurio y plomo puede estar mediada por una serie de bacterias y hongos en condiciones aeróbicas y anaeróbicas. Grupos metilo se transfieren enzimáticamente al metal, y una especie determinada puede transformar un número de metales diferentes.

- **Biosorción:** es la remoción de metales pesados contenidos en soluciones acuosas mediante la unión a biomasa. Se conoce una variedad de biomateriales que pueden unirse a estos contaminantes, como bacterias, hongos, algas y residuos industriales y agrícolas¹⁹.

- **Bioprecipitación:** se utilizan microorganismos capaces de generar metabolitos que precipitan con muchos de los metales pesados. Un grupo importante de estos microorganismos son las bacterias sulfato-reductoras. Estas bacterias anaeróbicas son capaces de formar sulfuros a partir de la reducción de sulfatos, lo que permite, debido a la habitual baja solubilidad de los primeros, separarlos del medio líquido.

- **Fitorremediación:** es el empleo de plantas para remover contaminantes del ambiente. Existen distintos tipos de fitorremediación que involucran procesos de estabilización, extracción, volatilización, degradación e inmovilización. La fitorremediación es un método apropiado para decontaminar superficies extensas, no introduce alteraciones en el medio, la generación de productos secundarios es mínima y el suelo puede ser reutilizado. Pero debe tenerse en cuenta que no puede ser empleado a grandes profundidades, los tiempos del proceso pueden ser prolongados y la biodisponibilidad de los metales es un factor limitante para la captación.

Debido a que la biolixiviación y la biosorción fueron los procesos empleados en este trabajo, serán desarrollados con mayor detalle en los capítulos correspondientes.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es la aplicación de técnicas de biorremediación para realizar el tratamiento de residuos industriales que contienen metales pesados.

Para lograr este objetivo general, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar física y químicamente los residuos industriales. Determinar los metales presentes en mayor cantidad y la especiación de los mismos en el residuo.
- Estudiar el proceso de lixiviación de metales pesados empleando bacterias del género *Acidithiobacillus*. Evaluar la eficiencia del proceso en lote o continuo en distintas modalidades (lote vs. sistema continuo con bacterias inmovilizadas, contacto directo vs. indirecto).
- Recuperación de los metales lixiviados mediante biosorción empleando algas pardas marinas.

1.3 PLAN DE TRABAJO

1- Caracterización de residuos sólidos industriales en cuanto a su contenido en metales, la especiación y movilidad de los mismos y otras características fisicoquímicas siguiendo metodologías y normas de bibliografía.

2- Realización de experiencias de lixiviación inorgánica (utilizando ácido sulfúrico como lixivante) y biológica empleando bacterias del género *Acidithiobacillus* cultivadas en sistemas de lote en medios minerales con azufre o hierro como fuente de energía y con oxígeno como último aceptor electrónico. Además de evaluar la eficiencia de la lixiviación del metal en cada caso, se realizarán estudios para determinar la especiación del metal remanente en el residuo después de ser sometido a la biolixiviación.

3- Estudio de la producción de ácido sulfúrico por *A. thiooxidans* inmovilizada sobre perlas de azufre en columna. Evaluación de la influencia del caudal de alimentación y de la relación de azufre/medio de cultivo.

4- Lixiviación de los residuos industriales en columna empleando ácido sulfúrico biogenerado. Se evaluará la influencia de la densidad de pulpa de residuo empleada y del pH inicial del ácido alimentado a la columna.

5- Se realizarán experiencias de biosorción en columnas empleando como biosorbente el alga marina *Undaria pinnatifida*. Se realizarán experiencias de adsorción utilizando columnas rellenas. Se estudiará el efecto de la concentración de metales y el caudal de alimentación. Se determinarán los parámetros de adsorción utilizando distintos modelos cinéticos que representan la adsorción en columna.

6- Finalmente, con los datos obtenidos en las experiencias realizadas se elaborará la tesis doctoral que será presentada en la Facultad de Ciencias Exactas que me permitirá acceder al título de Doctor de La Facultad de Ciencias Exactas.

Capítulo 2

Caracterización de los residuos industriales

CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS INDUSTRIALES

2.1 INTRODUCCIÓN

Entre las principales fuentes de contaminación ambiental con metales pesados se encuentran los residuos, emisiones, efluentes, lodos, etc., procedentes de diversas industrias, la actividad minera, la combustión del petróleo, restos de pesticidas y residuos domésticos. Los metales pesados pueden ser hallados en los efluentes de las industrias (sólidos, líquidos o gaseosos) o acumulados en suelos y sedimentos cercanos a zonas industriales y mineras. Entre las industrias que generan residuos con metales pesados, se encuentran aquellas dedicadas al galvanizado de piezas metálicas. El proceso de galvanización consiste en aplicar una lámina de metal (cinc, cobre, níquel, cromo) sobre otro (generalmente hierro o acero) con el fin de aumentar su resistencia a la corrosión. Por ello, estas industrias se destacan por su elevado contenido en este tipo de elementos, tanto en aguas de lavado como en lodos.

En el presente capítulo presentará la caracterización fisicoquímica de dos residuos industriales provenientes de ese tipo de industrias con el objetivo de conocer su composición, para poder realizar, luego, el tratamiento de los mismos.

2.2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.2.1 Origen de los residuos

Los dos residuos utilizados en el presente trabajo provenían de industrias dedicadas a la fabricación de piezas metálicas para automóviles.

Uno de ellos era un lodo generado en la planta de tratamiento de aguas residuales de una planta en la que se llevaba a cabo el cincado de las piezas. El tratamiento aplicado a las aguas implicaba principalmente una precipitación química de los efluentes del galvanizado, por lo cual, en este caso se espera encontrar el cinc como principal contaminante.

El otro residuo consistía en un lodo que se generaba como efluente en una planta de cromado. El cromado es el proceso por medio del cual se deposita una fina capa de cromo metálico sobre otro metal, con el fin de protegerlo de la corrosión y mejorar su aspecto. Por lo tanto, el principal metal pesado presente en este residuo es el cromo (III).

En ambos casos, estos residuos sólidos se depositaban en las piletas de tratamiento y debían ser removidos de las mismas para continuar el proceso de tratamiento de aguas. Estos lodos con alto contenido de metales eran acumulados, lo que implicaba un potencial riesgo de contaminación con metales pesados ante la posibilidad de que los mismos sean lixiviados por diferentes motivos.

2.2.2 Caracterización fisicoquímica

Para realizar la caracterización de los residuos se homogeneizó una porción de las muestras y se realizó la trituración, secado, tamizado y selección del tamaño de partícula (excepto para determinar el contenido de humedad). Se realizaron caracterizaciones físicas y químicas. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado, excepto la determinación del contenido de metales que se realizó por cuadruplicado.

Las características más importantes del residuo, al momento de evaluar la factibilidad de aplicación de un proceso de biolixiviación con

microorganismos acidófilos son: pH, contenido de materia orgánica, contenido de metales y especiación de los mismos. Sin embargo existen otros parámetros importantes, que pueden aportar información útil para conocer más acabadamente las características del residuo. Entre ellas se encuentran la capacidad de intercambio iónico y la cristalografía de la muestra. Por eso en nuestro laboratorio se analizaron los parámetros más importantes y las otras determinaciones fueron realizadas por distintos servicios.

- *Contenido de humedad*

Esta determinación debe realizarse con los residuos en sus condiciones iniciales. Para ello, se pesaron 2 fracciones de 15 gramos del residuo y se secaron en estufa a 100 °C hasta peso constante y por diferencia se calculó el contenido de humedad (Ecuación 2.1).

$$\% \textit{ humedad} = \frac{\textit{Peso}_{\textit{inicial}} - \textit{Peso}_{\textit{final}}}{\textit{Peso}_{\textit{inicial}}} * 100 \% \quad \text{Ecuación 2.1}$$

- *pH*

Se determinó el pH de los residuos mezclando estos con agua en relación 1:2,5 (relación sólido: agua). Para ello, se tomó un volumen de sólido y 2,5 volúmenes de agua, se agitó y se dejó decantar el sólido. Se midió el pH de la fase acuosa empleando un pHímetro Orion modelo 420A.

- *Contenido de metales por digestión ácida*

Para conocer los metales presentes en los lodos, así como la concentración de cada uno de ellos, se realizó una digestión ácida del residuo²⁰. Para ello, se pusieron en contacto porciones de residuo con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrados (en relación 1:2). Se calentó a ebullición y se agregaron porciones de ácido nítrico hasta que no se observó desprendimiento de vapores marrones, indicativo de que la materia oxidable ha sido consumida. Luego, se filtró la disolución obtenida con papel de filtro banda azul (tamaño de retención de partículas: 2 μm), se llevó a volumen

en un matraz de 100 mL. La disolución obtenida fue convenientemente diluida y filtrada con membrana de acetato de celulosa de 0,45 μm de poro para medir los metales por espectroscopia de absorción atómica (ver Anexo).

- *Materia orgánica**

El contenido de materia orgánica se analizó mediante el método de Walkey y Black²¹. La determinación consiste en la oxidación del carbono orgánico que contiene el sólido con un exceso de dicromato potásico en medio fuertemente ácido, valorando el exceso de dicromato con una sal de hierro(II). El porcentaje de carbono oxidable también se determinó mediante esta técnica.

- *Capacidad de intercambio catiónico (CIC)**

La *CIC* se determina a partir de la cantidad retenida de un catión índice, al poner en contacto una solución que contenga dicho catión con una muestra de sólido. Los métodos más utilizados, generalmente emplean como catión índice el NH_4^+ , K^+ , Na^+ ó Ba^{2+} , utilizando soluciones tamponadas. En este caso, se empleó acetato de amonio de $\text{pH}=7$.

- *Cationes de intercambio**

Esta determinación se realizó mediante quelatometría con *EDTA* (Ca^{2+} y Mg^{2+}) y fotometría de llama (Na^+ y K^+).

- *Cenizas**

El contenido de cenizas se analizó por calcinación en mufla a 600°C .

*Parámetros analizados por el servicio del laboratorio de Edafología de la Facultad de Agronomía de la UNLP.

- *Análisis por Rayos X*

Los sólidos se analizaron también por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

La DRX permite determinar la estructura cristalina del sólido. En este caso los espectros de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron con un equipo Philips PW 1390 (radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni) bajo los siguientes parámetros: rango 2θ , 0° y 90° ; voltaje de la fuente, 40 kV; fuente de corriente, 20 mA, velocidad de goniómetro, $(2\theta) = 2^\circ \text{ min}^{-1}$; velocidad de registro, de 2 cm min^{-1} ; abertura, 1/0-1/1. Las señales de difracción de rayos X se analizaron de acuerdo a los archivos de difracción de polvo de ASTM.

La XPS es una técnica de caracterización de superficies muy utilizada actualmente. Esta espectroscopía electrónica puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Las condiciones de operación fueron las siguientes: radiación excitante 1486,6 eV ($\text{Al K}\alpha$, no monocromática), tensión del ánodo 13 kV y una potencia de 300 W. Un analizador de energía hemisférica Febo 100 MCD, SPECS fue utilizado, a 40 eV.

2.2.3 Extracción secuencial

Las metodologías de extracción secuencial se aplican con el objetivo de determinar la especiación de los metales trazas en suelos, sedimentos o rocas.

El procedimiento de extracción secuencial consiste en tratar la muestra sucesivamente con diferentes extractantes, de mayor fuerza en cada etapa. De este modo, los metales se extraen de acuerdo a la fuerza con la que son retenidos en el sólido. En este trabajo se empleó el método de extracción secuencial desarrollado por Smeda y Zirnicky²². Dicho procedimiento consta de cuatro pasos de extracción que permiten distinguir entre diferentes formas de unión de los metales en los residuos. En la primera etapa del procedimiento, se obtienen las formas solubles en agua, que se pueden retirar con agua desionizada (fracción 1). Luego se obtienen las formas solubles en ácido asociadas con carbonatos que fueron retirados con una solución de CH_3COOH (fracción 2). Después de eso, las formas reducibles asociadas con óxidos e hidróxidos de Al, Mn y Fe se obtuvieron mediante la adición de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$

(fracción 3). Los residuos sólidos fueron expuestos a condiciones oxidantes (H_2O_2/CH_3COONH_4) para obtener formas oxidables asociadas con la materia orgánica o sulfuros (fracción 4). El protocolo indica que el contacto entre el sólido y cada solución extractante debe realizarse durante 16hs a temperatura ambiente y con agitación (180 rpm); pasado este tiempo, la solución y el sólido deben separarse por centrifugación. Sin embargo, en este caso, como la centrifugación no permitió una buena separación entre los sólidos y la fase líquida, los extractos fueron separados de los residuos sólidos por filtración a través de papel banda azul. Los extractos se almacenaron a 4 °C. Entre cada paso, los sólidos se lavaron con 20 mL de agua desionizada por gramo de sólido, se agitó durante 20 minutos (30 °C, 150rpm) y se separaron por filtración.

En la Tabla 2.1 se resumen las características de cada etapa del procedimiento.

Tabla 2.1 Reactivos y condiciones empleadas en el procedimiento de extracción secuencial

Reactivo	Concentración (M)	Condiciones	Fracción removida
Agua destilada		16 h, 180 rpm, 25°C	Solubles en agua (F1)
Acido acético	0,11	16 h, 180 rpm, 25°C	Solubles en ácido y ligados a carbonatos (F2)
NH ₂ OH-HCl	0,1 (pH=2, HNO ₃)	16 h, 180 rpm, 25°C	Reducible y ligado a óxidos de Al, Fe and Mn (F3)
H ₂ O ₂ (30%) – AcNH ₄	3,2		Oxidable y ligado a sulfuros (F4)

2.2.4 Ensayo de toxicidad

La toxicidad de los residuos fue evaluada siguiendo el método 1311 de Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, *United States Environmental Protection Agency*)²³. La Norma EPA 1311 (*Toxicity*

Characteristic Leaching Procedure, (TCLP)) trata sobre el procedimiento de obtención de lixiviado y el análisis de sus características de toxicidad. Su aplicación resulta de sumo interés para el estudio de la caracterización química de residuos.

El protocolo se divide en dos partes: la primera consiste en la preparación de los fluidos de lixiviación de distintos valores de pH, según el residuo a tratar.

La definición del fluido a utilizar, depende del pH tomado en el líquido sobrenadante del tratamiento en frío. Para ello, se colocaron 5g del sólido en contacto con 96,5 mL del “reactivo agua” (agua destilada desgasificada por ebullición), se cubrió con vidrio de reloj y se agitó durante 5 minutos en agitador magnético. Luego se midió el pH. Si el mismo hubiera sido menor a 5,0 se emplearía el fluido 1. En nuestro caso, se obtuvo un valor de pH mayor que 5, por lo que se empleó el fluido 2.

A continuación se muestra la composición de los fluidos:

- Fluido 1: Se agrega 5,7 mL ácido acético glacial a 500 mL de reactivo agua, luego se agrega 64,3 mL de NaOH 1N, y se lleva a 1L de volumen. Si la solución está preparada correctamente el pH debe resultar $4,93 \pm 0,05$.
- Fluido 2: Se diluyen 5,7 mL ácido acético glacial con “reactivo agua” hasta llevar a 1L de volumen. Si la solución está preparada correctamente posee un pH de $2,88 \pm 0,05$.

Luego del contacto con el fluido 2, el valor de pH obtenido fue mayor que 5,0 (7,68), entonces se procedió de la siguiente manera: se agregaron a la suspensión, 3,5 mL de HCl 1N, se agitó y se cubrió con vidrio de reloj. Se calentó a 50°C y se mantuvo a esa temperatura durante 10 minutos. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se midió el pH. Como el valor del mismo fue mayor a 5,0 (5,68) debió emplearse el fluido 2 (si en esta etapa el pH hubiera sido menor a 5,0 se debería emplear en la segunda etapa el fluido 1).

Luego, la segunda parte del procedimiento consistió en la extracción realizada con el fluido determinado en la primera parte. En esta etapa, se pusieron en contacto 2g de sólido con 40 mL de fluido extractante (relación

1:20). Se agitó a 30 rpm durante 18 hs a 23°C. Se separaron las fases sólida y líquida mediante filtración con papel de filtro banda azul. Luego, la solución se filtró con membrana de 0,45 μm para determinar los metales por espectroscopia de absorción atómica. El ensayo se realizó por duplicado.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1 Caracterización del residuo de galvanizado

En la Tabla 2.2 se describen las principales características fisicoquímicas del residuo de galvanizado.

Tabla 2.2 Características fisicoquímicas del residuo de galvanizado

Parámetro [unidad]	Valor
pH	8,0
Humedad [%]	55
Cenizas [%]	82,1
CIC [cmol _c kg ⁻¹]	47,1
Cationes intercambiables [cmol _c kg ⁻¹]	
Ca ²⁺	26,8
Mg ²⁺	16,8
Na ⁺	14
K ⁺	3,8
C [%]	8,5
M.O. [%]	14,7
Metales pesados [mg g ⁻¹ residuo seco]	Zn: 59 ± 1 Ni: 14,6 ± 0,2

La eficacia de la biolixiviación es muy dependiente de los factores físicos, químicos y biológicos del sistema, incluyendo la naturaleza del material contaminado, la densidad de pulpa, la temperatura, el pH, las concentraciones de oxígeno y dióxido de carbono disueltos, potencial de oxidación-reducción, la composición del medio, la cepa empleada y la concentración de células bacterianas^{24 25 26}. El pH de la solución es uno de los factores clave para la solubilización de metales por biolixiviación e inusualmente está controlado en un valor determinado durante el proceso²⁷. El pH del sistema desempeña un papel importante en la actividad de las bacterias acidófilas²⁸. En este caso, el pH del residuo resultó ser levemente alcalino, con un valor de 8,0.

A. thiooxidans y *A. ferrooxidans* han sido ampliamente utilizados en procesos de biolixiviación, pero se requiere una adición de ácido inicial para reducir el pH del sistema a 4,0 o por debajo de ese valor, al cual dichos microorganismos puedan crecer²⁹, aunque algunos trabajos han informado que *A. thiooxidans* puede ser capaz de oxidar azufre incluso hasta un pH 6 o más³⁰
31.

La densidad de pulpa puede influir en el pH debido a la capacidad de amortiguación del residuo y además afectar la velocidad de transferencia de masa, que puede inhibir el crecimiento de los microorganismos y afecta en gran medida la tasa de extracción de metales³².

Respecto al contenido de humedad, fue del 55%, resultando una especie de lodo. Para poder utilizar como referencia la masa seca de residuo, luego de realizar esta determinación se trabajó con los residuos secos.

Otro parámetro a tener en cuenta es el contenido de materia orgánica³³, ya que influye en la movilidad de los metales. De acuerdo a la naturaleza de la materia orgánica y del metal, la movilidad puede verse aumentada o disminuida^{34 35 36}. El contenido orgánico de este residuo es similar a los valores encontrados en otros lodos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, que pueden ser empleados como fertilizantes³⁷. Sin embargo, el alto contenido de metales tóxicos presentes en el residuo podría llevar a una contaminación del suelo o agua si son aplicados sin pretratamiento. Además debe tenerse en cuenta que estudios reportados en bibliografía mostraron que lodos que contenían materia orgánica disuelta inhibieron significativamente la oxidación del hierro ferroso y azufre por *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans*, respectivamente. La toxicidad de los lodos con materia orgánica disuelta se manifestó cuando la concentración fue mayor de 150 mg de COD L⁻¹³⁸.

El análisis químico del residuo de galvanizado indica que los principales componentes tóxicos son cinc (59 ± 1 mg g⁻¹) y níquel ($14,6 \pm 0,1$ mg g⁻¹). Las cantidades de estos metales presentes en el residuo son considerablemente mayores a las permitidas por las leyes locales para la

disposición final de estos residuos¹² (1500 y 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ residuo seco para cinc y níquel, respectivamente).

La simple presencia de un metal pesado no implica daño potencial, ya que el metal debe estar biodisponible, es decir, debe encontrarse en una forma tal que sea captable por los organismos vivos. Esto depende de las condiciones fisicoquímicas del ambiente, que determinan la concentración de metal lábil. Es por ello que además de las concentraciones totales, se deben tener en cuenta las formas químicas (especiación) y la movilidad de los metales, antes de definir el destino de un residuo³⁹. El procedimiento de extracción secuencial provee información valiosa sobre la movilidad de los metales en el sólido y ayuda a predecir el comportamiento de los mismos si son empleados para la modificación del suelo. Estos procedimientos, si bien no conducen a una especiación química completa, sí pueden tener un carácter práctico, de mayor interés en términos del comportamiento de un elemento como contaminante, porque se pueden relacionar los contenidos asociados a distintos componentes del suelo con su movilidad y facilidad para ser transferido a los organismos. Los procedimientos de extracciones secuenciales aparecen en la literatura desde, al menos, los años sesenta, y son constantemente revisados y modificados, o incluso se describen otros nuevos para casos particulares con el fin de mejorar la precisión para fases y elementos concretos. Sin embargo, no existe un proceso normatizado y diferentes autores emplean diferentes protocolos. En esencia, el procedimiento básico consiste en obtener varias fracciones utilizando extractantes diferentes de forma sucesiva. La finalidad de estas extracciones es siempre determinar, con la mayor precisión posible, la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza. Esta distribución es lo que se denomina normalmente especiación. Las fracciones 1(soluble en agua), 2 (asociado a carbonatos) y 3 (asociado a óxidos) son aquellas que presentan un riesgo ambiental, porque están asociadas a formas fácilmente lixiviables que pueden ser movilizadas y es por ello que están directamente relacionadas con la posibilidad de contaminación del medioambiente.

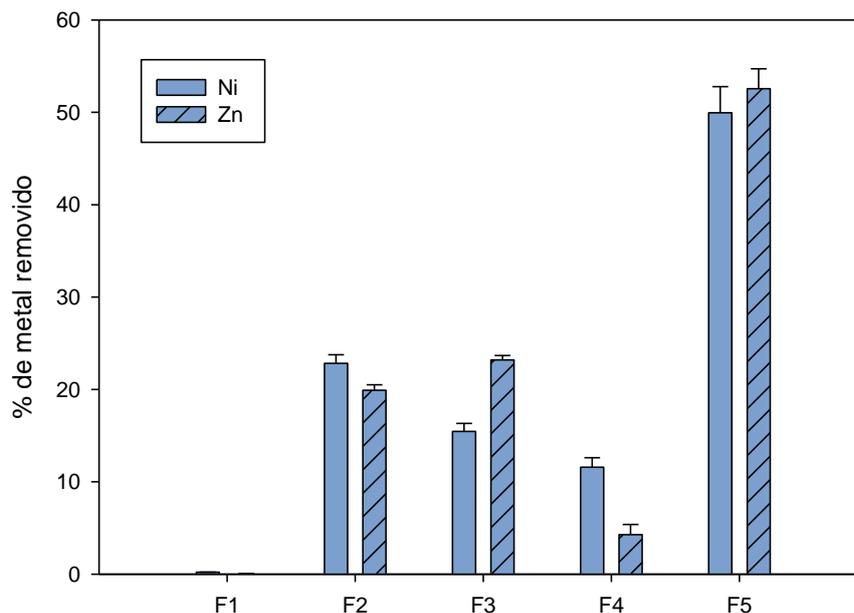


Figura 2.2 Porcentajes de níquel y cinc removidos del residuo de galvanizado en cada fracción del procedimiento de extracción secuencial

La distribución de los metales hallados en este residuo analizados por extracción secuencial se muestra en la Figura 2.2. La fracción residual (F5) fue calculada como la diferencia entre la cantidad total y la suma de todas las fracciones previas. Como puede observarse no hay una cantidad significativa de metal en la forma soluble en agua. Cerca del 38% de níquel y del 43% de cinc fueron encontrados en las fracciones 2 y 3, las cuales corresponden a formas solubles en ácido y ligados a óxidos de aluminio, hierro o manganeso. La fracción oxidable es pequeña (aproximadamente 10% para níquel y 5% para cinc) mientras que la mayoría de los metales están asociados a la fracción menos móvil (62% y 57% para níquel y cinc respectivamente). Esta distribución de níquel y cinc es común a distintos tipos de residuos según ha sido reportado en literatura: Lasheen y Ammar (2009)³⁹ encontraron níquel y cinc en las fracciones intercambiables, carbonatos y en óxidos de hierro/manganeso cuando el procedimiento de extracción secuencial fue aplicado a lodos de depuradora de diferentes plantas de tratamiento de aguas residuales en Egipto, además que demostraron un alto grado de movilidad. También Huang *et al.*⁴⁰

reportaron que el cinc fue encontrado mayormente en las fracciones de carbonatos u óxidos cuando cenizas de la incineración de residuos municipales fueron sometidos a extracción secuencial para la evaluación de la lixiviación de algunos elementos.

Una evaluación más específica de la toxicidad del residuo fue realizada aplicando la norma *EPA 1311*. Las concentraciones de níquel y cinc halladas en los lixiviados fueron: $5,97 \pm 0,06 \text{ mg g}^{-1}$ y $1,78 \pm 0,04 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente, valores aproximadamente tres veces superiores a los límites recomendados para la aplicación al suelo de acuerdo a las normas de regulación nacional ($1,50 \text{ mg g}^{-1}$ y $0,50 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente), indicando el riesgo potencial de emplear el residuo para aplicaciones en suelo. En este método, el procedimiento es similar al empleado para las fracciones 1 y 2 durante la extracción secuencial. Por ello, los resultados son similares a pesar de que los porcentajes de metales extraídos durante la extracción secuencial son dos veces superiores a los obtenidos con el método de la *EPA*. La diferencia puede ser explicada por la distinta proporción sólido: solución de extracción y las condiciones en las que se realizan los contactos entre ambas fases en cada protocolo. En conclusión, aunque la mayor cantidad de cinc y níquel en el residuo se encuentran asociados a la fracción residual, la fracción lixiviable se encuentra por encima de los valores permitidos para la disposición del residuo. Por lo tanto, de acuerdo a estos resultados, ésta solo es posible luego de la remoción de los metales presentes en el mismo.

Para tratar de determinar que compuestos de níquel y cinc se encontraban presentes en los residuos, se analizó el sólido por DRX. Este análisis demostró un bajo grado de cristalinidad del residuo. Óxidos de silicio y titanio (cuarzo, rutilo) fueron detectados por esta técnica, pero no hubo evidencia de la presencia de minerales conteniendo cinc o níquel. Es por ello que se decidió recurrir al análisis del residuo por XPS. Esta técnica permitió demostrar, junto con el silicio, la presencia de compuestos de S(VI) (sulfatos) (ver Figura 2.3).

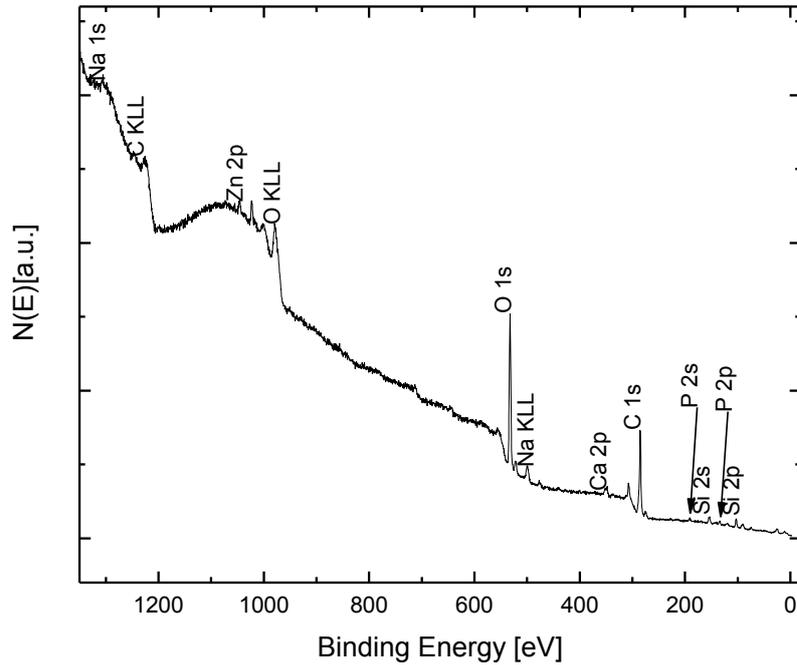


Figura 2.3 Espectro del residuo original obtenido por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

2.3.2 Caracterización del residuo de cromado

En la Tabla 2.3 se presentan las características fisicoquímicas más relevantes del residuo de cromado.

En este caso hubo tres parámetros que resultaron similares al del otro residuo: el pH, el contenido de humedad y el contenido de cenizas.

El pH resultó ser de 7,0. En este caso también debe tenerse en cuenta, al momento de realizar la biolixiviación, que dicho valor es alto, y que podría inhibir el crecimiento de los microorganismos acidófilos.

En cuanto al porcentaje de humedad, el valor obtenido fue del 59%, ya que el residuo era una especie de lodo. También se secó el residuo para realizar las experiencias.

El contenido de materia orgánica resultó de 25,7%, valor superior al otro caso.

Tabla 2.3 Características fisicoquímicas del residuo de cromado

Parámetro [unidad]	Valor
pH	7,0
Humedad [%]	59,4
Cenizas [%]	74,3
CIC [cmol _c kg ⁻¹]	9,0
Cationes intercambiables [cmol _c kg ⁻¹]	
Ca ²⁺	71,3
Mg ²⁺	
Na ⁺	40,6
K ⁺	N/D
C [%]	3,2
M.O. [%]	25,7
Metales pesados [mg g ⁻¹ residuo seco]	Cr: 115,0 ± 2 Fe: 60,0 ± 3

*(N/D: no determinado)

El análisis químico del residuo de cromado indica que el principal componente tóxico es el cromo, con $115 \pm 2 \text{ mg g}^{-1}$, valor considerablemente superior al nivel guía señalado por las leyes locales¹² ($800 \mu\text{g g}^{-1}$ residuo seco). El otro componente metálico importante en el residuo era el hierro, el cual se encontró en una concentración de $60 \pm 3 \text{ mg g}^{-1}$.

En la Figura 2.4 se muestran los porcentajes de metales extraídos en cada una de las fracciones de la extracción secuencial. Puede observarse que tanto el cromo como el hierro presentes en el residuo se encuentran asociados a las fases menos móviles. Se encontró solamente un 15% del cromo en la fracción asociada a oxidables y ligados a sulfuros. El resto del metal se encontraba en la fracción residual. Esta disposición de cromo es la habitualmente encontrada en suelos y residuos contaminados con cromo⁴¹, como se reporta en el trabajo de Babel y Dacera⁴ en el que donde se reunieron datos de distintos autores sobre la especiación del cromo en residuos

anaeróbicos: el cromo se encontró mayormente ligado a la fracción orgánica y residual.

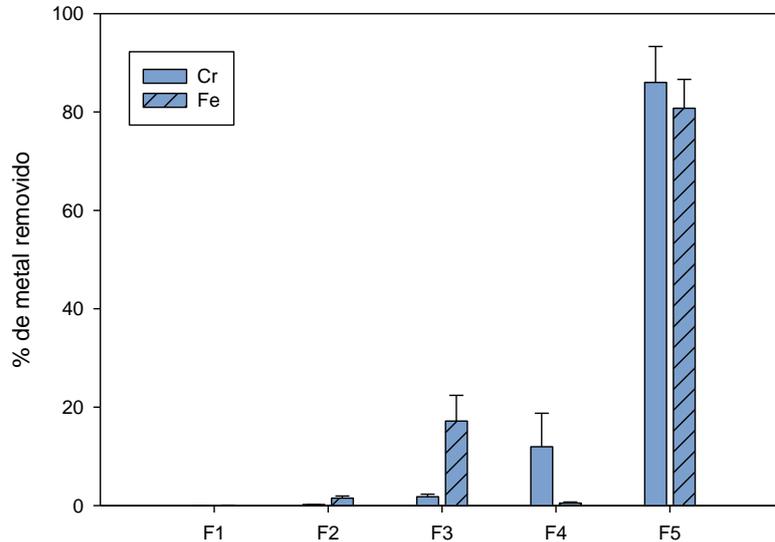


Figura 2.4 Porcentajes de cromo y hierro removidos del residuo de cromado en cada fracción del procedimiento de extracción secuencial

En cuanto al ensayo de toxicidad de acuerdo a la norma *EPA 1311*, en este caso no hubo extracción de los metales. Como se dijo anteriormente, el procedimiento es similar al empleado para las fracciones 1 y 2 durante la extracción secuencial donde tampoco hubo solubilización apreciable de cromo.

En principio, este residuo no supone mayor riesgo de contaminación ya que su principal contaminante (cromo) está asociado a las fracciones menos móviles, lo que implica poco riesgo de ser movilizado. Sin embargo, los metales pesados constituyen un valioso recurso no renovable y eventualmente puede resultar interesante su reciclado. Por ello, también se decidió someter el residuo a lixiviaciones para recuperar el cromo.

Respecto de las especies químicas presentes en el residuo, el análisis de DRX tampoco permitió obtener información debido a la baja cristalinidad de la muestra. El análisis por XPS detectó la presencia de especies conteniendo silicio y azufre en estado de oxidación (VI) (ver Figura 2.5).

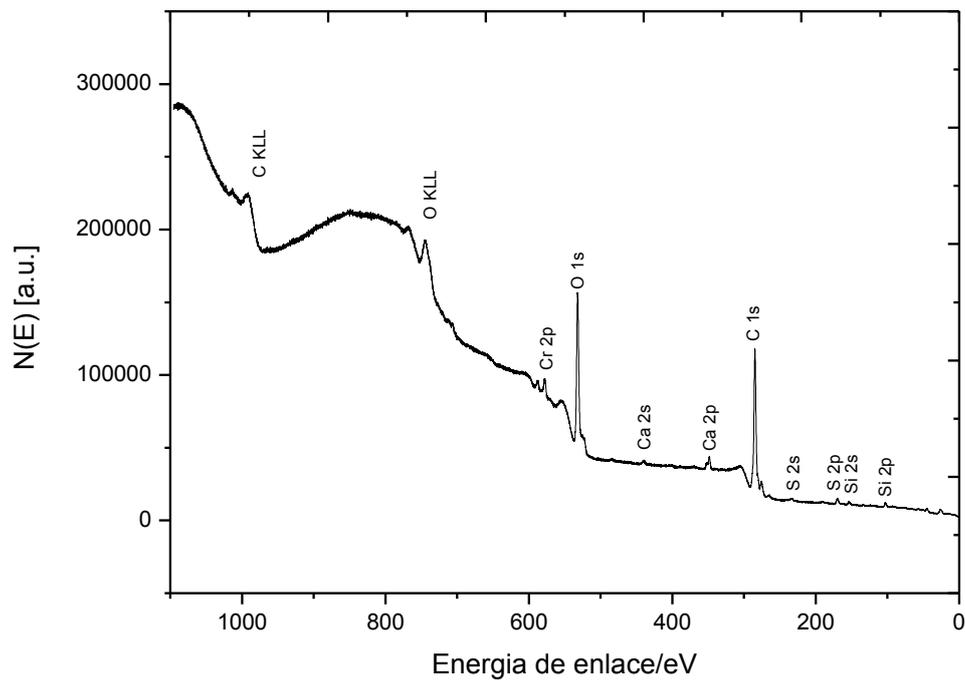
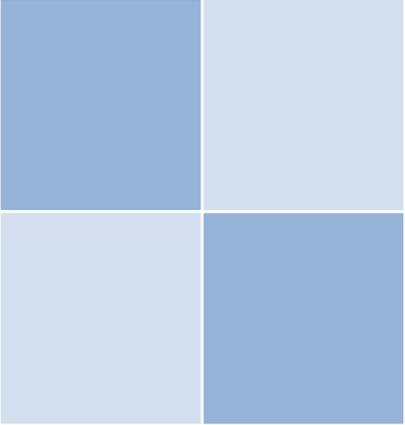


Figura 2.5 Espectro del residuo original obtenido por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

2.4 CONCLUSIONES

- ✓ Los residuos industriales caracterizados en este capítulo presentaron un pH neutro o levemente alcalino, factor muy importante a tener en cuenta a la hora de tratar dichos residuos mediante lixiviación.
- ✓ El residuo de galvanizado presentó un alto contenido de cinc y níquel (59 y 14,6 mg g⁻¹ de residuo respectivamente). Mientras que el residuo de cromado presentó un alto contenido de cromo (115 mg g⁻¹ de residuo respectivamente). Valores que se encuentran por encima de los permitidos por las normas ambientales para la disposición final.
- ✓ Mediante la aplicación de la técnica de extracción secuencial, se determinó que en el residuo de galvanizado, el 43% del cinc y el 38% de níquel estaban asociados a las fracciones solubles en ácido y ligados a óxidos de Al, Fe o Mn. En la fracción oxidable solamente se encontró un 5% de cinc y 10% de níquel. La mayor parte de los metales están asociadas a las fracciones menos móviles: 57% para cinc y 62% para níquel. Lo que indica el potencial riesgo de la disposición de este residuo.
- ✓ La aplicación del procedimiento de la norma EPA 1311 dio resultados comparables con el procedimiento de extracción secuencial. En el lixiviado del residuo de galvanizado se encontraron concentraciones de níquel y cinc de: $5,97 \pm 0,06$ mg g⁻¹ y $1,78 \pm 0,04$ mg g⁻¹, demostrando la necesidad de tratar este residuo para reducir su contenido en metales pesados previo a su disposición final.
- ✓ Respecto del residuo de cromado, la extracción secuencial demostró que un 15% de cromo se encontraba en la fracción asociada a oxidables y ligados a sulfuros, mientras que el resto se hallaba asociado a la fracción residual.

- ✓ La aplicación de la norma *EPA* 1311, demostró que el cromo es fijo en dicho residuo. En este caso, la remoción del metal puede tener como finalidad el reciclado de un recurso no renovable, como lo son los metales, ya que en principio, en condiciones ambientales normales, no parece haber riesgo de movilización del cromo de este residuo.



Lixiviación de metales pesados contenidos en residuos industriales

CAPÍTULO 3: LIXIVIACIÓN DE METALES PESADOS CONTENIDOS EN RESIDUOS INDUSTRIALES

3.1 INTRODUCCIÓN

De modo muy general, puede decirse que, dependiendo del estado de oxidación que presente un metal y de la especie que esté conformando, un microorganismo puede realizar dos transformaciones posibles. La primera de ellas corresponde a la inmovilización del metal. Esto es el pasaje de un estado inicial soluble (en fase acuosa) a uno final insoluble, en fase sólida. La segunda transformación corresponde a la movilización del metal, desde una fase sólida insoluble (por ejemplo, metales asociados a suelos, sulfuros u óxidos metálicos) a una forma soluble en fase acuosa, de la que pueden ser extraídos fácilmente para ser recuperados posteriormente⁶. Este proceso se conoce con el nombre de lixiviación microbiana o biolixiviación. Esta capacidad implica: formación de ácidos orgánicos e inorgánicos y excreción de agentes complejantes. Aunque todos estos mecanismos han sido estudiados a nivel laboratorio, la producción de ácidos inorgánicos es el proceso más importante, utilizado incluso en la industria minera metalífera¹⁶. Mediante la acción microbiana, los metales presentes en los minerales resultan extraídos en fase acuosa. Los procesos de biolixiviación se han aplicado con éxito a escala industrial para la recuperación de metal de cobre a partir de minerales naturales y del pre-tratamiento para la bio-oxidación de minerales refractarios de oro⁴². Tal es el caso de la obtención de cobre por la oxidación de las menas de Cu_2S (calcocita) a CuSO_4 por intermedio de la acción de las bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans*, entre otras especies. Desde el punto de vista de la biorremediación, el proceso de biolixiviación puede utilizarse en la recuperación de metales a partir de materiales sólidos contaminados como suelos⁴³, cenizas resultantes de quema de desechos⁴⁴, sedimentos⁶, baterías⁴⁵, etc.

La biolixiviación es una tecnología limpia, de bajo costo económico y bajo requerimiento energético^{6 44}. Se estima que es un 80% más barata en

términos de consumo, comparado a los métodos químicos tradicionales empleados para la lixiviación de metales de los lodos y la recuperación de los metales de los lixiviados⁴⁶.

Hay varias opciones disponibles para llevar a cabo un proceso de biolixiviación, incluyendo la lixiviación en pilas, los reactores *bioslurry* y los procesos *in situ*.

Las bacterias del género *Acidithiobacillus* son los microorganismos más importantes aplicados a la solubilización de metales. Son bacilos gram-negativos, no esporulados y crecen en condiciones aeróbicas⁴⁴. Además son microorganismos quimioautótrofos, es decir, que no necesitan una fuente orgánica de carbono, sino que pueden tomar el carbono del CO₂. El hecho de que sean microorganismos aeróbicos y quimioautótrofos constituye una ventaja desde el punto de vista de la aplicación industrial. *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans* obtienen la energía necesaria para su metabolismo de la catálisis de la oxidación aeróbica de los compuestos reducidos de azufre como sulfuros, azufre elemental y tiosulfato, siendo el producto final el ácido sulfúrico. Esta producción de ácido hace decrecer gradualmente el pH, lo que ocasiona la solubilización de los metales siguiendo un determinado orden de acuerdo a las solubilidades, pudiendo ser recuperados selectivamente⁴⁷. El ácido sulfúrico biogenerado por las bacterias del género *Acidithiobacillus* fue utilizado para solubilizar metales contenidos en minerales⁴⁸, efluentes industriales⁴⁹, residuos de ganado⁵⁰ como también baterías y convertidores catalíticos^{47 51}. Durante la oxidación de azufre a sulfato se genera una serie de compuestos azufrados con alto poder reductor (sulfito, tiosulfato, politionato). Estos compuestos reductores pueden reducir metales en alto estado de oxidación como Cr(VI)⁵², V(V)⁵³ y U(VI)⁵⁴.

En el presente trabajo se emplearon las bacterias azufre-oxidantes: *A. thiooxidans* y *A. ferrooxidans*. Son cepas mesófilas (la temperatura óptima es de 30°C), morfológicamente idénticas, pero difieren en que *A. ferrooxidans* desarrolla un proceso de oxidación de azufre elemental más lento que *A. thiooxidans*. Además, en ausencia de oxígeno, *A. ferrooxidans* aún puede crecer con compuestos reducidos del azufre utilizando hierro (III) como aceptor

de electrones⁵⁵. Además de generar ácido sulfúrico por la oxidación de compuestos de azufre, *A. ferrooxidans* también es capaz de oxidar el Fe(II), generando un agente oxidante, Fe(III), que puede intervenir en la solubilización de metales, no sólo de minerales y concentrados, sino también de los residuos sólidos.

La efectividad de la biolixiviación depende esencialmente de la eficiencia de los microorganismos y de la composición química del sólido. El máximo rendimiento de extracción de metal puede lograrse solamente cuando las condiciones de lixiviación corresponden con las condiciones óptimas de crecimiento de los microorganismos. Para ello, es necesario complementar el medio de cultivo con sales de amonio, fosfatos y magnesio. Un adecuado suministro de oxígeno es un requisito para el buen crecimiento y la mayor actividad lixiviante de las bacterias. En el laboratorio esto puede lograrse por aireación o por agitación. También el ajuste del valor de pH correcto es una condición necesaria para el crecimiento de la cepa y para la solubilización de los metales⁴⁴. El pH en el proceso de biolixiviación de sedimentos contaminados depende de la capacidad tampón del sedimento, la cual es afectada por la densidad de pulpa empleada. La capacidad tampón es lentamente disminuida por la producción continua de ácido a partir de la oxidación de compuestos del azufre por *Acidithiobacillus*. La solubilización de los metales presentes en los sedimentos comenzará cuando el pH del medio alcance cierto valor²⁹.

Los lodos procedentes de la industria galvánica representan un material de desecho rico en metales que pueden ser tratados para recuperar los mismos (por ejemplo, cobre, cromo, níquel, cinc)⁵⁶.

La posibilidad de aplicación de la biolixiviación para tratar residuos industriales sólidos con microorganismos acidófilos ha sido estudiada principalmente a escala de laboratorio. Muchos de estos estudios sobre la recuperación de cadmio, cobalto, cobre, oro, manganeso, níquel, plutonio, plata, uranio, cinc y cromo procedentes de minerales y de residuos sólidos han sido publicados^{6 44 47 57}.

En el presente capítulo se evalúa la viabilidad de emplear el proceso de biolixiviación mediante microorganismos acidófilos oxidantes de azufre para la solubilización de metales pesados a partir de residuos sólidos originados en procesos galvánicos. Una vez caracterizados física y químicamente dichos residuos, los experimentos de biolixiviación se llevaron a cabo en sistemas de lote agitados. Se realizaron con medio de cultivo de sales minerales inoculados con *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 11477) y *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM 11478), empleando azufre como fuente de energía. La solubilización de los metales se logró principalmente a través del ataque del ácido sulfúrico generado por las bacterias oxidantes de azufre.

También se estudió la producción de ácido sulfúrico en un reactor de lecho fijo en columna empleando *A. thiooxidans* crecidas en biopelícula sobre perlas de azufre. Se analizó la influencia del caudal de alimentación y la densidad de pulpa de azufre empleada en la producción de ácido sulfúrico.

Por último, se realizó la lixiviación en columna de los residuos empleando el ácido sulfúrico “biogenerado” en el reactor en columna. En esta experiencia se evaluó la influencia de la densidad de pulpa del residuo y el pH de ingreso del ácido empleado para lixiviar los metales pesados.

3.2 MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1 Residuos industriales

En esta parte del trabajo se emplearon los dos residuos que fueron caracterizados en el capítulo anterior, el proveniente de una planta de galvanizado y el obtenido en un proceso de cromado. El primero, caracterizado por un alto contenido de cinc y níquel y un pH de 8,0, mientras que el segundo, por un alto contenido de cromo y un pH de 7,0. Los mismos fueron tamizados y para realizar las experiencias de lixiviación se emplearon las partículas entre 100 y 200 mesh (entre 74 y 149 μm).

3.2.2 Lixiviación abiótica con ácido sulfúrico comercial

Los ensayos de lixiviación químicos se llevaron a cabo empleando soluciones de ácido sulfúrico con diferentes valores de pH inicial (1,0; 2,0; 3,0; 4,0 y 5,0). Las soluciones fueron preparadas adicionando ácido sulfúrico concentrado en agua destilada hasta lograr el valor de pH deseado. Las pruebas de lixiviación se realizaron con 100 mL de la solución de ácido en matraces *Erlenmeyer* de 250 mL con 1,0% (p/v) de densidad de la pulpa de los residuos. Los frascos se mantuvieron a 30° C y 180 rpm. Periódicamente, las muestras fueron recolectadas, filtradas y sometidas al análisis de metales solubles y pH. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

3.2.3 Biolixiviación en sistema de lote

3.2.3.1 Microorganismos y medio de cultivo empleados

Dos cepas de colección del género *Acidithiobacillus* se utilizaron en este trabajo: *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 11477) y *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM 11478). Ambas se mantuvieron rutinariamente en medio de cultivo 9K libre de hierro⁵⁸.

La composición del medio 9K se detalla en la Tabla 3.1. Para que sea libre de hierro no se agrega la sal ferrosa y se emplea azufre al 1% p/v como fuente de energía.

Tabla 3.1 Composición del medio 9K

Compuesto	Cantidad (g L ⁻¹ de solución)
(NH ₄) ₂ SO ₄	3,00
KCl	0,10
K ₂ HPO ₄	0,50
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,50
Ca(NO ₃) ₂	0,01
FeSO ₄ ·7H ₂ O	44,2

3.2.3.2 Biolixiviación con *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans*

La biolixiviación se llevó a cabo en matraces *Erlenmeyer* de 250 mL con 90 mL de medio 9K sin hierro (pH 5,0), 1% p/v de polvo de azufre elemental y distintas cantidades de residuo (1, 2 y 4% p/v). Los frascos fueron inoculados al 10% v/v, con células cosechadas por filtración (con papel banda azul) de un cultivo crecido, seguida por centrifugación (20 min, 2000 g) y luego resuspendido en medio fresco. El procedimiento de centrifugación y de resuspensión se repitió hasta que el pH tuvo un valor próximo a 5,0. El número inicial de bacterias en todos los frascos fue de aproximadamente 3×10^7 bact mL⁻¹.

Para evitar la inhibición del crecimiento de bacterias debido a la alcalinidad de los residuos, una segunda serie de experimentos se realizó siguiendo el mismo procedimiento, pero añadiendo el residuo cuando el cultivo alcanzó un pH inferior a 2,0. Las densidades de pulpa ensayadas fueron 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 y 10,0% p/v en el caso del residuo procedente de una planta de galvanizado y 0,5; 1,0; 2,0; 3,5 y 5,0% en el caso del residuo proveniente de un

proceso de cromado. Se realizaron controles estériles, que se prepararon por adición de los residuos al medio de cultivo estéril. Los frascos se incubaron a 30° C en un agitador rotatorio a 180 rpm. Todos los experimentos se realizaron por duplicado. Las muestras fueron retiradas a intervalos regulares para el análisis de pH, la concentración de protones, la concentración de metales solubles y la población bacteriana. Se compensó la evaporación antes de cada muestreo mediante la adición de agua destilada estéril.

3.2.4 Lixiviación de residuos en columna

3.2.4.1 Generación de ácido sulfúrico por *A. thiooxidans* inmovilizado

Tres columnas de vidrio (17,0 cm de longitud y 4,0 cm de diámetro interior), con entradas para medio de cultivo y aire en la parte inferior, salida lateral de los efluentes en la parte superior de la columna y un puerto para muestreo, se utilizaron como biorreactores. Las distintas columnas contenían 50 g (columna A), 100 g (Columna B) y 150 g (Columna C) de perlas de azufre (tamaño de partícula: 2-4 mm) y medio de cultivo a pH 5,0. La densidad de pulpa de cada columna resultó 24, 54 y 94% respectivamente. Las columnas se inocularon al 10% v/v con *A. thiooxidans* y se incubaron a 30 °C. La inmovilización se logró mediante la recirculación del medio de cultivo en las columnas hasta que el pH del mismo alcanzaba un valor cercano a 1,0. Entonces, el medio agotado era sustituido por medio fresco (sin inocular). El procedimiento se repitió hasta que se obtuvo una tasa constante producción de protones, indicativo de que una biopelícula se había formado en las partículas de azufre.

Una vez formada la biopelícula, se hizo trabajar el sistema de modo continuo, con el influente (medio de cultivo fresco) suministrado por una bomba peristáltica a distintos caudales (factor de dilución entre 0,03 y 0,37 h⁻¹). Las muestras fueron retiradas a intervalos regulares para analizar el pH y la producción de protones.

3.2.4.2 Lixiviación de los residuos con el bioácido generado en columna

Diferentes cantidades de residuo (densidad de la pulpa: 1,0; 2,0 y 4,0%) fueron colocados en una columna de vidrio (18 cm de longitud y 2,25 cm de diámetro interno) (ver Figura 3.1). Las soluciones de ácido sulfúrico de distintos valores de pH (1,0; 1,5 o 2,0) generados en las columnas por *A. thiooxidans* creciendo sobre azufre, se añadieron en la parte inferior de la columna con la ayuda de una bomba peristáltica a 15 mL h^{-1} , (factor de dilución $0,21 \text{ h}^{-1}$). Para favorecer el contacto entre el residuo y el medio lixivante el sistema fue agitado colocando la columna sobre una platina magnética. Se realizó en columna y no en matraz *erlenmeyer* con el objetivo de favorecer la separación sólido-líquido. La altura de la columna permitía mantener el sólido en agitación en la parte inferior de la misma y que la solución rebalsara por la parte superior, evitando arrastrar partículas sólidas. Los ensayos se realizaron por duplicado. Las muestras fueron retiradas a distintos intervalos de tiempo para medir concentración de metales solubles y pH.



Figura 3.1 Reactor en columna empleado para lixiviar los metales pesados contenidos residuos industriales

3.2.4.3 Producción de ácido en reactor de tanque agitado con bacterias azufre-oxidantes en suspensión y lixiviación del residuo de cromado empleando columna empacada

Se realizó una experiencia en régimen continuo en la que se separó la etapa de producción de ácido de la etapa de lixiviación, pero en este caso se operó un reactor de tanque agitado de 800 mL de volumen de trabajo para cultivar las bacterias *A. thiooxidans* en cultivo sumergido, y una columna de lecho fijo para la etapa de lixiviación.

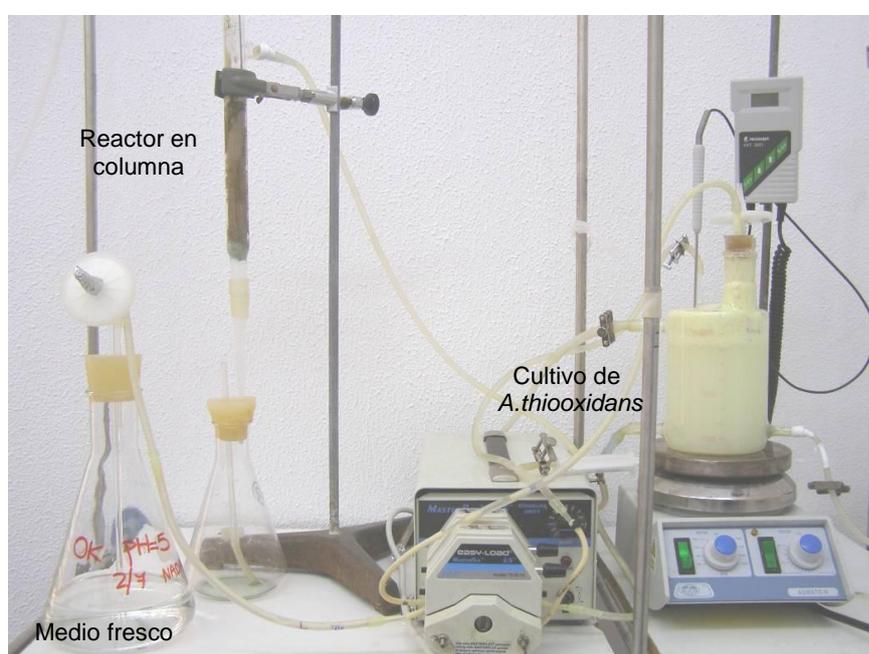


Figura 3.2 Sistema empleado para la solubilización de metales contenidos en el lodo industrial procedente de cromado mediante un cultivo en lote de bacterias azufre-oxidantes y lixiviación en columna.

Al reactor se le añadieron 720 mL de medio 0K a pH 2,5; 8 g de azufre elemental y se inoculó al 10% (v/v) con *A. thiooxidans* en la fase exponencial de crecimiento. El reactor estaba provisto de un sensor de pH, un sensor de temperatura y un sistema de aireación que le suministraba un caudal de aire de 1,03 vvm. El cultivo se sometió a 650 rpm mediante un agitador magnético y se mantuvo a 30 °C. Inicialmente, hasta alcanzar la fase exponencial de crecimiento, se trabajó en régimen estático. Posteriormente el sistema se dispuso en régimen continuo con un caudal de alimentación inicial del medio

fresco de 10 mL h^{-1} , suministrado por una bomba peristáltica. La alimentación en estas condiciones fue medio OK a pH 5,0 para aprovechar la capacidad de generación de ácido sulfúrico del cultivo ya crecido. Una vez establecido el régimen continuo, el medio ácido generado se hizo percolar por una columna que contenía 10 g del residuo con un tamaño de partícula de 0,5-1,0 mm. El sistema empleado se muestra en la Figura 3.2.

3.2.5 Métodos analíticos empleados

El pH se midió empleando un electrodo combinado de plata (CRISON 52-02) empleando un pHmetro CRISON microPH 2002 ó un pHmetro Orion modelo 420A.

La concentración de protones se determinó mediante valoración con hidróxido de sodio 0,01 N (titulado con biftalato de potasio) utilizando fenolftaleína como indicador⁵⁹.

La concentración de sulfato se determinó empleando un método turbidimétrico⁶⁰, basado en la reacción del ion sulfato con bario para dar precipitado de sulfato de bario, lo que forma una suspensión blanca que enturbia el medio acuoso. La turbidez de las muestras se determinó midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 450 nm en un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453. Previo a la determinación de sulfato, las muestras se filtraron por membranas de $0,22 \mu\text{m}$ para evitar la interferencia de otros componentes en suspensión.

Para determinar la concentración de iones metálicos en solución se empleó espectroscopia de absorción atómica (ver Anexo).

3.2.6 Determinación de la concentración celular

La medida de la biomasa se realizó mediante el método directo de recuento en microscopio óptico utilizando cámara de Neubauer ó cámara de Petroff-Hauser. Se utilizó un microscopio óptico con accesorio de contraste BH-2 (NIKON LABOPHOT) Se realizaron las diluciones oportunas para garantizar una medida fiable de la biomasa.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Lixiviación en lote del residuo proveniente de una planta de galvanizado

3.3.1.1 Lixiviación abiótica con ácido sulfúrico comercial

La lixiviación de los metales contenidos en matrices sólidas puede lograrse por tratamiento con sustancias lixiviantes. Entre los lixiviantes más habituales se encuentran el ácido sulfúrico y el amoníaco. Si bien ambos son utilizados para el tratamiento de lodos generados en industrias metalúrgicas como las de galvanizado, fundición, reciclaje de chatarra, etc., el ácido sulfúrico ha sido seleccionado como el lixivante más barato y más efectivo en muchos procesos hidrometalúrgicos⁶¹.

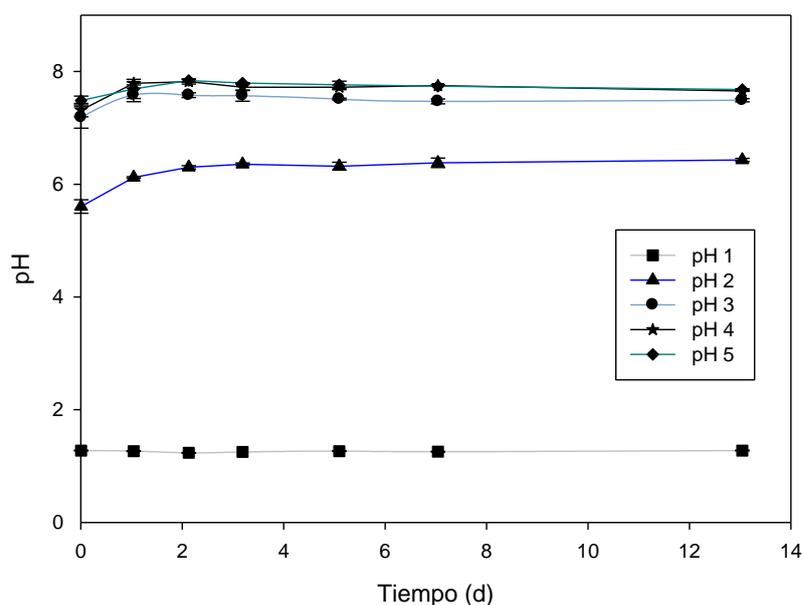


Figura 3.3 Comportamiento del pH en los distintos sistemas de la lixiviación abiótica realizada con ácido sulfúrico comercial.

En este caso, las experiencias de lixiviación químicas (o abióticas) se realizaron con soluciones de ácido sulfúrico comercial como agente de extracción a diferentes valores de pH inicial con una relación sólido:líquido

1:100. En la Figura 3.3 se observa el comportamiento del pH para los distintos sistemas y la Tabla 3.2 muestra los porcentajes de solubilización de cinc y níquel logrados en cada caso. En todos los casos se observó un rápido aumento del pH; la mayoría de los cambios ocurridos en las primeras 1-2 horas. El pH final de los sistemas fue mayor cuanto mayor era la densidad de pulpa.

Cuando el pH inicial de la solución fue de 1,0, el pH del sistema se estabilizó alrededor de 1,5 y en este caso la lixiviación de metales fue significativa (56% Ni(II) y 98% Zn(II)). En los demás casos, el pH se estabilizó después de aproximadamente 2 días a un pH muy cercano a 8,0 (pH del residuo), excepto en el caso cuando el pH inicial fue de 2,0 (el pH final estuvo cerca de 6,0), donde se obtuvo un bajo porcentaje de solubilización de metales (menor al 10%). Cuando el pH de la solución fue superior a 2,0, la solubilización fue insignificante.

Un comportamiento similar ha sido descrito previamente para otros sedimentos contaminados y residuos^{29 62}. Los resultados de estos experimentos señalan que uno de los factores más importantes que afectan a la solubilización de los metales es el pH del medio.

Una estimación rápida indica que se necesita aproximadamente un mmol de H⁺ para neutralizar la alcalinidad de 1g de residuo y poder mantener las condiciones ácidas necesarias para lograr la solubilización de los metales del residuo.

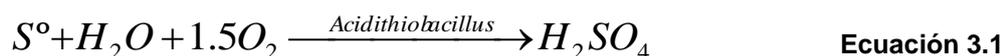
Tabla 3.2 Porcentajes de Zn(II) y Ni(II) solubilizados en la lixiviación abiótica

pH	%Zn(II)	%Ni(II)
1,0	97,8	55,6
2,0	4,3	8,9
3,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0

3.3.1.2 Biolixiviación empleando *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans*

El experimento de lixiviación inorgánica demostró que se necesita una alta concentración de H^+ para lograr la solubilización de metales, especialmente el níquel. Pese a utilizar una baja relación sólido: líquido, la solubilización de este metal no fue completa en ningún caso. Mientras que el tiempo de contacto entre las fases sólida y líquida no reveló ser un parámetro relevante y sólo unas pocas horas son suficientes para llegar a la solubilización máxima. Es posible aumentar la solubilidad agregando mayores cantidades de ácido, pero esto haría el proceso más caro. Además, se necesitaría mayor cantidad de cal para neutralizar el residuo después de la extracción. Otra posibilidad para aumentar la eficiencia del proceso sería incrementar la temperatura. Normalmente la lixiviación inorgánica se realiza a temperaturas entre $60-85^{\circ}C$ ⁶¹ pero esto también implica mayor costo.

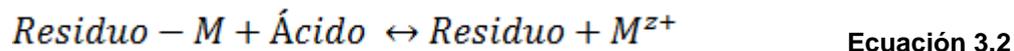
Otra opción es utilizar la capacidad bacteriana para generar ácido sulfúrico, lo cual resulta más barato. El azufre elemental puede ser utilizado como sustrato para el crecimiento de bacterias azufre-oxidantes como las especies *Acidithiobacilli*. Estas células son capaces de oxidar el azufre generando el agente lixivante (ácido sulfúrico), de acuerdo con la Ecuación 3.1:



Vestola *et al* (2010) reportaron que el ácido sulfúrico biogenerado fue más eficaz que los agentes oxidantes (Fe (II)) o el ácido sulfúrico comercial en la solubilización de metales a partir de una escoria final de la fundición de cobre y residuos procedentes de la producción de acero. En ese trabajo, se logró una solubilización del 100% del níquel y el cinc, aunque el contenido de metal en esos desechos sólidos era bastante más bajo que el tratado en este trabajo.

Experiencias realizadas en medio con Fe(II) para generar oxidante (Fe(III)) demostraron que la generación del oxidante por parte de las bacterias no favorecía la disolución de los metales, por eso se decidió seguir trabajando en medio ácido.

Por lo tanto, se plantea que el principal mecanismo para solubilizar los metales presentes en los residuos bajo estudio es el intercambio de protones con los metales, de acuerdo a la Ecuación 3.2:



En las primeras experiencias de biolixiviación, el residuo se añadió a los cultivos inmediatamente después de la inoculación de los sistemas con un cultivo crecido a 10% v/v, simplemente separando el azufre grueso por filtración. Luego de 40 días de incubación, para 1,0 y 2,0% de densidad de pulpa, los porcentajes máximos de Ni(II) y Zn(II) solubilizados estuvieron entre el 70 y el 80%. En ambos casos, el valor final de pH fue de 0,5. El comportamiento observado en el sistema con una densidad de pulpa de 4,0% fue completamente diferente: el pH inicial fue de 5,4 y aumentó con el tiempo observándose una insignificante solubilización de los metales. Por lo tanto, para dilucidar si la solubilización estaba relacionada con el metabolismo bacteriano y no provocado por la alta concentración de protones que acompaña al inóculo, lo que genera un bajo valor de pH inicial (valor de pH del inóculo cercano a 1,0), se repitieron los experimentos, pero inoculando los frascos con las células bacterianas resuspendidas en medio a pH 5,0. La Figura 3.4 muestra el comportamiento del pH de los diferentes sistemas en este último caso. La presencia del residuo provocó un rápido aumento del valor pH, que fue mayor cuanto mayor fue la densidad de pulpa.

Para todas las densidades de pulpa analizadas, es posible distinguir una leve disminución del pH, a pesar de que hasta 13 días después, el pH se mantuvo por encima de 6,5 en todos sistemas. Los altos valores de pH, ocasionaron la inhibición microbiana. Por consecuencia, no hubo producción de ácido y no se comprobó solubilización del níquel y el cinc.

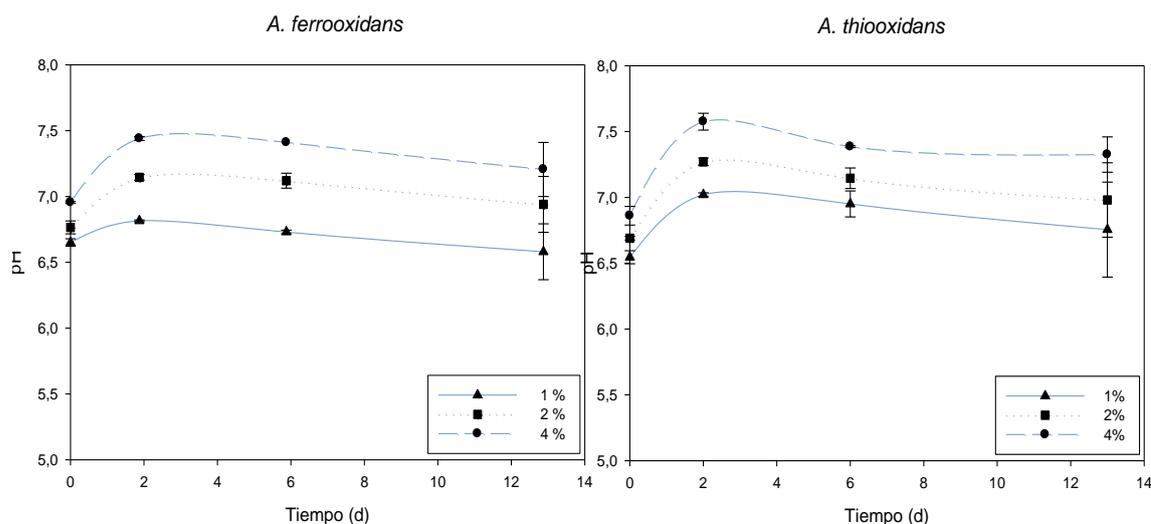


Figura 3.4 Evolución del pH en los cultivos, cuando distintas densidades de pulpa del residuo fueron agregadas inmediatamente después de la inoculación.

El ajuste del pH al valor correcto es una condición necesaria para el crecimiento de las bacterias lixiviantes y es decisivo para la solubilización de los metales². Las células pueden ser inhibidas según el valor de pH del medio, en el caso de *A. ferrooxidans* no se ha detectado oxidación del azufre a un pH superior a 4, mientras que *A. thiooxidans* parece ser capaz de oxidar el azufre incluso hasta pH 6^{30 31}. Chen y Lin⁶³ también informaron que el aumento de la cantidad de azufre da como resultado un aumento de la tasa de acidificación, la producción de sulfato y solubilización de metales. Los datos aportados por Hernández Díaz *et al*⁶⁴ muestran que el incremento en la densidad de pulpa de azufre de los cultivos, produce una mayor solubilización de metales. Pero a pesar de que un aumento de la cantidad de azufre agregada genera una acidificación eficiente y solubilización de metales en el proceso de biolixiviación, también implica un aumento en los costes operativos y obstaculiza la eliminación de los sedimentos tratados⁶³. Por ello, se decidió mantener una baja densidad de pulpa de azufre (1,0%) y tratar de mejorar la eficiencia a través de la modificación de otras condiciones experimentales.

Así se ensayó variar el modo de agregado del residuo. Como se mostró anteriormente, el residuo se agregó en el momento de la inoculación. Los siguientes experimentos se llevaron a cabo adicionando el residuo a los

cultivos después de un tiempo de crecimiento bacteriano. De esta manera, se esperaría que la actividad microbiana no fuera inhibida por un alto valor de pH inicial, la oxidación bacteriana de azufre no sería interrumpida, lo que permitiría la continua acidificación del cultivo. El uso de esta estrategia se ha informado anteriormente^{51 64 65}. Después de algunas pruebas preliminares, se decidió añadir el residuo cuando el pH alcanzara un valor cercano a 2,0.

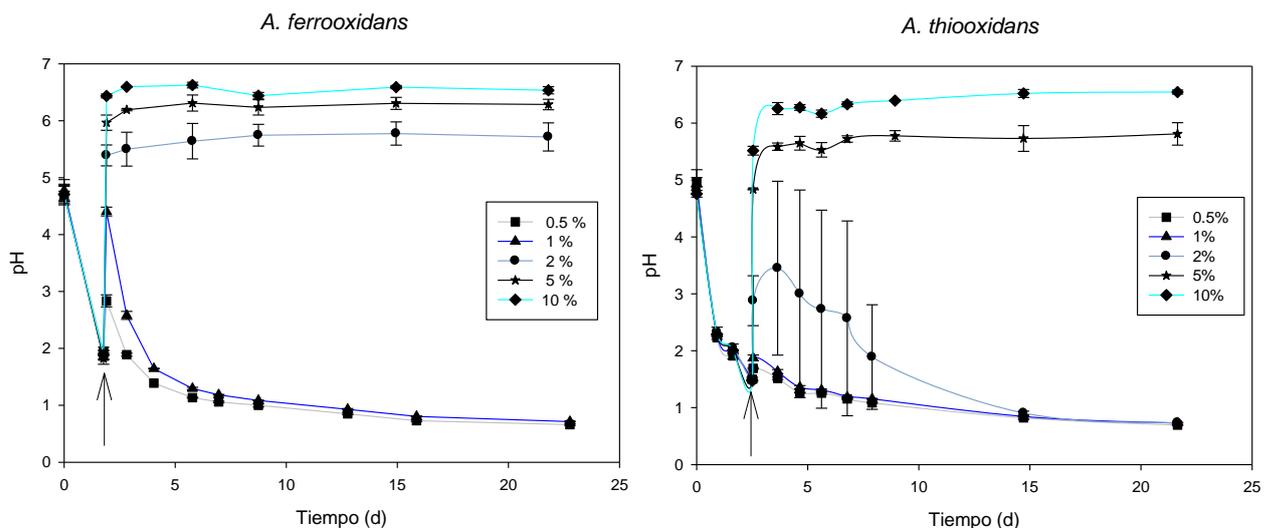


Figura 3.5 Comportamiento del pH en los sistemas de biolixiviación en lote con distintas densidades de pulpa cuando el residuo fue agregado a los cultivos crecidos. Las flechas indican el momento en el que el residuo fue agregado.

La Figura 3.5 muestra los perfiles de pH obtenidos en este caso. Como puede verse, en el caso del cultivo de *A. thiooxidans* la adición de los residuos hasta el 1,0% no ha supuesto un cambio significativo del pH y, más aún, éste siguió bajando. Para un 2,0% de densidad de pulpa se puede observar que a pesar de que la acidez inicial no fue suficiente para compensar la alcalinidad de los residuos, la actividad microbiana no se inhibió completamente y, finalmente, el pH del cultivo continuó disminuyendo. El comportamiento fue similar en los cultivos de *A. ferrooxidans*: sólo los cultivos con las dos densidades de pulpa más bajas fueron capaces de recuperar la actividad microbiana y disminuir el pH del sistema. Los cultivos con las mayores densidades de pulpa (5,0 y 10,0% para *A. thiooxidans* y 2,0; 5,0 y 10,0% para *A. ferrooxidans*) alcanzaron un pH

cercano o superior a 6,0 y no se detectó actividad microbiana. La influencia de la densidad de pulpa en la velocidad de disminución del pH ha sido reportada. Se observó que esta velocidad disminuye a medida que el contenido de sedimentos sólidos se incrementa, a causa de la mayor capacidad tampón del sistema²⁹.

El pH en el proceso de lixiviación de sedimentos contaminados depende de la capacidad tampón del sedimento, el cual está determinado por el tipo sustancia presente. La capacidad tampón del sólido puede ser superada por la continua producción de ácido a partir de la oxidación de azufre. Cuando el pH alcanza un cierto valor comienzan a solubilizarse los metales presentes en el sedimento²⁹. En general este comportamiento se ha observado para cepas de colección, ya que varios trabajos reportan empleando cepas nativas se logra lixiviar los metales a pH cercanos a 7,0^{28 66}.

La Figura 3.6 muestra las cinéticas de disolución de los metales en los sistemas con *A. ferrooxidans*. Puede observarse que en los sistemas de menor densidad de pulpa, en los que hubo solubilización total, la misma se produce inmediatamente.

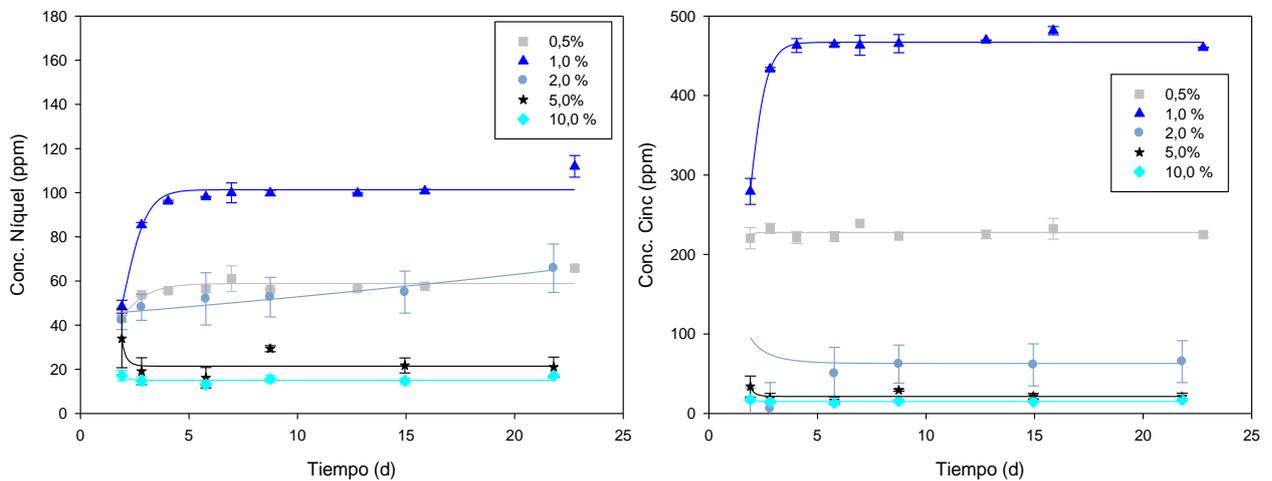


Figura 3.6 Cinéticas de solubilización de Ni(II) y Zn(II) para *A. ferrooxidans*. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes por la ecuación logística que se explicará más adelante.

Un comportamiento similar ocurre con *A.thiooxidans* para las menores densidades de pulpa (Figura 3.7). A diferencia de *A. ferrooxidans*, en este caso se logró una solubilización significativa para 2,0% de densidad de pulpa, lo que se correlaciona con la evolución del pH registrado en los sistemas.

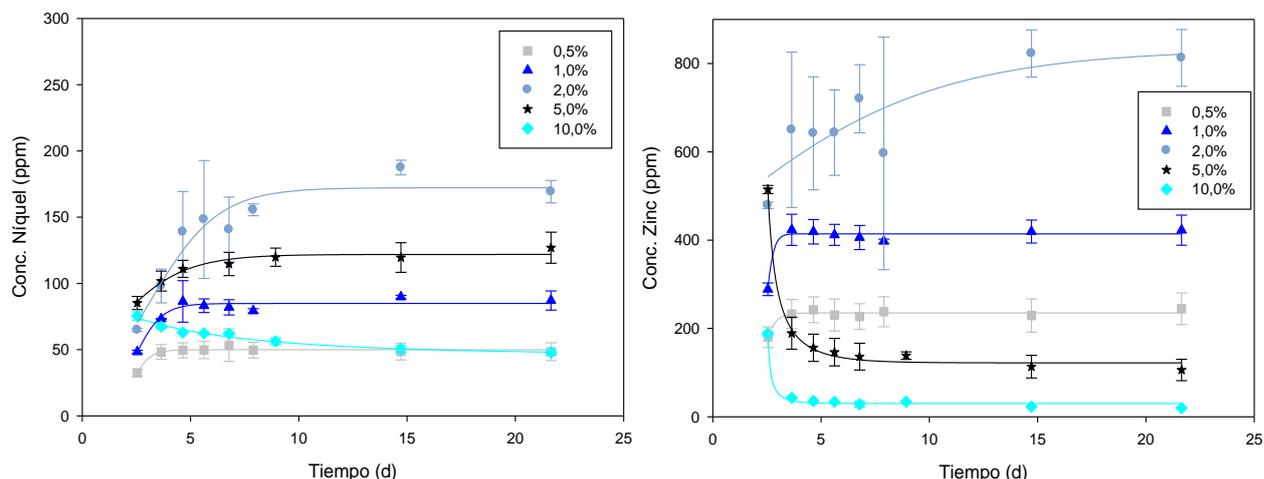


Figura 3.7 Cinéticas de solubilización de Ni(II) y Zn(II) para *A. thiooxidans*. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes por la ecuación logística que se explicará más adelante.

La Tabla 3.3 muestra los porcentajes de disolución del metal 13 días después del agregado del residuo. El mayor porcentaje de solubilización se alcanzó en los cultivos con la menor densidad de pulpa (0,5%). En los cultivos de *A. ferrooxidans* la solubilización fue mayor (cerca del 80%) que la alcanzada en los cultivos de *A. thiooxidans* (65%). En este caso, la disolución del metal fue elevada para la densidad de pulpa del 1,0% y el 2,0% y fue baja en los otros sistemas debido a los altos valores finales de pH alcanzados.

Tabla 3.3 Porcentajes de níquel y cinc solubilizados 13 días después de la adición del residuo a los cultivos crecido

Metal	Densidad de pulpa [%]	<i>A. thiooxidans</i> % extraído	<i>A. ferrooxidans</i> % extraído
Ni(II)	0,5	66,30	78,77
	1,0	61,31	68,84
	2,0	64,17	22,48
	5,0	16,34	6,89
	10,0	3,45	2,76
Zn(II)	0,5	68,45	78,49
	1,0	70,83	81,35
	2,0	69,49	5,51
	5,0	3,83	0,71
	10,0	0,38	0,29

Las diferentes formas en las que se pueden encontrar los metales pesados, afectan no sólo la eficacia de la biolixiviación, sino también su biodisponibilidad. Los sólidos remanentes luego del proceso de biolixiviación fueron sometidos al procedimiento de extracción secuencial. La Figura 3.8 muestra los porcentajes de níquel y cinc asociados a las diferentes fracciones. En los casos en que la biolixiviación de los residuos ha funcionado correctamente, los metales remanentes en el sólido permanecieron asociados a la fracción residual. Pero en aquellos sistemas en los que los metales no fueron eliminados exitosamente por las bacterias, las cantidades de níquel y de cinc asociadas a cada fracción fueron similares a los encontrados en el residuo original.

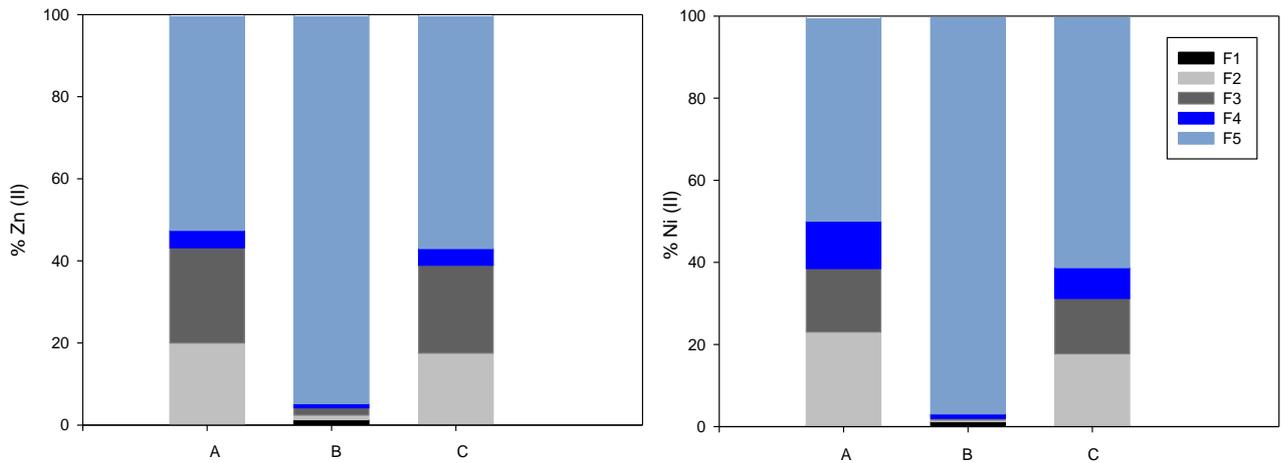


Figura 3.8 Porcentajes de cinc y níquel obtenidos en diferentes fracciones de la extracción secuencial para el residuo original (A*), residuos remanentes de la biolixiviación (B** y C*).

* Porcentajes calculados en base al contenido original de metales en el residuo

**Porcentajes calculados en base al contenido de metales en el residuo luego de la lixiviación

La solubilización de los metales en los controles abióticos en los que se añadió el residuo (diferentes densidades de pulpa) al medio de cultivo estéril (pH = 5,0) fue insignificante, a excepción de la densidad de pulpa más baja, donde el 15% de níquel y 11% de cinc fueron movilizados. Esta solubilización fue mayor que la observada en soluciones de ácido sulfúrico a igual valor de pH. Este comportamiento también se observó en la lixiviación de níquel de un catalizador agotado⁵¹. Una posible explicación es que la presencia de sulfato y fosfato de amonio en el medio de cultivo podría aumentar la disolución de metales a través de la formación de diferentes complejos. La presencia de NH_4^+ en el medio de cultivo a ese valor de pH podría mejorar la disolución de níquel a través de la formación del complejo $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, que es más estable que el complejo $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ⁶⁷.

En un proceso de lixiviación algunos compuestos sólidos son solubilizados mientras que otros son refractarios a este proceso. El mismo podría estar controlado por la difusión de los reactivos desde la fase líquida hacia el interior de la partícula sólida y la difusión del producto soluble en el sentido inverso. Estos procesos pueden analizarse utilizando el modelo del núcleo sin reaccionar, representado por la Ecuación 3.3⁶⁸.

$$k_p t = 1 - \frac{2}{3} x - (1 - x)^{2/3}$$

Ecuación 3.3

Donde:

k_p : constante parabólica (día⁻¹)

t : tiempo (día)

x : fracción de metal que ha reaccionado

En la Figura 3.9 se presenta un gráfico de $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ en función del tiempo. Las curvas obtenidas muestran que a mayor densidad de pulpa, dicho valor es mayor. Esto concuerda con lo reportado en bibliografía⁶⁸. Al realizar el ajuste lineal se obtuvieron valores de R^2 por debajo de 0,7, indicando que en este caso el proceso no estaría controlado por difusión.

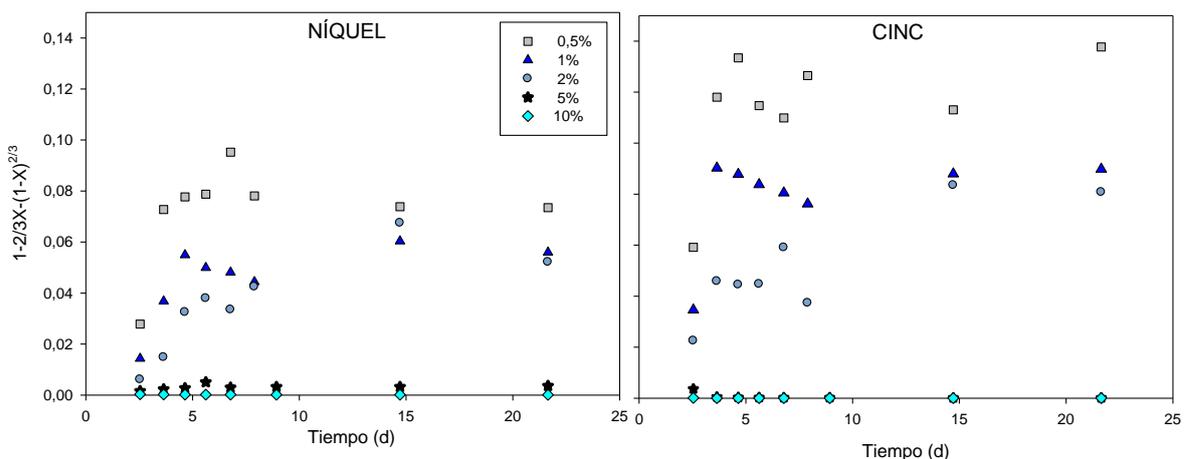


Figura 3.9 Gráfico de $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ en función del tiempo para los sistemas de biolixiviación en lote de *A. thiooxidans* con diferentes densidades de pulpa de residuo.

Otro modelo utilizado para representar el proceso de lixiviación es el de la ecuación logística⁶⁹. Este simple modelo también puede ser aplicado para describir el crecimiento microbiano, ya que, según el mecanismo propuesto, la producción de ácido y la solubilización de metales están estrictamente relacionados con el crecimiento microbiano. Esta consideración también se puso de relieve en la forma en S de los perfiles de disolución del metal en función del tiempo, que es típica del crecimiento microbiano⁶⁹.

En este caso, la ecuación aplicada es la que se muestra a continuación:

$$q(t) = \frac{q_0 e^{kt}}{1 - \frac{(1 - e^{kt}) q_0}{q_\infty}}$$

Ecuación 3.4

Donde:

$q[\text{mg L}^{-1}]$ = concentración de metal solubilizado

$t [\text{d}]$ = tiempo

$k[\text{d}^{-1}]$ = constante cinética

$q_0[\text{mg L}^{-1}]$ = parámetro cinético

$q_{\text{infinito}}[\text{mg L}^{-1}]$ = parámetro cinético

Tabla 3.4 Parámetros cinéticos determinados para la lixiviación del residuo de galvanizado empleando el modelo logístico

Metal	Densidad de pulpa [%]	<i>A. thiooxidans</i>				<i>A. ferrooxidans</i>			
		q_0 [mg/L]	k [día ⁻¹]	q_{infinito} [mg/L]	r^2	q_0 [mg/L]	k [día ⁻¹]	q_{infinito} [mg/L]	r^2
Ni(II)	0,5	0,17	2,48	0,003	0,9419	13,79	1,16	0,23	0,7414
	1,0	1,97	1,58	0,023	0,9293	2,75	1,83	0,03	0,9469
	2,0	20,58	0,64	0,120	0,9215	44,26	0,02	0,05	0,8963
	5,0	41,31	0,61	0,339	0,9578	36,45	-0,35	1,00	0,8947
	10,0	94,57	0,12	2,037	0,974	30,44	-0,49	1,00	0,6607
Zn(II)	0,5	0,22	3,22	0,001	0,9059	0,21	5,43	0,00	0,1386
	1,0	0,00	5,24	0,000	0,9603	7,56	2,36	0,02	0,9905
	2,0	445,94	0,19	0,536	0,7413	-74,40	0,89	-1,18	0,9891
	5,0	-44,32	0,63	-0,363	0,994	-0,030	3,99	0,00	0,5695
	10,0	-1,07	1,39	-0,036	0,9885	-0,06	3,96	0,00	0,3288

Los ajustes realizados, como se dijo anteriormente están representados en las Figuras 3.6 y 3.7. En la Tabla 3.4 se muestran los parámetros cinéticos arrojados por la ecuación logística para las distintas lixivitaciones en lote.

Puede observarse que, en general, el ajuste resulta adecuado, excepto en el caso de *A. ferrooxidans* para los sistemas con las menores densidades de pulpa, donde la solubilización ocurrió inmediatamente, y en los de mayores densidades de pulpa, donde la misma no ocurrió.

3.3.2 Lixiviación en lote de un residuo proveniente de un proceso de cromado

3.3.2.1 Lixiviación abiótica con ácido sulfúrico comercial

Con el residuo proveniente del proceso de cromado también se realizó una lixiviación química con soluciones de ácido sulfúrico de distinto pH.

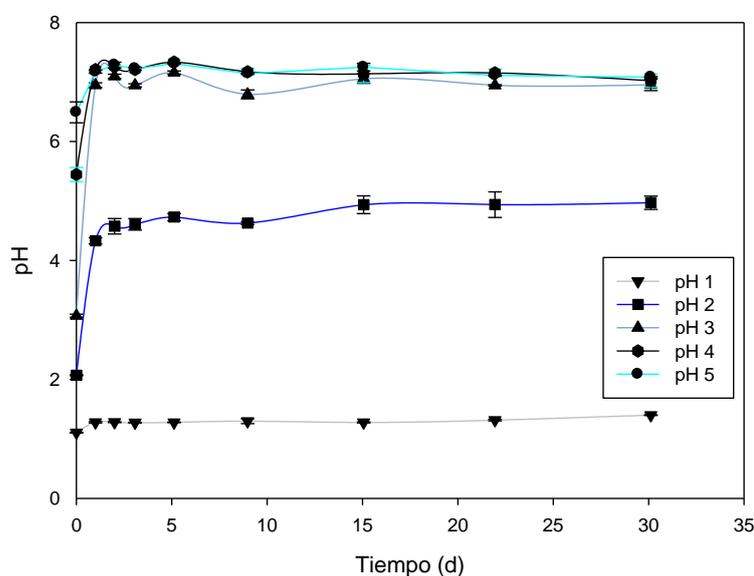


Figura 3.10 Evolución del pH en los sistemas de lixiviación abiótica con ácido sulfúrico comercial a diferentes valores de pH inicial.

En todos los sistemas abióticos el pH se incrementó rápidamente y luego permaneció en un valor constante dependiendo del pH inicial del medio (Figura 3.10), excepto para el sistema de pH inicial 1,0, que se mantuvo prácticamente en su valor inicial (apenas tuvo un leve incremento).

En cuanto a la solubilización de metales, solamente el sistema de pH inicial 1,0 logró solubilizar el 78% de ambos metales a los 5 días, alcanzando el 87% del cromo y el 83% de hierro a los 30 días de incubación. En ninguno de los restantes sistemas hubo solubilización apreciable de los metales.

Nuevamente, se pone de manifiesto la capacidad tampón del residuo cuyo pH es neutro y la importancia del pH como parámetro clave a la hora de diseñar el procedimiento de lixiviación.

3.3.2.2 Biolixiviación con *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans*

Inicialmente, la puesta en contacto del residuo con el cultivo en el momento de la inoculación no resultó efectiva, como se preveía, ya que el carácter neutro de dicho residuo dio lugar a un aumento considerable del pH inicial del medio de cultivo, lo cual impidió el crecimiento de los microorganismos y el desarrollo de su actividad lixivante. Al igual que con el otro residuo tratado, se decidió entonces suplementar con el residuo una vez alcanzada la fase exponencial de crecimiento de los microorganismos. De este modo se permitió el crecimiento de los microorganismos en presencia del residuo.

Con ambos microorganismos los resultados obtenidos fueron similares. Las Figuras 3.11 y 3.12 muestran la evolución del pH y de la población bacteriana en función del tiempo para *A. thiooxidans* y *A. ferrooxidans* respectivamente. Se observó un aumento del pH, tras una breve etapa de adaptación, cuando se agregó el residuo. Este efecto se acentúa cuando aumenta la cantidad de residuo, dando lugar, en los casos de mayor densidad de pulpa, a valores de pH que proporcionan un ambiente poco adecuado para la solubilización de metales por parte de este tipo de bacterias.

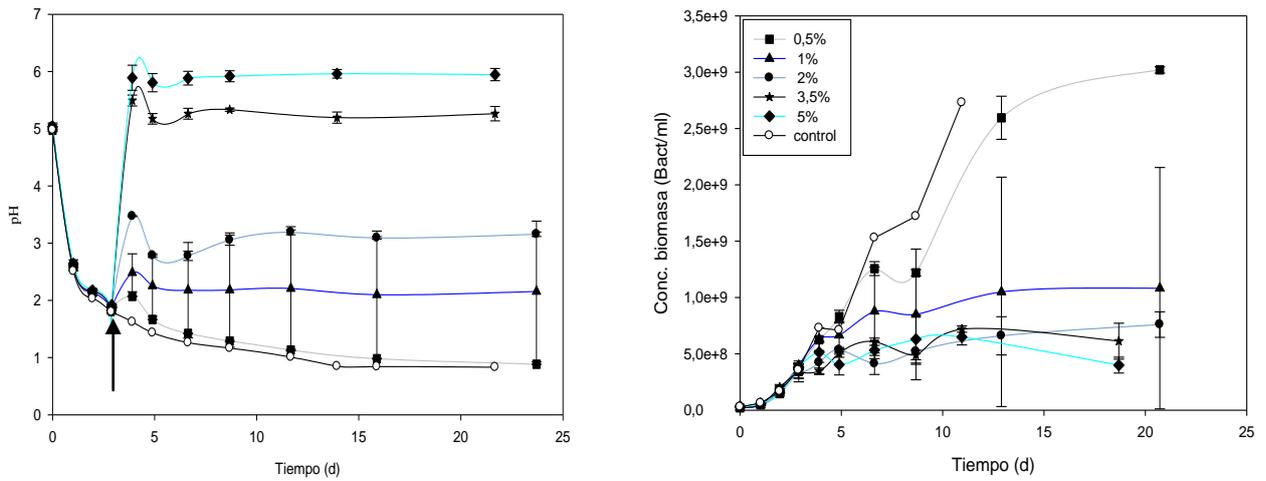


Figura 3.11 Evolución del pH y de la población bacteriana de *A. thiooxidans* para las distintas densidades de pulpa de residuo. La flecha indica el momento de adición del residuo.

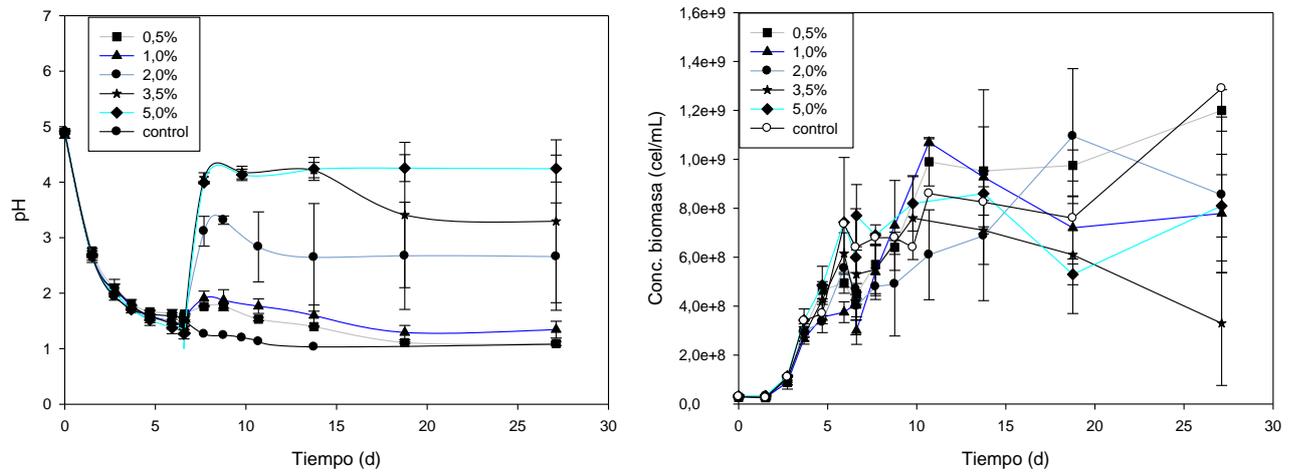


Figura 3.12 Evolución del pH y de la población bacteriana de *A. ferrooxidans* para las distintas densidades de pulpa de residuo en sistema de lote.

A modo ilustrativo, en la Figura 3.13 se muestran los cultivos de *A. thiooxidans* a los 4 días de haber sido incorporado el residuo.



Figura 3.13 Sistemas de biolixiviación en lote de *A. thiooxidans* con diferentes densidades de pulpa del residuo, 4 días después de haber sido incorporado el mismo.

Las Figuras 3.14 y 3.15 muestran las cinéticas de solubilización de cromo y hierro en los distintos sistemas. Para la menor densidad de pulpa estudiada se obtuvo la solubilización total de ambos metales. Para la densidad de pulpa del 1,0%, el sistema logró solubilizar aproximadamente el 80 y 60% de cromo y hierro respectivamente en el caso de *A. thiooxidans* y el 100% de ambos metales en el caso de *A. ferrooxidans*.

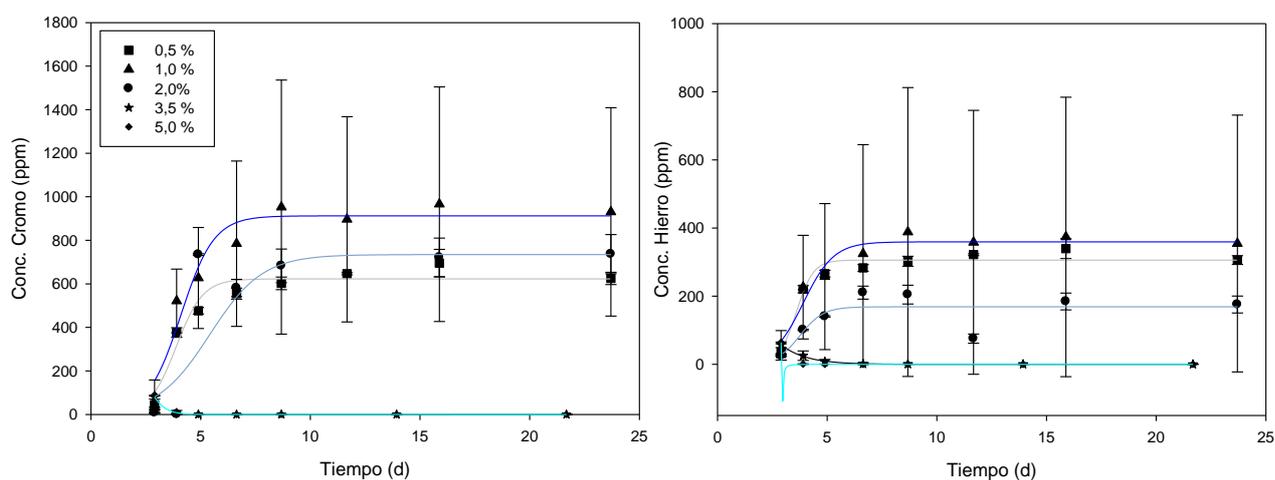


Figura 3.14 Cinéticas de solubilización de Cr y Fe para *A. thiooxidans* con diferentes densidades de pulpa de residuo. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes por la ecuación logística.

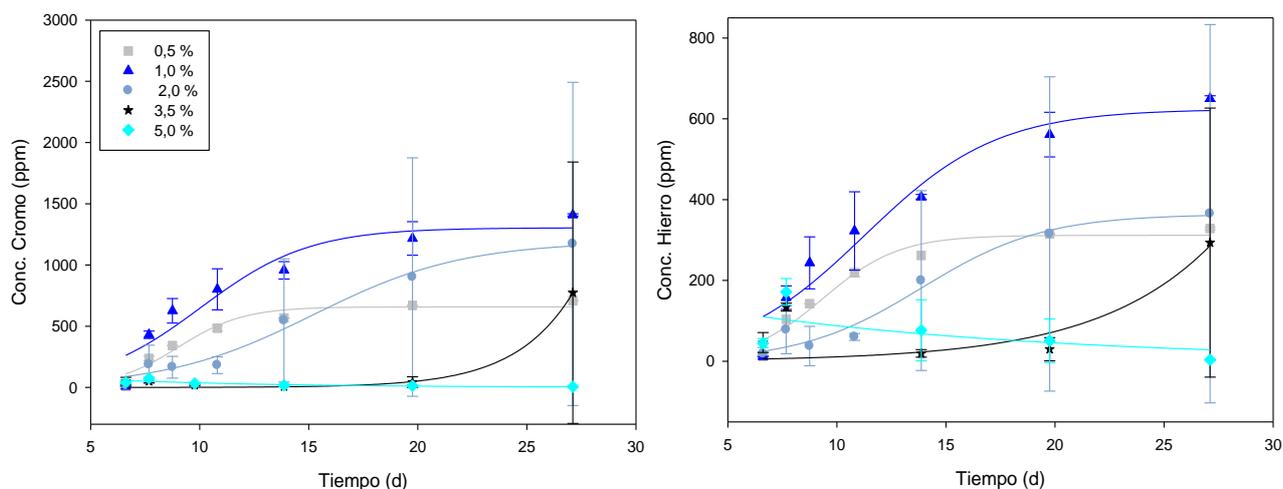


Figura 3.15 Cinéticas de solubilización de Cr y Fe para *A. ferrooxidans*. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes por la ecuación logística.

El aumento de la cantidad de residuo a 2,0% dio lugar a una inhibición parcial, ya que se observaron unas condiciones menos ácidas (que hacen al cultivo retrasar su fase exponencial de crecimiento) y una menor concentración celular. Esto se vio acompañado por una solubilización parcial de los metales. Estos resultados nos aportan también información acerca de la tolerancia de esta especie a concentraciones considerables de metales.

Para las mayores densidades de pulpa probadas se observó una leve solubilización inicial de los metales debida a acidez generada en los cultivos, previa a la incorporación del residuo a los mismos. Sin embargo, al progresar la experiencia no se detecta metal soluble. Esto podría deberse a que el aumento de pH, ocasionado por el sólido, conduzca a la precipitación del ion metálico inicialmente solubilizado. Se debe tener en cuenta que a $\text{pH} > 5$, el cromo comienza a precipitar como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ⁷⁰, mientras que el hierro lo hace a partir de un pH mucho menor⁷¹.

En la Tabla 3.5 se resumen los porcentajes de hierro y cromo extraídos en los distintos sistemas.

Tabla 3.5 Porcentajes de metales extraídos en los sistemas de biolixiviación en lote empleando *A. thiooxidans* y *A. ferrooxidans* con diferentes densidades de pulpa de residuo.

Metal	Densidad de pulpa [%]	<i>A. thiooxidans</i> %extraído	<i>A. ferrooxidans</i> %extraído
Cr	0,5	100,0	100,0
	1,0	80,9	100,0
	2,0	32,0	50,9
	3,5	~ 0	19,2
	5,0	~ 0	0,1
Fe	0,5	100,0	100,0
	1,0	59,1	100,0
	2,0	14,6	30,4
	3,5	0,01	14,0
	5,0	~ 0	0,12

En la Tabla 3.6 se muestran los parámetros cinéticos que fueron determinados mediante la ecuación logística. En este caso, cuando se empleó *A. thiooxidans* el ajuste resultó adecuado para todas las densidades de pulpa. Pero cuando se utilizó *A. ferrooxidans*, los valores de r^2 demuestran que este ajuste no resultó adecuado para las mayores densidades de pulpa.

Tabla 3.6 Parámetros cinéticos determinados mediante la ecuación logística para los sistemas de biolixiviación en lote con diferentes densidades de pulpa del residuo de cromado

Metal	Densidad de pulpa [%]	<i>A. thiooxidans</i>				<i>A. ferrooxidans</i>			
		q ₀ [mg/L]	k [día ⁻¹]	q _{infinito} [mg/L]	r ²	q ₀ [mg/L]	k [día ⁻¹]	q _{infinito} [mg/L]	r ²
Cr	0,5	1,029	1,648	0,002	0,9386	1,606	0,666	0,002	0,9428
	1,0	3,979	1,326	0,004	0,9334	22,578	0,402	0,017	0,9123
	2,0	7,907	0,900	0,011	0,9826	13,769	0,292	0,012	0,9808
	3,5	119,505	-3,291	1,000	0,9999	0,027	0,379	0,000	0,9881
	5,0	19,474	-5,106	1,000	1	127,610	-0,123	0,000	0,7086
Fe	0,5	0,032	2,555	0,000	0,9557	1,406	0,576	0,005	0,9597
	1,0	1,311	1,436	0,004	0,933	14,858	0,329	0,024	0,9448
	2,0	2,501	0,358	0,007	0,9716	2,501	0,358	0,007	0,9716
	3,5	778,839	-0,897	0,001	0,9966	1,759	0,188	0,000	0,6307
	5,0	-0,007	1,987	-0,003	0,9941	170,254	-0,066	0,000	0,3848

Los datos reportados en la Figura 3.15 corresponden a los promedios de los duplicados. En los sistemas de 2,0 y 3,5 % las desviaciones estándares resultaron ser muy altas. Si se analizan individualmente las réplicas de esos sistemas se puede observar que el comportamiento del pH y de la concentración celular es prácticamente similar hasta el momento en que se agrega el residuo (que ocurre a los 4 días del cultivo). A partir de esto, los dos sistemas se comportan de manera muy diferente. El sistema A logra disminuir inmediatamente luego del agregado del sólido, mientras que en el sistema B, el pH se mantiene en un valor aproximado a 3,0 durante toda la experiencia. La diferencia también ocurre en el número de microorganismos, mientras que A logra aumentar el número de microorganismos, en B disminuye abruptamente. Esto se ve reflejado en la solubilización de los metales: el sistema B logra solubilizar menos de la mitad que el sistema A (ver Figura 3.16).

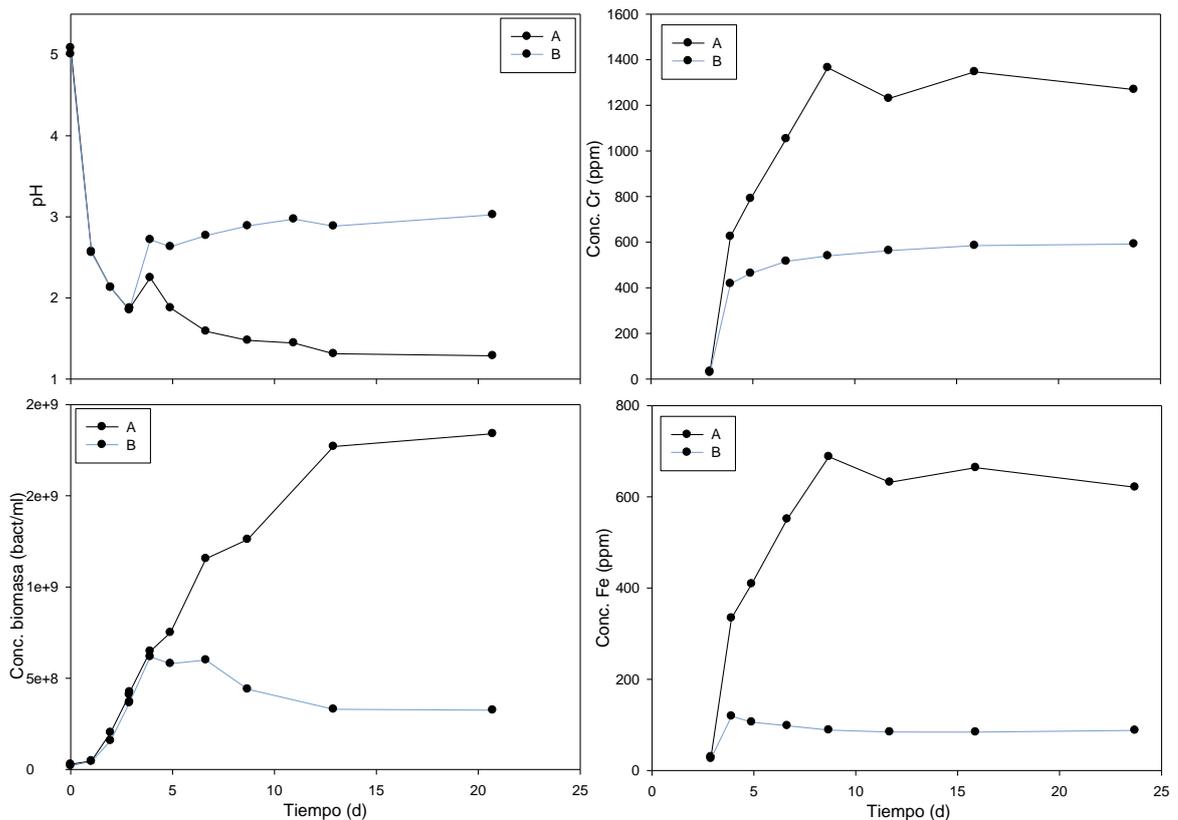


Figura 3.16 Comportamiento del pH, concentración celular, concentración de hierro y cromo para los sistemas de biolixiviación en lote con *A. thiooxidans* y una densidad de pulpa del 1,0%

Los sistemas de *A. ferrooxidans* con 2,0 y 3,5% también presentaron diferencias entre sus duplicados. Como el comportamiento fue similar, se presenta solo el caso de los duplicados del 2%. A diferencia del presentado anteriormente en el que un sistema logró tolerar la presencia del residuo y el otro no, en este caso ambos sistemas logran disminuir el pH (y por ende solubilizar los metales), pero en distintos tiempos. Mientras que en B el pH comienza a disminuir inmediatamente luego del agregado del residuo, en A esto recién ocurre aproximadamente 25 días después. En la Figura 3.17 puede observarse, que a medida que el pH comienza a disminuir, se empieza a incrementar la solubilidad de los metales en solución. Debe destacarse que si bien los duplicados posean el mismo comportamiento inicial, a partir del agregado del residuo, los sistemas reaccionaron de manera diferente a pesar

que las condiciones de incubación fueron las mismas. Esto refleja que esos porcentajes representan una condición límite para las células.

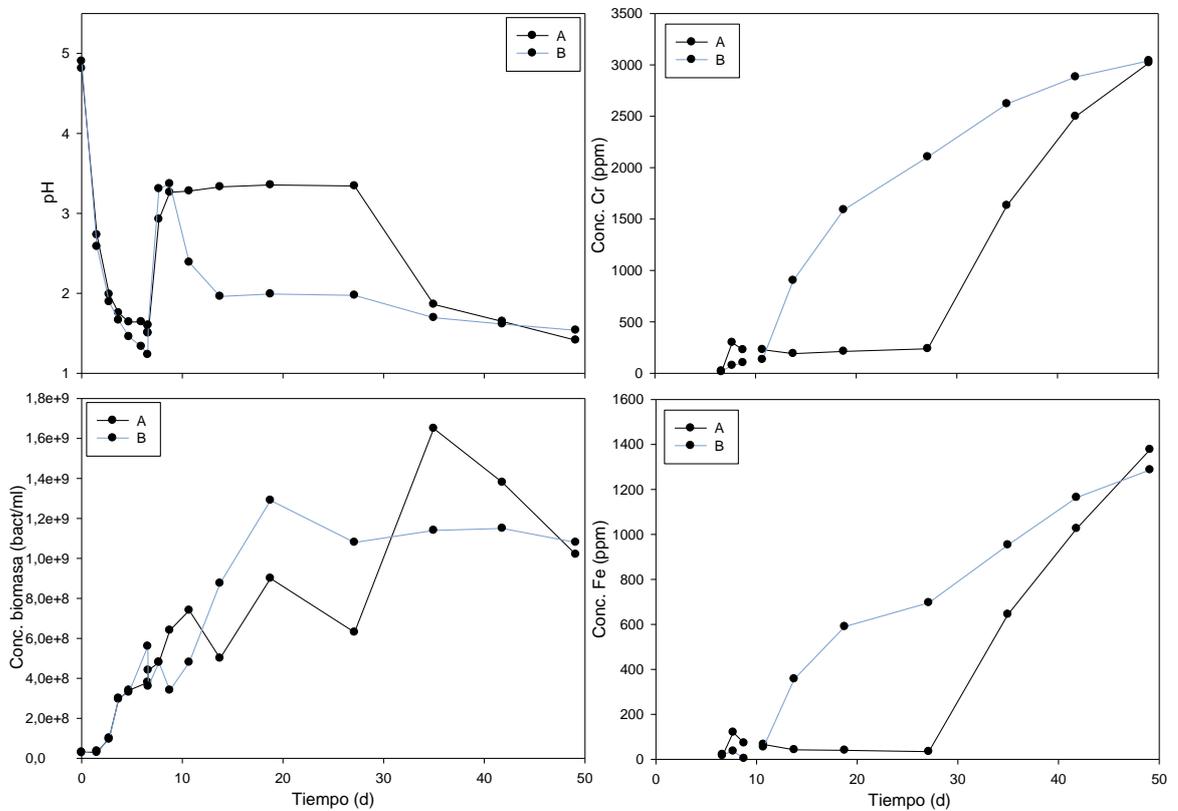


Figura 3.17 Comportamiento del pH, concentración celular, concentración de hierro y cromo para los sistemas de biolixiviación en lote *A. ferrooxidans* y una densidad de pulpa del 2,0%

3.3.3 Lixiviación en columna

3.3.3.1 Inmovilización de *A. thiooxidans* sobre perlas de azufre y generación de ácido

Para que un proceso biológico pueda ser aplicable a escala industrial, en un proceso continuo, es conveniente que los microorganismos sean previamente inmovilizados sobre un soporte, de modo de que no se produzca la eliminación de los mismos junto con el efluente.

Como se explicó, en este trabajo se inmovilizaron células de *A. thiooxidans* sobre perlas de azufre recirculando el medio de cultivo. Se consideró que se cumplía un ciclo a partir de que se renovaba el medio de cultivo y el pH disminuía aproximadamente desde 5,0 a 1,0. Se consideró que se había formado la biopelícula de *A. thiooxidans* sobre el azufre, cuando la producción de protones ocurría luego del cambio del medio agotado sin necesidad de reinocular el sistema.

La Figura 3.18 muestra el comportamiento del pH y la concentración de H^+ para cada columna en la fase de inmovilización, que duró aproximadamente 18 días. El fuerte aumento en el pH y la disminución de la concentración de H^+ se produce cuando el medio agotado se cambia por medio fresco.

Comparando las tres columnas se puede ver que cuanto mayor es la densidad de la pulpa, más largo resulta el ciclo. Sin embargo, en general, el tiempo necesario para la disminución del pH hasta el valor de 1,0 fue disminuyendo en cada ciclo.

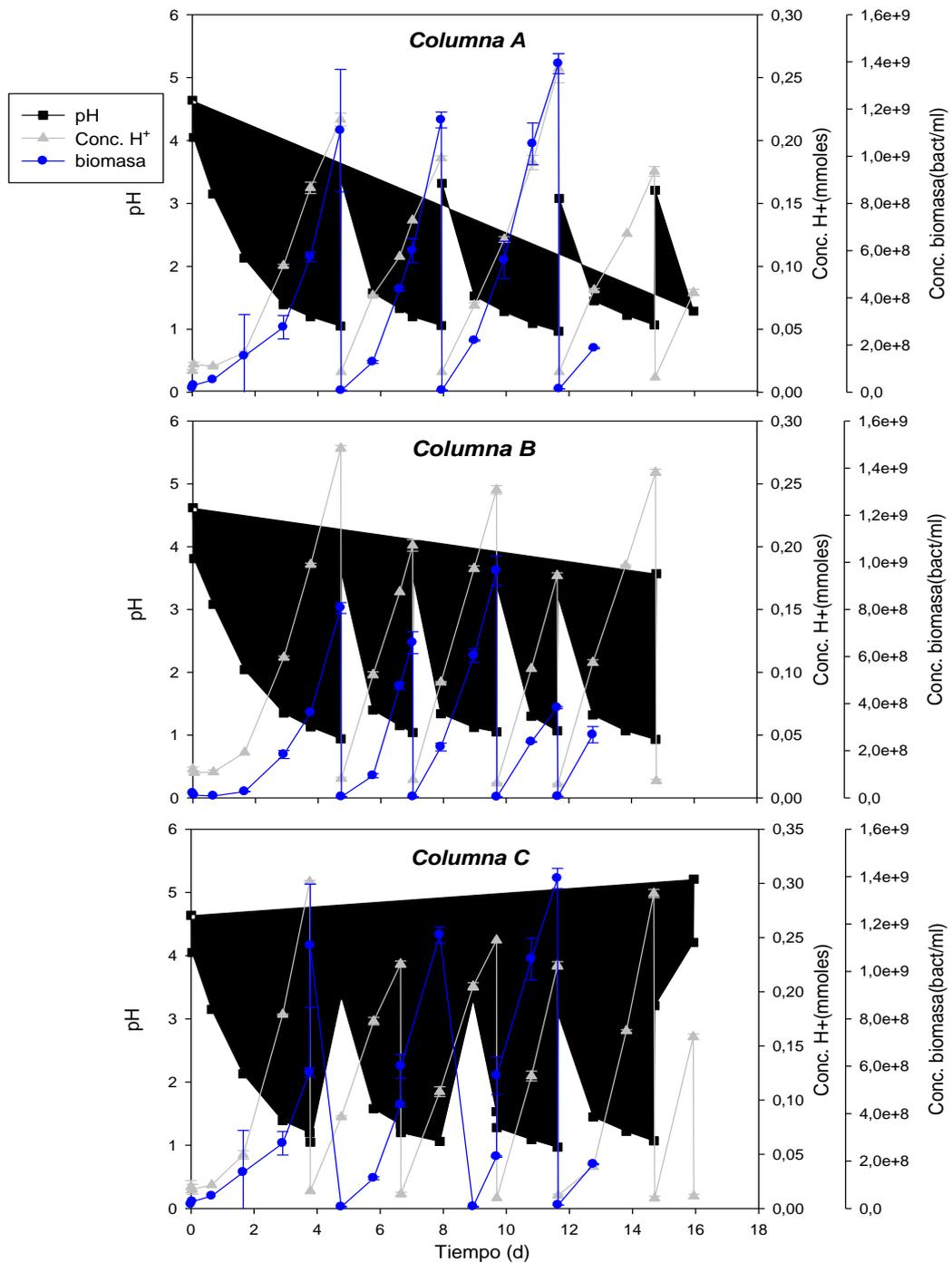


Figura 3.18 Evolución del pH, de la concentración de H⁺ y de biomasa vs el tiempo durante la etapa de inmovilización de *A. thiooxidans* sobre azufre para las distintas columnas: A (24% p/v azufre), B (54%) and C (94 %).

Una vez que se consideró que la etapa de inmovilización estaba finalizada, se comenzó a producir el ácido sulfúrico en forma continua. La

Figura 3.19 muestra la evolución del pH en cada columna en función del tiempo.

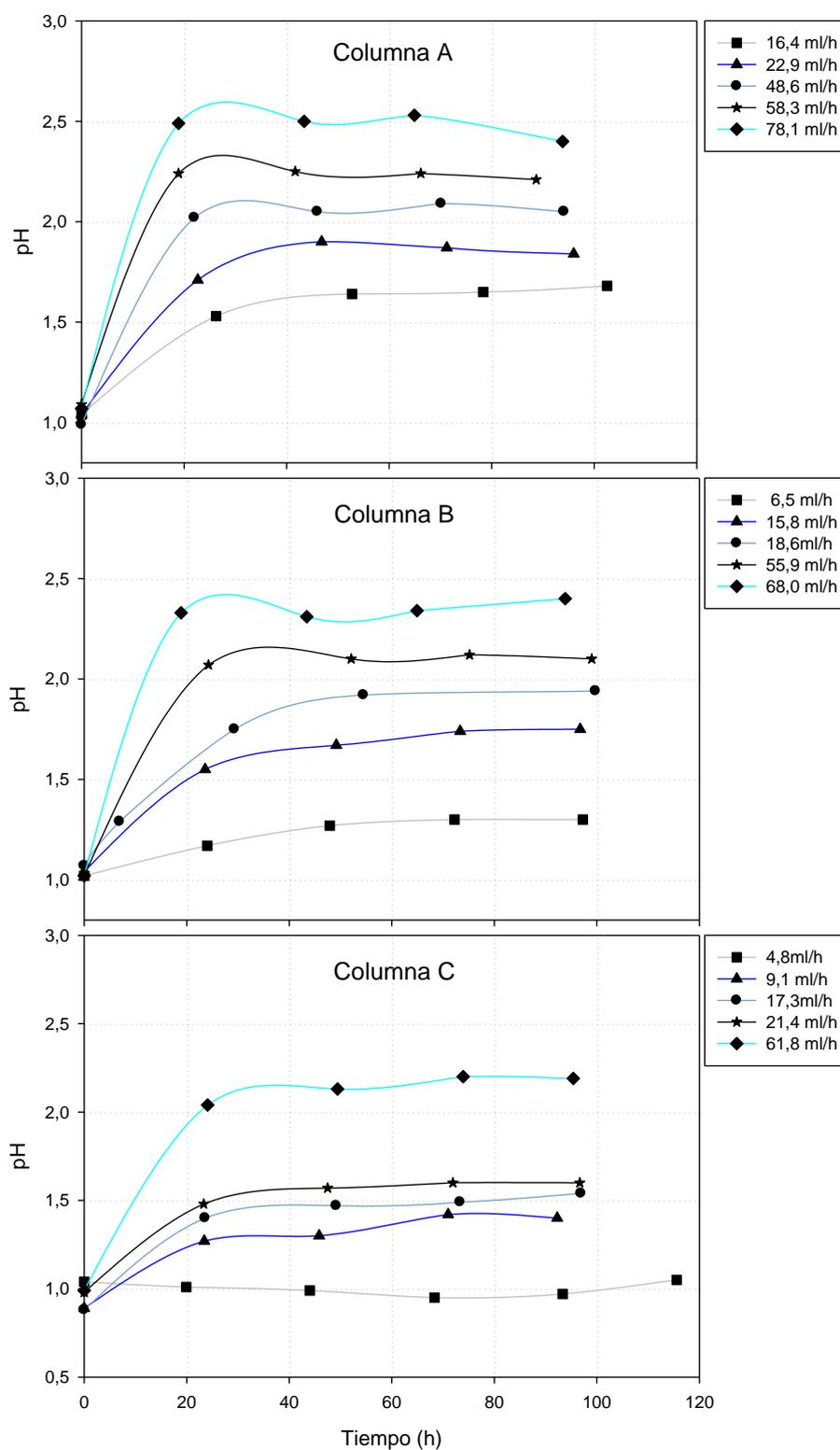


Figura 3.19. Evolución del pH para los distintos caudales de alimentación ensayados en las 3 columnas rellenas con *A. thiooxidans* inmovilizado sobre azufre.

Para comparar la productividad de ácido por las distintas columnas, en función del factor de dilución, se calcularon los moles de protones producidos mediante la integración de la cantidad de protones producidos en función del tiempo mientras que el pH de los sistemas se mantuvo por debajo de 2,0, durante las primeras 70 h de operación.

La Figura 3.20 muestra la producción de protones calculada en las tres columnas en función del factor de dilución. Se puede observar que la mayor producción de ácido se obtuvo para un factor de dilución de 0,22 h⁻¹ en la columna B, la cual contenía un 54% de densidad de pulpa de azufre. Este factor de dilución fue el utilizado para alimentar el ácido en la etapa de lixiviación de metales.

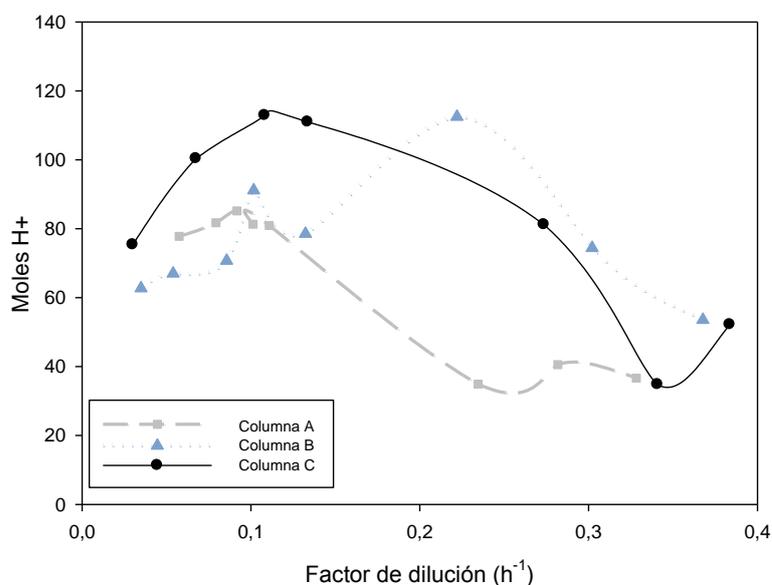


Figura 3.20 Cantidad de protones producidos por *A.thiooxidans* crecido sobre azufre elemental en función del factor de dilución, para 3 columnas diferentes: A (24% p/v azufre), B (54%) and C (94 %).

3.3.3.2 Lixiviación en columna del residuo proveniente de una planta de galvanizado con el ácido biogenerado

En estas experiencias se alimentó un volumen de 360 mL de ácido sulfúrico biogenerado, con diferentes valores de pH: 1,0; 1,5 y 2,0; en columnas con distintas cantidades de residuo. El caudal de ingreso a las columnas se ajustó de modo tal de trabajar con un factor de dilución de $0,22 \text{ h}^{-1}$. Este valor resultó el óptimo en la experiencia de generación del ácido sulfúrico. Si bien en este caso, los procesos de generación del ácido y de lixiviación del residuo están desacoplados, lo ideal sería que ambos procesos funcionaran en forma continua y coordinada, para lo cual resultaría conveniente que el factor de dilución fuera el mismo para ambas columnas.

En todos los casos, al final del experimento los lixiviados tenían el mismo pH de la solución de entrada, excepto cuando el ácido sulfúrico de $\text{pH}=2,0$ se aplicó a las columnas con un 2,0% y 4,0% de densidad de pulpa de residuos. En estos casos los valores de pH final fueron de 3,0 y 4,5 respectivamente (ver Figura 3.21).

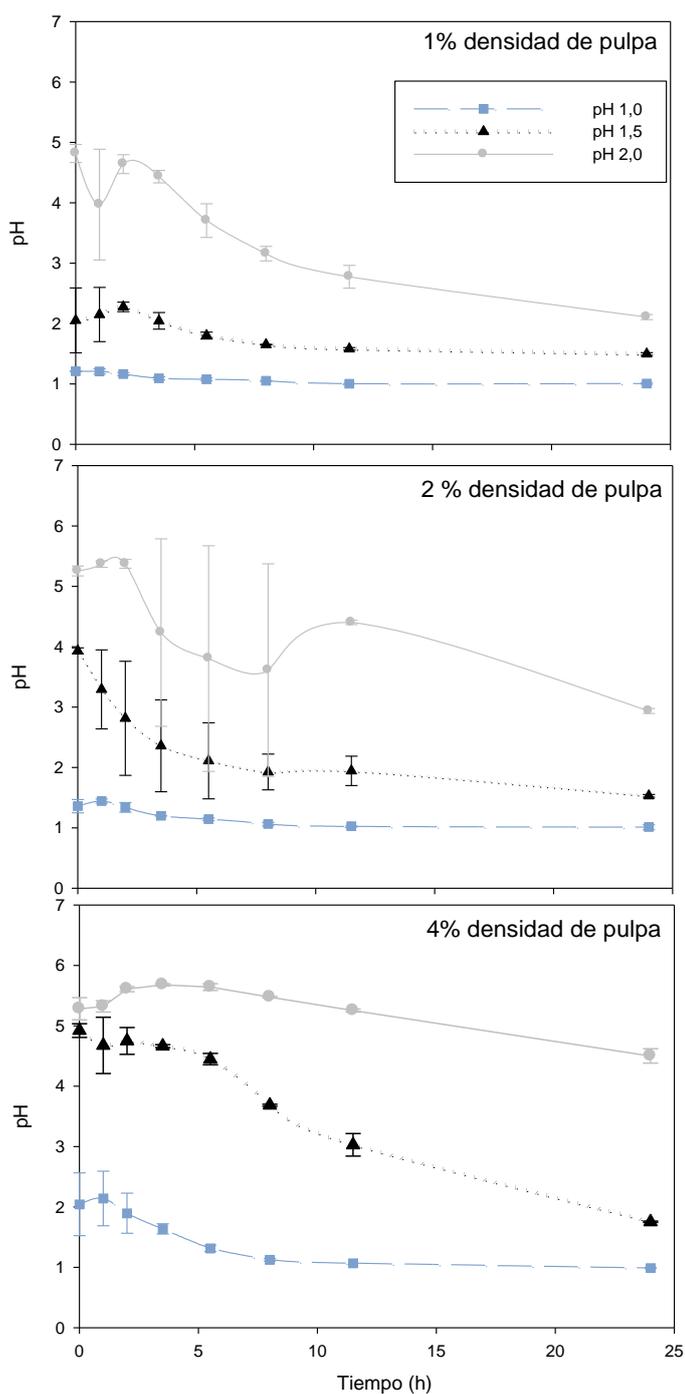


Figura 3.21 Evolución del pH en los sistemas de lixiviación en columna para las distintas densidades de pulpa de residuo y diferentes valores de pH inicial del ácido empleado.

En la Figura 3.22 se presenta la concentración de los metales en el efluente de las columnas para las distintas condiciones probadas.

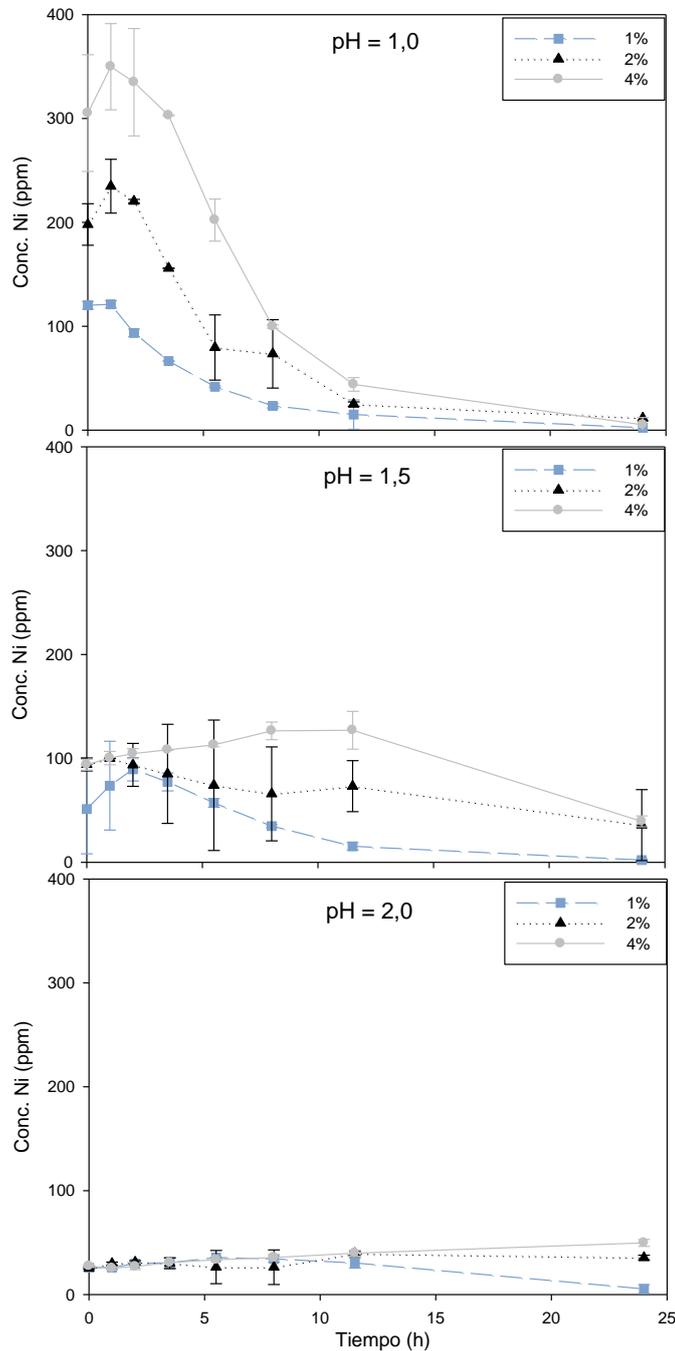


Figura 3.22 Comportamiento de la concentración de níquel en los sistemas de lixiviación en columna para las distintas densidades de pulpa de residuo y diferentes valores de pH inicial del ácido empleado.

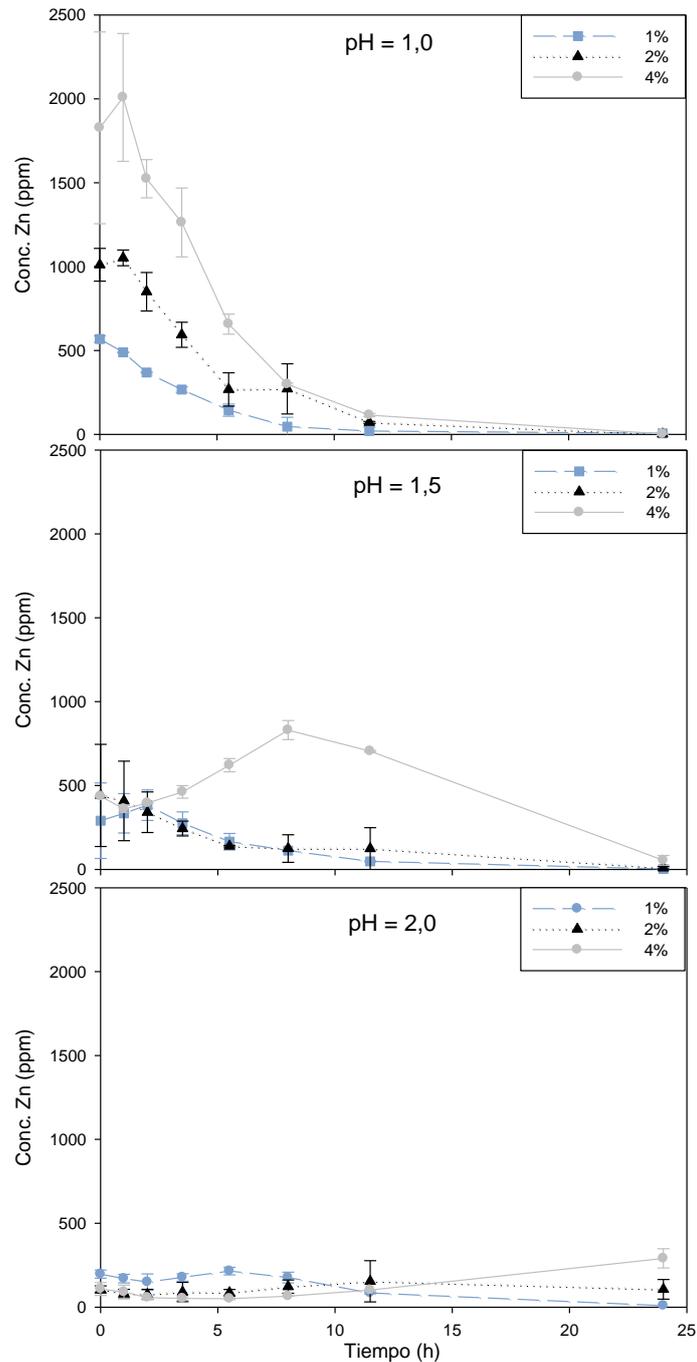


Figura 3.23 Comportamiento de la concentración de cinc en los sistemas de lixiviación en columna para las distintas densidades de pulpa de residuo y diferentes valores de pH inicial del ácido empleado.

La solubilización de níquel disminuye considerablemente a medida que se incrementa el pH inicial del ácido. Cuando el mismo es 1,0, la solubilización

ocurre prácticamente en las primeras 12 hs, mientras que cuando el pH del ácido es de 1,5, la pendiente de la curva ya es menor. Para el mayor valor de pH, la concentración de níquel que sale de la columna es prácticamente constante. Un comportamiento similar se observa para el cinc (Figura 3.23).

Los porcentajes de recuperación de metales obtenidos fueron muy altos (entre 80 y 100% en la mayoría de los casos), excepto cuando la solución lixiviante tenía pH = 2,0, donde el aumento de la densidad de la pulpa produjo una disminución en la recuperación de metales. La Figura 3.24 muestra el porcentaje de níquel y de cinc recuperados.

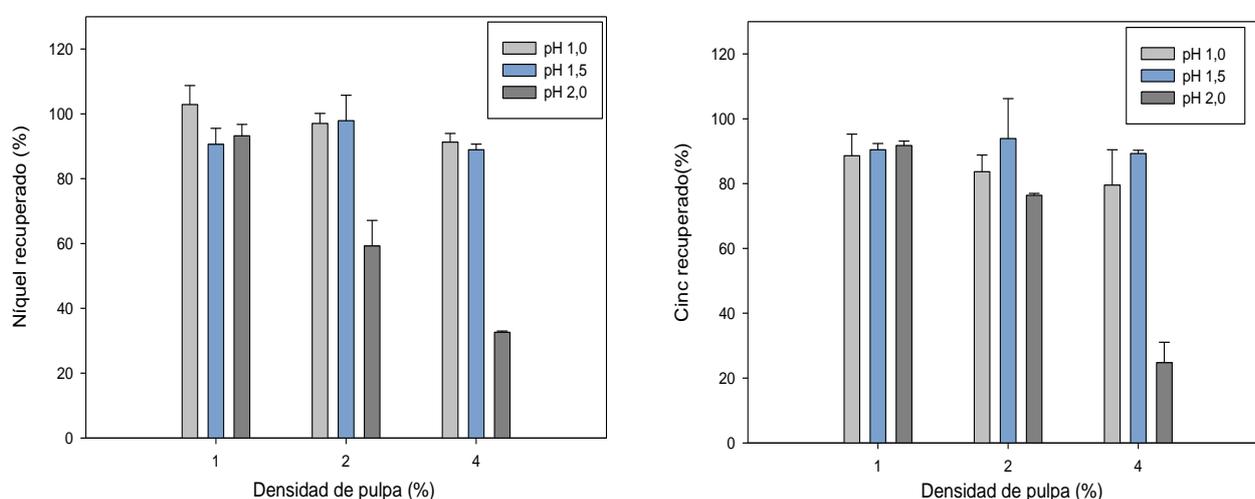


Figura 3.24 Porcentajes de níquel y cinc recuperados en los sistemas de lixiviación en columna mediante el empleo de ácido sulfúrico biogenerado a distintos valores de pH inicial y diferentes densidades de pulpa de residuo.

Un análisis de varianza de dos factores aplicado para analizar el efecto del pH inicial y la densidad de la pulpa en la recuperación de cinc y níquel mostraron que tanto los factores y las interacciones entre ambos fueron significativas ($F > F_{\text{crítico}}$; $\alpha = 0,05$). Cuando cada factor se comparó con la interacción, no hubo diferencia significativa entre la interacción de factores con respecto a cualquiera de los factores individuales, y, por tanto, la interacción de ambos factores es importante, ya que indica que la combinación de densidad

de pulpa y pH la podría desempeñar un importante papel en la recuperación final.

Puede decirse que los resultados obtenidos en el sistema en columna han sido mejores que los obtenidos en el sistema de lote. Mientras que los porcentajes solubilizados de níquel y cinc para el sistema de lote no superan el 80%, empleando el 0,5 % de densidad de pulpa. Con esta modalidad, se obtuvieron altos porcentajes de solubilización del orden del 90 % hasta para una densidad de pulpa del 4,0% (excepto cuando se empleó el ácido a pH 2,0).

La Tabla 3.7 resume las masas totales de metal extraídas en los distintos sistemas. Si bien para la mayor densidad de pulpa, el porcentaje de extracción disminuye cuando el pH es 2,0, en masas totales, los valores siguen siendo considerables.

Tabla 3.7 Masas de metales totales extraídas en los sistemas de lixiviación en columna con distintos valores de pH inicial del ácido biogenerado y diferentes densidades de pulpa de residuo

Metal	Densidad de pulpa [%]	pH					
		1,0		1,5		2,0	
		Masa extraída [mg]	DS	Masa extraída [mg]	DS	Masa extraída [mg]	DS
Ni(II)	1,0	10,54	0,60	9,28	0,51	9,55	0,36
	2,0	19,88	0,63	20,05	1,61	12,14	1,61
	4,0	37,39	1,11	36,43	0,71	13,37	0,15
Zn(II)	1,0	36,66	2,75	37,41	0,82	37,95	0,57
	2,0	69,22	4,28	77,71	10,16	63,21	0,47
	4,0	131,62	18,09	147,81	1,57	40,95	10,47

3.3.3.3 Lixiviación en columna del residuo procedente de un proceso de cromado

El mismo sistema en columna que se utilizó para lixiviar el residuo de galvanizado, se empleó para la lixiviación del que procedía de un proceso de cromado.

En la Figura 3.25 se muestran las cinéticas de solubilización de los metales, para cada condición durante todo el proceso.

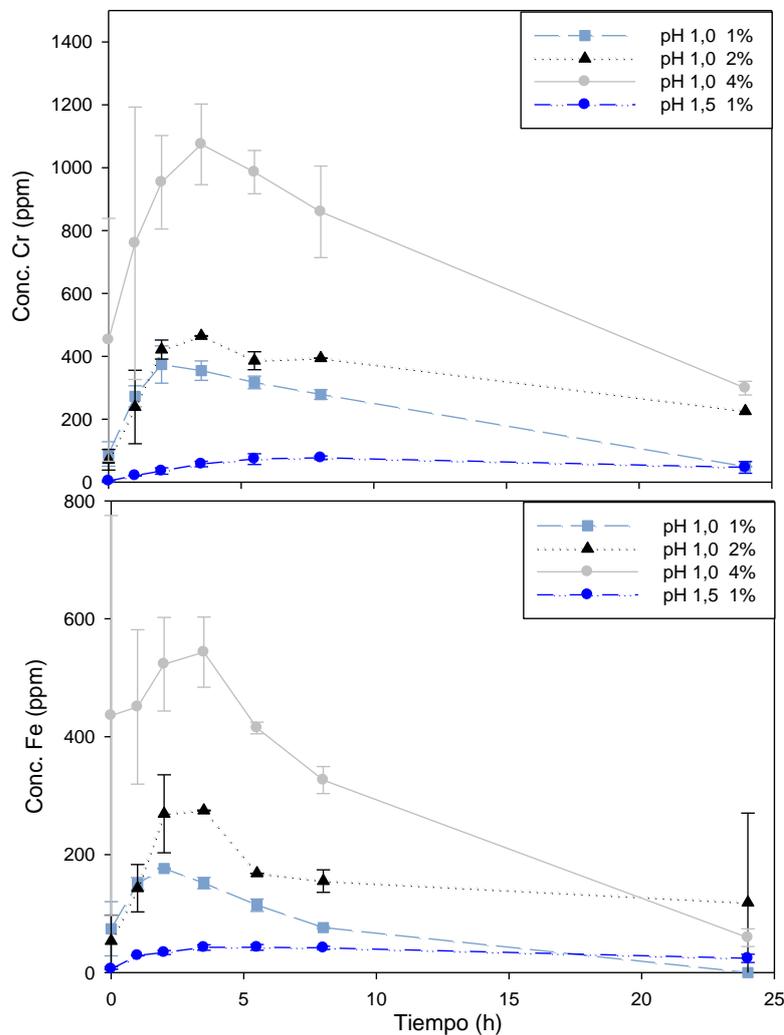


Figura 3.25 Comportamiento de la concentración de cromo y hierro en los sistemas de lixiviación en columna para las distintas densidades de pulpa de residuo y diferentes valores de pH inicial del ácido empleado.

La diferencia entre los duplicados puede deberse a que no se logró un mezclado homogéneo del sólido dentro de la columna.

En cuanto al pH, el mismo se mantuvo en el valor de 1,0 cuando el pH inicial del sistema fue 1,0, mientras que cuando este último fue de 1,5, el valor de pH durante todo el proceso estuvo próximo a 2,0.

En la Tabla 3.8 se observan los porcentajes solubilizados de cromo y hierro para las distintas condiciones. Se observa que cuando el ácido empleado tenía un pH=1,0, los porcentajes solubilizados de cromo superaron el 70% mientras que para el hierro no alcanzaron el 50%.

Tabla 3.8 Porcentajes de metales recuperados en los sistemas de lixiviación en columna mediante el empleo de ácido sulfúrico biogenerado a distintos valores de pH inicial y diferentes densidades de pulpa de residuo.

pH	Densidad de pulpa [%]	Cr		Fe	
		% extraído	DS*	% extraído	DS
1,0	1,0	87,7	4,9	41,9	3,1
	2,0	78,3	0,1	46,6	3,85
	4,0	70,1	8,4	47,6	0,85
1,5	1,0	23,6	5	28,2	4,3

(*DS es la desviación estándar)

Debido a características propias de este residuo no se observó un mojado homogéneo y eso contribuye a disminuir la eficacia del sistema. Pese a este inconveniente práctico se observa que los porcentajes de solubilización son buenos solo a pH 1,0 independientemente de la densidad de pulpa.

Debido a que los porcentajes solubilizados de cromo y hierro obtenidos para la menor densidad de pulpa a pH=1,50 fueron bajos, las demás condiciones ensayadas para la lixiviación en columna del otro residuo no se probaron.

3.3.3.4 Lixiviación del residuo procedente del proceso de cromado mediante ácido generado por *A. thiooxidans* en suspensión

Como el sistema en columna no resultó adecuado para tratar el residuo con cromo y hierro, se buscó otra alternativa. Se empleó un reactor semicontinuo que contenía los microorganismos en suspensión. El medio ácido generado por los mismos, se hacía percolar a través de una columna que contenía el residuo. Un diseño similar, en donde se emplea un biorreactor para el desarrollo del microorganismo y otro reactor para la lixiviación fue empleado para recuperar metales de baterías agotadas⁷².

El reactor operó a un caudal comprendido entre 3,0 y 5,0 mL h⁻¹ de forma que el pH del medio de cultivo efluente del reactor estuviera en torno a 1,0. En la Figura 3.26 se representaron los comportamientos de las distintas variables medidas: pH, concentración celular, concentración de sulfato y concentración de protones.

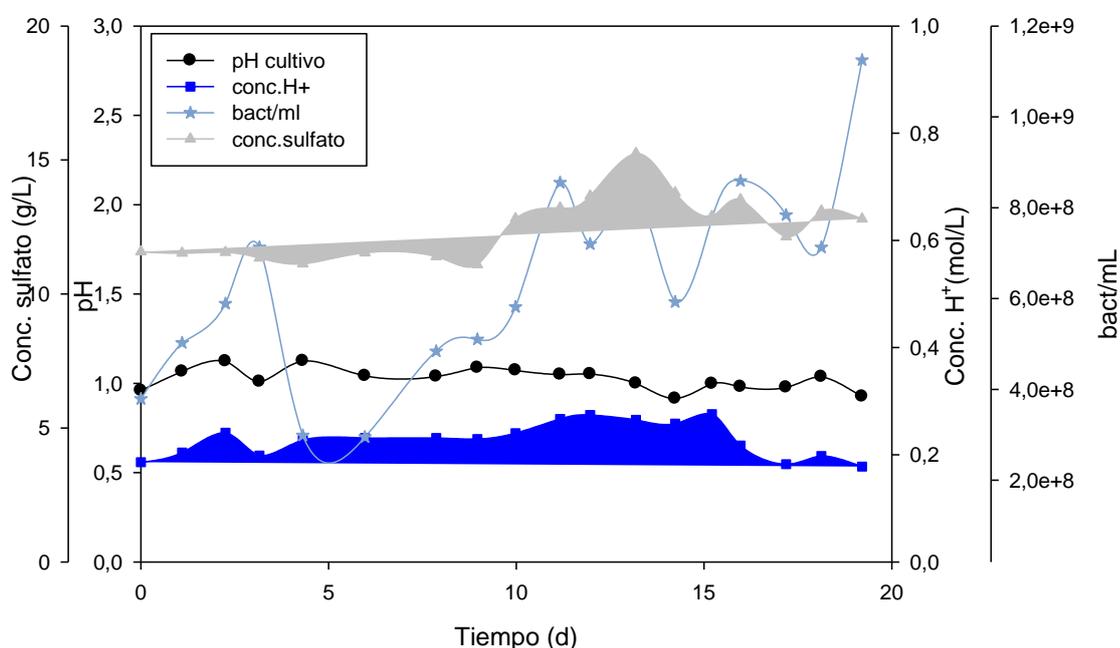


Figura 3.26 Evolución de la concentración de sulfato, el pH, la concentración de protones y la concentración celular del reactor de *A. thiooxidans* en medio 0K y azufre elemental como fuente de energía.

La concentración de sulfato producida por los microorganismos fue de 12 a 15 g L⁻¹ durante la operación del sistema, la concentración de protones fue próxima a 0,2 mol L⁻¹ y la concentración celular varió entre 0,2 y 1,0 10⁸ bact mL⁻¹.

En la Figura 3.27 puede observarse la evolución de la concentración de los metales en el efluente de la columna en el transcurso de operación del reactor. La concentración de ambos metales se ve incrementada en los primeros días. Al comienzo del proceso se genera un aumento de pH debido a sus características levemente alcalinas del residuo y luego disminuyó como consecuencia del continuo aporte de ácido. Esto provoca que la concentración de metal aumente al principio hasta un máximo y luego disminuye al ir agotando el residuo, obteniéndose una solubilización del 91% de cromo y un 91% de hierro en 19 días de operación del sistema, aunque este valor prácticamente se obtiene aproximadamente en 12 días.

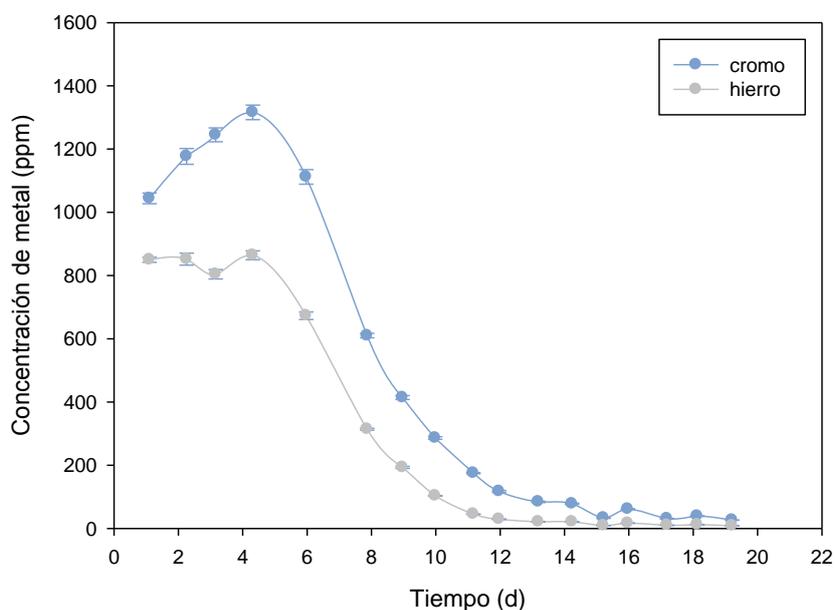


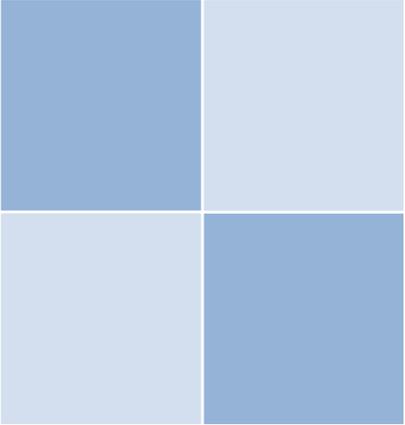
Figura 3.27 Comportamiento de la concentración de los metales en la salida del reactor en columna rellena con el residuo de cromado.

Esta alternativa sí resultó más adecuada para tratar este residuo que el sistema en columna con el sólido en suspensión. La diferencia fundamental entre ambos fue que, en este caso, se logró un mejor contacto entre el sólido y el ácido.

3.4 CONCLUSIONES

- ✓ El ácido sulfúrico es un buen lixiviante para tratar residuos industriales que contienen metales pesados.
- ✓ La lixiviación con ácido sulfúrico requiere de un constante aporte de ácido, lo que supone un coste de operación importante. Sin embargo mediante el empleo de microorganismos acidófilos se consigue el aporte de ácido de modo más económico a través del metabolismo de los mismos.
- ✓ Dada la tolerancia de *A. thiooxidans* y *A. ferrooxidans* a altas concentraciones de metales pesados, es posible realizar la lixiviación en lote. El pH del sistema resultó ser un factor que afecta fuertemente la efectividad del proceso.
- ✓ Se lograron buenas recuperaciones en sistema de lote empleando bajas densidades de pulpa (hasta 2,0%). Debido a la alcalinidad de los residuos tratados, las mayores densidades de pulpa no arrojaron buenas recuperaciones.
- ✓ Debido a que el proceso de lixiviación está ligado al crecimiento de los microorganismos, la cinética del proceso de lixiviación en lote pudo ser representado por el modelo de la ecuación logística.
- ✓ El protocolo de extracción secuencial, demuestra que los metales remanentes permanecen en el residuo en la fracción residual, siendo estables en las condiciones ambientales.
- ✓ La generación de ácido por microorganismos adheridos es conveniente para evitar problemas de lavado del sistema. Con esta metodología se generó ácido que luego se utilizó para lixiviar los residuos en sistema de columna agitada.

- ✓ La separación del proceso de generación de ácido del de lixiviación de los residuos permitió tratar mayores cantidades de residuo, con buenas recuperaciones de metal sin producir una inhibición en el desarrollo de los microorganismos.



Recuperación de metales pesados por biosorción

CAPÍTULO 4: RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS POR BIOSORCIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN

El proceso de adsorción involucra una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas (adsorbato, por ejemplo los iones metálicos). Debido a la afinidad del adsorbente por el adsorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido, llegando a una concentración final o en el equilibrio. La calidad del adsorbente está dada por la cantidad del adsorbato que puede atraer y ser retenido⁷³.

La biosorción es un término que describe la eliminación de solutos de una solución acuosa mediante la unión pasiva a biomasa sin vida. Esto implica que el mecanismo de remoción está relacionado con una serie de procesos metabólicamente independientes que, esencialmente, tienen lugar en la pared celular, donde los mecanismos responsables de la captación de contaminantes serán diferentes según el tipo de biomasa¹⁹.

La pared celular de los diferentes organismos tiene distintos grupos funcionales que pueden interactuar con los metales presentes en la solución circundante y participar en su captación⁷⁴. Entre los mecanismos involucrados en la captación de metales se encuentran el intercambio iónico, la adsorción física, la quimisorción y la complejación⁷⁵.

En los últimos años, la investigación sobre los mecanismos de biosorción se ha intensificado, ya que este proceso puede ser empleado para secuestrar metales pesados de los efluentes industriales (por ejemplo, de la minería o de la industria del galvanizado) o para recuperar los metales preciosos de soluciones de procesamiento⁷⁶.

Según Tsezos⁷⁷, la biosorción es un proceso con características únicas, ya que se pueden secuestrar metales disueltos en soluciones diluidas

complejas con una alta eficiencia y rapidez (rápida cinética intrínseca). Estas características hacen de la biosorción un candidato ideal para el tratamiento grandes volúmenes de aguas con baja concentración de residuos complejos. Esta técnica podría ser empleada con mayor eficacia en un rango de concentración por debajo de 100 mg L^{-1} , donde otras técnicas no son eficaces o son costosas⁷⁸.

Una de las variables fundamentales del proceso de biosorción es el pH: el pH de la solución influye fuertemente en la capacidad de adsorción de la biomasa, debido a que determina tanto la especiación del metal como el tipo de grupo funcional de la biomasa que se encuentran activos. La Tabla 4.1 muestra los valores de pK_a de diferentes grupos funcionales que pueden encontrarse presentes en diversos materiales biológicos⁷⁹. Allí puede verse, que de acuerdo al pH del medio, los grupos funcionales activos para captar metales variarán. Esto hace a los materiales biológicos más versátiles que, por ejemplo, las resinas de intercambio iónico. Estas normalmente se sintetizan con un único grupo funcional, lo que reduce su aplicación a un acotado rango de pH.

A diferencia de otros procesos, la temperatura no es una variable importante: dado que la biomasa se encuentra inactiva, la temperatura no influye fuertemente en el proceso.

Tabla 4.1 Grupos funcionales responsables de la adsorción de metales por organismos biológicos

GRUPO	UBICACIÓN	VALOR DE pK_a
Carboxilo	Ácido urónico	3 - 4,4
Sulfonato	Ácido cisteico	1,3
Fosfato	Polisacárido	0,94 – 2,1
Hidroxilo	Tirosina-fenólicos	9,5 – 10,5
Amino	Citidina	4,1
Imino	Péptido	13
Imidazol	Histidina	6 - 7

El empleo de biomasa como adsorbente otorga ventajas al proceso en los siguientes aspectos:

- *Costo*: usualmente bajo debido a la naturaleza de los biosorbentes (como desechos agrícolas por ejemplo) Para ello, se busca biomasa fácilmente disponible en grandes cantidades y lo más económica posible.
- *Versatilidad*: razonablemente buena. Como se mencionó, presentan diferentes sitios activos que pueden interactuar con variedad de iones.
- *Selectividad*: es baja, pero la misma puede ser mejorada por modificación del proceso o de la biomasa.
- *Grado de adsorción*: Muy alto. Se ha reportado el uso de algas capaces de almacenar una cantidad de sustancia tóxica casi tan alta como su peso seco.
- *Almacenamiento*: es fácil al igual que su uso.
- *Regeneración y reutilización*: alta capacidad de regeneración del biosorbente con posibilidad de reutilizarlo por varios ciclos.
- *Recuperación del contaminante*: Con la selección adecuada de eluyente, la recuperación del tóxico es posible. En muchos casos, las soluciones ácidas o alcalinas han demostrado ser un medio eficaz para recuperar las sustancias tóxicas.

Las ventajas citadas anteriormente han servido como incentivos principales para el desarrollo de la biosorción a gran escala en los procesos para eliminar la contaminación de metales pesados⁸⁰.

Se han encontrado en bibliografía estudios empleando distintos tipos de biomasa: desde algas, hongos y bacterias, hasta residuos agrícolas e industriales y algunos polisacáridos^{81 82}.

Por razones económicas, de particular interés son los tipos de biomasa abundante generada como subproducto de la fermentación de residuos industriales a gran escala o de ciertas algas captadoras de metales que se encuentran en grandes cantidades en el mar⁸³.

Entre las algas marinas se destacan las algas marrones (*Phaeophyta*) ya que presentan una capacidad de captura de metales superior a la de bacterias, hongos y otros tipos de algas. Pese a esto, los estudios publicados

empleando algas marrones representan menos del 16% de las publicaciones en el área según datos publicados en 2008⁸⁴.

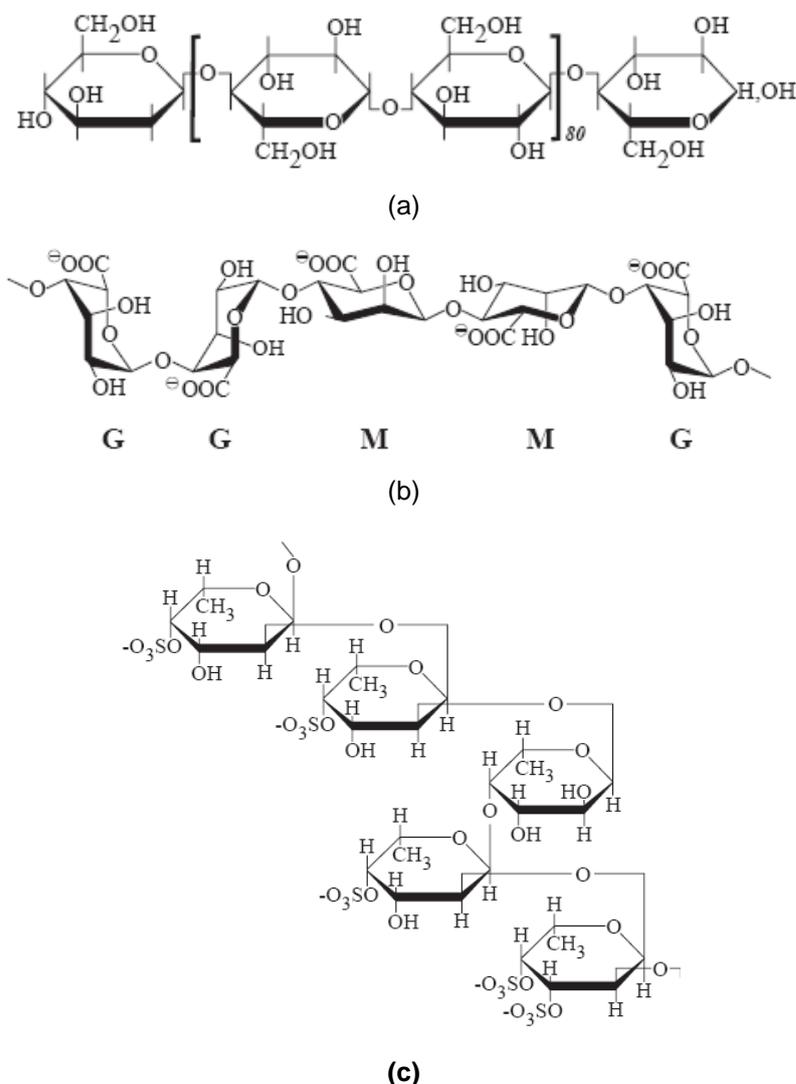


Figura 4.1. Estructura de las moléculas de la pared celular de las algas. (a) Celulosa. (b) Alginato, G: monómero αL- gulurónico, M: βD- manurónico. (c) Fucoidán.

La capacidad de biosorción de las algas ha sido atribuida principalmente a las propiedades de su pared celular⁷⁶ que está formada por un esqueleto fibrilar incluido en una matriz amorfa. Típicamente, el esqueleto está conformado por celulosa que proporciona fuerza y flexibilidad a la pared celular. En las algas marrones, la matriz está formada por dos polisacáridos: alginato y fucoidán. El alginato es la sal del ácido algínico, este es un

polisacárido de cadena recta, hidrófilo y coloidal, presente en la pared celular formando complejos insolubles con los iones como el calcio. Es un ácido poliurónico normalmente dispuesto en tres combinaciones de las subunidades del disacárido: α L-(1-4) gulurónico-gulurónico (GG), α L-(1-4) manurónico-gulurónico (MG), β D-(1-4) manurónico-manurónico (MM), que se disponen en bloques o alternados en la cadena principal y su proporción en la cadena del polímero depende del tipo de alga. La presencia de grupos carboxílicos en las dos unidades monoméricas hace posible la interacción con diferentes especies de bajo peso molecular⁸⁵. El fucoidán es un polisacárido que contiene grupos sulfato y juega un papel secundario en la extracción de metales, excepto a pH bajos. En la Figura 4.1 puede observarse la estructura de la celulosa, el alginato y el fucoidán.

Los estudios de biosorción se han realizado mayormente en lote, por ser sistemas más sencillos. Pero al momento de evaluar la viabilidad técnica de un proceso en aplicaciones reales, los ensayos en sistemas continuos son de suma importancia⁸⁰. El sistema continuo más estudiado ha sido sin duda la columna de lecho fijo, en el cual las partículas del biosorbente permiten el paso tortuoso del fluido sin separarse una de otras, haciendo que la altura del lecho y, en consecuencia, su porosidad (fracción de vacío), se mantengan constantes. Según Kratochvil y Volesky⁸⁶, este sistema resulta ser, quizás, el más efectivo para la remoción de metales pesados.

Una de las principales herramientas empleadas para evaluar la eficiencia de las columnas de adsorción es el análisis de las curvas de ruptura, en las que se representa la concentración del adsorbato (o la relación C/C_0 , donde C es la concentración de adsorbato en el efluente en el tiempo t y C_0 la concentración de adsorbato que ingresa a la columna) a la salida de la columna en función del tiempo de operación o del volumen. Un ejemplo típico de una curva de ruptura se muestra en la Figura 4.2. A medida que el líquido avanza en la columna, el soluto se va adsorbiendo sobre el adsorbato y el lecho se satura gradualmente.

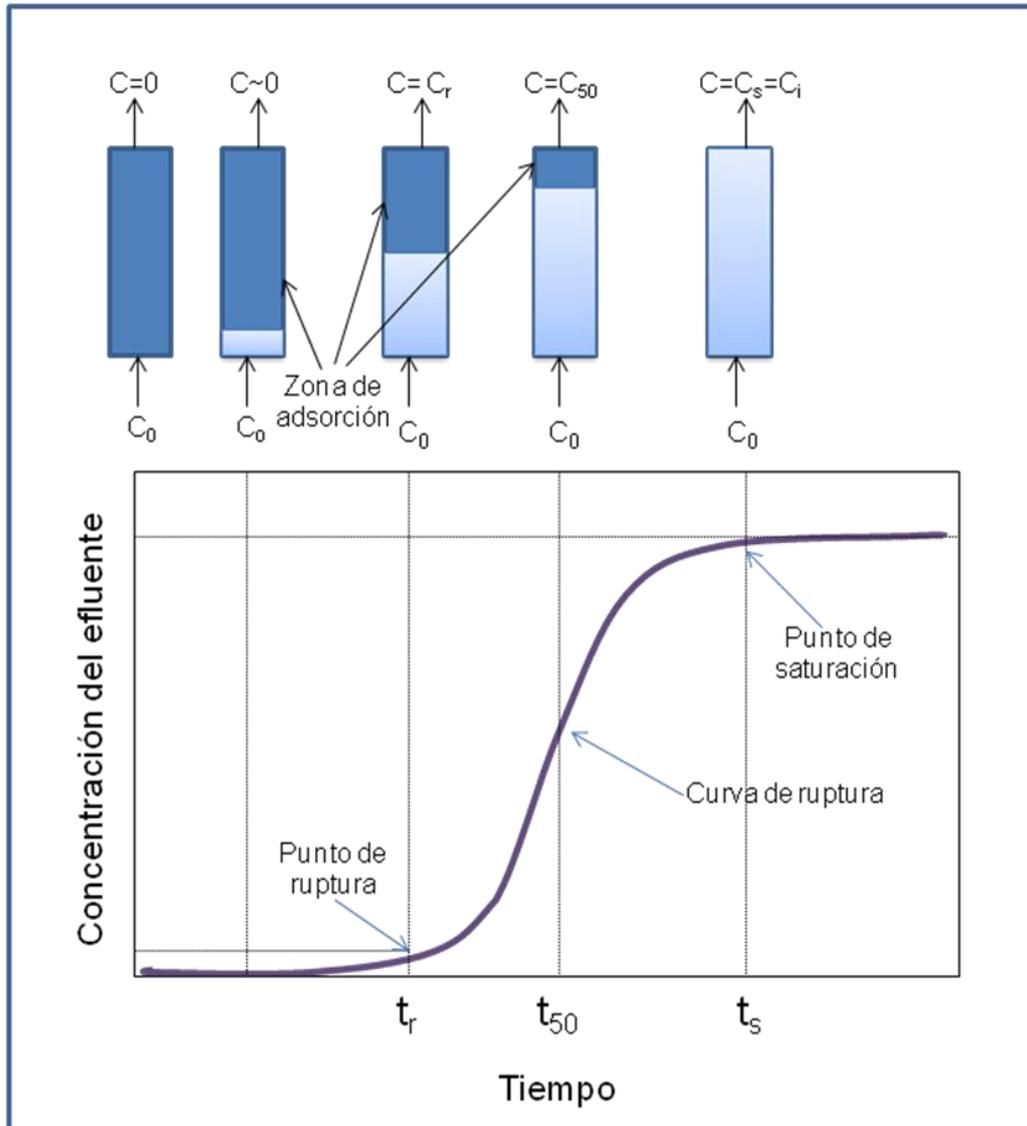


Figura 4.2 Curva de ruptura, (concentración del adsorbato en el efluente de la columna vs el tiempo de operación) que representa el proceso de biosorción en columna de lecho fijo

A medida que la solución que contiene el metal pesado va tomando contacto con la biomasa libre de metal, los iones metálicos son adsorbidos en la biomasa hasta que la cantidad adsorbida se encuentra en equilibrio con la concentración del afluente. En este momento, la biomasa se carga en su capacidad máxima y esa parte de la biomasa se agota. Por encima de esta línea, que está avanzando en la dirección del flujo, la adsorción se produce cuando el ion metálico se transfiere activamente del líquido hacia la biomasa (zona de transferencia o de saturación).

Esta zona de saturación parcial se mueve a través de la columna en la dirección del flujo a una cierta velocidad que es predominantemente determinada por la carga del adsorbato, la capacidad del adsorbente y la velocidad de alimentación a la columna. La columna puede operar hasta que dicha zona alcanza el final de la misma. Hasta ese momento, el efluente que deja la columna no contiene trazas del adsorbato. En este arreglo de proceso, el metal en solución percola a través del lecho activo de biomasa, que actuaría como una serie de contactores en lote. En consecuencia, la biomasa es cargada a su capacidad máxima.

Cuando la zona de adsorción alcanza el final de la columna, la concentración del adsorbato en el efluente comienza a incrementarse gradualmente y, para objetivos prácticos, la vida útil de la columna ha finalizado: ocurre el “punto de ruptura o punto de quiebre”, que se define cuando la concentración en el efluente alcanza el 5% de la concentración de entrada ($C/C_0 = 0,05$), determinando el “tiempo de ruptura” de la misma (tiempo durante el cual la columna estuvo activa). Estos dos parámetros son quizás los más importantes desde el punto de vista del diseño, debido a que afectan directamente la viabilidad y la economía del proceso de adsorción. Otros parámetros útiles son t_{50} , tiempo en el que la concentración en el efluente alcanza el 50% de la concentración de entrada, y t_s , el tiempo de saturación, que es el tiempo en que la concentración del efluente alcanza el 90% de la concentración de entrada.

La forma que presenta la curva de ruptura ayuda a identificar el mecanismo limitante de la velocidad. La tendencia sigmoidea confirma que la adsorción de los metales es muy favorable: una curva ideal con una pendiente muy alta a partir del t_r implica que la transferencia de masa no está controlada por difusión. La disminución de la pendiente en las curvas de ruptura (es decir que la curva sigmoidea se observa “aplanada”), indica que la zona de transferencia se extiende a través de una gran parte de la columna, y es propensa a ampliarse a medida que progresa la operación debido a que los mecanismos de difusión comienzan a ser controlantes. Esto da lugar a una curva de adsorción pobre. Esto depende de la afinidad del adsorbente por el

adsorbato y por los contraiones presentes: si la afinidad del biosorbente por el adsorbato es menor que la que tiene por el ión originalmente enlazado en la biomasa (por ejemplo, en este caso sería Ca^{2+} por el pretratamiento aplicado al biosorbente) la curva se observará achatada. La concentración de entrada afecta principalmente al tiempo de ruptura (o el volumen) y de manera menos significativa la pendiente de la curva⁸⁷.

Con el fin de obtener la capacidad máxima de la columna, el valor de la cantidad de metal adsorbido en un 50% de la curva es usualmente utilizado, basado en el supuesto de que la forma de S es simétrica con respecto a este punto debido a una serie de causas, como la irreversibilidad del proceso de adsorción a altas cargas de adsorbente en fase sólida, patrones de flujo irregular a través del lecho y que el sistema puede tardar un largo tiempo para alcanzar el equilibrio, aunque este no es con frecuencia el caso.

En este capítulo se describen las experiencias de biosorción en columnas rellenas utilizando el alga marrón *Undaria pinnatifida* como material adsorbente. Se evaluó el proceso de adsorción de cinc, níquel y cromo en función del caudal y la concentración de metal en la alimentación. También se estudió la adsorción de metales contenidos en efluentes reales. Luego, se aplicaron distintos modelos para determinar los parámetros cinéticos de dichos procesos.

4.2 MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1 Preparación del biosorbente

En este trabajo se utilizó como material biosorbente el alga marrón *Undaria pinnatifida* (división Phaeophyta, orden Laminariales) conocida vulgarmente como wakame (Figura 4.3(a)). Esta especie es originaria de las costas de Japón, Corea y China y ha llegado recientemente a las costas argentinas. El tráfico naviero ha sido, quizás, el vector más importante de la dispersión accidental de la especie, no solo porque la planta se transporta adherida al casco de los buques, sino también porque sus esporas se hallan en el agua de lastre. Actualmente, se encuentra muy extendida sobre la costa patagónica argentina, desplazando especies nativas y provocando daños ecológicos en el Mar Argentino⁸⁸. El alga empleada en el presente trabajo se cosechó en Bahía de Camarones y Golfo Nuevo (Provincia de Chubut, Argentina).

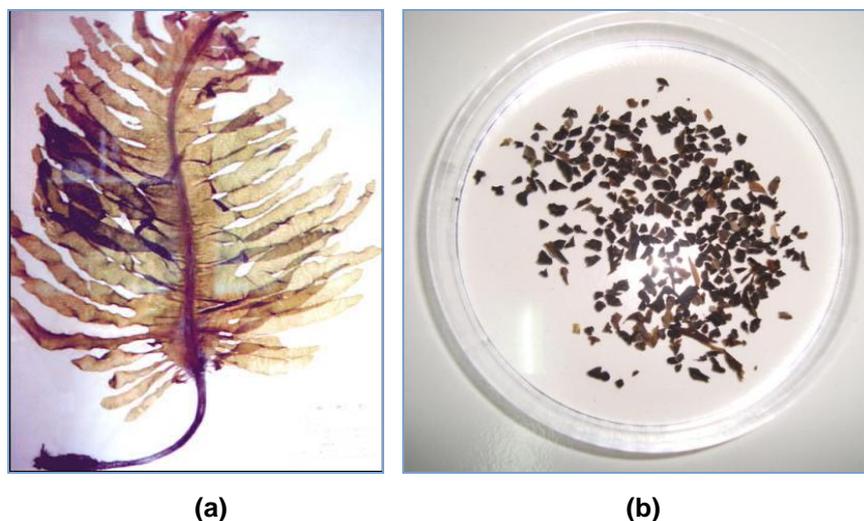


Figura 4.3 (a) Alga parda *Undaria pinnatifida*. **(b)** Muestra de *U. pinnatifida* pre-tratada con CaCl₂ (tamaño de partícula: 10-16 mesh)

Previo a realizar las experiencias de biosorción, el alga fue pre-tratada con el objetivo de eliminar las sales y estabilizarla. Por lo tanto, en una primera instancia, el alga fue lavada con agua destilada hasta que las aguas de lavado

tuvieran una conductividad por debajo de $0,6 \text{ mS cm}^{-1}$, para asegurar la eliminación de sales. Las plantas lavadas fueron secadas en estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego trituradas y tamizadas para obtener la fracción entre 10 y 16 mesh.

Se ha observado que una cantidad de sustancias orgánicas presentes en las algas se disuelven en agua durante el proceso de adsorción. Esto puede llevar a la pérdida de materiales con capacidad adsorbente, ocasionando una disminución en la capacidad máxima de captación de metal. Para evitar este proceso de lixiviación de compuestos orgánicos se realizan distintos pretratamientos (como estabilizar el alga en soluciones de ácido acético, glutaraldehído, formaldehído, CaCl_2 , etc.). Uno de los que da más resultado es el pretratamiento con calcio. Se ha reportado que la capacidad máxima de captación de *U. pinnatifida* resulta 10 mg g^{-1} superior cuando la misma es tratada con CaCl_2 ⁸⁹. Por esto, en este trabajo, se trató el alga triturada con solución de CaCl_2 $0,2 \text{ M}$ (manteniendo una relación de 20g de biomasa con 400 mL de solución) durante 24 horas en agitación. El pH de la solución se mantuvo constante en un valor de 5,0 utilizando solución $0,1 \text{ M}$ de HNO_3 o NaOH . Finalmente se lavó varias veces con agua destilada para remover el exceso de ion calcio. A continuación, se secó nuevamente a 60°C durante 24 horas y se volvió a tamizar, seleccionando la fracción entre 10 y 16 mesh. Una vez realizado este procedimiento, el alga estuvo preparada para emplearse como material adsorbente. En la Figura 4.3(b) se puede observar el alga pretratada, lista para ser empleada como material adsorbente.

4.2.2 Influencia de los iones calcio y sodio en la estructura del alga

Al ponerse en contacto el alga con distintas soluciones acuosas, se observó que el biosorbente experimentaba un aumento de volumen, que era diferente según la solución con la que se contactaba. Teniendo en cuenta la presencia de iones Na^+ y Ca^{2+} en dichas soluciones y la importancia de estos cationes en la estructura de las algas (debido a la solubilidad del alginato de sodio y a la estabilidad que le otorga el calcio), se decidió estudiar el efecto de la presencia de ambos en el medio por separado.

Para ello se pusieron en contacto 0,25 g del alga (pre-tratada) con 10 mL de las distintas soluciones:

- Agua destilada
- Na_2SO_4 (2 g L^{-1} de Na^+)
- NaCl (2 g L^{-1} de Na^+)
- Lixiviado real con Zn(II) y Ni(II) (189,3 ppm Zn(II) , 47,8 ppm Ni(II) , 94 ppm Ca^{2+}), 2042 ppm Na^+ , 259 ppm K^+)
- Solución de Ni(II) (200 ppm)
- Solución de Zn(II) (600 ppm)

La solución de Na_2SO_4 se empleó para evaluar el efecto del ion Na^+ .

La solución de NaCl se utilizó como control para descartar la acción del ion sulfato. También se comprobó el efecto que causaba el lixiviado real debido a que contenía diferentes especies en solución. Las soluciones metálicas se emplearon para descartar que el aumento de volumen fuera causado por la presencia de iones metálicos. Todas las soluciones fueron llevadas a $\text{pH}=4,0$ y se mantuvieron en agitador mecánico a 75 rpm durante 48 hs para favorecer el contacto.

Se midió el pH final y el volumen de líquido remanente en el sistema. Por último, se estimó el volumen que ocupaba el alga para comparar en relación con las otras condiciones. Se midió la concentración de calcio, sodio y potasio contenidos en la fase líquida al inicio y al final de la experiencia mediante espectroscopia de emisión atómica (EEA) (Ver Anexo).

Luego de estas experiencias, se realizaron otras para determinar la cantidad de calcio necesaria para contrarrestar la acción que el ion sodio.

Para ello, se pusieron en contacto, en tubos de 15 mL, 0,25 g del alga pre-tratada con 10 mL de solución de NaCl (2 g L^{-1} de Na^+ , aproximadamente la concentración de Na^+ en el lixiviado) con agregado de Ca^{2+} en las siguientes concentraciones: 0,1 ; 0,5 o 1 g L^{-1} . Asimismo, se empleó el lixiviado de Zn(II) y Ni(II) con agregado de las mismas concentraciones de Ca^{2+} . Se eligieron esas concentraciones de Ca^{2+} debido a que en el lixiviado la misma es de $0,4 \text{ g L}^{-1}$. La solución de Ca^{2+} se preparó con CaCl_2 y se llevó a un valor de pH igual a 4,0.

La determinación de la cantidad de calcio necesaria para eliminar el efecto del sodio también se realizó para el lixiviado que contenía cromo. En este caso, se procedió de la manera explicada anteriormente pero con las siguientes soluciones de NaCl ($5,7 \text{ g L}^{-1}$ de Na^+) con agregado de 1; 1,5 y 2 g L^{-1} de Ca^{2+} y el lixiviado real con Cr(III) con agregado de las mismas cantidades de Ca^{2+} .

4.2.3 Experiencias de adsorción con soluciones monometálicas de Zn(II), Ni(II) y Cr(III)

El proceso de adsorción de metales pesados sobre *U. pinnatifida* se realizó en un reactor de columna rellena operando de manera continua. Se empleó una columna de plástico de 1,50 cm de diámetro interno y 5,65 cm de altura, en la cual se colocaron 2g del alga pre-tratada (ver Figura 4.4). Tanto en la parte inferior como en la superior de la misma se colocó lana de vidrio, para que el relleno quede empaquetado dentro de la columna.

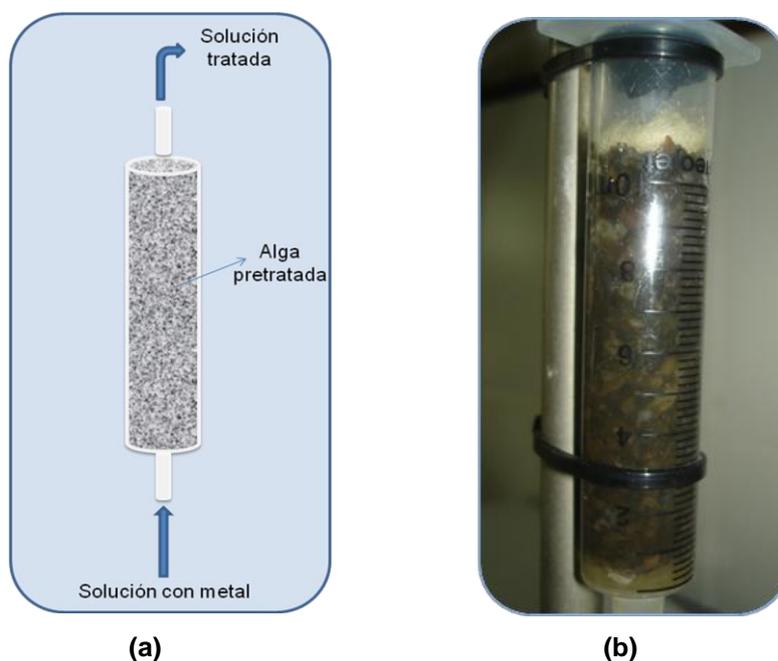


Figura 4.4 Reactor de columna empacada empleado en el proceso de biosorción: **(a)** esquema del modo de operación; **(b)** fotografía de la columna empleada rellena con *U. pinnatifida*

Dos variables han sido analizadas en este proceso: la concentración de metal en la solución de alimentación y el caudal de entrada de la solución a la columna. Para estudiar la primera variable se emplearon soluciones de Zn(II), Ni(II) y Cr(III), con las siguientes concentraciones:

- Zn(II): 200, 370 y 550 ppm
- Ni(II): 50, 100 y 175 ppm
- Cr(III): 215 y 445 ppm.

Se eligieron estas concentraciones debido a que en dichos rangos se encuentran las concentraciones de estos metales en los lixiviados reales tratados. Las soluciones fueron preparadas a partir de los sulfatos de los distintos metales. En el caso del Zn(II), primero se ensayó con una solución a pH=1,0, pero luego las mismas se llevaron a un valor de pH=4,0, con el objetivo de favorecer el proceso de adsorción. Los caudales de entrada a la columna ensayados fueron 5 mL h⁻¹ y 10 mL h⁻¹. En el caso de la adsorción de cromo también se probó un caudal de 15 mL h⁻¹. La solución se ingresó por el fondo de la columna empleando una bomba peristáltica (Watson & Marlow 101U/R), saliendo de la misma por rebalse. Este modo de operación favorece un contacto más homogéneo entre el alga y la solución, evitando la formación de caminos preferenciales. Como el volumen intersticial de líquido en la columna era de 2,85 mL (aproximadamente), los tiempos de residencia resultaron 0,6 ; 0,3 y 0,2 h, para los caudales de 5, 10 y 15 mL h⁻¹ respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Antes de pasar la solución con carga metálica, se humedeció el material adsorbente con agua destilada. Este procedimiento evita un aumento repentino de la concentración inicial de metal debido a la rápida absorción del agua por el alga seca, cuando la solución está en el primer contacto con la biomasa⁹⁰. A continuación, se comenzó a alimentar la columna con cada solución de metal a los caudales establecidos previamente.

Se midió la concentración de metales en el efluente de la columna empleando un espectrofotómetro de absorción atómica (ver Anexo).

4.2.4 Experiencias con lixiviados reales

4.2.4.1 Lixiviado del residuo de la planta de galvanizado

Estudiada la adsorción de Zn(II) y Ni(II) sobre *U. pinnatifida* empleando soluciones monometálicas, se intentó recuperar los iones Zn(II) y Ni(II) presentes en el efluente obtenido en la lixiviación del residuo proveniente de la planta de galvanizado (experiencia descrita en el capítulo 3, sección 3.3.3.2). Como se indicó oportunamente, el pH del lixiviado alcanzó un valor de pH cercano a 1,0 y las concentraciones de Zn(II) y Ni(II) eran 189 ppm y 48 ppm respectivamente. Previa a la adsorción, se ajustó el pH de la solución a 4,0 utilizando una solución de NaOH, al igual que se realizó con las soluciones monometálicas. Se emplearon las columnas ya descritas, alimentando las mismas a un caudal de 5 mL h⁻¹ y agregando 0,5 g L⁻¹ de Ca²⁺ al lixiviado para contrarrestar el efecto de desplazamiento ocasionado por el ion sodio.

Se realizó el proceso de adsorción empleando una columna, dos columnas en serie y tres columnas en serie. Para el diseño en serie, la salida de una columna constituía la entrada de la columna siguiente, de modo que en la primera columna, la concentración de entrada era constante, pero esto no ocurría con las sucesivas columnas, ya que la concentración de entrada a las mismas dependía de la eficiencia de la columna anterior. Se disponía de un puerto para toma a la salida de cada una de las columnas en serie. En estas experiencias el caudal de alimentación también fue de 5 mL h⁻¹.

4.2.4.2 Lixiviado del residuo del proceso de cromado

Con el objetivo de recuperar el Cr(III) contenido en el efluente que se obtuvo en la lixiviación del residuo proveniente de un proceso de cromado (experiencia descrita en el capítulo 3, sección 3.3.3.3), se realizaron experiencias de biosorción de manera similar a las descritas en el ítem anterior. El lixiviado poseía una concentración de Cr(III) de aproximadamente 350 ppm. Nuevamente fue necesaria la regulación previa del pH del lixiviado de

1,0 a 4,0. De este modo, además de disminuir la concentración de H^+ , se consiguió precipitar el Fe(III) presente en gran cantidad en el lixiviado. Se utilizó una columna alimentada a 5 mL h^{-1} y, luego, 3 columnas en serie alimentadas a un caudal de 4 mL h^{-1} . A partir del momento del rebalse se tomaron muestras periódicas en las que se midió el pH y la concentración de Cr(III) mediante espectrofotometría de absorción atómica (Ver Anexo).

4.2.5 Parámetros obtenidos a partir de las curvas de ruptura

A partir de los valores de concentración de los metales obtenidos a la salida de las columnas se calcularon los siguientes parámetros empleando las ecuaciones indicadas a continuación:

- q [mg g^{-1}]: capacidad de adsorción del adsorbente = cantidad de metal adsorbida por gramos de biomasa

$$q = \frac{m_{\text{alim}} - m_{\text{ef}} - m_{\text{poro}}}{m_{\text{biomasa}}} = \frac{C_0 V_c - Q \int_0^t C(t) dt - C_0 V_{\text{poro}}}{m_{\text{biomasa}}} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde:

m_{alim} [mg]: masa total de metal que entra al sistema

m_{ef} [mg]: masa de metal que sale del sistema

m_{poro} [mg]: masa de metal que queda dentro de los poros al finalizar el proceso

m_{biomasa} [g]: masa de biosorbente empleada

C_0 [mg L^{-1}]: concentración de ingreso del metal

V_c [L]: volumen de solución alimentado a la columna

V_{poro} [L]: volumen de poro

C [mg L^{-1}]: concentración del efluente

V_r [L]: volumen de ruptura

$$V_r = Q t_r \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde Q = caudal de alimentación [mL h^{-1}].

A partir de las curvas de ruptura se obtuvieron los siguientes tiempos:

- t_r [h]: tiempo de ruptura, tiempo al cual $C/C_0 = 0,05$
- $t_{50\%}$ [h]: tiempo al cual $C/C_0 = 0,5$
- t_s [h]: tiempo de saturación, donde $C/C_0 = 0,95$
- Adsorbente usado:

$$\text{Adsorbente usado} = \frac{m_{\text{biomasa}}}{V_{\text{ef}}} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Donde V_{ef} es definido anteriormente.

- r_f : coeficiente de retardo

$$r_f = \frac{V_{50\%}}{V_{\text{poro}}} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

- MTZ [cm]: zona de transferencia de masa

$$\text{MTZ} = L - \frac{t_s - t_r}{t_s} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Donde L es la longitud de la columna en cm.

Asimismo se emplearon varios modelos matemáticos que describen el fenómeno de adsorción en lecho fijo (los modelos de Thomas, el de Yoon y Nelson, y el de Dosis-Respuesta)^{91 92 93 94 95}.

4.2.6 Modelos aplicados

4.2.6.1 Modelo de Thomas

Es uno de los modelos más generales y es ampliamente utilizado para describir el comportamiento del proceso de biosorción en columnas de lecho fijo, debido a que puede ser representado en una forma sencilla, permitiendo una rápida interpretación de los resultados. Su principal limitación es que su derivación se basa en una cinética de segundo orden y considera que la adsorción no está controlada por la reacción química sino que está controlada por la transferencia de materia en la interface. Otra desventaja de este modelo es que tiene un valor fijo cuando el tiempo de experimentación es cero, lo que no representa la realidad.

La ecuación que representa la curva de ruptura según este modelo es la siguiente:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{((k_{Th}/Q)(q_0 m_{biomasa} - C_0 V_{ef}))}} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

Donde:

k_{Th} [L mg⁻¹ h⁻¹]= constante de velocidad de Thomas

q_0 [mg g⁻¹]= capacidad de adsorción

C , C_0 , Q , $m_{biomasa}$ y V_{ef} son los definidos anteriormente

Aplicando este modelo se determinaron los parámetros t_r , $t_{50\%}$, t_s , V_r , r_f , MTZ y $L_{mín}$. Para ello se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$t_r = \frac{q_0 \rho_p A L}{Q C_0} - \frac{\ln 19}{k_{Th} C_0} \quad \text{Ecuación 4.7}$$

$$t_{50\%} = \frac{q_0 m_{biomasa}}{Q C_0} \quad \text{Ecuación 4.8}$$

$$t_s = \frac{q_0 \rho_p A L}{Q C_0} + \frac{\ln 19}{k_{Th} C_0}$$

Ecuación 4.9

$$V_r = Q t_r$$

Ecuación 4.10

$$r_f = \frac{V_{50\%}}{V_p}$$

Ecuación 4.11

Donde $V_{50\%}$ se calcula como:

$$V_{50\%} = Q t_{50\%}$$

Ecuación 4.12

$$MTZ = L - \frac{t_s - t_r}{t_s}$$

Ecuación 4.13

$$L_{\min} = \frac{Q \ln(19)}{A q_0 \rho_p k_{Th}}$$

Ecuación 4.14

$L[\text{cm}]$ = altura de la columna

$A[\text{cm}^2]$ = área transversal de la columna

$V_p[\text{cm}^3]$ = volumen de poros

4.2.6.2 Modelo de Yoon y Nelson

Yoon y Nelson desarrollaron un modelo para la adsorción de vapores o gases sobre carbón activado. Este modelo asume que la velocidad con la cual disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que no se adsorba sobre el adsorbente. La expresión del modelo de Yoon y Nelson es matemáticamente análoga a la ecuación presentada por el modelo de Thomas. Sin embargo, este modelo presenta la ventaja de ser más simple y no requerir datos detallados sobre las características del adsorbato, el tipo de adsorbente, y las propiedades físicas del lecho de adsorción. La ecuación que lo representa es la siguiente:

$$\frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}}$$

Ecuación 4.15

Donde:

k_{YN} = constante de Yoon y Nelson [h^{-1}]

T = tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial [h]

t = tiempo de operación [h]

C y C_0 son los definidos anteriormente.

4.2.6.3 Modelo de Dosis-Respuesta

Este modelo, que ha sido empleado en farmacología para describir distintos procesos, en la actualidad está siendo aplicado en la biosorción en columnas^{92 96}. La ecuación que representa este modelo puede expresarse como:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 V_{ef}}{q_0 m_{biomasa}} \right)^a} \quad \text{Ecuación 4.16}$$

Donde:

a = constante del modelo de dosis respuesta.

C , C_0 , V_{ef} , q_0 y $m_{biomasa}$ son los definidos anteriormente.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Estudio del desplazamiento de los iones sodio y calcio

La Tabla 4.2 muestra la diferencia de concentración de los iones calcio y sodio entre los estados inicial y final para las distintas soluciones ensayadas. Los valores negativos indican que el alga ha retenido los iones, mientras que los positivos indican que la concentración de los iones en solución se incrementó luego del contacto con el alga.

Tabla 4.2 Cambios en las concentraciones de Ca^{2+} , Na^+ , pH y volumen del alga al ser contactada con distintas soluciones

Solución	Ca^{2+} [mmol]	Na^+ [mmol]	Vol.Líqu. [ml]	pH final	Vol. Alga [ml]
Na_2SO_4	3,63	-4,98	8,00	5,75	2,50
NaCl	2,70	-2,01	8,00	5,74	2,50
H_2O	0,54	0,00	8,50	6,03	1,50
lixiviado	12,56	-4,99	7,40	4,87	3,00
Ni(II) (200ppm)	3,14	0,24	9,00	5,56	1,50
Zn(II) (600ppm)	5,96	0,25	9,00	5,30	1,50

Según estos datos, el alga incorpora mayor cantidad del líquido en su estructura al ponerse en contacto con el lixiviado. Consecuentemente, en este caso el volumen de líquido sobrenadante resultó ser el menor de todos.

En las fotografías de la Figura 4.5 puede apreciarse que el aumento de volumen ocurre cuando el alga está en contacto con el lixiviado, la solución de cloruro de sodio, la solución de sulfato de sodio, solución de Ni(II) o solución de Zn(II). Debido a que el aumento de volumen se observa solo en presencia de soluciones de Na^+ (lixiviado, solución de Na_2SO_4 y solución de NaCl), se puede concluir que el efecto de hinchamiento está causado por el ion sodio.

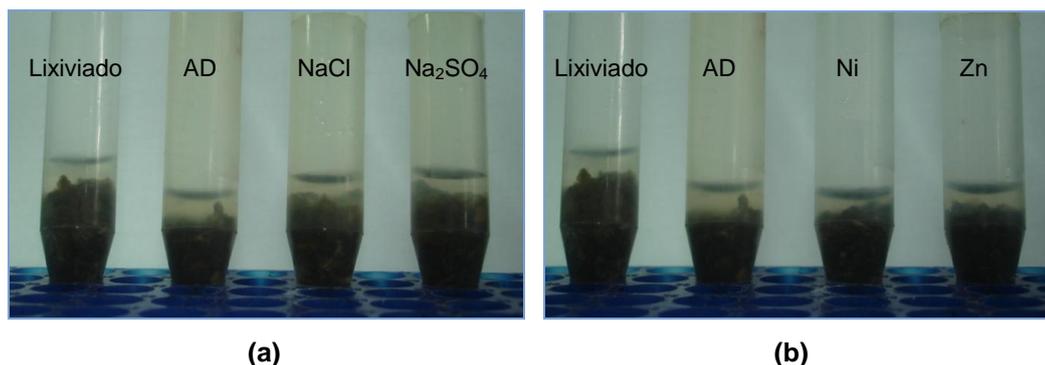


Figura 4.5 (a) Comportamiento del alga en contacto el lixiviado, agua destilada, solución de cloruro de sodio (2 g L^{-1} de Na^+) y solución de sulfato de sodio (2 g L^{-1} de Na^+). Se puede observar el fenómeno de hinchamiento producto de la incorporación de líquido en la estructura del alga. **(b)** Comportamiento del alga en contacto con el lixiviado, agua destilada, solución de níquel (200 ppm) y solución de cinc (600 ppm).

4.3.2 Determinación de la cantidad de calcio para contrarrestar el efecto del ion sodio

El segundo ensayo se realizó para saber la cantidad de calcio necesaria para evitar el aumento de volumen del alga.

Tabla 4.3 Cambios en el pH, el volumen de líquido y volumen del alga al ser contactada con distintas soluciones.

	Solución de Ca^{2+} [ppm]	pH final	Vol. final LÍq. [mL]	Vol. final Alga [mL]
Solución de NaCl (2 g L^{-1} de Na^+) +	100	5,38	8	2,5
	500	5,20	8	2,0
	1000	5,10	9	2,0
Lixiviado +	100	4,96	8	3,0
	500	4,90	8	2,5
	1000	4,80	8	2,5

Las medidas de cambio de volumen muestran que este efecto se minimizaba a partir de concentración de calcio de al menos 500 ppm de Ca^{2+} (ver Tabla 4.3). Por lo tanto, para poder realizar los ensayos de adsorción con el lixiviado será necesario agregarle al mismo, al menos, esa cantidad de calcio para contrarrestar el efecto del sodio. La Figura 4.6 muestran el aspecto final del alga en contacto con las distintas soluciones.

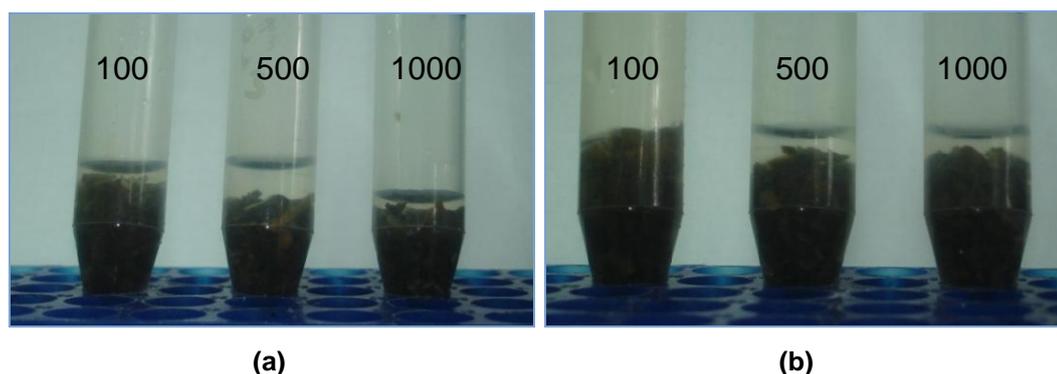


Figura 4.6 (a) Comportamiento del alga en contacto con solución de cloruro de sodio (2 g L^{-1} de sodio) y distintas concentraciones de calcio (100, 500 y 1000 ppm). **(b)** Comportamiento del alga en contacto con el lixiviado y distintas concentraciones de calcio (100, 500 y 1000 ppm).

Tabla 4.4 Cambios en el pH, el volumen de líquido y volumen del alga al ser contactada con distintas soluciones.

	Solución de Ca^{2+} [ppm]	pH final	Vol. final LÍq. [ml]	Vol. final Alga [ml]
Solución de NaCl (5740 ppm de Na^+) +	100	6,00	9,10	1,50
	500	6,00	9,20	1,50
	1000	6,00	9,30	1,50
Lixiviado +	100	5,00	8,30	2,50
	500	5,00	8,70	2,50
	1000	5,00	9,10	2,00

En el caso del lixiviado con cromo se observó que el volumen de alga permaneció constante solamente cuando se añadió la mayor concentración de calcio (ver Tabla 4.4), pero también se observó la formación de un precipitado. Por lo tanto, se decidió saturar la solución con Ca^{2+} y antes de poner en contacto con el alga, eliminar el precipitado mediante filtración (Figura 4.7).

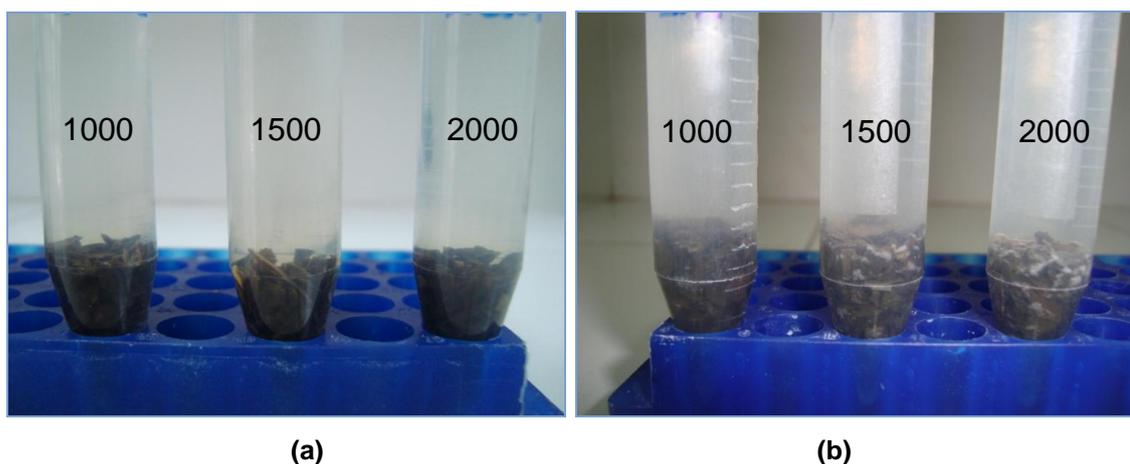


Figura 4.7 (a) Comportamiento del alga en contacto con solución de cloruro de sodio ($5,74 \text{ g L}^{-1}$ de sodio) y distintas concentraciones de calcio (1000, 1500 y 2000 ppm). **(b)** Comportamiento del alga en contacto con el lixiviado de cromo y distintas concentraciones de calcio (1000, 1500 y 2000 ppm).

4.3.3 Experiencias con soluciones monometálicas de Zn(II), Ni(II) y Cr(III)

Las experiencias de adsorción se realizaron empleando las soluciones con un pH inicial de 4,0 debido a que experiencias previas en nuestro laboratorio permitieron identificar este pH como el óptimo.

Como se estableció en la introducción de este capítulo, el comportamiento de una columna de lecho fijo puede representarse dinámicamente mediante la construcción de las curvas de ruptura. Por ello, los distintos procesos de adsorción que se han estudiado, serán representados gráficamente de dicha manera.

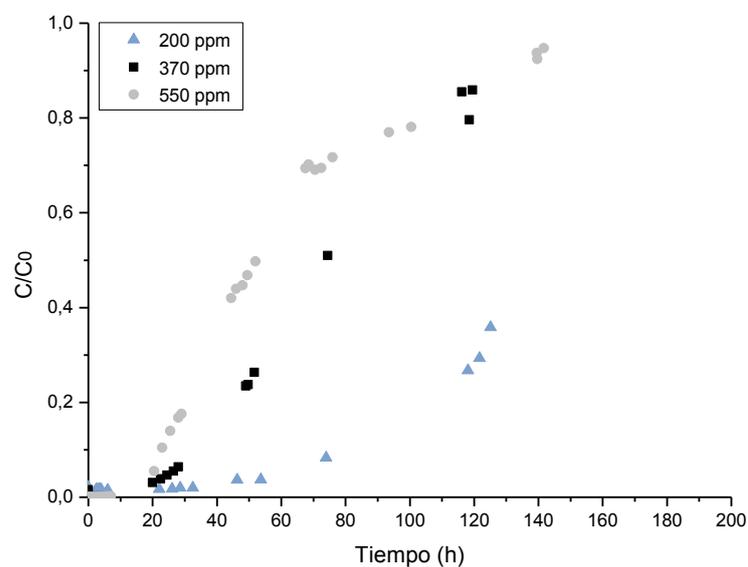
4.3.3.1 Adsorción de Zn(II) en columnas

La Figura 4.8 muestra las curvas de ruptura para las columnas obtenidas para $Q= 5$ y 10 mL h^{-1} respectivamente. Puede observarse que para el menor caudal y la menor concentración ensayados, la concentración de Zn(II) a la salida del reactor permanece prácticamente nula por más de 30hs (equivalente a más de 50 tiempos de residencia), demostrando una alta capacidad de adsorción del sistema en estas condiciones. El punto de ruptura de las curvas ocurre a menor tiempo a medida que aumenta la concentración de entrada a la columna, debido a que el alga se satura más rápidamente cuanto mayor es la carga metálica de la solución que atraviesa la columna.

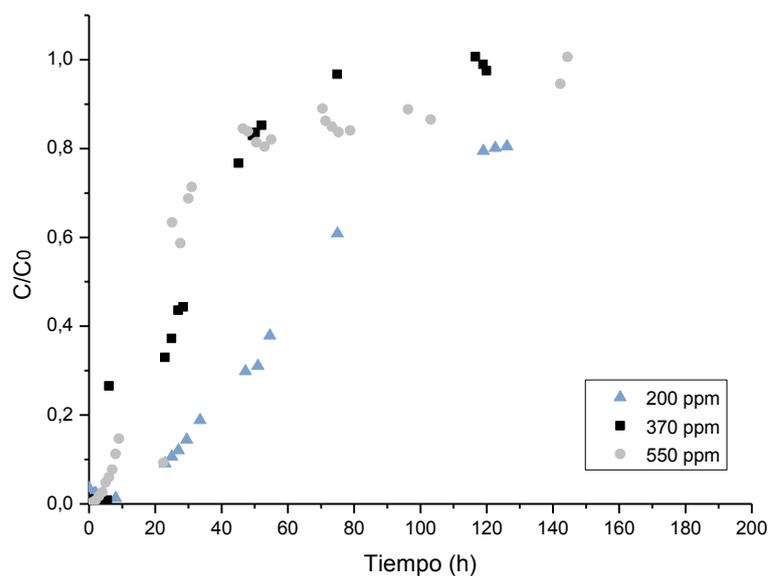
Cuando el caudal de alimentación empleado fue de 10 mL h^{-1} , los puntos de ruptura ocurrieron prácticamente en las primeras horas de utilización de la columna, independientemente de la concentración de entrada. Los tiempos de vida útil de las columnas fueron muy reducidos, razón por la cual no resultaría conveniente realizar el proceso en estas condiciones.

Teniendo en cuenta los distintos caudales de alimentación, la cantidad de metal que ingresa a cada columna por unidad de tiempo es diferente, por eso, para poder comparar el rendimiento de las columnas en las distintas condiciones, conviene calcular la cantidad de metal que fue adsorbido en cada sistema por unidad de masa de biosorbente (q). Éste se calculó con la ecuación 4.1, tomando como límite de integración el tiempo de saturación, en los casos en que se logró la saturación del sistema. En aquellas condiciones en que no se logró la saturación, se tomó como límite de integración el tiempo total de operación. La cantidad de metal adsorbida se expresó en porcentaje. En la Figura 4.9 está representado en las distintas condiciones. Puede observarse que, independientemente de la concentración de metal que ingresa al sistema, la mayor adsorción se logra para el menor caudal (excepto para la concentración intermedia, donde los porcentajes resultaron ser similares). Al aumentar el caudal de alimentación, disminuye el volumen tratado antes del punto de ruptura y por lo tanto decrece el tiempo de servicio del lecho. Consecuentemente, se logró una menor capacidad de remoción del metal

debido probablemente al hecho de que los tiempos de contacto fueron insuficientes para que el equilibrio de adsorción se establezca. Comportamiento análogo se observó en columnas de aserrín utilizadas para adsorber plomo⁹⁷.



(a)



(b)

Figura 4.8 Curvas de ruptura para la adsorción de Zn(II) sobre *U. pinnatifida* a distintas concentraciones iniciales y a un caudal de entrada a la columna de: **(a)** 5 mL h⁻¹ y **(b)** 10 mL h⁻¹.

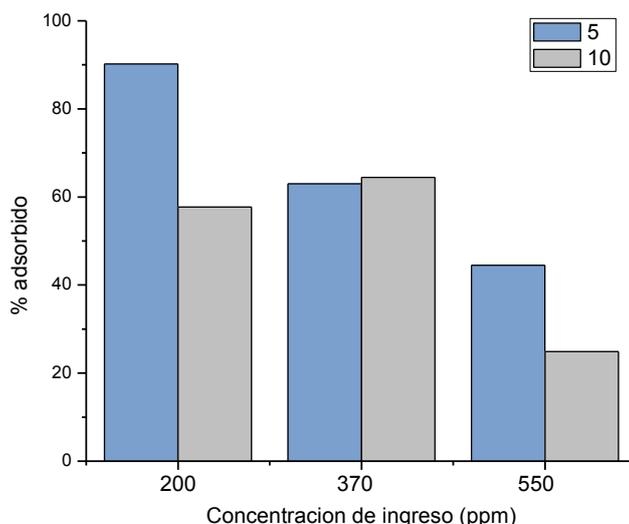


Figura 4.9 Porcentaje de Zn(II) adsorbido en la columna rellena con *U. pinnatifida* para las distintas condiciones ensayadas.

En la Tabla 4.5 se enumeran los parámetros determinados a partir de las curvas de ruptura y los diferentes modelos. A partir de los datos experimentales, puede observarse que q varía en los distintos sistemas. Debe tenerse en cuenta que no en todos los casos hubo saturación de la columna, con lo cual estas podrían haber continuado operando y lograr un mayor q . Sin embargo, en los casos en que sí ocurrió la saturación de la columna el valor de q resultó levemente superior para el mayor de los caudales ensayados, alcanzando un valor de $98,88 \text{ mg g}^{-1}$. Como es de esperar, en general, los t_r y los t_s disminuyeron al aumentar C_0 y el caudal. Para evaluar la eficiencia de adsorción de la columna en los diferentes sistemas, se determinó el factor de retardo (r_f). El mismo permite determinar la velocidad a la cual los contaminantes se moverán dentro de la columna. El contaminante se moverá más rápido en un sistema con un r_f más bajo que en un sistema con un r_f más alto⁹¹. En este caso en particular, para una misma C_0 , el r_f disminuyó al aumentar el caudal de alimentación. Lo que indica que el contaminante saldrá antes de una columna. También se determinó la zona de transferencia de masa (MTZ). Este parámetro puede ser determinado cuando la columna alcanza la

saturación. Los valores obtenidos en las distintas condiciones resultaron ser similares (aproximadamente 5 cm).

Tabla 4.5 Parámetros determinados para la adsorción de Zn(II) mediante las curvas de ruptura y aplicando los modelos de Thomas, Dosis-Respuesta y Yoon- Nelson, para los dos caudales empleados (5 y 10 mL h⁻¹) y las tres concentraciones de ingreso (200, 375 y 550 ppm).

Parámetro	Caudal						
	5 mL h ⁻¹			10 mL h ⁻¹			
	C ₀	200	375	550	200	375	550
Curvas de ruptura	q [mg g ⁻¹]	56,4	69,6	86,7	72,8	63,0	98,9
	t _r [h]	58,8	25,3	18,0	14,9	7,7	5,1
	t _{50%} [h]	nd	74,6	52,1	65,9	31,1	24,8
	t _s [h]	nd	nd	142,3	nd	76,0	138,1
	V _r [L]	293,8	126,6	90,2	149,0	77,0	51,0
	Uso adsorb.	6,8	15,8	22,2	13,4	26,0	39,2
	r _f	nd	130,9	91,5	231,2	109,1	86,8
	MTZ [cm]	nd	nd	4,9	nd	5,3	5,3
Thomas	k _{TH} [L mg ⁻¹ h ⁻¹]	2,8 10 ⁻⁴	1,3 10 ⁻⁴	6,1 10 ⁻⁵	1,9 10 ⁻⁴	2,7 10 ⁻⁴	1,9 10 ⁻⁴
	q ₀ [mg g ⁻¹]	27,7	72,7	200,9	74,1	59,1	75,3
	r ²	0,970	0,987	0,991	0,970	0,980	0,918
	t _r [h]	24,4	47,1	115,6	24,9	15,2	10,5
	t _{50%} [h]	55,3	78,6	146,1	74,1	32,0	27,4
	t _s [h]	56,0	67,3	95,6	86,8	33,1	30,4
	V _r [L]	77,4	172,2	460,7	130,1	101,1	60,9
	Uso adsorb.	16,4	8,5	3,5	8,0	13,1	19,1
	r _f	97,1	137,9	256,3	260,1	112,1	96,1
	MTZ [cm]	3,2	1,7	-1,2	4,0	3,1	3,7
	L _{min} [cm]	3,9	3,2	2,5	4,3	3,7	4,1
Yoon y Nelson	k _{YN} [h ⁻¹]	0,036	0,042	0,045	0,035	0,074	0,076
	t _{calc} [h]	144,3	77,0	54,5	74,3	30,0	27,5
	r ²	0,962	0,989	0,959	0,969	0,977	0,824
Dosis-respuesta	a	2,9784	3,1300	2,5316	2,2868	2,9281	1,9567
	b	0,0063	0,0140	0,0193	0,0150	0,0339	0,0438
	q ₀ [mg g ⁻¹]	80,0	67,1	71,4	66,5	55,3	62,8
	r ²	0,977	0,997	0,997	0,995	0,982	0,954

Tanto el t_r como el t_s aumentan cuando se incrementa la altura del lecho, debido a que hay más sitios disponibles para la adsorción y eso resulta en una mayor zona de transferencia de masa. En general, para todos los iones metálicos, las curvas de ruptura se hacen más pronunciadas y el tiempo de ruptura disminuye con el aumento de caudal, debido posiblemente a que el tiempo de residencia del soluto en la columna es insuficiente y a las limitaciones de difusión del soluto en los poros del adsorbente a altos caudales de alimentación. En general, la máxima capacidad de adsorción en columna se logra aumentando la altura de lecho y disminuyendo el caudal⁹².

De acuerdo a los valores de r^2 (coeficientes de correlación del ajuste) los tres modelos usados representan razonablemente bien la adsorción de Zn(II) sobre *U. pinnatifida* en columna de lecho fijo, excepto el modelo de Yoon y Nelson, cuando la condición fue la de mayor concentración y mayor caudal, donde se obtuvo un r^2 de 0,82. Estos tres modelos han probado ser útiles para describir la adsorción de cinc sobre *Ulva reticulata* con buenos coeficientes de correlación, sin embargo se encontró que el modelo de Thomas sobreestima q_0 ⁹². En la Figura 4.10 se representan para una de las condiciones (200 ppm de Zn(II) a 10 mL h⁻¹) los diferentes ajustes que se han realizado a la curva experimental. Puede observarse que, si bien los coeficientes de correlación son aceptables para los tres modelos, existen diferencias entre los mismos, siendo el modelo de Dosis-Respuesta el que ajusta mejor los datos experimentales en todo el rango medido.

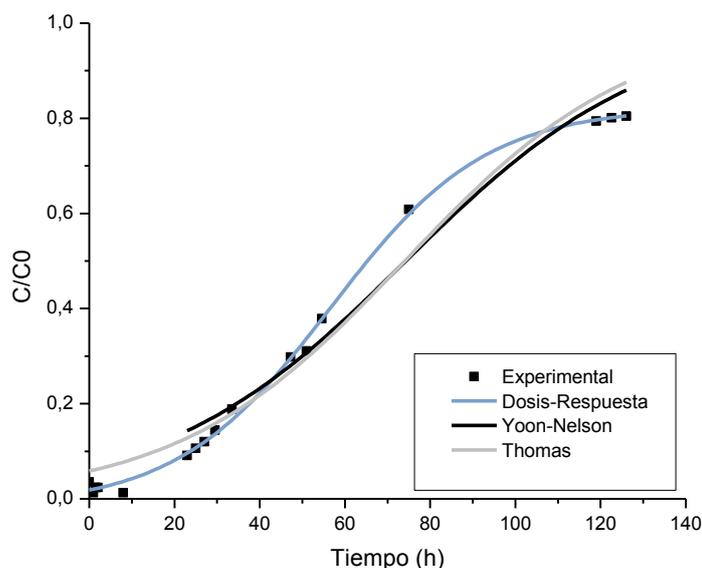
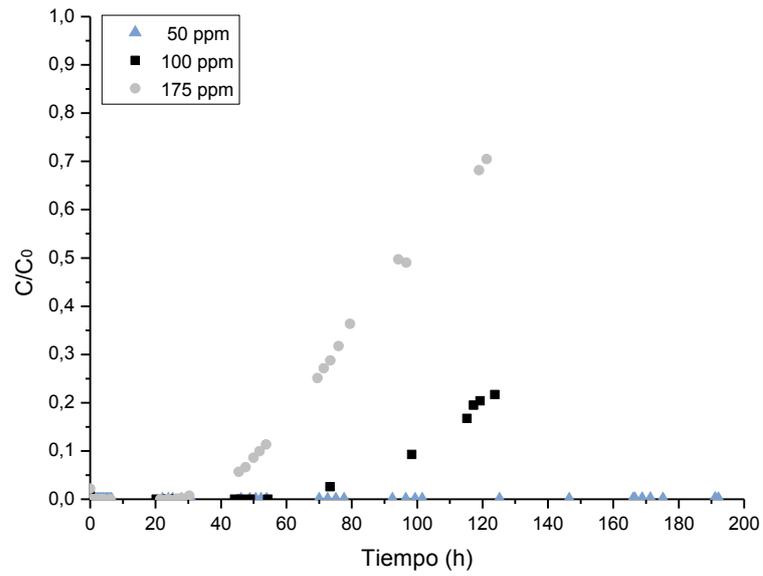


Figura 4.10. Ajuste de la curva experimental de adsorción de Zn(II) (para $C_0 = 200$ ppm y un caudal de 10 mL h^{-1}) empleando los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta.

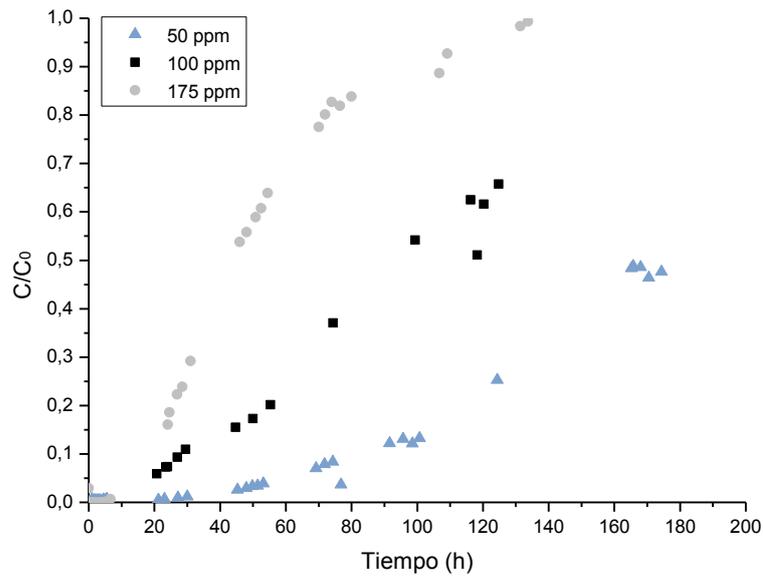
4.3.3.2 Adsorción de Ni(II) en columnas

La Figura 4.11 muestra las curvas de ruptura obtenidas en las experiencias de adsorción de Ni(II) en columnas de lecho fijo para los dos caudales de alimentación empleados (a y b, para 5 y 10 mL h^{-1} respectivamente).

Cuando se empleó un caudal de 5 mL h^{-1} , para la menor concentración de níquel, no se alcanzó el punto de ruptura durante todo el tiempo de utilización de la columna (200 hs, equivalente a 350 tiempos de residencia). Para las concentraciones mayores, los tiempos de ruptura ocurren luego de 120 y 70 tiempos de residencia respectivamente, indicando que la columna puede emplearse un lapso considerable de tiempo aun cuando la concentración inicial de níquel sea relativamente alta.



(a)



(b)

Figura 4.11 Curvas de ruptura para la adsorción de $Ni(II)$ sobre *U. pinnatifida* a distintas concentraciones iniciales y a un caudal de entrada a la columna de: **(a)** 5 mL h^{-1} y **(b)** 10 mL h^{-1}

Cuando se utilizó un caudal de 10 mL h^{-1} se observó que los tiempos de ruptura disminuyeron considerablemente: para $C_0=50 \text{ ppm}$ ocurre

aproximadamente a las 40 hs mientras que para las concentraciones mayores se encuentra próximo a las 20 hs. Sin embargo, a pesar de que los tiempos de ruptura aparecen a un tiempo menor por emplearse un caudal de alimentación mayor, los tiempos de residencia durante los cuales el efluente sale con una baja carga metálica son considerables (140 y 70 para una C_0 de 100 y 175 ppm respectivamente).

El porcentaje de Ni(II) adsorbido disminuye al aumentar el caudal y la concentración de alimentación (Figura 4.12). Pero para 5 mL h^{-1} no hay una diferencia tan marcada en el porcentaje adsorbido al aumentar la concentración como ocurrió con el Zn(II).

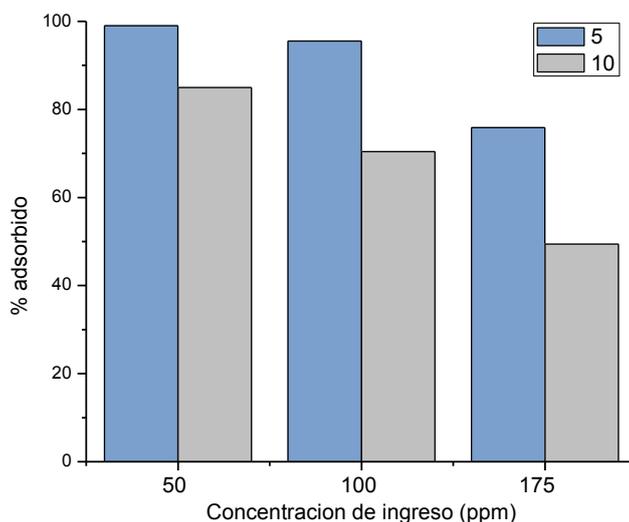


Figura 4.12 Porcentaje de Ni(II) adsorbido en la columna rellena con *U. pinnatifida* para las distintas condiciones ensayadas.

Los parámetros obtenidos a partir de las curvas de ruptura experimentales y mediante la aplicación de los distintos modelos se resumen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Parámetros determinados para la adsorción de Ni(II) mediante las curvas de ruptura y aplicando los modelos de Thomas, Dosis-Respuesta y Yoon- Nelson, para los dos caudales empleados (5 y 10 mL h⁻¹) y las tres concentraciones de ingreso (50, 100 y 175 ppm).

Parámetro		Caudal						
		5 mL h ⁻¹			10 mL h ⁻¹			
		C ₀	50	100	175	50	100	175
Curvas de ruptura	q [mg g ⁻¹]	23,8	30,2	40,3	40,6	44,0	45,1	
	t _r [h]	nd	82,3	43,5	58,7	18,5	11,5	
	t _{50%} [h]	nd	nd	96,7	nd	93,1	43,9	
	t _s [h]	nd	nd	nd	nd	nd	118,67	
	V _r [L]	nd	411,5	217,7	587,3	185,3	115,1	
	Uso adsorb.	nd	4,9	9,2	3,4	10,8	17,4	
	r _f	nd	nd	169,6	nd	326,5	154,1	
	MTZ [cm]	nd	nd	nd	nd	nd	5,1	
Thomas	k _{TH} [L mg ⁻¹ h ⁻¹]	6,4 10 ⁻⁴	4,7 10 ⁻⁴	2,6 10 ⁻⁴	5,3 10 ⁻⁴	3,0 10 ⁻⁴	3,8 10 ⁻⁴	
	q ₀ [mg g ⁻¹]	49,7	37,3	42,4	42,9	51,3	41,3	
	r ²	0,932	0,992	0,980	0,990	0,968	0,986	
	t _r [h]	380,4	215,0	54,0	128,2	45,6	21,0	
	t _{50%} [h]	338,9	198,9	85,2	171,5	102,6	47,2	
	t _s [h]	105,1	73,8	69,9	123,8	109,1	49,7	
	V _r [L]	1629,8	915,3	201,6	1006,8	291,5	134,5	
	Uso adsorb.	1,1	1,9	7,4	1,6	4,4	9,5	
	r _f	594,5	349,0	149,6	601,8	359,9	165,5	
	MTZ [cm]	-14,8	-10,82	1,29	-0,2	3,3	3,3	
Yoon y Nelson	k _{YN} [h ⁻¹]	0,032	0,040	0,041	0,025	0,027	0,056	
	τ _{calc} [h]	398,1	154,9	99,1	172,0	102,1	46,2	
	r ²	0,932	0,959	0,980	0,984	0,953	0,984	
Dosis- respuesta	a	-	4,606	3,5636	3,142	2,0424	2,7082	
	b	-	0,0062	0,0105	0,0058	0,0103	0,0229	
	q ₀ [mg g ⁻¹]	-	40,45	41,67	43,48	48,73	38,23	
	r ²	-	0,996	0,998	0,992	0,983	0,998	

Al analizar las curvas de ruptura, puede observarse que para un caudal fijo, los t_r disminuyen al aumentar C_0 . Pero si se fija C_0 , los t_r disminuyen notoriamente (aproximadamente 4 veces) al aumentar el caudal de alimentación.

Los q varían entre 23 y 45 mg g^{-1} para las distintas condiciones. Debe tenerse en cuenta que no en todos los casos se alcanzó el t_s . Solamente se logró en el caso del mayor caudal y la mayor concentración ensayadas, obteniendo un q de 45 mg g^{-1} . Hamdy⁹⁸ reportó que para distintas algas marrones el mayor porcentaje de adsorción de Ni(II) se obtiene a pH 4,0. Una recopilación de datos de $q_{\text{máx}}$ de níquel sobre algas marrones muestra que estos valores varían considerablemente⁹⁹.

Para un sistema de lote empleando *U. pinnatifida* como biosorbente (pre-tratada con CaCl_2), la capacidad de adsorción de níquel se incrementó al aumentar la concentración inicial de metal⁸⁹. En dicho trabajo la capacidad máxima de adsorción para níquel fue de 24,71 mg g^{-1} a pH=4 y una $C_0= 50$ ppm, casi la mitad de los valores obtenidos en este trabajo. Según Volesky y Prasetyo¹⁰⁰, la fuerza impulsora para la adsorción es la diferencia de concentración entre el soluto sobre el adsorbente y el soluto en la solución. A una alta diferencia de concentración se provee una alta fuerza impulsora para el proceso de adsorción. Esto podría explicar por qué se logran mayores capacidades de adsorción cuando la concentración de metal alimentada a la columna es mayor que para una menor concentración.

Los valores de t_s y de MTZ solo pudieron determinarse para la condición de mayor caudal y mayor C_0 . Este último parámetro resultó similar al determinado para la adsorción de Zn(II).

En este caso los coeficientes de correlación obtenidos son altos para los tres modelos empleados, resultando adecuados para describir el comportamiento de adsorción de Ni(II). En la Figura 4.13 se muestran los ajustes sobre la curva de ruptura para $C_0= 175$ ppm y un caudal de 10 mL h^{-1} . En este caso los ajustes de Yoon-Nelson y Thomas coinciden, por lo cual las curvas están superpuestas. Nuevamente, pese a los aceptables valores de r^2

obtenidos, para Ni(II) el modelo de Dosis-Respuesta es también el que mejor ajusta con los datos experimentales en todo el rango.

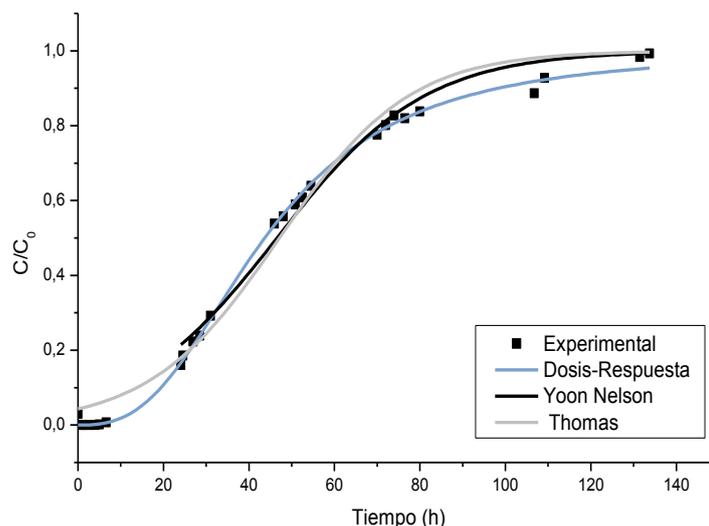
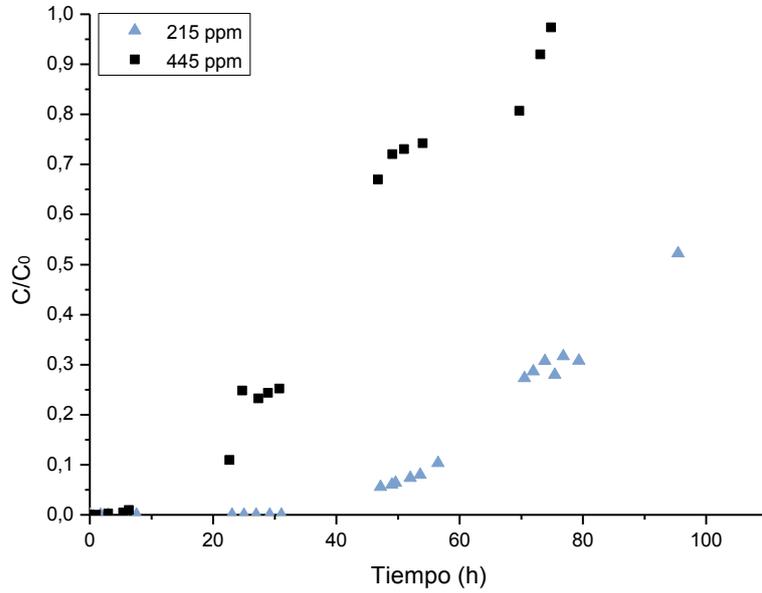


Figura 4.13 Ajuste de la curva experimental de adsorción de Ni(II) (para $C_0 = 175\text{ppm}$ y un caudal de 10mL h^{-1}) empleando los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta.

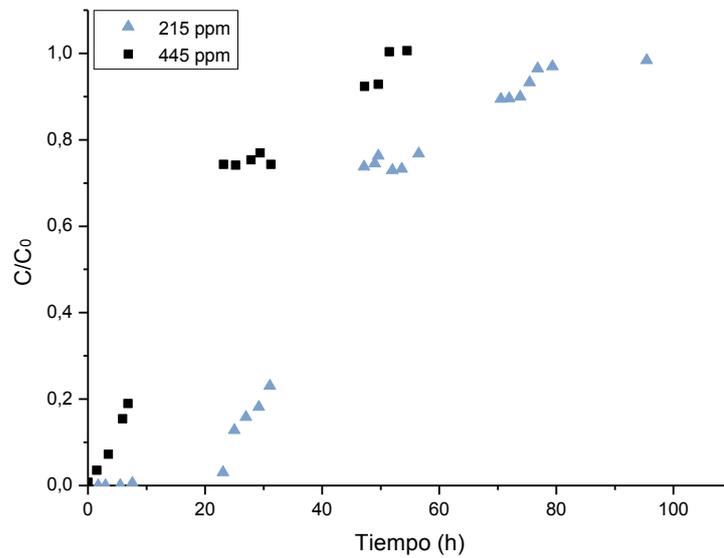
4.3.3.3 Adsorción de Cr(III) en columnas

En la Figura 4.14 se pueden observar las curvas de ruptura para la adsorción de Cr(III) para las distintas concentraciones y caudales de ingreso a la columna. Puede verse que las curvas no presentan la forma sigmoidea ideal sino que se observan más achatadas, lo que indicaría que en este caso los procesos difusionales son más importantes que en la adsorción de níquel y cinc. Para el menor caudal y la mayor concentración alimentada (445 ppm), el punto de ruptura ocurre aproximadamente en la mitad de tiempo que para la concentración menor (215 ppm). Cuando el caudal de alimentación a la columna fue de 10 mL h^{-1} , para la mayor concentración ensayada la curva de ruptura de dispara rápidamente al inicio del proceso, mientras que para la concentración menor, la relación C/C_0 permanece prácticamente nula por más de 20 hs de operación (equivalente a 70 tiempos de residencia). En el caso del

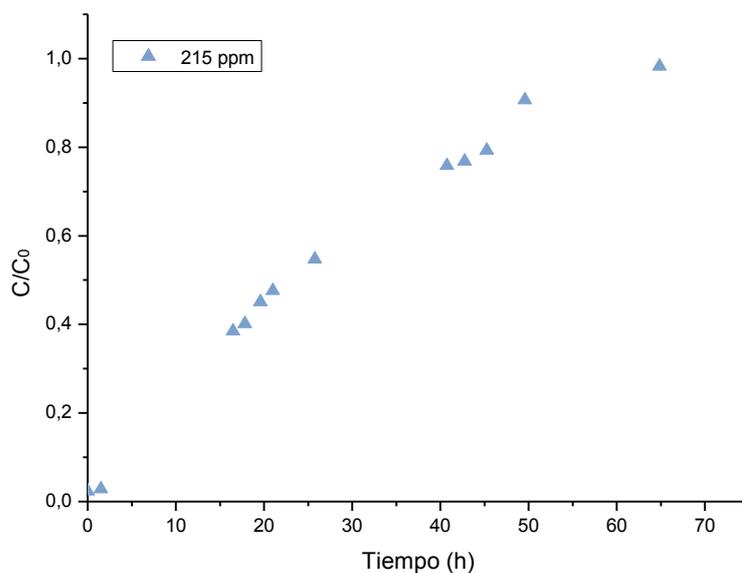
mayor caudal empleado, la curva se dispara rápidamente desde el inicio de la operación del sistema.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.14. Curvas de ruptura para la adsorción de Cr(III) sobre *U. pinnatifida* a distintas concentraciones iniciales y a un caudal de entrada a la columna de: **(a)** 5 mL h⁻¹, **(b)** 10 mL h⁻¹ y **(c)** 15 mL h⁻¹

En la Figura 4.15 se representa el porcentaje de Cr(III) adsorbido para las distintas condiciones ensayadas. Puede observarse que este porcentaje disminuye considerablemente al aumentar la concentración y el caudal. Este comportamiento se asemeja a los reportados en bibliografía para otros metales⁹¹.

Los parámetros de las curvas de ruptura de Cr(III) se muestran en la Tabla 4.9. Según el análisis de las curvas de ruptura, para una misma concentración, el t_r ocurre a las 46hs para el caudal más bajo mientras que para el mayor ocurre tan solo a 1,96hs.

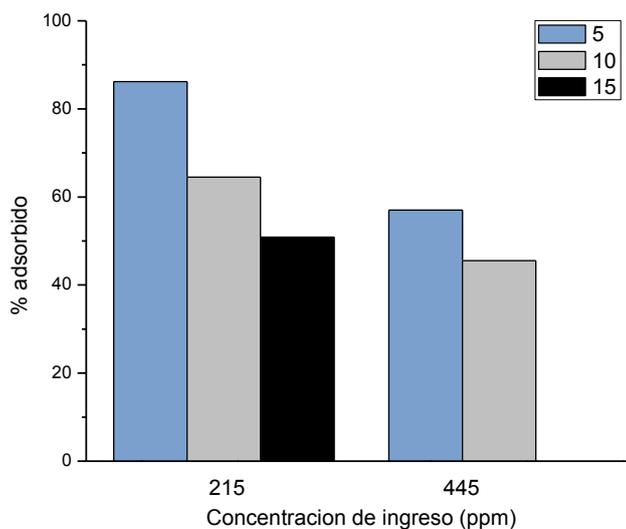


Figura 4.15 Porcentaje de Cr(III) adsorbido en la columna rellena con *U. pinnatifida* para las distintas condiciones ensayadas.

En este caso también se aplicaron los modelos para determinar parámetros cinéticos. En este caso la k_{TH} disminuyó al aumentar la concentración inicial del metal para los dos caudales ensayados. Este comportamiento también fue reportado por Calero et al⁹⁵ para el proceso de adsorción de Cr(III) sobre hueso de aceituna.

Los r^2 obtenidos resultaron todos mayores a 0,96, lo que indica que los modelos resultan aceptables en todas las condiciones. En la Figura 4.16 se muestran los ajustes de los tres modelos para la adsorción de cromo para $C_0= 215$ ppm y un caudal de entrada de 10 mL h^{-1} . Nuevamente, el modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor se ajusta a los datos experimentales en todo el rango medido.

Tabla 4.9 Parámetros determinados mediante las curvas de ruptura y los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta para la adsorción de Cr(III) sobre *U. pinnatifida*, para los tres caudales empleados (5, 10 y 15 mL h⁻¹) y dos concentraciones de ingreso (215 y 445 ppm).

Modelo	Parámetro	Caudal				
		5 mL h ⁻¹		10 mL h ⁻¹		15 mL h ⁻¹
	C ₀ (ppm)	215	445	215	445	215
Curvas de ruptura	q [mg g ⁻¹]	44,21	47,47	46,51	44,25	43,37
	t _r [h]	46,00	13,00	22,74	2,17	1,96
	t _{50%} [h]	93,87	40,27	39,76	16,06	22,61
	t _s [h]	no corta	74,12	76,17	49,91	58,57
	V _r [L]	230,00	65,00	227,40	21,70	29,40
	Uso adsorb.	8,70	30,77	8,80	92,17	68,03
	r _f	164,68	70,65	139,51	56,35	119,00
	MTZ [cm]	nd	4,66	3,96	5,40	5,46
Thomas	k _{TH} [L mg ⁻¹ h ⁻¹]	2,75 10 ⁻⁴	2,07 10 ⁻⁴	5,13 10 ⁻⁴	3,05 10 ⁻⁴	3,82 10 ⁻⁴
	q ₀ [mg g ⁻¹]	52,57	44,39	44,93	42,02	39,07
	r ²	0,974	0,984	0,986	0,978	0,965
	t _r [h]	86,81	23,76	31,64	4,68	-1,98
	t _{50%} [h]	97,80	39,90	41,79	18,89	24,23
	t _s [h]	56,91	35,67	32,82	26,53	43,64
	V _r [L]	355,48	86,77	249,30	16,46	-88,04
	Uso adsorb.	4,6	16,8	6,3	42,7	-67,5
	r _f	171,58	70,00	146,64	66,27	127,54
	MTZ [cm]	-2,97	1,89	0,20	4,65	5,91
	L _{min} [cm]	2,06	3,24	2,59	4,65	5,98
Yoon y Nelson	k _{YN} [h ⁻¹]	0,0568	0,0888	0,1096	0,1359	0,0824
	t _{calc} [h]	109,16	40,78	41,76	18,89	24,23
	r ²	0,961	0,971	0,974	0,978	0,964
Dosis-respuesta	a	4,14392	3,52713	4,36824	1,96545	2,0862
	b	0,0108	0,02575	0,02493	0,06864	0,04577
	q ₀ [mg g ⁻¹]	49,86	43,20	43,12	32,42	35,23
	r ²	0,990	0,989	0,994	0,988	0,984

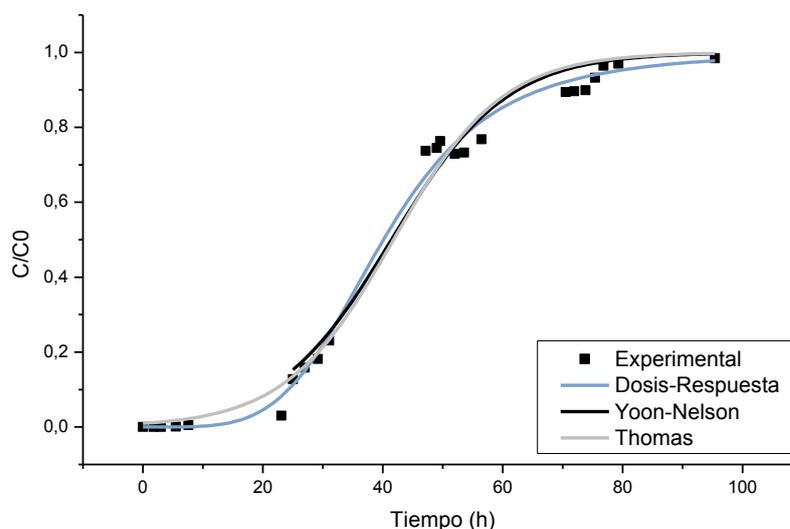


Figura 4.16 Ajuste de la curva experimental de adsorción de Cr(III) (para $C_0 = 215 \text{ ppm}$ y un caudal de 10 mL h^{-1}) empleando los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta.

En las experiencias con las soluciones de cromo, también se determinó el pH a la salida del sistema. En la Figura 4.17 se representó el comportamiento del pH junto con la curva de ruptura de Cr(III) para $C_0=200 \text{ ppm}$ y caudal de alimentación de 5 y 10 mL h^{-1} . Puede observarse que a pesar que la solución ingresaba con un $\text{pH}=4,0$, al inicio del proceso el pH del efluente de la columna era cercano a $6,0$ y descendía durante la operación de la columna, llegando al final del proceso a un valor aproximado de $4,0$. Este descenso de pH también fue reportado en bibliografía por Calero et al⁹⁵, en el proceso de adsorción de cromo (III) sobre hueso de aceituna. La variación de pH coincide aproximadamente con la evolución de la adsorción de cromo. Cuando la adsorción es más elevada (en la fase inicial de la curva de ruptura) se produce un aumento de pH, para luego disminuir aproximadamente al mismo tiempo que decrece la adsorción de metal. Este hecho puede estar justificado por la posible retención de H^+ por la biomasa, con el consiguiente aumento del pH del medio. A medida que la misma se satura, va disminuyendo la posibilidad de retención y el pH tiende a mantener su valor inicial.

El cambio en el pH del medio durante el proceso de adsorción influye en los grupos funcionales activos de la biomasa y también en la química de los metales en solución. La química en solución de los elementos de transición es compleja por el fenómeno de hidrólisis: al aumentar el pH de un valor ácido a un valor neutro, existen varias especies que pueden sufrir hidrólisis y las afinidades de estas especies con los grupos funcionales de la pared celular pueden variar¹⁰¹. La relación de especies acuosas de cromo es altamente dependiente del pH⁷⁰. A pH 4,0 las especies predominantes son Cr^{3+} y CrOH^{2+} . A medida que el pH aumenta, se incrementa la concentración de la especie $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ y tiende a disminuir la de Cr^{3+} . De modo que durante la operación de la columna la especie que interacciona con la biomasa va cambiando según el pH del medio.

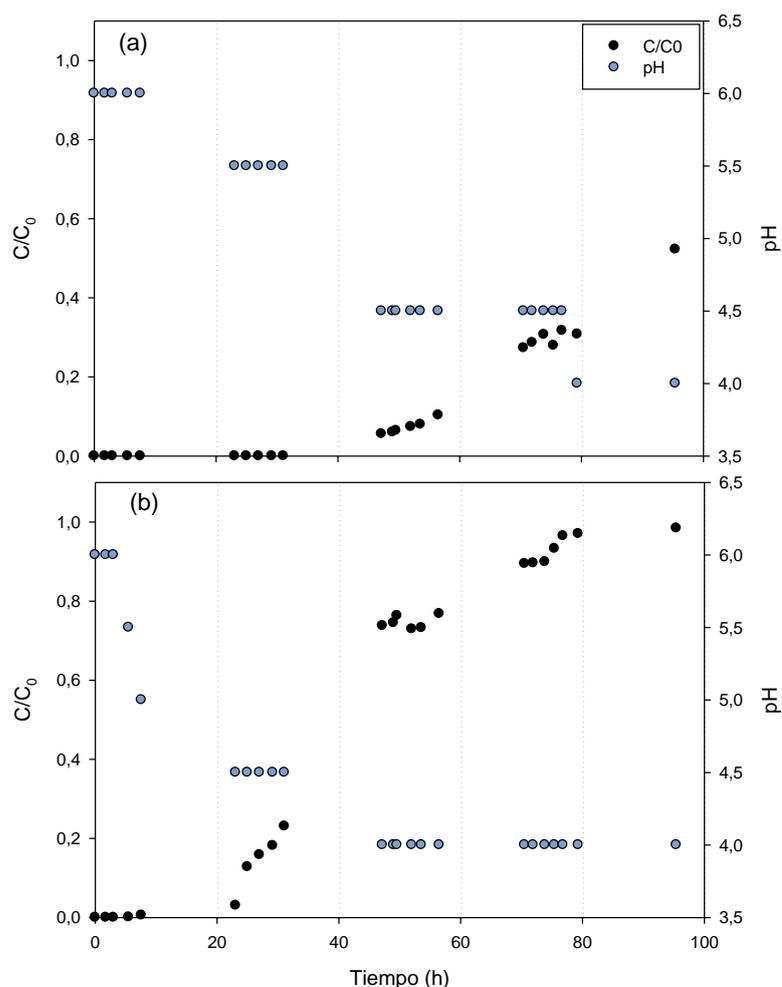


Figura 4.17. Comportamiento del pH y curva de ruptura para 200ppm iniciales de Cr(III) para un caudal de alimentación de (a) 5 mL h⁻¹ y (b) 10 mL h⁻¹.

La afinidad de un biosorbente por determinado metal puede explicarse mediante la teoría ácido–base débil-fuerte. Según esta teoría, cationes metálicos se clasifican como ácidos de Lewis fuertes o débiles, existiendo cationes que se encuentran en una zona intermedia¹⁰². Los ácidos de Lewis fuertes, son generalmente, cationes no polarizables (como Cr(III)) que muestran preferencia a formar complejos con ligandos que coordinan a través de átomos de N y O. Espectros de FT-IR de *Undaria pinnatifida* demuestran que los principales grupos funcionales sobre la pared celular son los grupos carboxilos, sulfonato y amina¹⁰³. Por lo que esta biomasa estaría en condiciones de formar complejos estables con el cromo.

Tabla 4.8 Datos reportados en bibliografía para la recuperación de metales mediante biosorción

Metal	Biosorbente	q_0 [mg g ⁻¹]	Referencia
Ni(II)	Diferentes algas marrones	23-55	104
	<i>M.rouxii</i>	0,36	105
Ni(II)	<i>Chlorella sp.</i>	66,167	106
Ni(II)	<i>U. pinnatifida</i>	24,71	89
Ni(II)	UP	45,14	Este trabajo
Zn(II)	<i>M.rouxii</i>	1,36	105
Zn(II)	<i>Ulva reticulata</i>	36,1	92
Zn(II)	<i>Chlorella sp.</i>	126,991	106
Zn(II)	<i>Gelidium</i>	13	107
Zn(II)	UP	98,88	Este trabajo
Cr(III)	Hueso de aceituna	0,8	95
Cr(III)	<i>S.condensata</i>	14	108
Cr(III)	<i>R. hieroglyphicum</i>	11,81	108
Cr(III)	<i>Gelidium</i>	18	107
Cr(III)	UP	47,47	Este trabajo

Para concluir el estudio de adsorción con soluciones monometálicas, se puede decir que para los tres metales estudiados, la masa adsorbida fue mayor para el caudal de 5 mL h⁻¹. Este comportamiento podría atribuirse al mayor tiempo de contacto entre la solución de metal y el adsorbente.

Si bien los valores de q_0 hallados en bibliografía (Ver Tabla 4.8) son muy distintos dependiendo del material empleado como adsorbente y de las condiciones operativas del proceso como el pH, caudal de alimentación, concentración inicial del metal en solución, etc., los valores que se han logrado en el presente trabajo son importantes.

4.3.4 Experiencias con lixiviados reales

4.3.4.1 Lixiviado proveniente de planta de galvanizado

La mayoría de los trabajos sobre biosorción encontrados en la bibliografía emplean soluciones metálicas sintéticas. Se han encontrado relativamente pocos trabajos sobre adsorción en sistemas multimetálicos reales^{97 108 109 110}. Los sistemas reales con varios metales presentes son complejos de analizar por la existencia de competencia entre los distintos adsorbatos y la concurrencia de varios fenómenos simultáneos.

Como se detalló en la sección de Materiales y Métodos, los procesos de adsorción se realizaron empleando las soluciones de metal a un pH=4,0. En un proceso ideal, se alimentaría la columna de adsorción con el lixiviado de modo de recuperar los metales contenidos en el mismo sin necesidad de un pre tratamiento que haga el proceso más complicado y costoso. Sin embargo, no es posible realizar la adsorción del metal sobre el alga en las condiciones en la que se obtuvieron los lixiviados (pH final=1,0). A ese valor tan bajo de pH, la concentración de H^+ es tan alta, que la competencia por los sitios de adsorción resulta desfavorable para los iones metálicos. Por lo tanto, se ajustó el mismo a un pH de 4,0 con solución de hidróxido de sodio y se añadió cloruro de calcio necesario para neutralizar el efecto del ion sodio, en la cantidad determinado en el inciso 4.3.1. Dicho lixiviado contenía aproximadamente 48 ppm de Ni(II) y 190 ppm de Zn(II).

En la Figura 4.18 se pueden apreciar las curvas de ruptura de ambos metales en el efluente. Los t_r observados en las mismas resultaron ser iguales para ambos metales, pero el $t_{50\%}$ y t_s para níquel resultó ser menor que para

cinc. Cuando en un sistema hay más de un metal, como en este caso, puede haber cierta competencia durante el proceso de adsorción, ya que puede ocurrir que el adsorbente presente mayor afinidad por un metal que por otro y que ambos metales compitan por los mismos sitios.

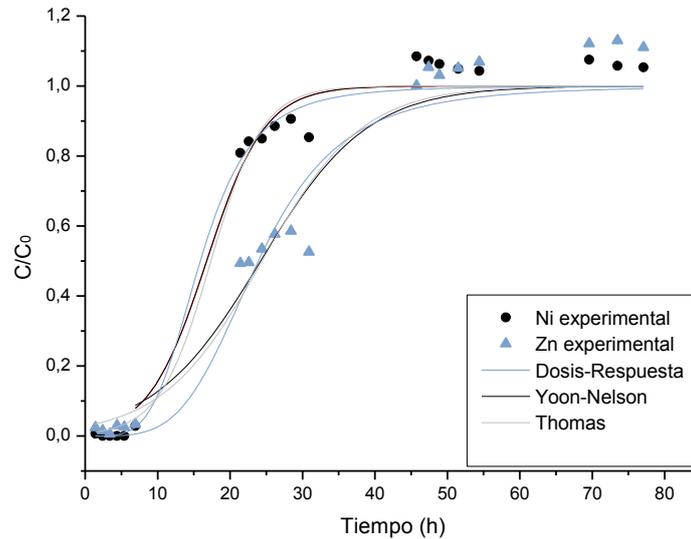


Figura 4.18. Curvas de ruptura de la columna de adsorción de Zn(II) y Ni(II) sobre *U. pinnatifida* ($Q=5 \text{ mL h}^{-1}$). Los símbolos representan las medidas experimentales y las líneas los ajustes mediante los modelos de Dosis-Respuesta, Yoon-Nelson y Thomas.

Según la teoría ácido–base débil–fuerte, estos cationes pertenecen a un grupo intermedio, mostrando afinidad por ligandos del mismo tipo. En esta competencia por el mismo tipo de ligandos, el catión cinc se encuentra favorecido por encontrarse en mayor concentración que el níquel.

Si se compara los t_r de Zn(II) y Ni(II) para el lixiviado, con los obtenidos para las soluciones monometálicas de concentraciones similares, los primeros resultan considerablemente menores. Los valores de t_r en la columna de lixiviación son iguales para ambos metales (6,94 hs), mientras que en las soluciones monometálicas fue de 58,7 para Zn(II) mientras que para Ni(II) no se alcanza durante toda la operación de la columna (80 hs).

También se evaluó el comportamiento de los iones sodio y calcio durante la operación de la columna. En la Figura 4.19 se representa la concentración de los mismos a la salida de la columna en función del tiempo.

Las concentraciones de Na^+ y Ca^{2+} medidas en la solución son mayores que las concentraciones de estos iones en la solución del lixiviado: $88,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de Na^+ y $2,35 \text{ mmol L}^{-1}$ de Ca^{2+} . Esto puede deberse a que estas especies se encuentran en la superficie del alga y son desplazadas por los iones metálicos. La concentración de Ca^{2+} desciende durante las primeras horas de operación de la columna, pero luego permanece prácticamente constante en un valor aproximado de 12 mmol L^{-1} (ó 500 ppm , valor agregado al lixiviado antes del proceso). En cuanto a la concentración del Na^+ , la misma presenta un comportamiento un poco más disperso que en el caso del Ca^{2+} , pero se mantiene en torno a un valor de 150 mmol L^{-1} (prácticamente el doble que la concentración de entrada al sistema).

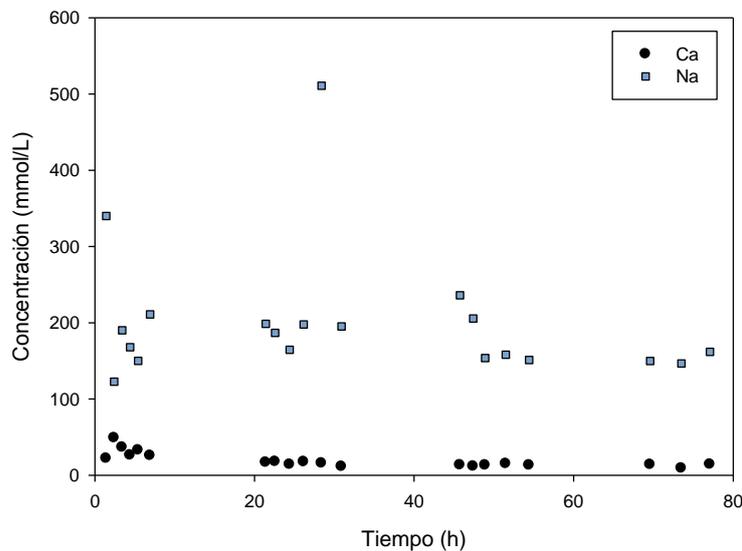
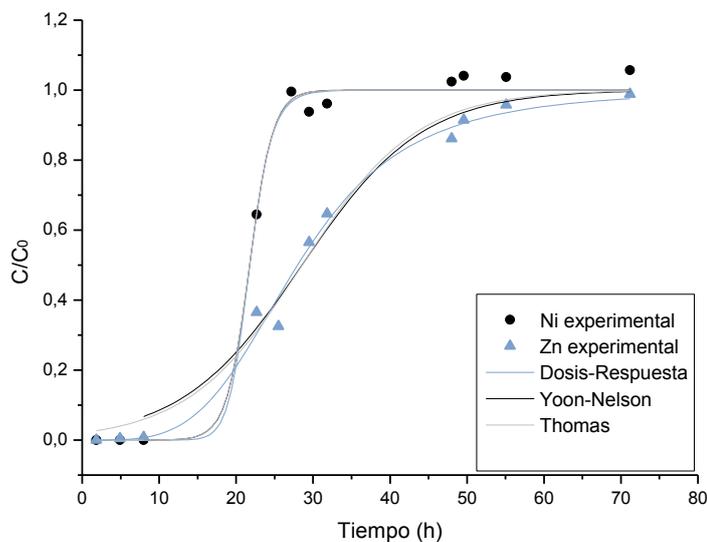


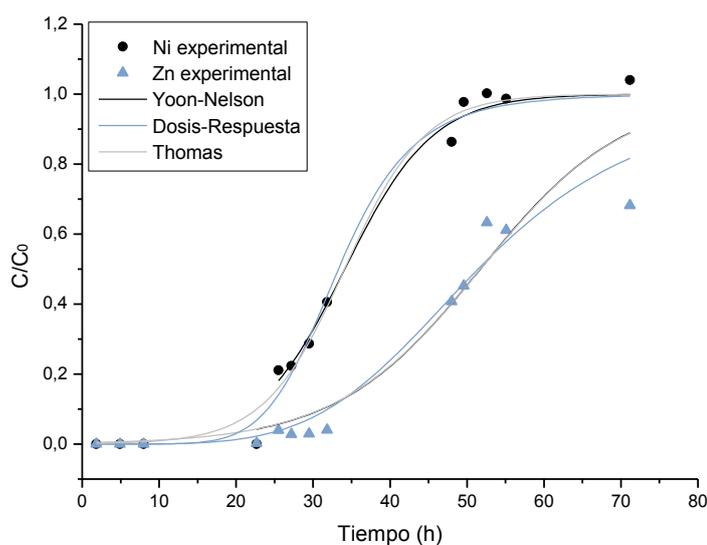
Figura 4.19. Comportamiento de los iones sodio y calcio durante el proceso de biosorción.

Teniendo en cuenta el corto t_r en esta experiencia, se buscó mejorar la eficiencia del proceso operando con dos columnas de lecho fijo en serie.

En la Figura 4.20 pueden observarse las curvas de ruptura para la adsorción de Zn(II) y Ni(II) en el caso de las dos columnas en serie ((a) primera columna y (b) segunda columna). Puede apreciarse que la primera columna reproduce bastante bien el comportamiento de una sola columna. Con t_r , $t_{50\%}$ y t_s próximos a los ya mencionados.



(a)



(b)

Figura 4.20 Curvas de ruptura de la columna de adsorción de Zn(II) y Ni(II) sobre *U. pinnatifida* ($Q=5 \text{ mL h}^{-1}$) de la primera columna (a) y la segunda columna (b) de la serie. Los símbolos representan las medidas experimentales y las líneas los ajustes mediante los modelos de Dosis-Respuesta, Yoon-Nelson y Thomas.

En el caso de la segunda columna de la serie, el comportamiento relativo de los metales resultó similar, pero hubo mayor diferencia en el tiempo

de ruptura (10 hs). Es decir, como ocurrió en la primera columna, en la segunda el Ni(II) comenzó a salir más rápidamente que el Zn(II). El Ni(II) alcanza su $t_{50\%}$ 15 hs antes que el Zn(II). Finalmente la saturación por Ni(II) ocurrió aproximadamente a las 50 hs, mientras que el Zn(II) no llegó a saturar el sistema en la segunda columna, en ese momento alcanza recién $t_{50\%}$.

Para este sistema de dos columnas en serie también se midió la concentración de Ca^{2+} y Na^+ a la salida de cada una de las columnas (ver Figura 4.21).

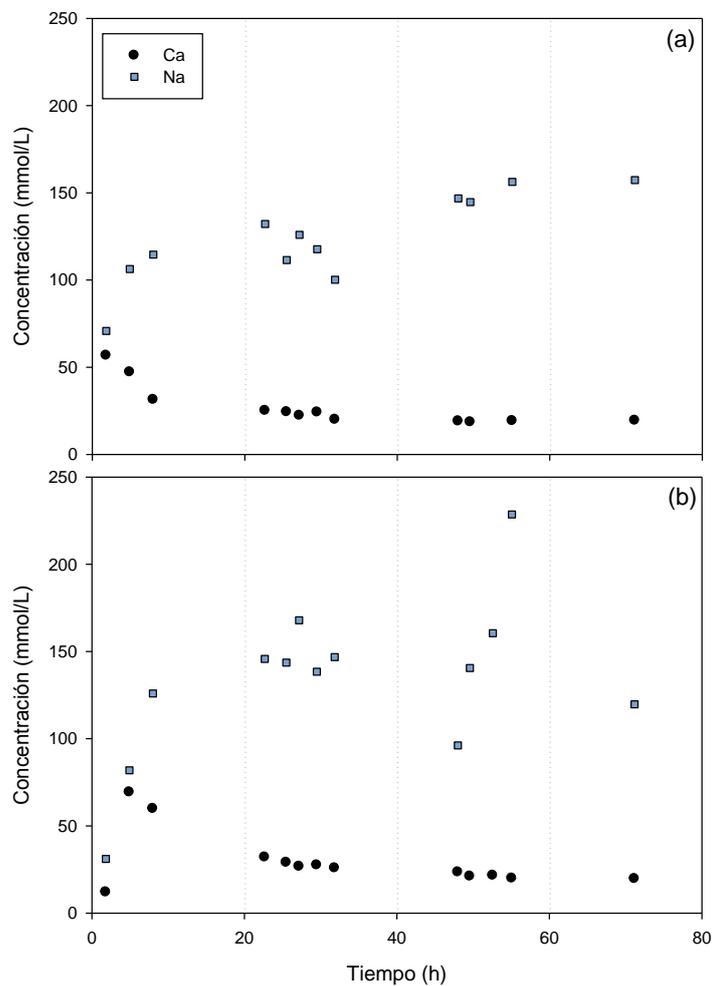
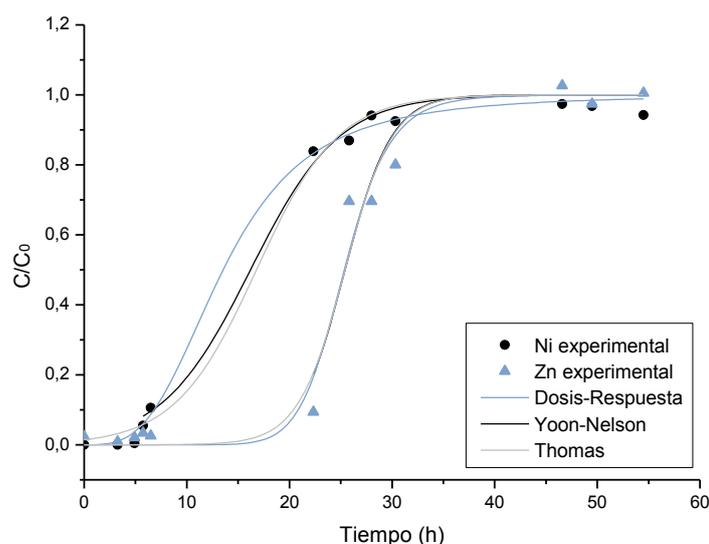


Figura 4.21 Comportamiento de los iones sodio y calcio durante el proceso de biosorción para la primera (a) y la segunda (b) columna de la serie.

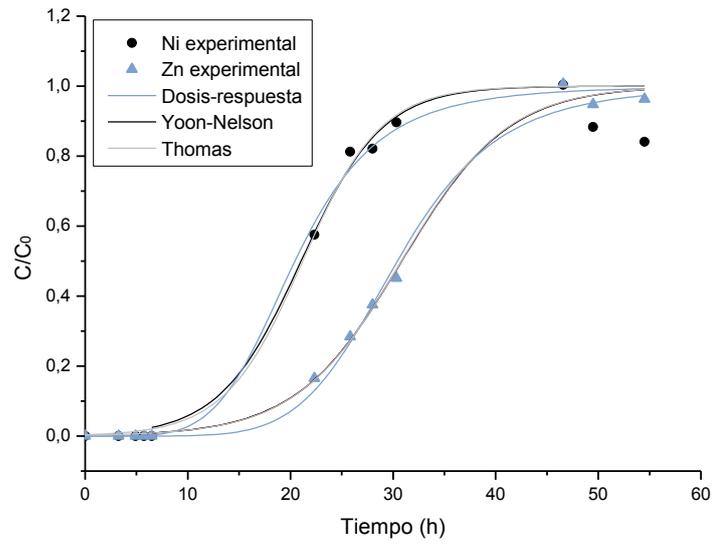
Al observar el gráfico de la primera columna, podría decirse que la concentración de Na^+ en el efluente presenta una tendencia ascendente,

permaneciendo finalmente en un valor cercano a 150 mmol L^{-1} , aproximadamente el doble de su concentración a la entrada del sistema. Mientras que para el ion Ca^{2+} el comportamiento resultó ser decreciente, permaneciendo luego aproximadamente constante en un valor cercano a 30 mmol L^{-1} . Este comportamiento resulta similar al de la experiencia anterior. En cuanto al comportamiento de estos cationes en la segunda columna, se puede apreciar que en el caso del Ca^{2+} (Figura 4.21 b), la concentración de salida aumenta en las primeras horas de operación de la columna, pero luego desciende hasta permanecer en un valor próximo a las 30 mmol L^{-1} como ocurrió en el caso de la primera columna. Esto indicaría que este ion es retenido en la columna. Mientras que para el comportamiento del ion Na^{+} resulta más difícil determinar una tendencia. La concentración del mismo aumenta abruptamente durante las primeras 10 horas de operación del sistema, permaneciendo en un valor cercano a las 150 mmol L^{-1} en las siguientes 30 horas, pero a partir de ese momento la concentración de Na^{+} presenta un comportamiento aleatorio.

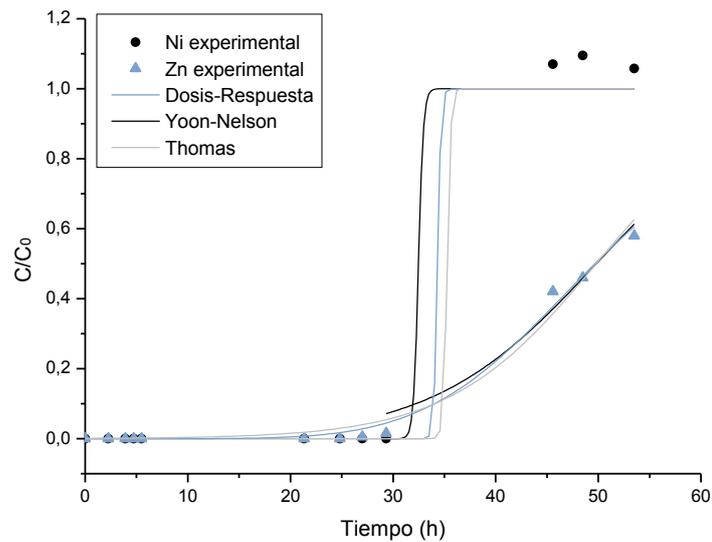
Luego, se realizó una experiencia de adsorción del lixiviado empleando tres columnas en serie. En la Figura 4.22 se pueden observar las curvas de ruptura para dicho sistema.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.22 Curvas de ruptura de la columna de adsorción de Zn(II) y Ni(II) sobre *U. pinnatifida* ($Q=5 \text{ mL h}^{-1}$) de la primera columna (a), la segunda columna (b) y la tercera columna (c) de la serie. Los símbolos representan las medidas experimentales y las líneas los ajustes mediante los modelos de Dosis-Respuesta, Yoon-Nelson y Thomas.

El comportamiento en el sistema de tres columnas en serie resultó similar a los probados anteriormente. Al agregar una tercera columna se logra mantener un efluente con baja carga metálica durante un mayor tiempo de operación. Como la concentración que ingresa a la tercera columna es mucho menor comparada a la que ingresa a la primera, el t_r recién ocurre a las 30 hs de operación de la misma. Por eso todos los tiempos se incrementan al pasar de una columna a otra.

La capacidad de adsorción de ambos metales resultó considerablemente menor cuando los mismos se encontraban en el lixiviado respecto del encontrado en las soluciones monometálicas. En el caso del Ni(II) se logró adsorber 47,6 mg de la solución monometálica y apenas 19,8 mg del lixiviado empleando las 3 columnas en serie. Mientras que para Zn(II) se logró adsorber 112,9 mg de la solución monometálica y 107,6 mg del lixiviado, también empleando las 3 columnas en serie. Por lo tanto, la masa total adsorbida de ambos metales en el caso de las soluciones monometálicas (empleando una sola columna) resultó mayor a la adsorbida desde el lixiviado, aun cuando se emplearon 3 columnas en serie.

En este diseño también se midió la concentración de Na^+ y Ca^{2+} a la salida del sistema. Los comportamientos que presentaron en cada una de las columnas pueden verse en la Figura 4.23. En este caso, el comportamiento resultó ser similar en las tres columnas de la serie y a los casos anteriores (experiencia con una sola columna y dos columnas en serie).

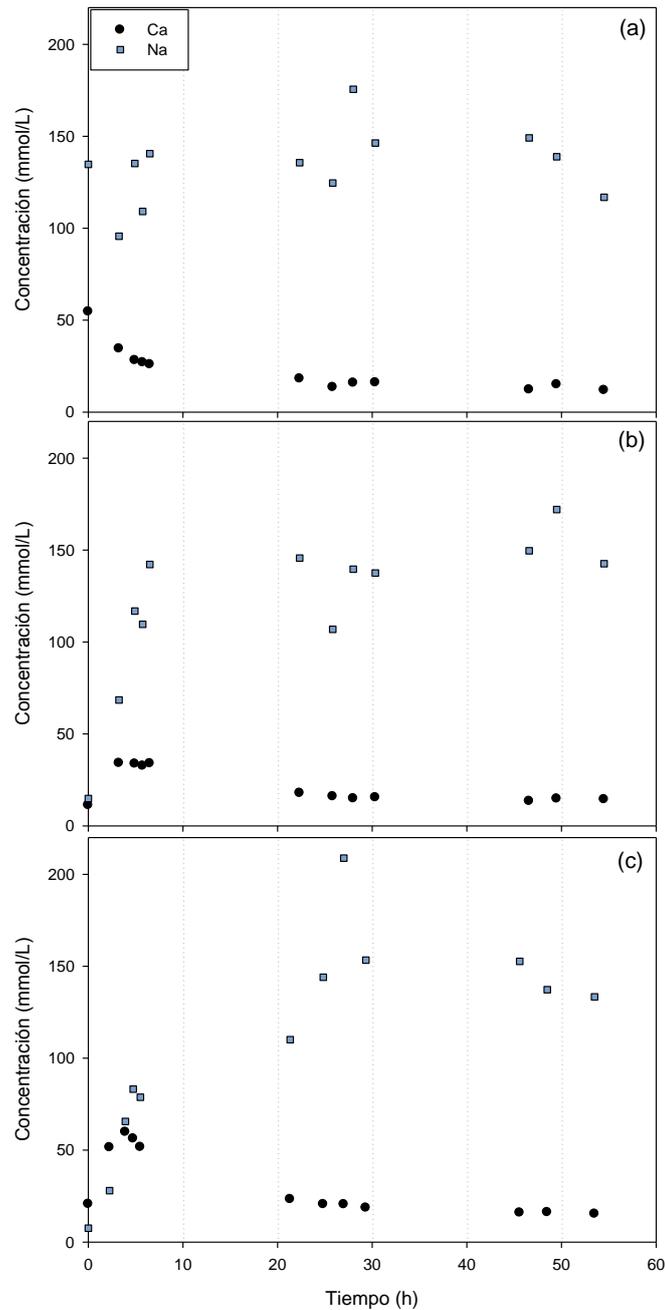


Figura 4.23 Comportamiento de los iones sodio y calcio durante el proceso de biosorción para la primera (a), la segunda (b) y la tercera (c) columna de la serie.

Al igual que en las experiencias monometálicas, se emplearon los modelos matemáticos para tratar de representar el comportamiento de las columnas. En los tres casos ensayados para el lixiviado que contenía Zn(II) y Ni(II) (una columna, dos columnas en serie y tres columnas en serie), los q_0

determinados por los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta dieron muy similares en todas las condiciones probadas (ver Tabla 4.9 y Tabla 4.10).

Tabla 4.9 Parámetros determinados a partir de las curvas de ruptura y del modelo de Thomas para el lixiviado proveniente de la planta de galvanizado

		Curvas de ruptura			Thomas		
		t_r [h]	$t_{50\%}$ [h]	t_s [h]	k_{TH} [Lmg ⁻¹ h ⁻¹]	q_0 [mg g ⁻¹]	r^2
1 columna	Ni	6,94	15,67	39,97	0,00586	2,07	0,985
	Zn	6,94	22,51	44,3	0,00765	11,56	0,968
2 columnas	Ni₁	8,04	19,04	27,46	0,0138	2,60	0,994
	Ni₂	21,65	35,47	49,44	0,00403	4,08	0,990
	Zn₁	9,13	28,38	55,28	0,00071	13,52	0,985
	Zn₂	31,41	50,25	nd	0,00059	24,50	0,924
3 columnas	Ni₁	5,64	15,02	38,4	0,00527	2,00	0,993
	Ni₂	7,65	19,9	39,15	0,0055	2,53	0,978
	Ni₃	29,17	36,93	44,22	0,164	3,79	0,993
	Zn₁	11,51	24,8	41,66	0,00227	12,04	0,974
	Zn₂	11,07	31,79	46,49	0,00103	14,62	0,997
	Zn₃	30,15	50,13	nd	0,000737	23,56	0,979

* Los subíndices 1, 2 y 3 se refieren a la primera, segunda y tercera columna de la serie respectivamente. nd: no detectable

Tabla 4.10 Parámetros de la adsorción de Ni(II) y Zn(II) sobre *U. pinnatifida* determinados por modelo de Yoon-Nelson y por el de Dosis-Respuesta para el lixiviado proveniente de la planta de galvanizado

		Yoon y Nelson			Dosis-Respuesta			
		$k_{YN}[h^{-1}]$	$\tau_{calc}[h]$	r^2	a	b	q_0 [mg g ⁻¹]	r^2
1 columna	Ni	0,2500	16,76	0,940	4,37145	0,06293	1,90	0,987
	Zn	0,1356	24,21	0,916	4,15671	0,04184	11,31	0,955
2 columnas	Ni₁*	0,6621	21,76	0,986	15,23188	0,04589	2,60	0,994
	Ni₂*	0,1751	34,12	0,990	6,8049	0,03004	3,98	0,990
	Zn₁*	0,1278	28,56	0,976	3,94545	0,03575	13,24	0,990
	Zn₂*	0,1071	50,48	0,901	4,60301	0,01944	24,34	0,957
3 columnas	Ni₁*	0,2309	16,21	0,990	3,20585	0,07387	1,62	0,997
	Ni₂*	0,2524	21,04	0,930	4,95826	0,04897	2,44	0,980
	Ni₃*	4,1435	32,48	0,970	116,6047	0,03049	3,92	0,993
	Zn₁*	0,4421	25,44	0,906	11,29662	0,03946	11,99	0,977
	Zn₂*	0,1936	30,86	0,995	6,1585	0,03288	14,39	0,995
	Zn₃*	0,1249	49,82	0,943	5,81289	0,02013	23,51	0,992

* Los subíndices 1, 2 y 3 se refieren a la primera, segunda y tercera columna de la serie respectivamente.

Los ajustes de todos los modelos resultaron aceptables, ya que los r^2 siempre estuvieron por encima de 0,9. Comparando columnas equivalentes, la constante k_{TH} no resultó la misma a pesar de que las curvas de ruptura fueron similares. Pero sí se repitió la tendencia de que dicha constante disminuía al pasar de una columna a otra tanto para Ni(II) como para Zn(II). La constante k_{YN} en todos los casos fue disminuyendo al pasar de una columna a otra. Este comportamiento coincide con el que presentaron las soluciones monometálicas, ya que la constante es proporcional a la concentración. En las columnas en serie, la constante disminuye al pasar de una columna a otra

debido a que la concentración de metal también va disminuyendo. Se puede decir que los modelos empleados para ajustar el comportamiento durante la recuperación de Ni(II) y Zn(II) resultaron aceptables.

Se observa que en las primeras dos columnas de este diseño, el comportamiento resultó similar al mostrado por las dos columnas en serie presentadas en el ítem anterior. Si se compara también el comportamiento para las primeras columnas, en los tres diseños, también se obtuvieron resultados similares. Esto demuestra que el proceso resulta reproducible.

El pH de ingreso del lixiviado al sistema era 4,0. Sin embargo, la primera medida a la salida del mismo fue aproximadamente 6,5. Cuando el pH aumenta, el efecto de la competencia de los iones hidronios disminuye y las cargas positivas de los iones metálicos ocupan los sitios libres, con lo cual la adsorción de metal se incrementa¹⁰¹. Luego, el pH disminuyó desde ese valor hasta 5,5 en todas las columnas. El descenso de 6,5 a 5,5 coincidió con la salida de metal del sistema. Es decir que cuando el pH disminuía a la salida del sistema, la concentración de metal en el efluente comenzaba a incrementarse. Ese descenso podría atribuirse a protones que están saliendo del sistema, seguramente porque los sitios activos que los mismos ocupaban, están siendo reemplazados por el metal adsorbido. Al realizar los balances estequiométricos, teniendo en cuenta los miliequivalentes de metal, protones, sodio y calcio intercambiados, resulta que los miliequivalentes totales que ingresan no son iguales a los que egresan del sistema. Por lo tanto, el intercambio iónico no sería el único mecanismo involucrado. Similares observaciones fueron realizadas respecto de la adsorción de cobre sobre distintos biomateriales. En estos casos se estimó que el intercambio iónico contribuía entre el 44 y el 77% del total de la biosorción¹¹¹.

4.3.4.2 Lixiviado proveniente de un proceso de cromado

Como se recordará, el lixiviado proveniente de un proceso de cromado contenía alta concentración de Fe(III). Por ello, previo al tratamiento de este lixiviado en una columna de adsorción, fue necesario precipitar el Fe(III)

añadiendo NaOH hasta llegar a pH 4,0. Este valor de pH asegura la precipitación completa del ion férrico y además es el más conveniente para la adsorción de cromo, como ha sido reportado para varios biomateriales, entre los que se encuentran las algas marrones⁹⁸. Además se debe tener en cuenta que el Cr(III) precipita a un pH mayor a 4,6 cuando la concentración total es de 100 mg L⁻¹.

Habiendo realizado la separación del Fe(III) y agregado el CaCl₂ (determinado en el ítem 4.3.1.) se procedió a realizar la biosorción de Cr(III).

Como se observa en la Figura 4.24, el efluente salía con una concentración menor al 10% de la concentración inicial ($C/C_0=0,1$) por más de 20 hs de operación.

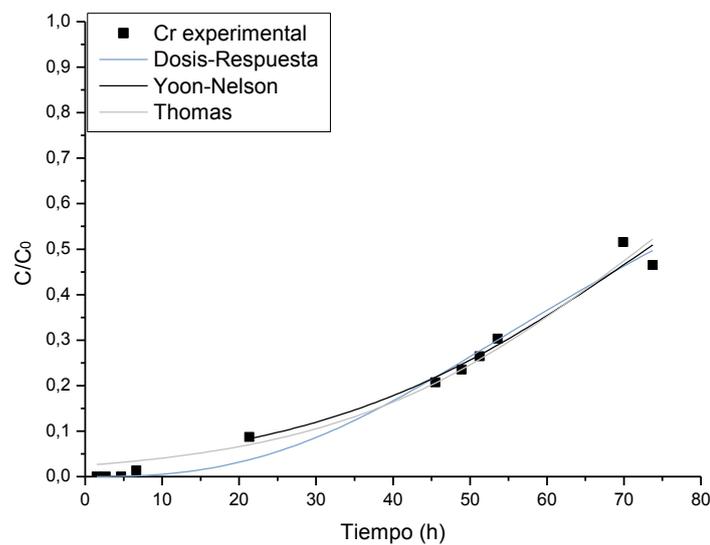


Figura 4.24 Curva de ruptura de la columna de adsorción de Cr(III) sobre *U. pinnatifida* ($Q=4$ mL h⁻¹). Los símbolos representan las medidas experimentales y las líneas los ajustes mediante los modelos de Dosis-Respuesta, Yoon-Nelson y Thomas.

Durante todo el proceso de adsorción, también se midió el pH a la salida de la columna. El pH inicial del sistema se encontraba entre 5,0 y 6,0 y al final llegó a 4,5. Este comportamiento coincide con el que se presentó para las soluciones monometálicas de Cr(III):

Como la concentración inicial de Cr(III) era elevada (351 ppm), se trató de recuperar el mismo empleando directamente tres columnas en serie. En este caso, se empleó un caudal de alimentación a la columna de 4 mL h^{-1} , de modo de aumentar el tiempo de residencia, ya que como se mencionó anteriormente la concentración de metal en solución es muy alta.

En la Figura 4.25 se puede observar el comportamiento de la adsorción de Cr(III) en cada una de las columnas de la serie. Si bien en el caso de la primera columna el efluente sale con una concentración elevada inmediatamente al inicio de la operación, la segunda columna logra retener el metal eficientemente, ya que el punto de ruptura ocurre recién a las 85hs de operación. La tercera columna resulta muy eficiente ya que el t_r ocurre a las 177hs.

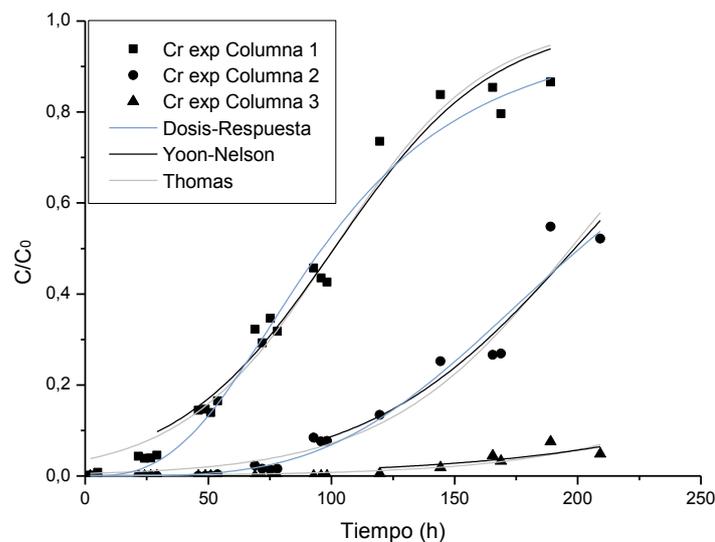


Figura 4.25 Curvas de ruptura de la columna de adsorción de Cr (III) sobre *U. pinnatifida* ($Q=4 \text{ mL h}^{-1}$) de la primera columna (a), la segunda columna (b) y la tercera columna (c) de la serie. Los símbolos representan las medidas experimentales y las líneas los ajustes mediante los modelos de Dosis-Respuesta, Yoon-Nelson y Thomas.

Al determinar los parámetros en la recuperación de Cr(III) contenido en el lixiviado, en la Tabla 4.11 se puede observar que la k_{TH} aumenta al pasar de una columna a otra de la serie, debido que la concentración en cada columna va disminuyendo porque el cromo se va adsorbiendo. Los q_0 determinados por

el modelo de Thomas y por el de Dosis-Respuesta resultaron similares para todas las columnas como en el caso del níquel y cinc contenidos en el otro lixiviado, excepto para la primera columna del sistema de tres columnas en serie, donde los q_0 si bien son del mismo orden presentan una diferencia considerable. Justamente en esta columna, los ajustes no arrojaron valores de r^2 tan altos como en las otras columnas (0,79 para el modelo de Thomas y 0,84 para el modelo de Dosis-respuesta), indicando que estos valores de q_0 están afectados por la baja calidad del ajuste logrado.

Tabla 4.11 Parámetros determinados mediante las curvas de ruptura y los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta para el lixiviado proveniente del proceso de cromado

Modelo	Parámetro	Reactores			
		1 columna	3 columnas		
		Cr	Cr ₁ *	Cr ₂ *	Cr ₃ *
Curvas de ruptura	t_r [h]	13,89	29,67	84,88	177,08
	$t_{50\%}$ [h]	nd	102,96	189,82	nd
	t_s [h]	nd	nd	nd	nd
Thomas	k_{Th} [L mg ⁻¹ h ⁻¹]	1,45 10 ⁻⁴	5,81 10 ⁻⁵	7,51 10 ⁻⁵	9,31 10 ⁻⁵
	q_0 [mg g ⁻¹]	63,26	236,69	138,51	70,95
	r^2	0,972	0,795	0,955	0,974
Yoon y Nelson	k_{YN} [h ⁻¹]	0,0465	0,0164	0,0245	0,0328
	τ_{calc} [h]	72,95	370,80	198,33	100,91
	r^2	0,955	0,590	0,923	0,974
Dosis- respuesta	a	2,61338	3,17015	3,73996	2,86726
	b	0,01350	0,00208	0,00498	0,01039
	r^2	0,978	0,847	0,959	0,981
	q_0 [mg g ⁻¹]	65,07	377,88	141,12	67,64

* Los subíndices 1, 2 y 3 se refieren a la primera, segunda y tercera columna de la serie respectivamente. nd: no detectable

Los porcentajes de adsorción de Cr(III) resultaron ser menores para el lixiviado real que para las soluciones monometálicas. Esta baja capacidad de adsorción se puede atribuir a la presencia de interferencias en las matrices de

los efluentes, tales como cationes que compiten con el cromo de los sitios de unión¹⁰⁸.

Como conclusión de esta experiencia, vemos que pese a la complejidad del sistema tratado y la competencia que puede existir entre el cromo y otros solutos por los sitios de adsorción de la biomasa, el proceso es favorable para separar el cromo del efluente. Se puede mejorar la eficiencia del mismo empleando columnas en serie y disminuyendo el caudal de alimentación.

4.4 CONCLUSIONES

- ✓ El alga *U. pinnatifida* pre-tratada con CaCl_2 ha demostrado ser un buen material biosorbente para captar Zn(II) , Ni(II) y Cr(III) contenidos en soluciones acuosas.
- ✓ La capacidad de recuperación depende del t_r del adsorbato en la columna y de su concentración. Los mayores porcentajes de recuperación se lograron al menor caudal y la menor concentración de ingreso al sistema.
- ✓ La aplicación de los modelos cinéticos de Thomas, Yoon-Nelson y el de Dosis-Respuesta resultó, en general, aceptable, ya que los factores de correlación se mantuvieron por encima de 0,9 en casi todas las condiciones, tanto para las soluciones monométalicas como para los lixiviados reales. Se puede decir que estos modelos son capaces de reproducir de manera aceptable las curvas de ruptura para los distintos metales. Sin embargo, en general, el modelo de Dosis-Respuesta mostró mayor concordancia con los datos experimentales en el rango medido.
- ✓ Cuando los metales se encontraban contenidos en lixiviados reales, el alga *U. pinnatifida* pre-tratada con CaCl_2 también resultó un buen material biosorbente. En el caso del lixiviado proveniente de un proceso de galvanizado, si bien se observó una alta adsorción de ambos metales, el alga tuvo mayor afinidad por el Zn(II) que por el Ni(II) . En el caso del lixiviado con Cr(III) también se alcanzó una alta capacidad de retención del metal.
- ✓ El empleo de un sistema con columnas en serie ayudó a un mayor control en la concentración de salida del efluente. Según los resultados obtenidos en este trabajo, la alternativa podría resultar efectiva a una escala mayor de trabajo.

- ✓ Emplear la especie *U. pinnatifida* como material biosorbente de metales pesados puede resultar una alternativa posible para minimizar el problema de “contaminación”. Además, este biosorbente puede ser obtenido sin un costo excesivo.

Conclusiones generales

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES GENERALES

En el presente trabajo se caracterizaron dos residuos provenientes de industrias dedicadas a la fabricación de piezas de automóviles, con el objetivo de conocer su composición para luego tratarlos mediante técnicas de biorremediación. Se solubilizaron los metales pesados contenidos en los mismos mediante lixiviación con ácido sulfúrico generado por *A. thiooxidans* y *A. ferrooxidans* y luego se recuperaron los mismos mediante biosorción con el alga *U. pinnatifida*.

A partir de los objetivos planteados y los resultados obtenidos fue posible arribar a las siguientes conclusiones generales:

- ✓ Los residuos industriales presentaron un pH neutro o levemente alcalino, factor muy importante a tener en cuenta a la hora de tratar dichos residuos mediante lixiviación. Los metales pesados encontrados en los mismos (cinc y níquel en un residuo y cromo en el otro) se encontraban muy por encima de los valores permitidos por las normas ambientales. En el caso del cinc y níquel, los mismos se encontraron, en una alta proporción, en fracciones biodisponibles. Por lo cual fue necesario tratar el residuo previo a su disposición final. En el caso del residuo de cromado, si bien el cromo se hallaba principalmente en la fracción residual, se intentó la recuperación del mismo, por ser un recurso no renovable y presentarse en alta concentración.
- ✓ La lixiviación con ácido sulfúrico requiere de un constante aporte de ácido, lo que supone un coste de operación importante. Sin embargo mediante el empleo de microorganismos acidófilos se consigue el aporte de ácido de modo más económico a través del metabolismo de los mismos. A pesar de la tolerancia a altas concentraciones de metales pesados que poseen *A. thiooxidans* y *A. ferrooxidans*, la alcalinidad de los residuos resultó ser limitante en la lixiviación en lote. El pH del sistema resultó ser un factor que afecta fuertemente la efectividad del proceso. La cinética del proceso de lixiviación

pudo ser representado por el modelo de la ecuación logística, indicando la relación entre el crecimiento de los microorganismos y la lixiviación.

- ✓ La generación de ácido por microorganismos adheridos fue conveniente para evitar problemas de lavado del sistema. Con esta metodología se generó ácido que luego se utilizó para lixiviar los residuos en sistema de columna agitada. Con este diseño se obtuvieron buenos porcentajes de recuperación.

- ✓ La eficiencia del proceso de lixiviación puede mejorarse separando la etapa de producción del agente lixiviante del tratamiento del residuo. El reactor en columna con los microorganismos inmovilizados sobre azufre elemental es la forma más eficiente de obtener el agente lixiviante.

- ✓ El alga *U. pinnatifida* pre-tratada con CaCl_2 puede ser utilizada como material biosorbente en la adsorción de soluciones monometálicas de Zn^{2+} , Ni^{2+} y Cr^{3+} y también cuando los metales se encontraban contenidos en lixiviados reales. En el caso del lixiviado proveniente de un proceso de galvanizado, el alga tuvo mayor afinidad por el Zn^{2+} que por el Ni^{2+} , pero hubo una alta adsorción para ambos metales. En el caso del lixiviado con Cr^{3+} , también se alcanzó una alta capacidad de retención del metal. Los modelos de Thomas, Yoon y Nelson y el de Dosis-Respuesta fueron capaces de reproducir de manera aceptable las curvas de ruptura para los distintos metales. El modelo de Dosis-Respuesta fue el que mejor ajustó con los datos experimentales en el rango medido. El empleo de un sistema con columnas en serie ayudó a un mayor control en la concentración de salida del efluente. Emplear la especie *U. pinnatifida* como material biosorbente de metales pesados puede resultar una alternativa posible para la recuperación de metales pesados. Además, este biosorbente puede ser obtenido sin un costo excesivo.

- ✓ La aplicación de dos procesos biológicos, la biolixiviación para movilizar los metales contenidos en una fase sólida y la biosorción para separarlos de un efluente líquido, constituyen una alternativa técnicamente viable, económica y

ambientalmente más conveniente para recuperar metales pesados, ya sea para su disposición final o su reciclado.



Bibliografía

BIBLIOGRAFIA

1. Duffus JH. " HEAVY METALS "— A MEANINGLESS TERM? (IUPAC Technical Report). *Clinical Chemistry*. 2002;74:793-807.
2. Environmental Protection Agency (EPA). Disponible en: www.epa.gov.
3. Gibson GR. Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria. *Journal of Applied Bacteriology*. 1990;69:769-797.
4. Babel S, Dacera DDM. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review. *Waste Management*. 2006;26:988-1004.
5. Nriagu JO, Azcue JM. Food contamination with arsenic in the environment. In: Simmons JON and MS, ed. *Food Contamination from environmental sources*. Inc. N.Y. John Wiley & Sons; 1990:121-144.
6. Krebs W, Brombacher C, Bosshard PP, Bachofen R, Brandl H. Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiology reviews*. 1997;20:605-617.
7. Gallardo-Lara F, Nogales R. Effect of the application of town refuses compost on the soil-plant system: A review. *Biological Wastes*. 1987;19:35-62.
8. Giusquiani PL, Pagliai M, Gigliotti G, Businelli D, Benetti A. Urban waste compost: effects on physical, chemical, and biochemical soil properties. *Journal Environmental Quality*. 1995;24:175-182.
9. Aparecida S, Fernandes P, Bettiol W, Cerri CC. Effect of sewage sludge on microbial biomass, basal respiration, metabolic quotient and soil enzymatic activity. *Applied Soil Ecology*. 2005;30:65-77.
10. Wong JWC, Xiang L, Gu XY, Zhou LX. Bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge using FeS₂ as an energy source. *Chemosphere*. 2004;55:101-107.
11. Stylianou MA, Kollia D, Haralambous K-J, Inglezakis VJ, Moustakas KG, Loizidou MZ. Effect of acid treatment on the removal of heavy metals from sewage sludge. *Desalination*. 2007;215:73-81.

-
12. Secretaría de Ambiente y desarrollo sustentable. Decreto 831/93 Anexo VI. Disponible en: http://www2.medioambiente.gov.ar/mlegal/residuos/dec831/dec831_anxVI.htm.
13. Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials*. 2001;85:145-163.
14. Khan FI, Husain T, Hejazi R. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*. 2004;71:95-122.
15. Dermont G, Bergeron M, Mercier G. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;152:1-31.
16. Gadd GM. Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma*. 2004;122:109-119.
17. Jong, T.; Parry DL. Removal of sulphate and heavy metals by sulphate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research*. 2003;37:3379-3389.
18. Eccles H. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? *Trends in Biotechnology*. 1999;17:462-465.
19. Vijayaraghavan K, Yun Y-sang. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*. 2008;26:266 - 291.
20. A.E. Greenberg, R.R. Trussell LSC (Eds) ed. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington: APHA-AWWA-WPCF; 1985.
21. Walkley A, Black IA. An Examination of the Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter, and A Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science*. 1934;37:29-38.
22. Smeda A, Zyrnicki W. Application of sequential extraction and the ICP-AES method for study of the partitioning of metals in fly ashes. *Microchemical Journal*. 2002;72:9-16.

23. United States Environmental Protection Agency. Toxicity characteristic Leaching Procedure. EPA method 1311. Disponible en: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>
24. Ojumu TV, Petersen J, Searby GE, Hansford GS. A review of rate equations proposed for microbial ferrous-iron oxidation with a view to application to heap bioleaching. *Hydrometallurgy*. 2006;83:21–28.
25. Halinen AK, Rahunen N, Kaksonen AH, Puhakka JA. Heap bioleaching of a complex sulfide ore. Part I. Effect of pH on metal extraction and microbial composition in pH controlled columns. *Hydrometallurgy* . 2009;98:92–100.
26. Halinen AK, Rahunen N, Kaksonen AH, Puhakka JA. Heap bioleaching of a complex sulfide ore. Part II. Effect of temperature on base metal extraction and bacterial compositions. *Hydrometallurgy*. 2009;98:101–107.
27. Yang XW, Shen QF, Guo YY. Press of Metallurgical Industry, Beijing. *Biohydrometallurgy*. 2003.
28. Kumar RN, Nagendran R. Influence of initial pH on bioleaching of heavy metals from contaminated soil employing indigenous *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Chemosphere*. 2007;66:1775-1781.
29. Chen SY, Lin JG. Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. *Chemosphere*. 2001;44:1093-1102.
30. Nareshkumar R, Nagendran R. Changes in nutrient profile of soil subjected to bioleaching for removal of heavy metals using. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;156:102-107.
31. Ryu HW, Moon HS, Lee EY, Cho KS, Choi H. Leaching Characteristics of Heavy Metals from Sewage Sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* MET. *Journal of Environmental Quality*. 2003;32:751-759.
32. Mousavi SM, Yaghmaei S, Vossoughi M, Jafari A, Hosein SA. Comparison of bioleaching ability of two native mesophilic and thermophilic bacteria on copper recovery from chalcopyrite concentrate in an airlift bioreactor. *Hydrometallurgy*. 2005;80:139–144.

33. Zhou LX, Wong JWC. Behavior of Heavy Metals in Soil: Effect of Dissolved Organic Matter. In: H. Magdi Selim and William L. Kingery, eds. "Geochemical and Hydrological Reactivity of Heavy Metals in Soils." Boca Raton London New York Washington DC: Lewis Publishers; 2003.
34. Igloria RV, Hathhorn WE. Remediation of urban stormwater runoff through infiltration basins. In: *Environmental Restoration. Proc. 1994 UCOWR Annual Meet.*; 1994:199-207.
35. Newman ME, Elzerman AW, Looney BB. Facilitated transport of selected metals in aquifer material packed columns. *Journal of Contaminant Hydrology.* 1993;14:233-246.
36. Jordan TE, Correll DL, Weller DE. Effects of agriculture on discharges of nutrients from coastal plain watersheds of Chesapeake Bay. *Journal of Environmental Quality.* 1997;26:836-848.
37. Arora A, Saxena S. Accumulation of heavy metals in anaerobic sludge and its disposal by land spreading. *Advanced Materials Research.* 2007;20-21:213-216.
38. Fang D, Zhou LX. Effect of Sludge Dissolved Organic Matter on Oxidation of Ferrous Iron and Sulfur by *Acidithiobacillus Ferrooxidans* and *Acidithiobacillus Thiooxidans*. *Water, Air, & Soil Pollution.* 2006;171:81-94.
39. Lasheen MR, Ammar NS. Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different Wastewater Treatment Plants, Greater Cairo, Egypt. *Journal of Hazardous Materials.* 2009;164:740-749.
40. Huang SJ, Chang CY, Mui DT, Chang FC, Lee MY, Wang CF. Sequential extraction for evaluating the leaching behavior of selected elements in municipal solid waste incineration fly ash. *Journal of Hazardous Materials.* 2007;149:180-188.
41. Kumar RN, Nagendran R. Fractionation behavior of heavy metals in soil during bioleaching with *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Journal of Hazardous Materials.* 2009;169:1119-1126.

42. Olson GJ, Brierley J, Brierley CL. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2003;63:249-257.
43. White C, Sayer JA, Gadd GM. Microbial solubilization and immobilization of toxic metals: key biogeochemical processes for treatment of contamination. *FEMS Microbiology Reviews*. 1997;20:503–516.
44. Bosecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology reviews*. 1997;20:591-604.
45. Cerruti C, Curutchet G, Donati E. Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Biotechnology*. 1998;62:209-219.
46. Tyagi RD, Coullard D, Fran FT. Heavy metal removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods. *Environmental Pollution*. 1988;50:295–316.
47. Viera M, Donati E. Microbial processes for metal recovery from waste products. *Current Topics in Biotechnology*. 2004;1:117-127.
48. Coto O, Galizia F, Marrero J, Donati E. Cobalt and nickel recoveries from laterite tailings by organic and inorganic bio-acids. *Chemical Analysis*. 2008;94:18-22.
49. Wang Y-S, Pan Z-Y, Lang J-M, Xu J-M, Zheng Y-guo. Bioleaching of chromium from tannery sludge by indigenous *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147:319-324.
50. Chen S-yi, Lin J-gaw. Bioleaching of heavy metals from livestock sludge by indigenous sulfur-oxidizing bacteria: effects of sludge solids concentration. *Environmental Protection*. 2004;54:283-289.
51. Bosio V, Viera M, Donati E. Integrated bacterial process for the treatment of a spent nickel catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;154:804-810.
52. Quintana M, Curutchet G, Donati E. Factors affecting chromium(VI) reduction by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biochemical Engineering Journal*. 2001;9:11-15.

-
53. Briand L, Thomas H, Donati E. Vanadium(V) reduction in *Thiobacillus thiooxidans* cultures on elemental sulfur. *Biotechnology letters*. 1996;18:505-508.
54. Gargarello RM, Di Gregorio D, Huck H, Fernandez Niello J, Curutchet G. Aerobic reduction of uranium(VI) by *Acidithiobacillus thiooxidans* cultures. *Advanced Materials Research*. 2009;71-73:641-644.
55. Sugio T, Domatsu C, Munakata O, Tano T, Imai K. Role of a ferric Ion-Reducing System in Sulfur Oxidation of *thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*. 1985;49:1401-1406.
56. Brandl H, Faramarzi MA. Microbe-metal-interactions for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste. *China Particuology*. 2006;4:93-97.
57. Rawlings DE. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. *Microbial Cell Factories*. 2005.
58. Silverman MP, Lundgren DG. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *ferrobacillus ferrooxidans* i . An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology*. 1959;77:642-647.
59. Vogel A. *Química Analítica Cuantitativa*. (KAPELUSZ, eds.); 1960.
60. Clesceri LS, Greenberg AE TR. *Standards Methods for the Examination of water and wastewater*. 17th ed. (APHA/AWWA/WPCF., eds.). Washington, USA.; 1989.
61. Silva JE, Soares D, Paiva AP, Labrincha JA, Castro F. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;121:195-202.
62. Pathak A, Dastidar MG, Sreekrishnan TR. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *Journal of Environmental Management*. 2009;90:2343-2353.

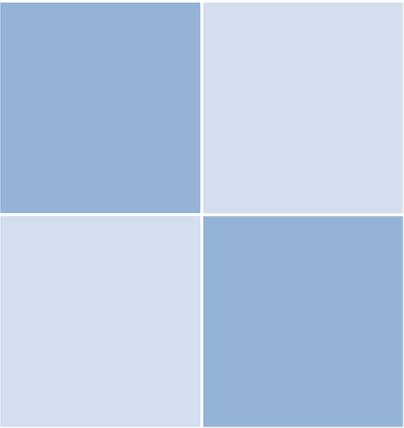
63. Chen SY, Lin JG. Bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by indigenous sulfur-oxidizing bacteria in an air-lift bioreactor: effects of sulfur concentration. *Water Research*. 2004;38:3205-3214.
64. Hernández Díaz I, Galizia F, Coto O, Donati E. Improvement in Metal Recovery from Laterite Tailings by Bioleaching. *Advanced Materials Research*. 2009;71-73:489-492.
65. Hernández Díaz I, Galizia F, Coto Pérez O, Donati E. Reduction of Heavy-Metal Content in Overburden Material by Bacterial Action. *Advanced Materials Research*. 2009;71-73:653-656.
66. Chan LC, Gu XY, Wong JWC. Comparison of bioleaching of heavy metals from sewage sludge using iron and sulfur-oxidizing bacteria. *Advances in Environmental Research*. 2003;7:603-607.
67. Cotton FA, Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*. Fifth. (John Wiley & Sons, ed.). New York; 1988.
68. Pradhan D, Mishra D, Kim DJ, Ahn JG, Chaudhury GR, Lee SW. Bioleaching kinetics and multivariate analysis of spent petroleum catalyst dissolution using two acidophiles. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175:267-273.
69. Solisio C, Lodi A, Veglio F. Bioleaching of zinc and aluminium from industrial waste sludges by means of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Waste Management*. 2002;22:667-675.
70. Yun YS, Park D, Park JM, Volesky B. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environmental science & technology*. 2001;35:4353-4358.
71. Bayard R, Chatain V, Gachet C, Troadec A, Gourdon R. Mobilisation of arsenic from a mining soil in batch slurry experiments under bio-oxidative conditions. *Water research*. 2006;40:1240-1248.
72. Zhu NW, Zhang LH, Li CJ, Cai CG. Recycling of spent nickel-cadmium batteries based on bioleaching. *Waste Management*. 2003;23:703-708.

-
73. Cañizares-Villanueva RO. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*. 2000;42:131-143.
74. Volesky B. Biosorption and me. *Water Research*. 2007;41:4017 - 4029.
75. Sangi MR, Shahmoradi A, Zolgharnein J, Azimi GH, Ghorbandoost M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using *Ulmus carpinifolia* and *Fraxinus excelsior* tree leaves. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;155:513-522.
76. Davis TA, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*. 2003;37:4311-4330.
77. Tsezos M. Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy*. 2001;59:241-243.
78. Schiewer S, Volesky B. Modelins of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption. *Environmental Science & Technology*. 1995;29:3049-3058.
79. Eccles H. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? *Trends in biotechnology*. 1999;17:462-465.
80. Vijayaraghavan K, Yun Y-sang. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*. 2008;26:266 - 291.
81. Miretzky P, Cirelli a F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;180:1-19.
82. Farooq U, Kozinski J a, Khan MA, Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents--a review of the recent literature. *Bioresource technology*. 2010;101:5043-5053.
83. Holan Z, Volesky B. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnology Progress*. 1995;11:235-250.
84. Romera E, González F, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz JA. Biosorption of heavy metals by *Fucus spiralis*. *Bioresource technology*. 2008;99:4684-4693.

-
85. Maureira A, Rivas B. Metal ions recovery with alginic acid coupled to ultrafiltration membrane. *European Polymer Journal*. 2009;45:573-581.
86. Kratochvil D, Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*. 1998;16:291-300.
87. Chassary P, Thierry V, Sanchez Marcano J, Macaskie L, Guibal E. Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives. *Hydrometallurgy*. 2005;76:131-147.
88. Martin JP, Cuevas JM. First record of *Undaria pinnatifida* (Laminariales, Phaeophyta) in Southern Patagonia, Argentina. *Biological Invasions*. 2006;8:1399-1402.
89. Chen Z, Ma W, Han M. Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): application of isotherm and kinetic models. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;155:327-333.
90. Vieira MGA, Oisiovici RM, Gimenes ML, Silva MGC. Biosorption of chromium(VI) using a *Sargassum sp.* packed-bed column. *Bioresource Technology*. 2008;99:3094-3099.
91. Apiratikul R, Pavasant P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*. 2008;99:2766-2777.
92. Senthilkumar R, Vijayaraghavan K, Thilakavathi M, Iyer PVR, Velan M. Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;136:791-799.
93. Vijayaraghavan K, Jegan J, Palanivelu K, Velan M. Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*. *Chemical Engineering Journal*. 2005;106:177-184.
94. Vijayaraghavan K, Prabu D. Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137:558-564.

95. Calero M, Hernáinz F, Blázquez G, Tenorio G, Martín-Lara M a. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171:886-893.
96. Yan GY, Viraraghavan T, Chem M. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science & Technology*. 2001;19:25–43.
97. Taty-Costodes VC, Fauduet H, Porte C, Ho Y-S. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;123:135-144.
98. Hamdy AA. Biosorption of Heavy Metals by Marine Algae. *Current Microbiology*. 2000;41:232-238.
99. Romera E, González F, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz JA. Biosorption with algae: a statistical review. *Critical reviews in biotechnology*. 2006;26:223-235.
100. Volesky B, Prasetyo I. Cadmium removal in a biosorption column. *Biotechnology and Bioengineering*. 1994;43:1010–1015.
101. Matheickal J. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. *Water Research*. 1999;33:335-342.
102. Pearson RG. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*. 1963;85:3533-3539.
103. Plaza J, Viera M, Donati E, Guibal E. Biosorption of mercury by *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida*. Influence of zinc, cadmium and nickel. *Journal of Environmental Sciences in press*.
104. Pahlavanzadeh H, Keshtkar AR, Safdari J, Abadi Z. Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175:304-310.
105. Yan G, Viraraghavan T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technology*. 2001;78:243-249.

-
106. Sánchez T. E, Garza González MT, Almaguer Cantú V, Sáenza Tavera I del C, Linán Montes A. Estudio cinético e isothermas de adsorción de Ni(II) y Zn(II) utilizando biomasa del alga *Chlorella sp.* inmovilizada. *CIENCIA UANL*. 2008;11:168-176.
107. Vilar VJP, Botelho CMS, Boaventura R a R. Chromium and zinc uptake by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste: kinetics and equilibrium. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;149:643-649.
108. Onyancha D, Mavura W, Ngila JC, Ongoma P, Chacha J. Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;158:605-614.
109. Bahadir T, Bakan G, Altas L, Buyukgungor H. The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters. *Enzyme and Microbial Technology*. 2007;41:98-102.
110. Vijayaraghavan K, Palanivelu K, Velan M. Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii* biomass. *Process Biochemistry*. 2006;41:853–859.
111. Cochrane EL, Lu S, Gibb SW, Villaescusa I. A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;b137:198-206.



Anexo

ANEXO

Espectroscopia de absorción atómica

Para medir las muestras mediante esta técnica, las mismas fueron diluidas con HNO_3 0.14 M y filtradas por membrana de 0,45 micrones.

A continuación se indican los parámetros instrumentales de los distintos elementos medidos:

- Níquel
Lámpara de Ni de cátodo hueco
Longitud de onda: 232,0 nm
Combustible: acetileno
Oxidante: aire
Corrección de background: si
Corriente de lámpara: 12mA
Ranura: 0,2 nm

- Cinc
Lámpara de Zn de cátodo hueco
Longitud de onda: 213,9 nm
Combustible: acetileno
Oxidante: aire
Corrección de background: si
Corriente de lámpara: 8mA
Ranura: 0,5 nm

- Cromo
Lámpara de Cr de cátodo hueco
Longitud de onda: 357,9 nm
Combustible: acetileno
Oxidante: aire
Corrección de background: si
Corriente de lámpara: 10mA
Ranura: 0,5 nm

- Hierro
Corriente: 12 mA/0 mA; 12 mA/400 mA
Altura del quemador: 7 mm
Longitud de onda: 248.3 nm ;
Angulo del quemador: 0 grado
Ancho de la ranura: 0,2 nm
Flujo de gas: 2,2 L min⁻¹
Modo de iluminación: BGC-D2 ; BGC-SR
Tipo de oxidante: aire

- Calcio
Corriente: 10 mA/0 mA; 10 mA/400 mA
Altura del quemador: 7 mm
Longitud de onda: 328,1 nm
Angulo del quemador: 0 grado
Ancho de la ranura: 0,5 nm
Flujo de gas: 2,2 L min⁻¹
Modo de iluminación: BGC-D2 ; BGC-SR
Tipo de oxidante: aire

En este caso las diluciones se realizaron con agregado de lantano 0,5%. El agregado de lantano se realizó para evitar la formación de fosfatos de calcio refractarios.

Espectroscopia de emisión atómica (EEA)

Para medir las muestras mediante esta técnica, las mismas fueron diluidas con HNO_3 0,14 M y filtradas por membrana de 0,45 micrones.

- Sodio

Longitud de onda: 589,0 nm

Angulo del quemador: 0 grado

Ancho de la ranura: 0,2 nm

Flujo de gas: 1,8 L min⁻¹

Tipo de oxidante: aire

Las diluciones en este caso se realizaron con el agregado de potasio 0,5%. El agregado de potasio se realizó para evitar la ionización del sodio.